

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

**FORMULATION THERMOSCELLABLE ET RÉSISTANTE À L'EAU ET À L'OXYGÈNE, À BASE DE
BIOPOLYMÈRES**

**THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU**

DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX LIGNOCELLULOSIQUES

**PAR
ABDENOUR CHENNI**

Mai 2025

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES
DOCTORAT EN SCIENCES ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
LIGNOCELLULOSIQUES

Direction de recherche :

Phuong Nguyen Tri

Prénom et nom	directeur de recherche
---------------	------------------------

Simon Barnabé

Prénom et nom	codirecteur de recherche
---------------	--------------------------

Jury d'évaluation

(Selon le type de travail de recherche, deux à cinq membres de jury doivent être identifiés ci-dessous)

Gilbert Lebrun	Président
----------------	-----------

Prénom et nom	Fonction du membre de jury
---------------	----------------------------

François Brouillette	Membre interne
----------------------	----------------

Prénom et nom	Fonction du membre de jury
---------------	----------------------------

Aymen Amin Assadi	Membre externe
-------------------	----------------

Prénom et nom	Fonction du membre de jury
---------------	----------------------------

Phuong Nguyen Tri	Membre interne
-------------------	----------------

Prénom et nom	directeur de recherche
---------------	------------------------

Simon Barnabé	Membre interne
---------------	----------------

Prénom et nom	codirecteur de recherche
---------------	--------------------------

Thèse soutenue le 15 mai 2025

Avant-propos

Depuis le début de mon parcours universitaire, je me passionne pour les sciences des matériaux, en particulier les polymères et composites, en raison de leur impact majeur sur le progrès scientifique et industriel. Mon intérêt m'a naturellement conduit vers le projet de recherche dirigé par le Pr. Phuong Nguyen-Tri, portant sur les matériaux lignocellulosiques. Innovant et aligné avec les enjeux actuels, ce projet me permet de mobiliser pleinement mes compétences et de contribuer activement à ses objectifs. Dans un contexte de préoccupations environnementales croissantes liées aux matériaux issus de la pétrochimie, et face à la demande croissante pour des solutions durables à haute performance barrière, la recherche scientifique et l'industrie de l'emballage s'orientent désormais vers des alternatives plus écologiques. Ce projet s'inscrit parfaitement dans cette dynamique. L'objectif de ce projet de recherche est de concevoir des revêtements barrières composés de biopolymères renouvelables, destinés à être appliqués sur du papier de grade industriel. Grâce à leurs bonnes performances, ces revêtements biopolymères pourraient se substituer aux revêtements synthétiques traditionnels du papier et du carton, tout en assurant une meilleure protection contre les perméants, l'eau et les corps gras. Une méthode intéressante pour avoir d'excellentes propriétés barrières consiste à augmenter la tortuosité au sein du couchage en incorporant des nanoparticules d'argiles biosourcées permettant ainsi de remplir les objectifs de ce projet de recherche.

Remerciements

À l'issue de ces quatre années de thèse, il me tient à cœur d'adresser de nombreux remerciements.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, Pr. Phuong Nguyen-Tri, pour la confiance qu'il m'a accordée dès le départ en m'intégrant à son équipe de recherche. Son accompagnement constant, ses encouragements, la qualité de ses remarques ainsi que son professionnalisme et son engagement tout au long de ce projet de recherche ont été d'un soutien inestimable. Mon co-directeur de thèse Pr. Simon Barnabé, Pr. Bruno Chabot et Mr. Julien Bley d'Innofibre (Cégep de Trois-Rivières, Canada) merci pour votre confiance et votre soutien, j'ai beaucoup appris auprès de chacun de vous. En particulier, la rigueur scientifique, rester optimiste quelles que soient les difficultés, profiter de cette expérience et toujours croire en son projet pour avancer. Je remercie également l'ensemble du jury d'avoir accepté d'évaluer ces travaux de thèse. Ce contexte professionnel m'a permis de faire de belles rencontres.

Un grand merci au programme *Universalis Causa* pour leur soutien financier tout au long de la réalisation des travaux de cette thèse. Je remercie le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie (CRSNG) du Canada, le programme d'innovation dans les collèges et la communauté, le Consortium de Recherche et Innovations en Bioprocédés Industriels au Québec (CRIBIQ), et le partenaire économique Kruger inc. d'avoir financé et soutenu ce projet de recherche (Kruger 05), particulièrement Dr. Balázs Tolnai vice-président de la recherche et développement à Kruger et Mr. Guy Njamen manager de produits et développement d'avoir suivis la réalisation des travaux de thèse et de contribuer avec leurs expertises dans les articles de recherches publiés. Mes remerciements vont aussi à Ph.D Pham, Thi Thanh Ha auxiliaire de recherche à I2E3-Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies pour son aide et sa contribution de grande valeur, de même je remercie tous les techniciens et ingénieurs de l'I2E3 en l'occurrence Mme Isabelle Boulan, Mme Céline Leduc, Mme Kéziah Milette, Mr. Daniel Bégin, ainsi que Messieurs Jean-Philippe Marineau et Jocelyn Bouchard techniciens de laboratoire à l'UQTR pour leurs précieuses aides durant la réalisation des expériences et dans la caractérisation des différents matériaux. Ainsi, je remercie la

totalité de mes collègues du laboratoire Nguyen Tri-Lab, Laboratoire des Matériaux Avancés pour l'Energie et l'Environnement (LMAEE). Cela fut un plaisir d'évoluer à vos côtés. En particulier, merci à Mostafa, Payman, Massoud, Safa, Camille et Marcos ainsi que Dr. Seyedrahman du Laboratoire d'ingénierie des matériaux adsorbants (2130-CIPP) pour votre aide précieuse sur les aspects techniques, administratifs ou vos conseils lorsqu'il m'est arrivé de vous solliciter. Je suis aussi reconnaissant d'avoir eu l'opportunité de présenter à plusieurs reprises mes travaux, dans des conférences scientifiques ou des séminaires organisés par notre laboratoire, le Consortium de recherche - bioprocédés industriels (CRIBIQ) ou par le centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF). Rencontrer d'autres chercheurs et assister à des présentations a été très formateur. Durant la thèse, j'ai pu accéder à des formations de vulgarisation et de gestion de projet, pratiquer l'enseignement et prendre des initiatives. Je remercie donc l'université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), l'Institut d'innovations en écomatériaux, écoproduits, écoénergies (I2E3) et le Centre d'innovation des produits cellulosiques (Innofibre) et toutes les structures qui permettent de financer la recherche et la rendre accessible. Merci au Pr. Éric Loranger, Codirecteur de l'Institut d'innovations en écomatériaux, écoproduits, écoénergies (I2E3) et Pr. François Brouillette, Directeur du comité de programme de cycles supérieurs CPCS - Sciences et génie des matériaux lignocellulosiques de m'avoir permis de réaliser ces travaux de recherche. Je tiens à exprimer tout particulièrement ma gratitude à mon épouse Amel, qui a partagé à mes côtés cette aventure unique, faite de beaux instants et de moments plus éprouvants. Elle m'a offert un précieux soutien moral et de constants encouragements, surtout durant les périodes difficiles, malgré l'éloignement de nos familles. Enceinte de notre premier enfant, je lui souhaite une douce grossesse et le meilleur pour l'accouchement. Tous mes vœux de bonheur pour notre petite famille qui s'agrandit. C'est également grâce au soutien de ma famille que j'ai pu traverser les épreuves les plus difficiles de la vie. Ma mère, mon père, mon frère et mes sœurs, malgré les 6300 km qui nous séparent, votre amour a toujours été ma source de motivation. Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce projet de recherche.

Résumé

La demande croissante des consommateurs pour des emballages écologiques, conjuguée à des réglementations de plus en plus strictes contre les plastiques non biodégradables, stimule la recherche de solutions durables, telles que les emballages à base de papier. Ce type d'emballage séduit par sa faible empreinte environnementale, sa biodégradabilité, sa légèreté, son faible coût et sa repulpabilité. Toutefois, ces atouts ne suffisent pas à satisfaire les exigences de performance de l'industrie. C'est pourquoi des polymères synthétiques non biodégradables sont souvent utilisés comme revêtements, en raison de leurs bonnes propriétés barrières et de leur capacité de scellement thermique. En parallèle, l'intérêt grandit pour les nanocomposites, qui offrent d'excellentes performances comme couches barrières sur papier, et représentent une alternative prometteuse pour des emballages plus durables. Cependant, leur faible repulpabilité, dû à la difficulté de séparer la couche appliquée et le papier de base, a compromis la recyclabilité du papier. En conséquence, ces matériaux finissent souvent dans les décharges, où ils polluent le sol pour de longues périodes ou s'infiltrent dans les eaux, se décomposant en microplastiques qui nuisent à l'écosystème. L'utilisation des polymères biodégradables constitue alors une solution efficace à ces problèmes. Parmi les polymères biodégradables, l'acide polylactique (PLA) apparaît comme un candidat potentiel pour remplacer les polymères synthétiques; il est classé par la Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis comme un polymère sûr et non toxique pour les applications d'emballage alimentaire, car il est issu de ressources naturelles, exempt de substances chimiques dangereuses, produit des sous-produits inoffensifs en se dégradant, et son usage est approuvé dans des domaines sensibles. Le PLA présente de bonnes propriétés barrières à l'air et à la vapeur d'eau, ainsi qu'une résistance élevée à l'eau. Toutefois, il souffre de limitations notables : une faible barrière à l'oxygène, une fragilité mécanique (allongement à la rupture d'environ 3 %, résistance à l'impact Charpy d'environ 2.5 kJ/m²) et une stabilité thermique limitée lors des procédés de transformation par extrusion. Pour pallier ces inconvénients, la recherche s'oriente vers le développement de nanocomposites à base de PLA, en incorporant des nanoparticules naturelles ou modifiées, telles que l'argile, les nanofibres de cellulose ou les nano-argiles organophiles. La littérature montre clairement

que l'introduction de charges nanométriques imperméables, comme les montmorillonites modifiées, améliore significativement la barrière à l'oxygène du PLA.

Ces nanocomposites peuvent être utilisés comme revêtements pour le papier, soit à l'état fondu via extrusion-laminage, soit sous forme de dispersions aqueuses appliquées par différentes techniques de couchage : barre racleuse, rideau, immersion ou presse encolleuse. Le couchage à base de dispersion aqueuse représente une approche plus favorable en raison de sa nature écologique, de l'utilisation de solvants moins nocifs, de son coût inférieur, de l'utilisation de faibles quantités de matériaux par rapport à l'extrusion, ainsi qu'une plus grande efficacité en termes de temps et d'énergie (Pieters & Mekonnen, 2024). De plus, technique permet de couvrir de plus grandes surfaces, ce qui la rend bien adaptée à une production à grande échelle. Ce travail s'intègre dans cette approche en proposant le développement de formulations aqueuses biosourcées appliquées en tant que couchages sur papier, en lui offrant des propriétés barrières élevées, de la thermoscellabilité et de la repulpabilité. Des émulsions aqueuses, thermodynamiquement stables sur de longues périodes de stockage, ont été développées avec succès à base de PLA chargé de nanoparticules d'argile. Leur viscosité apparente a ensuite été ajustée à l'aide d'un polysaccharide, la gomme de xanthane. Enfin, ces émulsions ont été appliquées comme revêtements sur papier. Les papiers ainsi couchés ont présenté d'excellentes propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'air, ainsi qu'une bonne résistance à l'absorption d'eau. Par ailleurs, leur repulpabilité s'est révélée satisfaisante, permettant de les considérer comme repulpables. Les valeurs d'OTR mesurées pour ces papiers couchés se sont avérées très élevées, dépassant la limite de détection de l'appareil. Toutefois, des essais réalisés avec l'application de trois couches ont donné des résultats prometteurs, bien qu'ils nécessitent encore des améliorations. Ces nouveaux papiers permettront de remplacer les produits existants dont certaines composantes plastiques proviennent de sources pétrolières et sont partiellement recyclables et difficilement compostables. Il est à souligner que ce projet est réalisé en collaboration avec un partenaire industriel et un centre collégial de transfert technologique. **Mots clés :** *Acide polylactique; Couchage; Emballage; Propriétés Barrières; Perméabilité; Repulpabilité; Biosourcés.*

Table des matières

Avant-propos.....	2
Remerciements.....	3
Résumé.....	5
Liste des Figures	10
Liste des Tableaux	15
Liste des Équations.....	17
Liste des Abréviations.....	18
Chapitre 1 - Introduction générale	20
1.1 Mise en contexte	20
1.2 Objectifs et stratégies.....	24
1.3 Le papier dans l'industrie de l'emballage.....	25
1.4 Classification du papier d'emballage.....	27
1.5 Biopolymères comme couchages.....	32
1.6 Les techniques de couchage.....	37
1.7 Propriétés barrières des couchages à base de biopolymères.....	40
1.8 La rhéologie des formulations de couchage	54
1.9 Biodégradabilité des emballages biosourcés	56
1.10 Conclusions sur les matériaux d'emballage biosourcés	59
1.11 Références.....	61
Chapitre 2 - Partie expérimentale.....	84
2.1 Matériaux et méthodes.....	84
2.2 Équipements.....	92
2.3 Techniques de caractérisation.....	95
2.4 Références.....	109

Chapitre 3 - ARTICLE 1 : Propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'air de papier couché par des revêtements durables à base de PLA et de la gomme de xanthane	110
3.1 Avant-propos	110
3.2 Résumé.....	113
3.3 Abstract.....	114
3.4 Introduction.....	115
3.5 Materials and methods	119
3.6 Conclusion	146
3.7 References.....	148
Chapitre 4 - ARTICLE 2 : Élaboration de nouvelles émulsions aqueuses de nanocomposites à base d'acide polylactique amorphe et d'argile, par émulsification évaporation du solvant.	156
4.1 Avant-propos	156
4.2 Résumé.....	158
4.3 Abstract.....	159
4.4 Introduction.....	160
4.5 Experimental.....	163
4.6 Results and discussions.....	169
4.7 Conclusion	191
4.8 References.....	192
Chapitre 5 - ARTICLE 3 : Amélioration des performances barrières à l'eau et à l'air du papier couché de nanocomposites acide polylactique/argile organique	201
5.1 Avant-propos	201
5.2 Résumé.....	203
5.3 Abstract.....	204
5.4 Introduction.....	205
5.5 Materials and Methods.....	207

5.6	Conclusion	221
5.7	References.....	223
Chapitre 6 - Résultats supplémentaires		229
6.1	Avant-propos	229
6.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	229
6.3	Test de repulpabilité.....	232
6.4	Perméabilité à l'oxygène (O ₂).....	234
6.5	Références.....	236
Chapitre 7 - CONCLUSION GÉNÉRALE.....		240

Liste des Figures

Figure 1.1 :	Production mondiale des déchets plastiques par secteurs(<i>Global Plastics Outlook</i> , 2022).....	20
Figure 1.2 :	Le marché mondiale des emballages en 2018(Semple et al., 2022).....	21
Figure 1.3 :	Exemples d'emballage à base de papier Kraft.	28
Figure 1.5 :	Emballages et produits à base de papier de soie.....	29
Figure 1.6 :	Emballages à base de papier résistant à la graisse.....	30
Figure 1.7 :	Emballages à base de papiers cirés.....	31
Figure 1.8 :	Emballages à base de cartons.	32
Figure 1.13 :	Divers procédés de couchage, (a) extrusion, (b) rideau, (c) encollage de surface, (d) à barre, (e) immersion (Rastogi & Samyn, 2015).	38
Figure 1.14 :	Mécanisme de perméation de la vapeur d'eau ou du gaz à travers un film polymère(Knizhnik et al., 2023).....	40
Figure 1.15 :	Exigences barrières relatives aux matériaux d'emballage pour certains produits alimentaires(Wu et al., 2021).	44
Figure 1.16 :	Trois étapes fondamentales impliquées dans la biodégradation des polymères dans les sols. Adapté de(Sander, 2019).	59
Figure 2.1 :	Observations MEB de la surface (à gauche) et de la section transversale (à droite) du Papier Kruger.....	84
Figure 2.2 :	Structure chimique de l'acide polylactique (PLA).....	85
Figure 2.3 :	Structure chimique de la Montmorillonite, adapté de (Nuruzzaman et al., 2016).....	87
Figure 2.4 :	Organomodification de la Montmorillonite, adaptée de (Guo et al., 2020).....	88

Figure 2.5 :	Procédés de la production des dispersions aqueuses de PLA et PLA/nanocharges(Abdenour et al., 2023, 2024).	90
Figure 2.6 :	Couchage à barre du papier Kruger.....	92
Figure 2.7 :	Disperseur Dispermat® lc 55-e avec régulateur de vitesse et temps, et les disques de dispersion.	93
Figure 2.8:	Sonde ultrasonique « Branson Digital Sonifier », (a) 450 et (b) 550	94
Figure 2.9 :	La coucheuse du laboratoire K-Control Coater et les barres de couchages.	94
Figure 2.10 :	Viscosimètre Ubbelohde Type 1C.....	96
Figure 2.12:	Principe du test de la perméabilité à la vapeur d'eau selon la norme Tappi T 448-om97	105
Figure 2.13 :	Instruments pour le Cobb ₁₂₀ test.	106
Figure 3.1 :	Synthesis process of the aqueous PLA emulsions, inspired with modification from the work of Wang & Drzal, 2012. (Wang & Drzal, 2012).....	122
Figure 3.2 :	(a) Stability assessment of PLA emulsions as a function of dispersion speed, emulsifier combinations, and concentrations. (b) Stability time (h) of (o/w) PLA-emulsions as a function of the ultrasonic treatment, with the experimental illustration of the obtained results.....	131
Figure 3.3 :	Microscopic observations (after 48 h) of PLA-emulsions prepared using only mechanical process, (c) observations of coalescence after 296 h of PLA-emulsions, (d) microscopic observations (after 48 h) of PLA-emulsions prepared using combined mechanical and ultrasonic processes, (e) particle size distribution of PLA emulsion prepared using mechanical and ultrasonic treatments, and (f) the ζ -potential measurements of stable and unstable PLA emulsions.	134
Figure 3.4 :	PLA emulsion flow properties as a function of xanthan gum content. .	136

Figure 3.5 :	SEM micrographs showing the surface morphology of PLA films obtained under different drying conditions: (a) Fragments of PLA film dried at room temperature (23 ± 1 °C) observed at (a ₁) $\times 1000$ and (a ₂) $\times 5000$ magnifications; (b) Continuous PLA film dried at 80 °C observed at (b ₁) $\times 250$ and (b ₂) $\times 1000$ magnifications; (c) Continuous PLA film dried at 120 °C observed at (c ₁) $\times 250$ and (c ₂) $\times 1000$ magnifications.	138
Figure 3.6:	Surface SEM images ($\times 100$ (a,b,c,d); $\times 1000$ (a ₁ ,b ₁ ,c ₁ ,d ₁)) of uncoated paper (a,a ₁), coated paper with 5 g/m ² (b, b ₁), coated paper with 10 g/m ² (c,c ₁) and coated paper with 15 g/m ² (d,d ₁).	140
Figure 3.7 :	SEM observations of the cross-sections of (a) uncoated paper, (b) 5 g/m ² , (c) 10 g/m ² and (d) 15 g/m ²	141
Figure 3.8 :	Confocal profiler 3-D images of the surfaces (a) uncoated paper, (b) coated with 5 g/m ² , (c) 10 g/m ² , and (d) 15 g/m ² , (e) surface roughness (S _a) as a function of the coating weight and the thickness of the coatings.	142
Figure 3.9 :	Water vapor permeability (WVP) and thickness of the coatings (μm) as a function of coating weight (g/m ²).	145
Figure 4.1 :	Experimental process for the preparation of PLA/SM-Mt aqueous emulsions.	165
Figure 4.2 :	TEM micrographs of (a) MMt, (b) PLA particle prepared using Tw80, (c) PLA particle prepared using 3.5 wt.% of SO + Tw80 (20:80), (d) PLA-1 wt.% MMt, (e) PLA-3 wt.% MMt, and (f) PLA-5 wt.% MMt emulsion prepared using 3.5 wt.% of SO + Tw80 (20:80).	172
Figure 4.3 :	Particle size (nm) and zeta potential (mV) variation as a function of surfactants type and concentrations.	174
Figure 4.4 :	Visual observations of the gravitational instability of PLA/MMt emulsions using (a) Tw80, (b) SO, and SO+Tw80 (20:80).	178

- Figure 4.5 : Samples obtained after the drying process, using only SO as emulsifier (a) PLA, (a₁) PLA- 1 wt.% MMt, (a₂) PLA- 3 wt.% MMt, (a₃) PLA- 5wt.% MMt. Using SO+Tw80 (20:80) as emulsifiers (b) PLA, (b₁) PLA- 1 wt.% MMt, (b₂) PLA- 3 wt.% MMt, (b₃) PLA-5wt.% MMt and using only Tw80 (c) PLA..... 180
- Figure 4.6 : SEM surface microstructure of (a) MMt powder, (b) PLA film, (c) PLA- 1% MMt film, (d) PLA-3% MMt film, (e) PLA-5% MMt film..... 181
- Figure 4.7 : Micrographs of (a) MMt surface, surface of the cross-sections of (b) PLA film, (c) PLA-1 wt.% MMt film, (d) PLA-3 wt.% MMt film and (e) PLA-5 wt.% MMt film EDX spectra of (a₁) MMt, (b₁) PLA film, (c₁) PLA-1 wt.% MMt film, (d₁) PLA-3 wt.% MMt film and (e₁) PLA-5 wt.% MMt film..... 183
- Figure 4.8 : (a) DSC thermograms of neat PLA granules, films formed from aqueous PLA and PLA-MMt (1, 3 and 5 wt.%) emulsions prepared using SO/Tw80 (20:80) formulation. (b) Zoom on the glass transition zone of all samples. (c) TGA results and (d) the derivative curves of TGA analysis (DTG). 187
- Figure 4.9: Viscosity versus shear rate plots of (a) all samples aqueous and thickened PLA emulsions, and binary comparison between thickened and aqueous emulsions (b) PLA and PLA thickened by 1 wt.% xanthan gum (Xan) (c) PLA-1wt.% MMt and PLA-1wt.% MMt thickened by 1 wt.% Xan (d) PLA-3wt.% MMt and PLA-3wt.% MMt thickened by 1 wt.% Xan and (e) PLA-5wt.% MMt and PLA-5wt.% MMt thickened by 1 wt.% Xan. 189
- Figure 4.10 : (a) Viscosity versus shear rate plots and (b) shear stress versus shear rate plots of PLA aqueous emulsions containing 1, 3 and 5 wt.% of MMt.. 191

Figure 5.1: SEM micrographs at $\times 250$ magnification and $\times 1500$ for zoomed areas of the base paper surface (A), paper surface coated with PLA (B), PLA-1 wt.% OC (C), PLA-3 wt.% OC (D) and PLA-5 wt.% OC (E).	213
Figure 5.2 : EDX elemental mapping of cross-sections of (A) uncoated paper. Paper coated with (B) PLA, (C) PLA-1wt.% OC, (D) PLA-3wt.% OC, (E) PLA-5wt.% OC.	214
Figure 5.3 : SEM micrographics at $\times 250$ magnification and $\times 1500$ for zoomed areas of cross-sections of (A) uncoated paper. Paper coated with (B) PLA, (C) PLA-1wt.% OC, (D) PLA-3wt.% OC, (E) PLA-5wt.% OC.	215
Figure 5.4 : CLSM images with 3-dimension profiler of (A) base paper; Paper coated with (B) PLA, (C) PLA-1wt.% OC, (D) PLA-3wt.% OC and (E) PLA-5 wt.% OC.	216
Figure 5.5 : WVTR graphs of (A) the base paper and the coated paper, (B) zoom on the zone of paper coated with PLA and PLA-OC (1, 3 and 5 wt.%).	219
Figure 5.6 : Cobb120 test and water contact angle (θ) values for base and coated paper	221
Figure 6.1 : Spectres infrarouge de (a) PLA-LX 975 Luminy [®] , et (b) Montmorillonite organiquement modifiée.	230
Figure 6.2 : Les droites de Huggins et Kraemer pour déterminer la viscosité intrinsèque (η_{int}) du PLA dans l'acétate d'éthyle.	232
Figure 6.3 : Résultats après trituration	234

Liste des Tableaux

Tableau 1.1 : Perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène (O ₂) des biopolymères	36
Tableau 1.2 : Propriétés barrière à l'humidité et à l'oxygène des films à base de nanomatériaux de cellulose(J. Wang et al., 2018b).....	43
Tableau 1.3 : Taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR) et perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) du papier couché avec des biopolymères.	46
Tableau 1.4 : Perméabilité à l'oxygène de papiers/cartons couchés par des biopolymères.	50
Tableau 2.1: Propriétés du papier de base fournies par Kruger Inc.	85
Tableau 2.2 : Propriétés physiques et mécaniques du PLA- LX975(TotalEnergies Corbion, 2021).....	86
Tableau 2.3 : Liste des produits chimiques et fournisseurs	89
Table 3.1: Formulations adopted to prepare water-based PLA emulsions.	121
Table 3.2 : Solid content and densities of PLA-emulsion and thickened PLA- emulsion	130
Table 3.3 : Experimental values of apparent viscosity (mPa.s).....	136
Table 3.4 : WVTR and WVP values of uncoated and coated paper at 23±1°C and relative humidity (RH) of 50 ± 2 %.....	144
Table 3.5 : Air permeability values of uncoated and coated paper at 23±1 °C and 50±2 % RH.	146
Table 4.1 : Formulations used to prepare PLA/MMt emulsions.	165
Table 4.2 : Different properties of PLA and PLA/MMt emulsions.....	171
Table 4.3 : Summary of all visual observations.	176
Table 4.4 : Thermal properties obtained by TGA/DTG analyses.....	186

Table 5.1 : Composition and properties of the water-based PLA/nanoclay dispersions	207
Table 5.2 : Composition and properties of the thickened water-based emulsions.....	209
Table 5.3 : WVTR, WVP and air porosity results for the base and the coated paper..	219
Tableau 6.1: Valeurs expérimentales de η_{red} and η_{inh} en acétate d'éthyle à 25°C	231
Tableau 6.2 : Résultats de la repulpabilité.....	233

Liste des Équations

$$K = D \times S \quad \text{Équation 1.1 .. 40}$$

$$P = \frac{(J \times e)}{\Delta P} \quad \text{Équation 1.2 .. 41}$$

$$J = \frac{(D \times \Delta C)}{e} \quad \text{Équation 1.3 .. 41}$$

$$P = \frac{(D \times \Delta C)}{\Delta P} = D \times S \quad \text{Équation 1.441}$$

$$WVTR = \frac{\text{Masse de la vapeur d'eau}}{(\text{Air} \times \text{Temps})} \quad \text{Équation 1.5 .. 41}$$

$$WVP = \frac{(WVTR \times \text{Épaisseur})}{(\text{pression partielle de la vapeur})} \quad \text{Équation 1.6 .. 42}$$

$$[\eta_{\text{int}}] = k \times M^a \quad \text{Équation 2.1 .. 96}$$

$$Cobb_{120}, \text{Masse de L'eau (g / m}^2\text{)} = (M_2 - M_1) \times 100 \quad \text{Équation 2.4. 106}$$

$$T = \frac{(M_{\text{recupérée}} \times 100)}{(M_{\text{recupérée}} + M_{\text{rejetée}})} \quad \text{Équation 2.5 108}$$

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{v} \quad \text{Equation 3.1 124}$$

$$WVTR = \frac{(m \times 24)}{(t \times A)} \quad \text{Equation 3.2 127}$$

$$WVP = \frac{(WVTR \times \varepsilon)}{\Delta P} \quad \text{Equation 3.3 127}$$

Liste des Abréviations

AO :	Acide oxalique
ASTM :	Société américaine pour les essais et les matériaux
CN :	Caoutchouc naturel
DLS :	Diffusion dynamique de la lumière
DSC :	Calorimétrie différentielle à balayage
DIC :	Documents d'Informations Clés
EDX :	Rayons X à dispersion d'énergie
EN :	Norme européenne
FTIR :	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HLB :	Équilibre hydrophile-lipophile
HR :	Humidité Relative
MFC :	Microfibrilles de cellulose
MMt :	Montmorillonite organiquement modifiée
NFC :	Nano-fibrilles de Cellulose
NLA :	Nanoparticules de lignine alcaline
OMMT :	Organo-Montmorillonites
OTR :	Taux de transmission de l'oxygène
PBAT :	Polybutylène Adipate-Co-Téréphtalate
PBS :	Poly (succinate de butyle)
PCL :	Polycaprolactone
PDI :	Polydispersity Index
PEHD :	Polyéthylène haute densité
PET :	Polytéréphtalate d'éthylène
PGA :	Acide polyglycolique
PHBV :	Polyhydroxybutyrate Valérate
PLA :	Acide polylactique
PO :	Perméabilité à l'oxygène

PVA :	Alcool polyvinylique
SB :	Styrène-butadiène
SDS :	Laurylsulfate de sodium
SEM :	Microscopie électronique à balayage
SO :	Oléate de Sodium
TAPPI :	Association technique de l'industrie des pâtes et papiers
TEM :	Microscopie Électronique à transmission
TGA :	Analyse thermogravimétrique
T _g :	Température de transition vitreuse
T _m :	Température de fusion
Tw80 :	Polysorbate 80
USFDA :	Administration américaine des aliments et des médicaments
Vol.% :	Ratio Volumique
Wt.% :	Ratio Massique
WVP :	Perméabilité à la vapeur d'eau
Xan :	Gomme de Xanthane

Chapitre 1 - Introduction générale

1.1 Mise en contexte

La majorité des emballages en plastique sont conçus pour un usage unique et constituent l'essentiel des millions de tonnes de déchets plastiques qui s'accumulent chaque année dans les décharges ainsi que dans les milieux aquatiques (mers, océans, fleuves et rivières)(Qasim et al., 2021). Les déchets plastiques ont plus que doublé entre 2000 et 2019, atteignant 353 millions de tonnes, dont près des deux tiers proviennent d'usages de moins de cinq ans, la Figure 1.1 représente la production mondiale des déchets plastiques par applications. La pandémie de COVID-19 a encore exacerbé cette tendance, la production quotidienne de déchets plastiques (Geyer et al., 2017) en 2015 à 61.9 % en 2020 pour atteindre 1.6 million de tonnes par an (Benson et al., 2021).

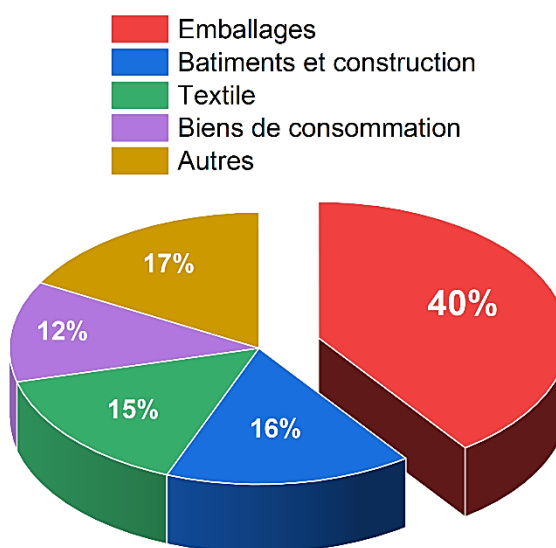


Figure 1.1 : Production mondiale des déchets plastiques par secteurs(*Global Plastics Outlook*, 2022)

La pollution plastique représente une menace pour la vie marine, les eaux douces, les sols et l'écosystème dans son ensemble. Les recherches actuelles cherchent à répondre aux enjeux environnementaux liés à la production, à l'utilisation et à l'élimination des plastiques. Cela favorise une transition vers des emballages durables, en remplacement des plastiques traditionnels, souvent à usage unique, non biodégradables et issus du

pétrole. Dans cette optique, le développement d’emballages en papier dotés d’un revêtement biosourcé et biodégradable constitue une alternative prometteuse (Adibi et al., 2023).

Le papier, composé de fibres de cellulose, est fabriqué en cinq étapes clés : préparation et purification de la matière première (pâte de bois ou papier recyclé), mise en pâte, formation de la feuille, pressage et séchage pour en améliorer la densité, puis traitements finaux pour ajuster ses propriétés. Cela pourrait inclure un couchage pour une meilleure imprimabilité, un encollage pour contrôler l’absorption ou des traitements de surface pour une résistance et une durabilité améliorée. De plus durant le processus de production, les fibres de cellulose sont mélangées à diverses charges inorganiques, notamment de l’argile, du carbonate de calcium, ou du dioxyde de titane, pour ajuster des propriétés telles que la résistance aux contraintes, la luminosité, la blancheur, l’opacité, etc (Basak et al., 2024). L’utilisation du papier et du carton dans les applications d’emballage alimentaire remonte au XVIIe siècle et a gagné en popularité à la fin du XIXe siècle. D’après le rapport sur le marché mondial de l’emballage en 2018, environ 30 % des matériaux utilisés dans l’industrie de l’emballage sont du papier et du carton, comme présenté dans la Figure 1.2 (Marsh & Bugusu, 2007).

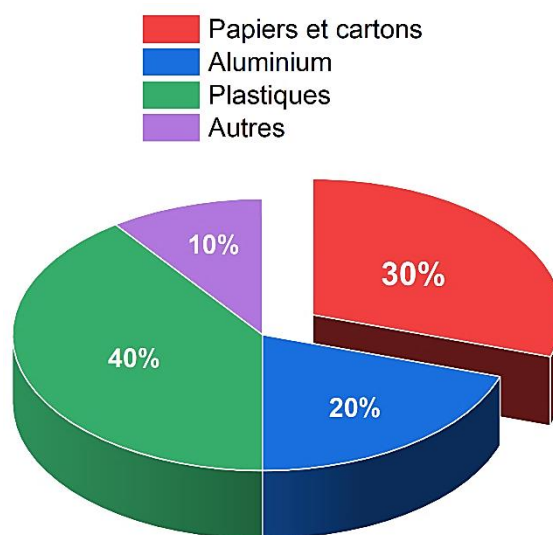


Figure 1.2 : Le marché mondiale des emballages en 2018(Semple et al., 2022).

La plupart des papiers sont intrinsèquement poreux et hautement hydrophiles, ce qui pose des défis dans diverses applications d'emballage en raison de leur capacité limitée à empêcher la perméabilité des gaz, de l'eau, des corps gras et des micro-organismes. Actuellement, l'approche la plus courante pour améliorer les limitations des propriétés du papier consiste à appliquer des couchages sur la surface du papier d'emballage (Aloui et al., 2011).

Divers procédés peuvent être utilisés pour appliquer une ou plusieurs couches de revêtements sur le papier, notamment le couchage par extrusion, le couchage par rideau, le couchage par presse encolleuse, le couchage de barres et par immersion. Le couchage par extrusion est l'un des procédés classiques à l'échelle industrielle. En effet, il offre de nombreux avantages, tels que des opérations continues et sans solvant, des finis de couchage uniformes et une élimination efficace des trous d'épingle et des fissures, souvent causés par la libération d'air ou de vapeur de solvant du film lorsque le revêtement est trop visqueux pour refluer et réparer les trous (Adibi et al., 2023). Les procédés restants sont classés dans la catégorie des méthodes en dispersion et à base de solvant ou d'eau. Ils ont l'avantage d'utiliser de faibles poids de couchage pour obtenir les propriétés barrières souhaitées, bien que parfois plusieurs couches soient nécessaires pour éliminer les micropores afin d'obtenir les propriétés souhaitées. Semblable à la méthode de couchage par extrusion, dans le procédé de couchage par rideau, un grammage élevé et uniforme est appliqué sur le papier, conduisant à une couverture complète de la surface du papier (Rastogi & Samyn, 2015).

Au cours des dernières décennies, les industriels se sont intéressés au remplacement des formulations préparées avec des solvants organiques par leurs homologues à base d'eau, en raison des avantages offerts par rapport à leurs homologues à base de solvants, notamment un nettoyage plus facile, nécessitant généralement que de l'eau, un faible coût de production, et une réduction des émissions de composés organiques volatils (COV). Cette dernière limite les impacts potentiels sur l'environnement et la santé humaine, tout en respectant les restrictions d'émissions fixées par la législation. De plus, ils sont ininflammables, ce qui garantit une plus grande sécurité pour les centres de production et

les travailleurs (Tri et al., 2013). Même pour des applications courantes; comme les adhésifs et les encres (Athawale & Nimbalkar, 2011). L'une des approches classiques pour exploiter l'eau comme solvant repose sur la formulation d'émulsions polymériques, en dépit de l'insolubilité intrinsèque de ces polymères dans l'eau (Guo et al., 2018; Mehravar et al., 2019). Les émulsions à base d'eau gagnent en popularité dans de nombreux domaines d'application comme les peintures (Melchiorre Di Crescenzo et al., 2014), adhésifs (Melchiorre Di Crescenzo et al., 2014), et encres (Grøstad & Pedersen, 2010), notamment pour le secteur de l'emballage alimentaire (Bandera et al., 2016a), où les restrictions sur les substances utilisées ont poussé les producteurs à remplacer les anciennes technologies par d'autres plus sûres. D'autre part, un autre problème à régler est le type de polymères et matériaux utilisés. Jusqu'à présent les industries de l'emballage en papier s'appuient principalement sur l'utilisation de polymères synthétiques issus de la pétrochimie ou de la métallisation comme couchage, compromettant ainsi à la biodégradabilité des papiers. Les polymères synthétiques non biodégradables fréquemment utilisés comme couchages dans le papier/carton d'emballage comprennent le polyéthylène (PE), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polybutylène téréphtalate (PBT), l'alcool polyvinylique (PVOH) et la cire de paraffine (Sothornvit, 2009).

En raison de leur biodégradabilité, de leur abondance et de leur durabilité, les polymères d'origine naturelle suscitent un intérêt croissant comme alternative aux polymères issus de la pétrochimie. Des exemples de tels biopolymères qui peuvent être transformés en couchage comprennent les protéines, les polysaccharides (par exemple, l'amidon, le chitosan, la cellulose et leurs dérivés), la lignine, le caoutchouc naturel (CN), etc. Les polyesters aliphatiques, tels que l'acide polylactique (PLA) et les polyhydroxyalcanoates (PHA) (par exemple, son dérivé le Polyhydroxybutyrate (PHB), le valérate de polyhydroxybutyrate (PHBV), etc.), le poly (succinate de butylène) (PBS) sont d'autres polymères biodégradables largement étudiés et qui sont déjà commercialisés, par exemple sous formes de récipients à base de PLA pour produits alimentaires. Les polymères synthétiques qui présentent des propriétés intéressantes en termes de compostabilité et de biodégradation (exemple, la polycaprolactone (PCL), le co-téréphtalate de polybutylène-

adipate (PBAT), l'acide polyglycolique (PGA)) sont d'autres classes de polymères qui ont suscité un intérêt considérable en tant qu'alternatives durables aux polymères synthétiques (Aloui et al., 2011).

1.2 Objectifs et stratégies

Ce projet est mené en collaboration avec un partenaire industriel et un centre collégial de transfert technologique, et a pour objectif de développer des papiers d'emballage thermoscellables à base de biopolymères, présentant des propriétés barrières à l'eau, à l'air et à l'oxygène. Ils permettront de remplacer les produits existants dont certains composants plastiques proviennent de sources pétrolières et sont partiellement recyclables et difficilement compostables.

Pour atteindre ces objectifs, le choix du biopolymère utilisé comme matrice est déterminant, car les performances du revêtement en dépendent étroitement. Le polylactide (PLA) s'impose comme un candidat de choix. Thermoplastique issu de ressources renouvelables, le PLA se distingue par sa biodégradabilité, sa transparence, sa rigidité, sa thermoscellabilité à basse température, son statut GRAS, ainsi que ses bonnes propriétés barrières aux arômes et saveurs. Ces qualités en font aujourd'hui l'un des bioplastiques les plus utilisés dans les applications d'emballage alimentaire (Marano et al., 2022). Le choix des matériaux et des produits utilisés repose sur leur faible toxicité pour l'environnement et la santé humaine. Ainsi, l'acétate d'éthyle a été retenu comme solvant pour dissoudre le PLA, tandis que les tensioactifs assurant la stabilité des émulsions, ainsi que l'agent épaississant utilisé pour ajuster la viscosité, sont de qualité alimentaire. De plus, les nano-argiles sélectionnées pour améliorer les propriétés barrières présentent également une faible toxicité. Remplissant ainsi les différents critères cités dans nos objectifs. Les travaux comportent deux parties principales. La première partie est consacrée à la préparation des dispersions aqueuses d'acide polylactique (PLA) amorphe chargé par des nanoparticules d'argile; en utilisant la méthode d'émulsification évaporation de solvant. Les différentes formulations ainsi préparées seront caractérisées par différentes techniques d'analyses. Les résultats de cette partie vont nous permettre

d'identifier les facteurs influençant la stabilité des émulsions préparées, de pouvoir contrôler ces facteurs et finalement d'assurer la reproductibilité de ces résultats. La seconde partie portera sur l'application de ces formulations développées comme couchages sur un papier fourni par Kruger inc, à l'échelle laboratoire en utilisant une coucheuse à barres « K-control Coater ». Le couchage à barre est une technique simple utilisée pour déposer une fine couche de solution sur un substrat, permettant de contrôler la quantité de solution autorisée ce qui détermine l'épaisseur du film et donc du grammage final. Cette étape est suivie d'une série d'analyses structurelles, morphologiques, topographiques et thermiques, avec une attention particulière portée aux propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène, à la porosité à l'air, à l'absorption d'eau et à l'angle de contact (θ). Une étude de la repulpabilité est également réalisée afin de mieux comprendre et évaluer l'impact de ces couchages sur les différentes propriétés du papier Kruger.

1.3 Le papier dans l'industrie de l'emballage

Le papier et le carton constituent un segment majeur du marché de l'emballage, avec une demande mondiale estimée à environ 143 millions de tonnes en 2018 et un taux de croissance annuel moyen de 3.5 %. Cette demande devrait atteindre près de 200 millions de tonnes d'ici 2025, accompagnée d'un taux de croissance annuel prévu de 4 % (Bajpai, 2018). Provenant de sources naturelles, ils sont considérés comme respectueux à l'environnement et perçus par les consommateurs comme sûrs (Herrera et al., 2017). De plus, les emballages en papier sont flexibles, légers et peu coûteux, avec une bonne imprimabilité et facilité de fonctionnalisation, ils sont très compétitifs dans le domaine de l'emballage (Tobjörk & Österbacka, 2011). Avec une prise de conscience croissante de la protection de l'environnement et du développement durable dans la société, les emballages à base de papier suscitent un intérêt toujours croissant (Alava & Niskanen, 2006).

Les matériaux cellulosiques se caractérisent par la présence de fibres issues principalement de pâte de bois, composées de cellulose et d'hémicellulose, et reconnues

pour leur biodégradabilité. Toutefois, le degré de biodégradabilité des emballages cellulosiques dépend des substances ajoutées lors de leur transformation. Des éléments tels que les adhésifs, agents d'encollage (comme le carbonate de calcium ou les argiles), additifs, pigments ou agents d'éclaircissement optique peuvent altérer la repulpabilité des fibres et compromettre la compostabilité de l'emballage (Lee et al., 2008).

Les emballages à base de papier sont fabriqués à partir d'une combinaison de fibres: fibres vierges, provenant directement de la pâte de bois, et fibres recyclées, qui peuvent être soit récupérées des chutes d'usine (déchets post-industriels), ou tous les déchets fibreux qui sont collectés à partir de déchets solides municipaux (déchets post-consommation)(Teck Kim et al., 2014). Les papiers d'emballage alimentaire, principalement dérivés de fibres vierges, par rapport à un produit recyclé, ont des propriétés mécaniques supérieures et une meilleure habilité à la transformation. Cependant, la production d'emballages à base de fibres vierges présente plusieurs impacts négatifs sur l'environnement. Elle contribue notamment à la déforestation, à la consommation importante de ressources naturelles telles que l'eau et l'énergie, et à la génération de rejets polluants lors des procédés de fabrication et de blanchiment des fibres. De plus, cette production est souvent associée à une empreinte carbone significative et à une gestion complexe des déchets issus de ces emballages, mais il faut souligner qu'à la fin de son cycle de vie, le produit en fibres cellulosiques vierges pourrait être repulpé et par la suite réintroduit dans la chaîne de production(Piselli et al., 2014).

Les papiers et les cartons se distinguent par leur résistance physique et mécanique, ainsi que par la flexibilité de leur procédé de transformation, des qualités qui en font les matériaux les plus largement utilisés dans la fabrication d'emballages. Comme mentionné ci-dessus, les matériaux cellulosiques présentent de nombreux avantages par rapport aux polymères synthétiques : repulpabilité, biodégradabilité et compostabilité (Zhang, Xiao, et al., 2014).

1.4 Classification du papier d'emballage

1.4.1 Papier Kraft

Le chimiste allemand Carl F. Dahl a introduit l'utilisation du sulfate de sodium dans le procédé de mise en pâte, permettant ainsi de produire un papier nettement plus résistant. Ce papier, baptisé « kraft » — du mot allemand signifiant « force » ou « résistance » — est fabriqué à partir de pâte non blanchie et généralement enroulé autour d'un mandrin dont le diamètre intérieur varie entre 70 et 75 mm, avec une longueur correspondant à la laize du papier. Le papier kraft se caractérise par une structure grossière et une très grande résistance mécanique. Le traitement de calandrage est délibérément évité lorsque des rugosités de surface sont souhaitées, notamment pour l'empilage des sacs en papier kraft sur palette, car une surface rugueuse empêche le glissement. Ce papier est disponible en trois niveaux de qualité : niveau 1, niveau 2 et niveau 3 (Deshwal et al., 2019a).

Le papier kraft est couramment utilisé pour l'emballage de produits alimentaires tels que la farine, le sucre, ainsi que les fruits et légumes secs. Quelques exemples d'emballages réalisés à partir de papier kraft sont illustrés à la Figure 1.3. Ces emballages sont sûrs pour le contact alimentaire et conformes aux exigences de la Food and Drug Administration des États-Unis (USFDA). Ils sont certifiés pour différents usages alimentaires, incluant notamment l'emballage de sandwiches, de biscuits, de chewing-gums, de confiseries surgelées et non surgelées, ainsi que pour le conditionnement de sel, de poivre, de sachets de sucre et de sachets de thé (Deshwal et al., 2019b).



Figure 1.3 : Exemples d’emballage à base de papier Kraft.

1.4.2 Papier de soie

Selon la norme ISO 12625-1 :2019, le papier de soie pour l’emballage est de deux types, à savoir : le type A – tissu ordinaire et le type B – tissu neutre (qui ne ternit pas). Le grammage du papier de soie d’emballage doit être entre 10 et 50 g/m². Le papier de soie de qualité alimentaire est principalement utilisé comme emballage de produits de boulangerie (voir Figure 1.4). Les tissus sont largement utilisés pour les sachets de thé et de café, dérivés du chanvre de Manille en raison de leur porosité, de leur légèreté et de leurs fibres longues (Robertson, 2002). Barran et McCormick ont récemment déposé un brevet pour un motif ornemental en relief destiné au papier de soie (Deshwal et al., 2019b).



Figure 1.4 : Emballages et produits à base de papier de soie.

1.4.3 Le papier sulfurisé

Le papier sulfurisé est translucide et hydraté pour offrir une résistance à l'huile et à la graisse, voir la Figure 1.5. La production de papier sulfurisé implique un battage prolongé de la pâte ce qui décompose les fibres de cellulose, améliorant leur capacité d'absorption d'eau et conduisant finalement à leur gélatinisation superficielle et à leur caractère collant. Ce phénomène d'hydratation conduit à la formation d'une bande de papier présentant des pores et son fonctionnement dépend du remplissage de ces derniers. Moins il y a de pores interconnectés entre les fibres, le passage du liquide à travers le papier sulfurisé devient difficile. La jacinthe d'eau (*Eichhornia crassipes*) est une plante aquatique flottante originaire d'Amérique du Sud, est constituée de fibres très longues et d'une quantité considérable d'hémicellulose permettant son utilisation pour la préparation de papier sulfurisé (Rezania et al., 2016). Des travaux ont également été menés pour la mise au point de papier sulfurisé à partir de fibres de pulpe de bananier (*Musa paradisiaca* L.). Les gommes et les pentosanes à l'intérieur des gaines de *Musa Paradisiaca* confèrent des propriétés anti-graisse (Sakare et al., 2021).



Figure 1.5 : Emballages à base de papier résistant à la graisse.

1.4.4 Papier ciré

Le papier ciré est un papier enduit de cire pour renforcer son imperméabilité aux liquides et aux gaz, cette performance dépendant directement de la quantité de cire appliquée. La cire bloque la migration de l'humidité à travers les fibres, tout en assurant une fonction adhésive et une thermoscellabilité. On distingue trois types principaux : le papier ciré humide (à couche continue, obtenu par refroidissement rapide, avec un aspect brillant), le papier ciré sec (à couche discontinue, appliquée à chaud) et le papier laminé à la cire. Toutefois, la cire peut se fissurer à basse température, notamment lors du pliage, ce qui réduit l'efficacité barrière ; l'ajout de résines ou polymères permet alors d'en améliorer les performances (Deshwal et al., 2019c). Voir quelques exemples d'emballage à base de papier ciré présentés dans la Figure 1.6. Les gobelets en papier ciré sont largement utilisés pour la distribution et la consommation de jus de fruits et de lait (Fadiji et al., 2016a).



Figure 1.6 : Emballages à base de papiers cirés.

1.4.5 Le carton

La différence principale entre le papier et le carton réside dans le grammage : celui du carton dépasse généralement 250 g/m^2 . Composé de plusieurs couches épaisses, le carton est fabriqué via des procédés tels que le tamis Fourdrinier, le formeur à cylindre ou leur combinaison. Par ailleurs, les techniques de fabrication 3D offrent de nouvelles possibilités pour concevoir des emballages en carton innovants (Selke, 2016). Les journaux et autres vieux papiers peu coûteux de qualité inférieure peuvent être utilisés dans la structure interne des cartons, créant ainsi une utilisation alternative peu coûteuse du papier.

Cependant, pour les applications alimentaires, seul du papier vierge peut être utilisé, éliminant ainsi les cartons multicouches contenant des journaux et autres papiers recyclés. Les cartons multicouches sont constitués de deux épaisseurs ou plus compactées en un seul carton qui est ensuite utilisé pour fabriquer des boîtes rigides, des briques de lait et de jus, voir la Figure 1.7. La conception des boîtes ventilées en carton utilisées pour le transport et le stockage des fruits et légumes (Fadiji et al., 2016b).



Figure 1.7 : Emballages à base de cartons.

1.5 Biopolymères comme couchages

1.5.1 Couchages à base de biomasse

1.5.1.1 Protéines

Les protéines, macromolécules d'acides aminés d'origine végétale ou animale, peuvent être transformées en films ou couchages offrant à la fois des propriétés nutritionnelles, mécaniques, barrières et esthétiques intéressantes (Schmid et al., 2012).

Les films de couchage à base de protéines offrent d'excellentes propriétés barrières à l'oxygène, prolongeant ainsi la conservation des aliments. L'ajout de charges comme les nano-argiles améliore leur résistance, leur rigidité et leurs performances barrières. Ce type de revêtement est adapté à l'emballage de produits tels que fruits, légumes, viandes, œufs et aliments secs (Adeyeye et al., 2019). Les matériaux à base de protéines souffrent généralement d'une mauvaise résistance à l'humidité et de l'absence de propriétés barrières à la vapeur d'eau (Mekonnen et al., 2016). Ainsi, leur utilisation pour les produits liquides ou à haute teneur en humidité reste très limitée (Tadele et al., 2023). Par ailleurs, l'ajout de plastifiants et de composés actifs permet d'améliorer les propriétés barrières à la vapeur d'eau et de ralentir la prolifération microbienne, offrant ainsi un potentiel

intéressant pour les applications d'emballages alimentaires à base de protéines (Chen et al., 2019). La résistance mécanique des films à base de protéines est généralement inférieure afin de régler ce problème, les protéines peuvent être modifiées via des méthodes chimiques, physiques et enzymatiques (J. Wang et al., 2022).

1.5.1.2 Polysaccharides

Les polysaccharides se trouvent en abondance dans la nature et sont généralement dérivés des matières premières renouvelables. Les polysaccharides sont des macromolécules constituées de monosaccharides répétés, tels que le glucose, ou de monomères dérivés du glucose, liés entre eux par des liaisons glycosidiques. Ils comportent généralement des groupes hydroxyle primaires et secondaires (Ojogbo et al., 2020). Les membranes fines et les films sont fabriqués à partir de polysaccharides pour diverses applications, notamment pharmaceutiques, alimentaires, médicales et industrielles (F. Freitas et al., 2014). Ces matériaux ont été largement utilisés dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Les films développés à partir des polysaccharides ont d'excellentes performances barrières à l'huile, au dioxyde de carbone et à l'oxygène (Swain & Mohanty, 2018). Les principaux inconvénients des films et membranes à base de polysaccharides sont leur faible résistance à l'eau et leur mauvaise barrière à la vapeur d'eau, en raison de leur nature hydrophile et polaire (Bianco & caruso, 2015). Les polysaccharidiques qui ont été largement utilisés comme couchages de papier sont l'amidon (Scatolino et al., 2024), la cellulose (Jin et al., 2021), les alginates (Priyadarshi et al., 2024) le carraghénane (Abdillah et al., 2024), et le chitosane (Inthamat et al., 2024). De plus, des polysaccharides peuvent être intégrés dans les formulations de couchage en tant qu'additifs ou charges, notamment sous forme de nanocristaux de cellulose (CNC), afin d'améliorer davantage leurs propriétés barrières (Tyagi et al., 2019), nanofibres de cellulose (NFC) (Gómez et al., 2024), etc.

1.5.1.3 Lipides

Les composés lipidiques, tels que les acides gras à longue chaîne et les cires, peuvent être utilisés dans le développement de films ou de couchage en raison de leur caractère hydrophobe. Les cires comptent parmi les substances naturelles les plus efficaces pour réduire la perméabilité à l'humidité des emballages, grâce à leur caractère hydrophobe et leur faible polarité. Les emballages en papier utilisés dans l'industrie des aliments et des boissons, sont fréquemment recouverts de cire pour améliorer la résistance à l'eau et à l'humidité et pour prolonger la durée de conservation du produit (Adibi et al., 2023). L'incorporation de lipides dans les films et enrobages comestibles améliore à la fois leurs propriétés barrières, leur flexibilité, leur cohésion et leur hydrophobicité, tout en rehaussant les qualités organoleptiques telles que la couleur, le goût, l'odeur, la texture, l'apparence et la tendreté (Gupta et al., 2022). Bien que les couchages à base de lipides offrent une excellente barrière à l'humidité, ils présentent des limites, notamment une faible résistance mécanique, un manque d'homogénéité et une fragilité entraînant fissures et microperforations. Pour y remédier, des approches telles que l'application en émulsions ou en couches multiples ont été explorées (Basak et al., 2024). Les couchages à base de lipides les plus courants dans la littérature et dans les applications industrielles sont la cire d'abeille (Vijayan et al., 2023), l'huile de soja (Kumar et al., 2023), et les cires de paraffine (Shakil et al., 2023).

1.5.1.4 Polyesters aliphatiques

Les polyesters aliphatiques représentent une catégorie clé de polymères biodégradables, dont certains, issus de ressources renouvelables, sont compostables. Parmi les rares commercialisés, le PLA et le PHB sont les plus utilisés pour le couchage papier, en raison de leur biodégradabilité, biocompatibilité, solubilité dans divers solvants et faibles températures de fusion (160–180 °C), adaptées au couchage par extrusion (Adeyeye et al., 2019). Le PHB et le PHBV, dérivés de bactéries telles que *Ralstonia eutropha*, présentent des avantages par rapport aux polymères fossiles conventionnels en termes de renouvelabilité et de biodégradabilité dans divers environnements. En conséquence, ils

sont largement considérés comme des matériaux appropriés pour les applications d'emballage alimentaire et médical(Mujtaba et al., 2022). Cependant, la fragilité et le vieillissement physique à température ambiante du PHB et du PHBV limitent leurs utilisations dans les applications d'emballage alimentaire(Kunam et al., 2024).

Le PLA est un autre candidat prometteur du type biopolyester et qui peut servir de couchage pour les emballages en papier. Le PLA est synthétisé à partir de monomères lactides obtenus à partir de la fermentation de matières premières agricoles, telles que la canne à sucre, le maïs et d'autres sources (Jahangiri et al., 2024). Parmi tous les biopolymères, le PLA est considéré comme possédant l'une des caractéristiques les plus favorables à l'environnement, comme son faible coût et l'abondance des matières premières, la faible consommation d'énergie pendant la production et la biodégradabilité dans les eaux (douces et de mers) et le sol(Kunam et al., 2024).

Cependant, le PLA souffre de faibles propriétés barrière à l'oxygène et ne rencontre pas les exigences requises dans les applications d'emballage alimentaire(Rodrigues et al., 2024). De plus, sa rigidité diminue son attrait pour les applications commerciales de couchage du papier. Ainsi, mélanger le PLA avec différentes charges peut être considéré comme une étape efficace vers l'amélioration de ses propriétés barrières, tout en contribuant à l'économie mondiale (Duan et al., 2016). Le

Tableau 1.1 résume les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène (O_2) d'une variété de polyesters biodégradables et d'agro-polymères.

Tableau 1.1 : Perméabilités à la vapeur d'eau et à l'oxygène (O₂) des biopolymères

Polymère	Perméabilité à la vapeur d'eau (g×mm/m ² ×day×kPa)	Perméabilité à l'oxygène (O ₂) (cm ³ ×mm/m ² ×day×atm)	Réfs
PLA	1.6 ~ 8.70 (23 °C/ 85%)	3.35 ~ 15 (23 °C/ 50% ou 0%)	(Auras et al., 2003; Drieskens et al., 2009)
PHA	2.70 (23 °C/50%) 0.8 (25 °C/100%) 0.66 (37.8 °C/100%)	0.2 (23 °C/ 85%) 2.16 (23 °C/ 0 %) 6 (25 °C/ 80 %)	(Fabra et al., 2014; Jost & Langowski, 2015)
PBAT	35 (23 °C/ 100%)	62 (23 °C/ 50 %)	(Ren et al., 2017)
PBS	4.44 (25 °C)	5.30 (23 °C/ 50%) 8.60 (20 °C/ 90%)	(Charlon et al., 2015; Sinha Ray et al., 2003; Xie et al., 2015)
PCL	4.40 (23 °C/ 75%) 3.48 (23 °C/ 48%)	50.54 (25 °C / 0%)	(Cabedo et al., 2006; Messersmith & Giannelis, 1995; Yahiaoui et al., 2015)
PGA	~0.254 (40 °C/ 90%)	~0.0254 (30 °C/ 80%)	(Yamane et al., 2014)
Films de β-caséine	1.88 (22.5 °C / 76%)	0.086 (25°C/50%)	(Mauer et al., 2000; Tomasula et al., 2003)
Films d'isolat de protéines de lactosérum	2.37 (25°C / 84%)	0.025 (37°C / 40 %)	(Maté & Krochta, 1996)
Films de Chitosane	101.35 (23°C /90%)	0.30 (25°C)	(Zou et al., 2023)
Huiles de Palmiste / Canola	20.65 - 53.75 (5 °C / 33%)	-	(Martini et al., 2006)

Amidon thermoplastique	16.70 (25°C / 2-75%)	3.53×10^{-5} (22°C)	(Dias et al., 2010)(Arvanityannis, 1999)
Films d'Alginates	170 (23°C / 80 %)	0.40×10^{-3} (23°C / 50 %)	(Jost et al., 2014)

1.6 Les techniques de couchage

Pour améliorer les propriétés barrières du papier poreux, une méthode efficace consiste à sceller les pores et à bloquer ainsi la voie de diffusion du liquide/gaz à travers le papier. Pour renforcer les propriétés barrières du papier poreux, une approche efficace consiste à obstruer ses pores afin d'empêcher la diffusion de liquides ou de gaz. Cela se fait généralement par l'application de polymères en surface (externe et/ou interne), formant une couche continue aux bonnes propriétés filmogènes, assurant ainsi l'imperméabilité du support (Shen et al., 2021). Théoriquement, tous les polymères thermoplastiques (PE, PET, PVA, etc) peuvent être extrudés et appliqués comme couchages de papier. Cependant, ceux qui ne présentent pas de comportement thermoplastique, en particulier les polymères biosourcés tels que les polysaccharides, les protéines et les lipides, peuvent également être appliqués comme couchages soit en dissolvant le polymère dans un solvant compatible (couchage par évaporation de solvant), soit en dispersant le biopolymère dans un solvant (couchage en dispersion). Ces dernières méthodes peuvent également être utilisées pour les polymères thermoplastiques rencontrant des difficultés de transformation par extrusion.

La figure 1.13 représente les principales techniques de couchage (par barres, rideau, immersion, presse encolleuse, extrusion-laminage), l'extrusion (Figure 1.8 (a)) est la méthode la plus répandue pour appliquer des revêtements sur le papier, car elle repose sur un procédé exempt de solvants. Le couchage cependant souffre de certaines limitations, telles que l'utilisation de quantités élevées de matière pour atteindre les propriétés requises, l'instabilité à l'état fondue du polymère et d'autres facteurs liés au matériau qui limitent parfois la vitesse et l'efficacité du couchage(Cheng et al., 2015).

Habituellement, les couchages à base de dispersions aqueuses et dans un liquide peuvent être appliquées sur un substrat fibreux par plusieurs techniques telles que l'encollage de

surface, l'enduction au rideau, le couchage à barre et le couchage par immersion (voir la Figure 1.8(e)). Dernièrement, l'industrie a montré un intérêt croissant pour une nouvelle technique appelée enduction par rideau (illustrée à la Figure 1.8). Cette méthode permet de déposer une couche uniforme et épaisse sur toute la surface du substrat, offrant ainsi de meilleures performances en termes de barrières aux gaz et à la vapeur d'eau (Roman (Iana-Roman) et al., 2023).

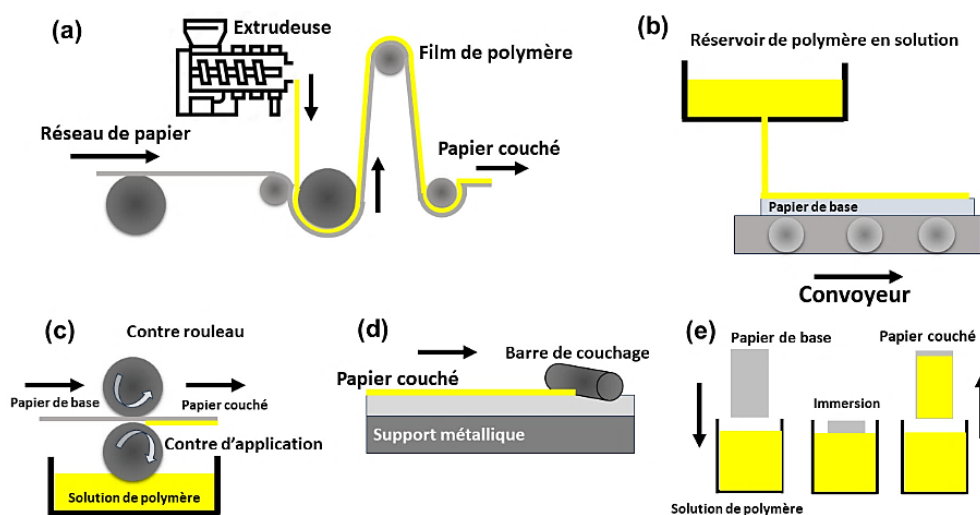


Figure 1.8 : Divers procédés de couchage, (a) extrusion, (b) rideau, (c) encollage de surface, (d) à barre, (e) immersion (Rastogi & Samyn, 2015).

Les couchages préparés à base de dispersions aqueuses ou dans des solvants ont l'avantage d'utiliser de faibles quantités de matière pour la préparation des couches et l'obtention des propriétés barrières nécessaires, mais parfois deux couches sont nécessaires pour éliminer les irrégularités de surface et obtenir des propriétés barrières à la vapeur d'eau suffisantes. Néanmoins, l'utilisation d'un milieu liquide peut limiter l'emploi de certains polymères et substrats, en raison de leur sensibilité chimique ou physique. De plus, le post-traitement du couchage comprenant l'évaporation et le séchage, est un processus qui consomme de l'énergie et donc limite l'application industrielle en raison des coûts supplémentaires.

L'encollage de surface à l'aide d'une presse (voir la Figure 1.8 (c)) est l'une des méthodes les plus utilisées pour appliquer une dispersion aqueuse sur du papier (K. Li et al., 2021), où la teneur en solide est maintenue faible (moins de 10%) afin de modifier la viscosité de la dispersion à des valeurs admissibles. En raison des limitations de la teneur en solides, le plus souvent le couchage n'est pas en mesure de couvrir complètement la surface du papier et ne fournit pas les propriétés barrières requises. Ces limitations sont pour plusieurs raisons telles que :

1. la stabilité de l'émulsion : Lorsque la concentration en matière solide augmente, la viscosité du système s'élève, rendant l'émulsification plus difficile et instable. Cela peut provoquer l'agglomération des particules ou la coalescence des gouttelettes de solvant.
2. Taille des particules et contrôle morphologique : Une teneur élevée en matière solide peut compliquer le contrôle de la taille des particules et de leur répartition. Des concentrations trop élevées entraînent souvent des particules plus grosses et moins homogènes.
3. Processus d'évaporation : Une forte concentration de matière solide ralentit l'évaporation du solvant, car la diffusion de ce dernier à travers la phase aqueuse devient plus difficile dans un milieu visqueux et chargé. Et finalement,
4. La limitation technique des équipements : Les dispositifs de dispersion et d'évaporation sont souvent optimisés pour des suspensions diluées. Des concentrations trop élevées peuvent provoquer des problèmes techniques (colmatage, échauffement, mauvais transfert de masse...)(Duong et al., 2020; G. Nava-Arzaluz et al., 2012; Pineda-Reyes et al., 2021).

En revanche, la technique de couchage à barre ou de tige (Figure 1.8 (d)) permet un meilleur contrôle de l'épaisseur du couchage, mais ne peut être appliquée qu'à l'échelle laboratoire ou à l'échelle pilote. Le couchage par immersion (illustré à la Figure 1.8 (e)) est reconnu comme une méthode simple et accessible pour appliquer une suspension aqueuse de couchage sur des substrats papetiers. Cette technique permet de recouvrir rapidement le papier et de procéder à des tests préliminaires sur les propriétés des revêtements obtenus. Toutefois, elle présente certaines limites, notamment la difficulté à maîtriser précisément l'épaisseur de la couche déposée. Par ailleurs, la morphologie de la surface finale du papier couché — et par conséquent ses propriétés de surface telles que

la rugosité, l'uniformité et le caractère hydrophobe ou barrière — dépend étroitement de la méthode d'application employée. Ainsi, le choix de la technique de couchage joue un rôle déterminant dans le comportement et les performances des revêtements obtenus (Shankar et al., 2023).

1.7 Propriétés barrières des couchages à base de biopolymères

1.7.1 Propriétés barrières à l'humidité

La diffusion de l'humidité à travers une fine membrane comme un film polymère (présentée à la Figure 1.9) ou un couchage se produit en trois étapes : dans un premier temps, les molécules d'eau sont absorbées à la surface de la membrane, suivi de la diffusion des molécules à travers le matériau et enfin de la désorption de ces molécules sur l'autre surface de la membrane (J. Wang et al., 2018a). Le coefficient de perméabilité, K (mol /Pa×m×s), est obtenu en multipliant le coefficient de diffusion, D (m²/s), par le coefficient de sorption, S (mol/ m³×Pa) (Knizhnik et al., 2023) selon l'équation 1.1 :

$$K = D \times S$$

Équation 1.1

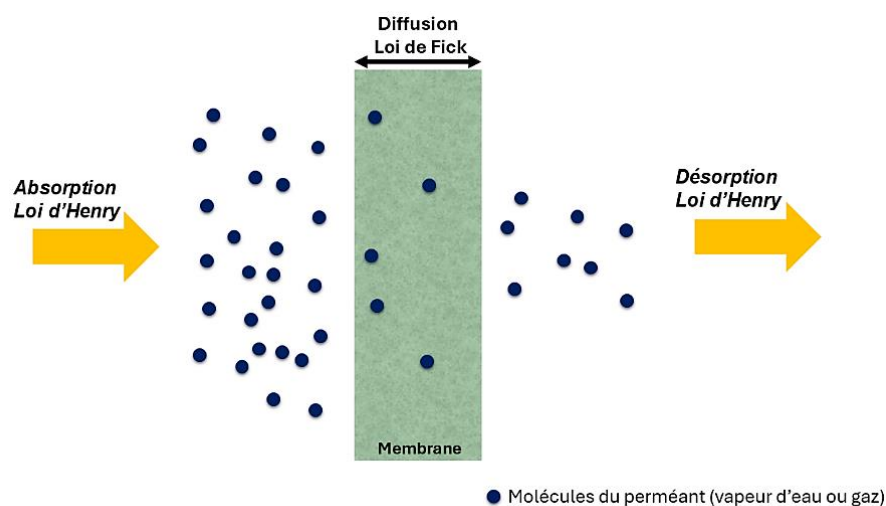


Figure 1.9 : Mécanisme de perméation de la vapeur d'eau ou du gaz à travers un film polymère (Knizhnik et al., 2023).

La perméation (P) des particules gazeuses à travers la membrane d'une épaisseur spécifique (e) est déterminée par le gradient de pression (ΔP), qui est une propriété en

régime permanent. La perméabilité aux gaz peut être calculée en utilisant l'équation 1.2 (Comesaña-Gandara et al., 2017) :

$$P = \frac{(J \times e)}{\Delta P} \quad \text{Équation 1.2}$$

Le flux de diffusion gazeux désigne la quantité de gaz qui traverse une surface donnée par unité de temps, sous l'effet d'un gradient de concentration. Il s'exprime généralement en $\text{mol/m}^2 \times \text{s}$. Ce phénomène est décrit par la loi de Fick (Équation 1.3), selon laquelle le flux diffusif (J) est proportionnel au gradient de concentration (ΔC) et au coefficient de diffusion (D) du gaz dans le matériau ou la membrane considérée (Comesaña-Gandara et al., 2017) :

$$J = \frac{(D \times \Delta C)}{e} \quad \text{Équation 1.3}$$

La combinaison des équations 1.2 et 1.3 fournit une équation complète pour la perméabilité, équation 1.4 :

$$P = \frac{(D \times \Delta C)}{\Delta P} = D \times S \quad \text{Équation 1.4}$$

Où S ($\text{mol/Pa} \times \text{m}^3$) est le coefficient de sorption. Cette équation est appelée le modèle de « diffusion de solution ». Ainsi, ce modèle, connu sous le nom de « diffusion-solution », intègre à la fois les paramètres thermodynamiques liés à la solubilité du gaz dans le matériau et les facteurs cinétiques associés à sa diffusion à travers la matrice. La perméabilité qui en découle résulte ainsi de l'interaction conjointe entre ces deux phénomènes (Comesaña-Gandara et al., 2017; Knizhnik et al., 2023). La perméabilité à la vapeur d'eau est souvent évaluée avec trois paramètres : le taux de transmission, la permanence et la perméabilité. Le taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR) ($\text{g/m}^2 \times 24\text{h}$) est la masse d'humidité perméante transportée à travers un film par unité de surface par temps dans des conditions d'équilibre, équation 1.5 :

$$WVTR = \frac{\text{Masse de la vapeur d'eau}}{(\text{Air} \times \text{Temps})}$$

Équation 1.5

La perméance à la vapeur d'eau ($\text{g/m}^2 \times 24\text{h} \times \text{kPa}$) est définie comme le taux de transmission divisé par la différence de pression partielle à travers le film. La perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) ($\text{g} \times \mu\text{m/m}^2 \times 24\text{h} \times \text{kPa}$) est calculée en multipliant la perméance à la vapeur d'eau par l'épaisseur des membranes, comme indiqué dans l'équation 1.6 :

$$WVP = \frac{(WVTR \times \text{Épaisseur})}{(\text{pression partielle de la vapeur})}$$

Équation 1.6

Comme l'ont rapporté Wang et al., (2018) [92] une classification approximative des propriétés barrières à l'humidité des matériaux d'emballage polymères couramment utilisés peut être divisée en cinq catégories, comme indiqué dans le Tableau 1.2 (J. Wang et al., 2018b). En général, les propriétés barrières dépendent non seulement de la nature des matériaux, mais sont également affectées par la température, la pression et l'humidité relative (Ochoa-Yepes et al., 2023). Ainsi, les propriétés barrières sont généralement évaluées dans un environnement à humidité et pression contrôlées. Étant donné que les coefficients de diffusion et de solubilité varient fortement avec la température, toute fluctuation thermique peut entraîner des variations et un manque de cohérence dans les mesures de perméabilité. De plus, la hausse de la diffusivité s'explique à la fois par l'intensification des mouvements segmentaires du polymère et par l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules perméantes, facilitant ainsi leur migration à travers la matrice (Pei et al., 2024).

Tableau 1.2 : Propriétés barrière à l’humidité et à l’oxygène des films à base de nanomatériaux de cellulose(J. Wang et al., 2018b).

Niveau	Perméabilité à la vapeur d’eau ($\text{g} \times \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{kPa}$)	Perméabilité à l’oxygène ($\text{cm}^3 \times \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{atm}$)
Médiocre	> 3000	> 40000
Faible	1000 - 3000	4000 - 40000
Moyen	40 - 1000	400 - 4000
Élevé	40 - 400	40 - 400
Très Élevé	< 40	< 40

Selon la nature des aliments, les matériaux d’emballage alimentaire doivent répondre aux exigences essentielles en matière de taux de transmission d’humidité et d’oxygène (Trinh et al., 2023). La Figure 1.10 résume les plages d’exigences pour certains produits alimentaires courants. Dans le développement d’emballages alimentaires, plusieurs paramètres doivent être considérés, notamment les propriétés intrinsèques des matériaux, leur épaisseur, ainsi que les conditions de température et d’humidité liées à leur usage final, afin de garantir les performances barrières exigées pour chaque application. Généralement, pour satisfaire aux exigences de barrière aux gaz, on peut soit augmenter l’épaisseur de l’emballage, soit opter pour des matériaux présentant de meilleures propriétés barrières. Toutefois, l’augmentation de l’épaisseur n’est pas recommandée, car elle entraîne une hausse des coûts de production et du poids de l’emballage, ce qui a des répercussions négatives sur les frais de transport et la consommation énergétique. Par conséquent, le développement d’emballages minces, offrant néanmoins de hautes performances barrières, constitue une solution privilégiée (J. Wang et al., 2018b).

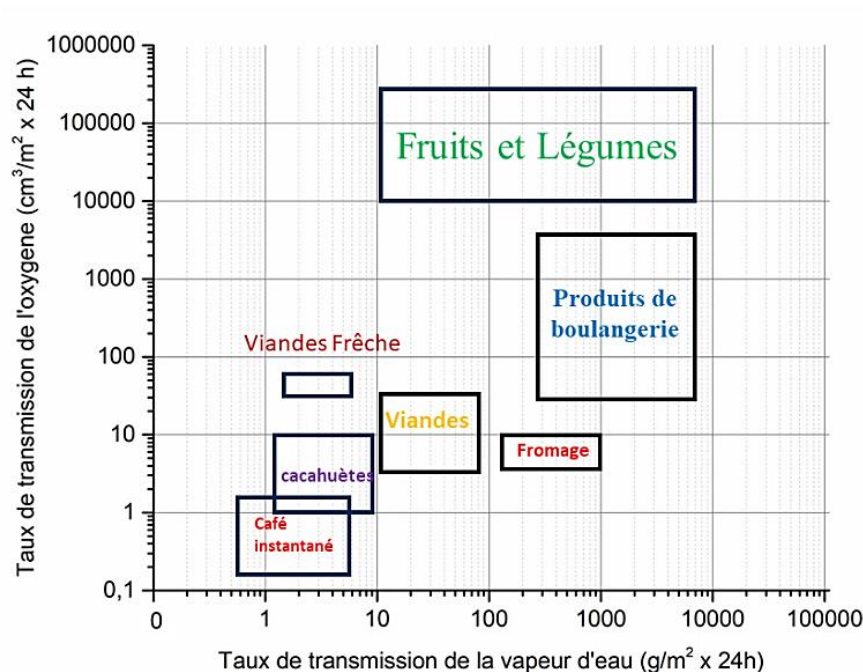


Figure 1.10 : Exigences barrières relatives aux matériaux d'emballage pour certains produits alimentaires(Wu et al., 2021).

Généralement, le papier de base sans couchage est un matériau très poreux de sorte il pose des défis importants pour les applications d'emballage car il permet aux perméants de traverser l'emballage(J. Wang et al., 2018b). Le grammage du couchage joue un rôle déterminant dans la régulation de la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) des papiers couchés (Mujtaba et al., 2022). Cette tendance a été observée dans des études antérieures sur le papier couché avec de la cellulose(W. Wang et al., 2020)dans lequel l'augmentation du poids de la couche à base de cellulose a induit une diminution de la WVP bien qu'elle soit hydrophile (Ils ont étudié l'effet de la réticulation synergique du film microcristallin de glucane-CN sur les propriétés barrières des papiers couchés. Les revêtements à base de CN réticulé ont démontré une meilleure résistance à l'humidité que ceux non réticulés, grâce à la formation de liaisons disulfure (-S-S-) qui limitent plus efficacement la diffusion de l'humidité.

Tableau 1.3). Cette tendance peut s'expliquer par l'augmentation du poids de couche induite par les applications multiples, qui obstruent efficacement les pores du papier,

améliorant ainsi ses propriétés barrières à l'humidité. Ce phénomène améliore les propriétés barrières à l'humidité, tandis que l'augmentation de l'épaisseur du couchage limite les chemins de perméation au sein du papier (Adibi, Valdesueiro, Mok, et al., 2022). Han et al., (2010) (Han et al., 2010a) Il a été observé que la transmission de la vapeur d'eau (WVTR) du carton traité avec un couchage à base de cire d'abeille était significativement inférieure à celle du carton non traité en raison de son hydrophobicité. Il est intéressant de noter que l'utilisation d'un agent collant à base d'amidon pour préparer des papiers couchés compressés a permis aux chercheurs d'obtenir une diminution de 92 % du WVTR (de 513 à 41 g/m²×24h). Il a été suggéré que le phénomène de gélatinisation de l'amidon pourrait s'être produit durant le processus de compression thermique. La gélatinisation correspond à la rupture des liaisons intermoléculaires dans les granules d'amidon sous l'effet de la chaleur et de l'humidité, entraînant leur gonflement, la perte de leur structure cristalline et la libération de macromolécules d'amylose et d'amylopectine dans le milieu environnant, ce qui aurait par conséquent réticulé les chaînes de polymère entre les couches et introduit des effets barrières supplémentaires à l'eau. Ce système de couchage bicouches réduit le WVTR par rapport au papier couché de cire d'abeille monocouche (Han et al., 2010a).

Wang et al., (2021) [99], l'utilisation de films multicouches à base de microfibrilles de cellulose modifiée par l'acide oxalique (MFC-AO) et de nanoparticules de lignine alcaline (NLA) sur papier a été rapportée, ce qui a considérablement amélioré la performance barrière à l'humidité. Les faibles valeurs de WVTR peuvent être attribuées aux effets synergiques entre les couches MFC-AO et NLA en raison d'un nombre croissant de groupes actifs formés par modification chimique et de la réduction de la taille de la lignine alcaline à une échelle nanométrique. En outre, les interactions sous forme de réticulations et de liaisons hydrogène entre les structures de cellulose et de lignine pourraient avoir conduit à la formation d'un film compact et homogène à la surface du papier, ce qui induirait une réduction allant jusqu'à 93 % de la perméabilité à la vapeur d'eau (W. Wang et al., 2021). Ce résultat concorde bien avec les études de Adibi et al., (2022) (Adibi, Valdesueiro, Simon, et al., 2022), Ils ont étudié l'effet de la réticulation synergique du

film microcristallin de glucane-CN sur les propriétés barrières des papiers couchés. Les revêtements à base de CN réticulé ont démontré une meilleure résistance à l'humidité que ceux non réticulés, grâce à la formation de liaisons disulfure (-S-S-) qui limitent plus efficacement la diffusion de l'humidité.

Tableau 1.3 : Taux de transmission de la vapeur d'eau (WVTR) et perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) du papier couché avec des biopolymères.

Composition du couchage	WVTR (g/m ² ×24h)	Type de papier	Conditions	Grammage du couchage (g/m ²)	Références
Nanofibres de cellulose (NFC)	29.40	Papier kraft non blanchi	23°C, 50% RH	3	(Aulin & Ström, 2013)
NFC-résine alkyde	2.40	Papier kraft non blanchi	23°C, 50% RH	20	(Aulin & Ström, 2013)
Chitosan-cire d'abeilles	52.80	Papier (76g/m ²)	38°C, 90% RH	-	(Zhang, Xiao, et al., 2014)
Chitosan-huile de ricin	800	Papier kraft non blanchi	23°C, 50% RH	-	(R. Zhu et al., 2018)
Chitosan	658.90	Papier kraft	23°C, 75% RH	-	(Reis et al., 2011)
Zéine	881	Papier kraft	25°C, 50% RH	10	(Parris et al., 2000)
Nanofibres de cellulose-PLA	200	Papier (150g/m ²)	23°C, 50% RH	25	(Z. Song et al., 2014)
PCL diol	320	Carton provenant d'un contenant de petit-déjeuner commercial	30°C, 90% RH	-	(Han et al., 2010b)
PLA/argile	25	Papier Kraft Lux	23°C, 85% RH	20-22	(Bandera et al., 2016b)

PLA	9.70	Carton (180g/m ²)	25°C, 50% RH	50	(Rhim et al., 2007)
-----	------	----------------------------------	-----------------	----	------------------------

1.7.2 Propriétés barrières à l'oxygène (O₂)

La perméabilité à l'oxygène (PO) est une autre propriété essentielle dans l'industrie de l'emballage. Les propriétés barrières à l'oxygène sont essentielles pour réduire ainsi le taux d'oxydation des produits alimentaires ou pharmaceutiques pour les protéger de la détérioration (Trinh et al., 2022). Les propriétés barrières à l'oxygène sont généralement évaluées par des tests de perméation sous un flux statique. Un gradient de pression partielle pousse les molécules d'oxygène à diffuser à travers les matériaux, de la même manière que la diffusion des molécules de vapeur d'eau (Brodin et al., 2014).

Les polymères dotés de structures moléculaires fortement polaires ou capables de former des liaisons hydrogène avec l'oxygène offrent une excellente barrière à ce gaz. Toutefois, ces mêmes polymères présentent souvent une faible résistance à la vapeur d'eau, révélant un compromis entre les deux types de propriétés barrières (Trinh et al., 2023). Aulin et al., (2010) (Aulin et al., 2010) ont rapporté qu'à une humidité relative plus élevée (70 % HR), il y avait un effet négatif sur les propriétés barrières à l'oxygène du papier couché par microfibrilles de cellulose (MFC). L'absorption des molécules d'eau par les fibres cellulosiques a perturbé les liaisons hydrogène et affaibli l'interaction entre les fibres, ce qui a conduit à des voies perméables supplémentaires et à une mobilité très élevée des molécules d'oxygène.

Néanmoins, une faible PO des couchages à base de matériaux biosourcés à une humidité relative élevée a également été rapporté dans plusieurs études (Adibi, Valdesueiro, Mok, et al., 2022; Herrera et al., 2017; Y. Song et al., 2016). Un réseau cristallin fortement compacté dans les fibres du papier peut générer des chemins de diffusion tortueux, ce qui explique en grande partie la conservation des propriétés barrières à l'oxygène à des niveaux d'humidité relative élevés. De plus, plusieurs recherches ont montré que les polymères hydrophiles ont une forte tendance à absorber l'humidité environnante, ce qui remplit les volumes libres à travers les fibres du papier, cela induit une augmentation de

la tortuosité des voies de diffusion, ce qui entrave la perméation des molécules d'oxygène (Adibi, Valdesueiro, Mok, et al., 2022; Herrera et al., 2017).

Une forte liaison hydrogène entre les fibres de papier et les polymères polaires naturels pourrait limiter le gonflement du papier couché à haute humidité. D'autres facteurs, comme la composition, l'épaisseur du film et du papier, influencent également la transmission de l'oxygène (Soltani & Spontak, 2017). Adibi et al., (2023) (Adibi et al., 2023) ont incorporé du glucane microcristallin (MCG) dans un couchage de papier à base de caoutchouc naturel pur (CN) afin d'améliorer les propriétés barrières à l'oxygène, ce qui a permis de réduire la perméabilité à l'oxygène de manière significative, avec des valeurs 14 fois inférieures à celles du papier uniquement revêtu de caoutchouc naturel pur. Ce comportement s'explique par la cristallinité élevée des particules de MCG, qui recouvrent efficacement la couche de CN. Des résultats similaires ont été observés pour d'autres additifs polaires, tels que le gluten de blé (Guillaume et al., 2010), les microfibrilles de cellulose, la laque (Hult et al., 2010) et la cellulose régénérée (R. Zhu et al., 2018).

Plusieurs études démontrent une relation directe entre la cristallinité et la perméabilité, dans laquelle une hiérarchie plus compacte de structures cristallines est associée à des valeurs de perméabilité à l'oxygène plus faibles (McGonigle et al., 2004). Étant donné que les régions cristallines des films polymères sont considérées comme non perméables, l'utilisation d'un matériau de couchage ayant une cristallinité plus élevée augmenterait la longueur du trajet pour la diffusion du perméant et améliorerait éventuellement les propriétés barrières à l'oxygène. Par exemple, Zhu et al., (2018) (R. Zhu et al., 2018) une réduction significative de la perméabilité à l'oxygène a été observée sur des papiers couchés avec de la cellulose régénérée. Cette amélioration est attribuée aux interactions intermoléculaires entre la cellulose et les fibres du papier, qui assurent une couverture efficace des pores et limitent ainsi la diffusion des gaz (R. Zhu et al., 2018). Dans une autre étude, Li et al., (2013) ont rapporté une réduction significative de la PO à $0.003 \text{ (cm}^3 \times \mu\text{m/m}^2 \times 24\text{h} \times \text{kPa)}$ pour les papiers couchés avec des nanocristaux de cellulose, ce qui était inférieur à l'éthylène-alcool vinylique (EVOH) commercial (F. Li et al., 2013).

Généralement, en incorporant des biopolymères hautement cristallins et polaires dans les formulations de couchage, il est possible d'obtenir une résistance élevée à la perméabilité de l'oxygène.

L'augmentation de l'épaisseur associée à l'augmentation du poids de la couche peut entraîner des propriétés barrières à l'oxygène améliorées, qui sont principalement associées à l'augmentation de la tortuosité et à la fermeture des pores dans les substrats en papier. Cette tendance a déjà été observée dans les travaux de Wang et al., (2021) (K. Wang et al., 2021) des études ont indiqué que la perméabilité de l'oxygène à travers un substrat en papier sulfurisé diminuait de manière significative avec l'augmentation de l'épaisseur du film de chitosane, ce qui montre l'effet direct de l'épaisseur du film sur la réduction du passage des molécules d'oxygène à travers le substrat. Le type de papier pourrait jouer un rôle essentiel dans la détermination des propriétés barrières à l'oxygène du papier couché, le Tableau 1.4 représente quelques exemples de la perméabilité à l'oxygène de papier couché par des biopolymères.

Tableau 1.4 : Perméabilité à l'oxygène de papiers/cartons couchés par des biopolymères.

Composition du couchage	Perméabilité À l'oxygène	Type de papier	Conditions	Grammage du couchage /Épaisseur	Réfs.
Microfibrilles de cellulose	0.0006 $\text{cm}^3 \times \mu\text{m}/\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{kPa}$	Papier Kraft sulfate non-blanchi	0 % RH	5 g/m ²	(Aulin et al., 2010)
Chitosane	1.6 $\text{cm}^3 \times \text{mm}/\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{atm}$	Papier sulfurisé	37 °C, 0% RH	5.2 g/m ²	(Kjellgren et al., 2006)
Cellulose régénérée	3.81×10^{-12} $\text{cm}^3 \times \text{cm}/\text{cm}^2 \times \text{s} \times \text{cmHg}$	Kraft (blanchi)	50 % RH	-	(R. Zhu et al., 2018)
Caoutchouc naturel-α-1,3-glucane	1.5×10^{-4} $\text{cm}^3 \times \text{m}/\text{m}^2 \times \text{Pa} \times \text{s}$	Papier de Manille	30% RH	20 μm	(Adibi, Valdesueiro, Mok, et al., 2022)
PBAT-Lignine (50 :50)	1.3 $\text{cm}^3 \times \text{m}/\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{Pa}$	Papier de Manille	23 °C, 0%RH	-	(Shorey & Mekonnen, 2022)
Glucane-CN^a microcristallin	1.34 $\text{cm}^3 \times \text{m}/\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{Pa}$	Carton kraft de 34.2g/m ²	30% RH	9.6 g/m ²	(Adibi, Valdesueiro, Simon, et al., 2022)
Gluten de Blé	0.75 $\text{mL} \times \text{mm}/24\text{h} \times \text{m}^2 \times \text{atm}$	Carton kraft de 342 g/m ²	23 °C, 0%RH	-	(Gällstedt et al., 2005)

^a Caoutchouc naturel

Selon les procédés de fabrication du papier, il est possible d'obtenir des papiers présentant des niveaux de porosité variables. Kjellgren et al. (2006) ont rapporté des valeurs de porosité différentes pour divers types de papiers de base après l'application de films de couchage (Kjellgren et al., 2006). Dans le cas de substrats en papier à haute porosité, des films de couchage avec des épaisseurs plus élevées sont nécessaires pour remplir les pores et bloquer le passage des molécules d'oxygène.

1.7.3 La résistance à l'eau et à la graisse

Dans le domaine de l'emballage, la résistance à l'eau constitue une propriété indispensable, en particulier pour les papiers couchés, souvent exposés à des produits humides. Étant donné que le papier, en tant que matériau d'emballage, présente un caractère hautement hygroscopique et hydrophile, l'application de couchages hydrophobes ou superhydrophobes en surface est couramment pratiquée afin de limiter l'absorption d'humidité et d'améliorer les propriétés de répulsion à l'eau du matériau.

Les propriétés hydrophobes d'un matériau sont généralement évaluées à partir de l'angle de contact formé entre une gouttelette d'eau et la surface du couchage. Sur un papier standard, cet angle se situe généralement entre 0 et 90°, traduisant un caractère hydrophile naturel. En revanche, une surface couchée est considérée comme hydrophobe lorsque l'angle de contact se situe entre 90° et 150°, et devient superhydrophobe lorsque cet angle dépasse 150°, formant alors une gouttelette quasi sphérique (Panchal et al., 2018). Par ailleurs, un couchage n'est véritablement qualifié d'hydrophobe que s'il présente également un angle de glissement, permettant aux gouttelettes d'eau de rouler facilement sur la surface lorsqu'elle est inclinée. Ainsi, la mesure de la résistance à l'humidité des papiers couchés représente un indicateur plus pertinent pour évaluer leur comportement face au contact direct avec l'eau, situation couramment rencontrée dans les applications d'emballages alimentaires.

Les couchages superhydrophobes représentent une catégorie de matériaux récents et technologiquement avancés, particulièrement prometteurs pour les applications d'emballage grâce à leurs propriétés autonettoyantes, anti-liquides, anti-salissures et résistantes à la corrosion. Pour conférer cette superhydrophobie aux surfaces d'emballage en papier, il est nécessaire d'appliquer des modifications chimiques poussées ou des traitements de surface spécifiques permettant de réduire la tension superficielle du matériau. À ce sujet, Zhang et al. (2014) ont élaboré un papier superhydrophobe en utilisant un mélange de cire d'abeille et de cire de carnauba comme couche de protection, suivi d'un traitement thermique (recuit) pour optimiser les propriétés de surface (Zhang,

Lu, et al., 2014). L'angle de contact mesuré atteignait environ 160° , et les gouttelettes d'eau roulaient aisément sur la surface couchée du papier. Par ailleurs, dans une autre étude, Arbatan et al., (2012)(Arbatan et al., 2012a) ont décrit l'élaboration d'un papier superhydrophobe en suivant un procédé en deux étapes. Dans un premier temps, le papier a été immergé dans des suspensions aqueuses contenant des pigments de carbonate de calcium précipités ainsi que des nanofibres de cellulose. Ensuite, lors de la seconde étape, les échantillons de papier ainsi couchés ont été traités à l'aide d'une solution de dimère d'alkylcétène dissoute dans du n-heptane. Les mesures effectuées ont révélé des angles de contact supérieurs à 150° et des angles de glissement inférieurs à 5° , attestant ainsi du caractère superhydrophobe du papier traité (Arbatan et al., 2012b). Khanjani et al., (2018) ont également mis au point un papier superhydrophobe en appliquant, par centrifugation, un couchage à base d'une dispersion nanostructurée d'esters de cellulose fluorés (Khanjani et al., 2018).

La résistance à la graisse est une propriété essentielle des papiers d'emballage alimentaire, notamment pour les applications telles que les papiers pour le beurre, la cuisson ou les emballages de restauration rapide (hamburgers, boîtes à pizza), où la protection contre les corps gras est primordiale (Tyagi et al., 2018). La résistance aux graisses dépend principalement de la présence ou de l'absence de pores dans le papier, et plus précisément de la taille maximale de ces pores. Une relation étroite existe entre cette taille des pores et la distribution globale de leur dimension, qui influence directement la perméabilité à l'air du papier. La relation entre la résistance aux graisses et la perméabilité à l'air du papier couché a été rapportée par (Andreasson, 2003). Le test en kit constitue l'une des méthodes les plus couramment employées pour évaluer la résistance des papiers et cartons à la graisse, conformément à la norme TAPPI T559. Ce test permet de déterminer l'efficacité des couchages appliqués à limiter la perméation des molécules d'huile à travers le papier. Ce test consiste à appliquer 12 solutions grasses, composées d'huile de ricin, d'heptane et de toluène, sur la surface du revêtement. Le « numéro de kit » correspond au nombre maximal de solutions ne laissant aucune tache sombre visible, indiquant ainsi le niveau de résistance à la graisse du film.

En général, un numéro de kit plus élevé favorise la pénétration des solutions huileuses. Cette tendance s'explique par la viscosité plus faible et la nature plus apolaire des solutions des numéros de kit élevés, qui contiennent une proportion plus importante de solvants tels que l'hexane et le toluène, et moins d'huile de ricin (Chi et al., 2020; Kopacic et al., 2018; Tyagi et al., 2018). De plus, un matériau qui atteint un numéro de kit de 8 et plus est considéré comme résistant à la graisse. Dans l'ensemble, la résistance à la graisse du papier non couché est inférieure en raison de sa structure poreuse, qui offre des voies de transfert aux molécules d'huile à travers le papier malgré la résistance inhérente aux substances non polaires (Kjellgren et al., 2006; Sheng et al., 2019). Par conséquent, en introduisant une ou plusieurs couches de couchage sur le support papier et en couvrant les vides sur la surface du papier de base, la résistance à l'huile peut être améliorée (H. Tayeb et al., 2020). Dans une étude récente portant sur un couchage de papier à base d'alpha-1,3 glucane et de caoutchouc naturel (CN), il a été observé qu'en augmentant l'épaisseur du couchage de 20 à 100 μm , le papier atteignait la valeur maximale du test en kit (niveau 12). Ainsi, ce type de couchage confère au papier des performances en résistance aux graisses comparables à celles des emballages papier commerciaux, tels que les papiers couchés au polyéthylène (PE) (Adibi, Valdesueiro, Mok, et al., 2022).

Les cires sont couramment utilisées dans les emballages alimentaires et la conservation des fruits. Elles peuvent également être formulées en émulsions, en combinaison avec d'autres composants, pour des applications de couchage sur papier. Ce type de revêtement suscite un intérêt croissant, notamment pour sa compatibilité avec le recyclage : lors du repulpage, les fibres celluloseuses se séparent facilement de la cire, facilitant ainsi le processus de recyclage (C. A. S. de Freitas et al., 2019; Fei et al., 2018). De plus, les émulsions sont plus faciles à appliquer sur le papier et plus écologiques que les couchages extrudés conventionnels. Liu et al., (2022) ont étudié l'utilisation d'une émulsion de microcristaux de cire comme matériau de couchage, et en augmentant le dosage d'émulsifiant, le nombre de kits augmentait d'abord, puis diminuait légèrement. Cette tendance a mis en évidence l'ajout excessif d'émulsifiants oléophiles et hydrophiles qui pourraient affaiblir la résistance du papier couché à l'huile. En outre, l'effet du grammage

de la cire microcristalline a été exploré dans l'étude, montrant que l'augmentation du grammage entraîne une amélioration de la résistance à la graisse de 0 (pour le papier non couché) à 8 (avec un grammage de 10 g/m²)(D. Liu et al., 2022). L'application d'une émulsion de cire microcristalline en tant que couche de surface permet de colmater efficacement les pores du papier, empêchant ainsi l'infiltration des molécules d'huile et améliorant sa résistance à la pénétration des corps gras. Par ailleurs, Li et al. (2020) ont mis au point des couchages à base d'un copolymère de chitosan et d'huile de ricin, offrant au papier couché une résistance accrue à l'huile (Z. Li et al., 2020). En outre, Kansal et al. (2020) ont exploré l'utilisation d'un couchage en double couche de chitosane et de zéine. L'hydrophilie du chitosane a permis d'améliorer les propriétés barrières du papier contre les graisses, atteignant une valeur Kit de 12, tandis que la zéine, quant à elle, présentait des propriétés barrières à l'huile moins marquées (Kansal et al., 2020).

1.8 La rhéologie des formulations de couchage

La rhéologie des formulations de couchage est essentielle pour obtenir des papiers de qualité avec des propriétés optimales pour les applications souhaitées, en permettant une bonne gestion de la viscosité, de l'adhésion et de l'uniformité du film, tout en optimisant les performances barrières du produit fini(C. Liu et al., 2017a; Zheng, 2025).

La rhéologie des formulations de couchage fait partie des propriétés critiques qui dictent le procédé de couchage à utiliser, comme le couchage à lame et ou par extrusion. En effet, la rhéologie des couchages pourrait influencer le model d'écoulement, le débit et le transfert d'impulsion et, par conséquent, influencer le poids du couchage. Dans le couchage par extrusion, la rhéologie a un impact considérable sur la vitesse de couchage, tandis que l'adhésion et la résistance à l'état fondu dictent l'efficacité du couchage. Cheng et al., (2015) ont démontré qu'en raison de l'indice de fusion relativement faible et de la mauvaise adhérence du PLA pur, un équipement d'extrusion de haute puissance est nécessaire pour façonner les matériaux à base de PLA (Cheng et al., 2015). Par conséquent, une modification du PLA est nécessaire afin de régler sa mauvaise rhéologie d'écoulement à l'état fondu. Le PLA modifié avec de la gélatine animale a amélioré sa

force d'adhésion et a facilité le procédé de fabrication de films minces et de stratification. Habituellement, la concentration du plastifiant à base de gélatine est comprise entre 0.5 et 2.5 % en poids en fonction de l'équipement d'extrusion, du type de papier et des exigences spécifiques du stratifié (El-Sadi et al., 2004).

Les propriétés rhéologiques des solutions de couchage ont un impact direct sur la qualité structurelle et fonctionnelle du papier couché obtenu (Moan et al., 2002). De plus, la viscosité dynamique des formulations de couchage influence directement l'homogénéité de la surface et le mode d'écoulement du produit lors du couchage. Habituellement, Dans le cas des couchages aqueux, l'ajout d'un agent épaississant ou d'un modificateur de rhéologie s'avère essentiel afin de maîtriser les propriétés d'écoulement de la formulation. Ces additifs permettent d'ajuster la viscosité et le comportement rhéologique en fonction des exigences du procédé d'application (couchage par air knife, lame racleuse, rideau, ou taille-douce, par exemple). En particulier, ils contribuent à stabiliser les pigments et charges en suspension, à limiter les phénomènes de sédimentation et à améliorer l'homogénéité du film déposé sur le papier. Par ailleurs, ces modificateurs influencent directement des paramètres clés tels que l'étalement, la répartition du poids de couche et l'adhérence au substrat, impactant ainsi la qualité finale du papier couché. Il est donc indispensable de sélectionner le type et la concentration de ces agents en fonction des caractéristiques de la formulation et du procédé utilisé, afin d'atteindre un comportement rhéologique optimal compatible avec une bonne opérabilité industrielle et des performances barrières élevées (Moan et al., 2002). Par exemple, un épaississant courant est la carboxyméthylcellulose (CMC), qui modifie les propriétés rhéologiques du film de couchage, affectant ainsi sa qualité (Liang et al., 2015). Liu et al., (2017) ont rapporté que les suspensions de nanofibres de cellulose (NFC) pourraient être utilisées comme modificateurs de rhéologie dans le couchage du papier (C. Liu et al., 2017b). Il a été rapporté que les propriétés rhéologiques des suspensions de nanofibres de cellulose (NFC) sont étroitement liées à leurs caractéristiques intrinsèques, notamment la taille des fibres, la charge de surface ainsi que la microstructure de la dispersion. Ces suspensions présentent généralement un comportement rhéofluidifiant, c'est-à-dire une diminution de

la viscosité sous l'effet d'un cisaillement accru. Ce phénomène s'explique par la désorganisation progressive du réseau tridimensionnel formé par de fortes liaisons hydrogène ou interactions ioniques entre les nanofibres de cellulose lorsque la contrainte de cisaillement augmente. Avec l'ajout de NFC au couchage, la viscosité a considérablement augmenté à de faibles taux de cisaillement, ce qui a entraîné un comportement plus fluidifiant au cisaillement. Par conséquent, lorsque le couchage contenant du NFC est appliqué sur le papier et après l'application de la force de cisaillement, une couche très visqueuse pourrait se former sur le papier (C. Liu et al., 2017b). Shorey et al., (2022) ont étudié les propriétés rhéologiques de la lignine estérifiée et du mélange PBAT comme couchages de papier (Shorey & Mekonnen, 2022). Il a été rapporté qu'une augmentation de la teneur en lignine dans les formulations entraîne une élévation de la viscosité, principalement en raison de l'impact de la lignine sur les propriétés d'écoulement, limitant la mobilité des chaînes polymériques. Par ailleurs, la présence de lignine confère aux formulations un comportement rhéofluidifiant, caractérisé par une diminution de la viscosité sous contrainte de cisaillement, ce qui représente un avantage pour la mise en œuvre des couchages aqueux (Shorey & Mekonnen, 2022).

1.9 Biodégradabilité des emballages biosourcés

Les emballages alimentaires biodégradables deviennent l'une des demandes les plus populaires sur le marché et représente un domaine d'intérêt pour les chercheurs en raison des problèmes de pollution. Les emballages en papier recouverts de plastiques synthétiques d'origine pétrochimique, tels que le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE) ou encore l'éthylène-acétate de vinyle (EVA), présentent des limitations notables face à la nouvelle génération de polymères biodégradables, notamment en raison de leur non-biodégradabilité, et ce malgré leurs excellentes performances en termes de propriétés barrières et de résistance thermomécanique. De plus, il est rapporté que 64.3 % des déchets microplastiques provenant des matériaux d'emballage ont pollué le milieu marin et gravement affecté l'écologie marine (W. C. Li et al., 2016). D'autres études montrent que certains plastiques synthétiques (par exemple le polystyrène et les polyamides) peuvent entraîner de graves risques pour la santé, tels que le cancer, les allergies et le

dysfonctionnement du système immunitaire (Roohi et al., 2018). Ainsi, l'utilisation de polymères biosourcés et biodégradables pour la conception de matériaux d'emballage alimentaire est essentielle.

Le terme « biodégradable », selon les définitions de la norme ASTM D-5488-94d, signifie « capable de se décomposer en dioxyde de carbone, méthane, composés inorganiques et biomasse ». La biodégradation est principalement due aux actions enzymatiques des micro-organismes, qui peuvent être évaluées à l'aide de tests standards sur une période spécifique, généralement de 6 mois dans des conditions de compostage (Avérous & Pollet, 2012). Le processus de biodégradation des polymères se déroule en plusieurs étapes successives. Il débute par l'action de micro-organismes (bactéries, champignons, levures) présents dans l'environnement, qui sécrètent des enzymes spécifiques capables d'hydrolyser les liaisons chimiques présentes dans les chaînes polymériques. Cette phase enzymatique provoque la fragmentation des macromolécules en unités plus petites, telles que des oligomères et des monomères, à travers un mécanisme de dépolymérisation. Une fois ces fragments de faible masse moléculaire obtenus, ils sont assimilés par les micro-organismes sous forme de substrat nutritif et transformés en biomasse. Cette assimilation s'accompagne de la production de sous-produits naturels tels que le dioxyde de carbone (CO_2) en conditions aérobies et du méthane (CH_4) en conditions anaérobies, ainsi que de l'eau (H_2O). L'ensemble de ce processus conduit, à terme, à la minéralisation complète du matériau polymérique initial. Les réactions qui ont lieu lors de la dégradation des polymères d'origine biologique et fossile sont illustrées dans la Figure 1.11 (Sander, 2019).

Le carton est largement utilisé dans le domaine de l'emballage, mais sa biodégradabilité est limitée en raison de la densité élevée du réseau fibreux et de l'inclusion d'additifs chimiques qui ralentissent le processus de biodégradation (Alvarez et al., 2009). Le papier kraft, quant à lui, est composé d'une densité et d'une teneur élevées en lignine et, dans la plupart des cas, est produit comme semi-blanchies ou non traitées. En conséquence, la fraction biodégradable théorique du papier kraft est de 36 %, et actuellement la plupart des installations de compostage n'acceptent pas les papiers kraft (Alvarez et al., 2009).

Environ 60 % des emballages alimentaires biodégradables sont fabriqués à partir de matériaux d'origine végétale, tels que l'amidon de maïs, la canne à sucre et la cellulose. Ces matériaux sont dérivés de ressources renouvelables, ce qui les rend respectueux de l'environnement et durables. Au Canada, la teneur moyenne en matières recyclées des emballages de papier fabriqués est supérieure à 80 %. Par exemple, les livraisons intérieures de carton plat ont une teneur moyenne en matières recyclées de 86.20 %, tandis que celles de carton-caisse atteignent 81 % (Wise Guy Reports, 2024). Des études ont montré que les films d'emballage à base de cellulose présentent une faible toxicité ainsi que de faibles risques environnementaux (Ni et al., 2012). L'utilisation de polymères issus de la biomasse dans les emballages accélère la biodégradation, ce qui peut être considéré comme un pas en avant vers une diminution de la crise de pollution environnementale. Une étude a montré un taux de biodégradabilité élevé du bio-nanocomposite PBE/PBAT dans les 20 jours suivant des tests en milieu marin (Ni et al., 2012). Ce comportement peut être dû aux attaques des chaînes polymères par des micro-organismes et des algues conduisant à un clivage des chaînes polymères. A titre d'exemple, Siracusa et al., (2008) (Siracusa et al., 2008a) ont constaté que le mélange de PET avec des polyesters aliphatiques entraîne la formation de points faibles qui favorisent la dégradation par hydrolyse (Siracusa et al., 2008b). De plus, il a été démontré que l'ajout d'amidon dans d'autres matériaux polymères augmente le pourcentage de désintégration jusqu'à 60 % (Roohi et al., 2018). Par conséquent, l'introduction de polymères d'origine naturelle comme couchage dans le système d'emballage en papier pourrait favoriser le taux de bio-désintégration du papier couché.

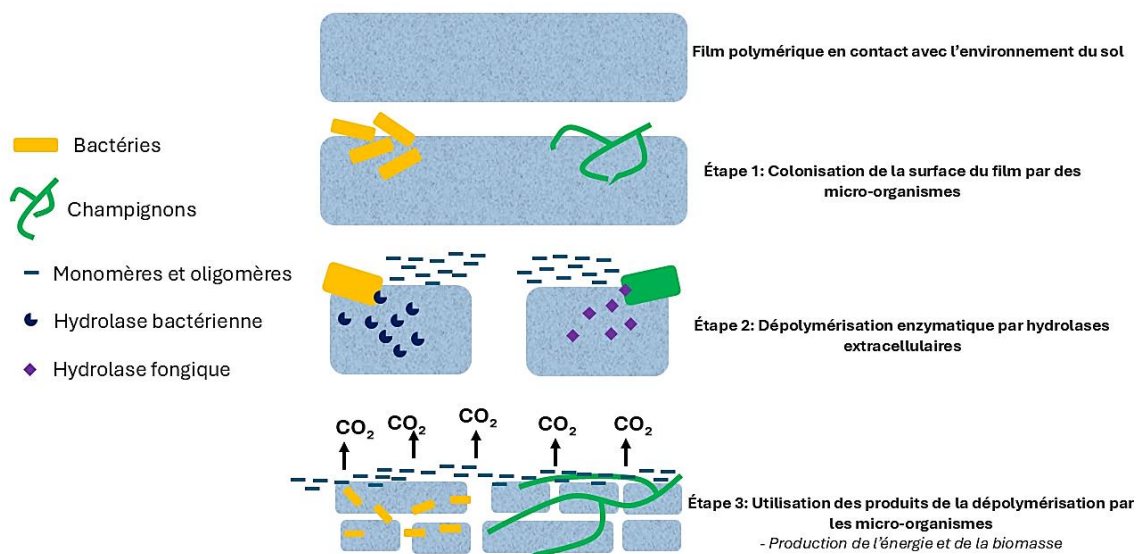


Figure 1.11 : Trois étapes fondamentales impliquées dans la biodégradation des polymères dans les sols. Adapté de(Sander, 2019).

1.10 Conclusions sur les matériaux d'emballage biosourcés

L'utilisation de polymères biodégradables comme revêtements pour papiers d'emballage présente d'importantes opportunités pour améliorer la sécurité, la qualité des produits et la durabilité des emballages. Toutefois, pour développer des matériaux d'emballage efficaces, plusieurs facteurs doivent être considérés : i) la rentabilité de la production, en raison de l'utilisation d'équipements coûteux, ii) l'utilisation d'additifs et d'agents non toxiques et écologiques, iii) le respect strict des réglementations et législations en vigueur pour assurer la sécurité alimentaire et garantir la transparence vis-à-vis des consommateurs.

Ces normes sont mises en place pour assurer que les matériaux utilisés dans les emballages ne présentent aucun risque pour la santé humaine, en empêchant la migration de substances chimiques dangereuses dans les produits alimentaires. Elles incluent des critères sur les matériaux autorisés, les conditions d'utilisation, ainsi que des tests rigoureux pour vérifier la conformité aux exigences sanitaires. En outre, la législation en matière d'emballage impose également une transparence en matière d'étiquetage,

permettant aux consommateurs d'être pleinement informés sur la composition des emballages, leur recyclabilité et leurs impacts environnementaux. Ces mesures visent à renforcer la confiance des consommateurs tout en soutenant des pratiques durables et sûres dans l'industrie de l'emballage alimentaire (Moustafa et al., 2017). Souvent les emballages nécessitent de faibles WVP et PO, ainsi que des bonnes propriétés mécaniques et une résistance suffisante à l'eau et à l'huile pour protéger les aliments emballés pendant une période prolongée.

D'après la littérature disponible sur les propriétés barrières des biopolymères et leur potentiel utilisation comme couchages de papier, il a été constaté que plusieurs biopolymères étaient en concurrence avec les matériaux d'emballage commercialisés issus de la pétrochimie, tels que le PE (PEBD et PEHD) connu pour avoir des propriétés barrières exceptionnelles et qui peut résister à des conditions d'humidité élevée sans compromettre ces propriétés mécaniques et barrières. Ainsi, il est souvent utilisé comme matériau standard pour les applications d'emballage (T. Zhu et al., 2021). Les biopolymères non polaires tels que le PLA, le PHB et le PHBV présentent généralement de bonnes propriétés barrières à l'eau. Plus précisément, le PHB est jusqu'à présent connu comme un biopolymère dont la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) est la plus comparable à celle des polymères issus de la pétrochimie tel que le PE (Rastogi & Samyn, 2015). Les biopolymères d'origine naturelle, tels que l'amidon, les protéines et la cellulose, sont intrinsèquement polaires et permettent facilement la perméation de la vapeur d'eau, en particulier dans des conditions d'humidité relative plus élevées où ils sont plus sensibles aux attaques d'humidité (Dissanayake et al., 2022, 2023). Par conséquent, il est essentiel d'améliorer leurs résistances à l'eau grâce à des traitements hydrophobes pour une utilisation efficace comme couchage du papier. En outre, afin d'améliorer davantage les propriétés barrières des biopolymères hydrophiles, l'incorporation d'autres biopolymères modifiés hydrophobes ou de biopolymères à base de lipides en tant que mélange ou charge peut être réalisée. Par exemple, l'ajout d'une CNC modifiée à la matrice PHBV diminue la WVP du composite PHBV-CNC (Yu et al., 2014). Les biopolymères à haute cristallinité, tels que les MFC et NFC, offrent

d'excellentes propriétés barrières, surpassant celles des polymères conventionnels. De plus, la plupart des biopolymères hydrophiles montrent une grande résistance aux graisses lorsqu'ils recouvrent efficacement les surfaces en papier. Cependant, bien que le marché mondial des biopolymères reste en croissance, leur coût demeure supérieur à celui des polymères traditionnels, en raison des recherches et développements encore en cours sur ces formulations de couchage. Pour que les revêtements en papier durables réussissent sur le marché, il est essentiel que leur coût soit comparable à celui des matériaux non biodégradables. De plus, une évaluation complète du cycle de vie est nécessaire pour démontrer leur durabilité.

1.11 Références

- Abdillah, A. A., Lee, R.-C., & Charles, A. L. (2024). Improving physicomechanical properties of arrowroot starch films incorporated with kappa-carrageenan: Sweet cherry coating application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 277, 133938. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133938>
- Adeyeye, O. A., Sadiku, E. R., Babu Reddy, A., Ndamase, A. S., Makgatho, G., Sellamuthu, P. S., Perumal, A. B., Nambiar, R. B., Fasiku, V. O., Ibrahim, I. D., Agboola, O., Kupolati, W. K., Daramola, O. O., Machane, M. J., & Jamiru, T. (2019). The Use of Biopolymers in Food Packaging. In *Green Biopolymers and their Nanocomposites* (pp. 137–158). Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-8063-1_6
- Adibi, A., Trinh, B. M., & Mekonnen, T. H. (2023). Recent progress in sustainable barrier paper coating for food packaging applications. *Progress in Organic Coatings*, 181, 107566. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107566>
- Adibi, A., Valdesueiro, D., Mok, J., Behabtu, N., Lenges, C., Simon, L., & Mekonnen, T. H. (2022). Sustainable barrier paper coating based on alpha-1,3 glucan and natural rubber latex. *Carbohydrate Polymers*, 282, 119121. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119121>

- Adibi, A., Valdesueiro, D., Simon, L., Lenges, C. P., & Mekonnen, T. H. (2022). High Barrier Sustainable Paper Coating Based on Engineered Polysaccharides and Natural Rubber. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 10(32), 10718–10732. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03466>
- Alava, M., & Niskanen, K. (2006). The physics of paper. *Reports on Progress in Physics*, 69(3), 669–723. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/69/3/R03>
- Aloui, H., Khwaldia, K., Slama, M. Ben, & Hamdi, M. (2011). Effect of glycerol and coating weight on functional properties of biopolymer-coated paper. *Carbohydrate Polymers*, 86(2), 1063–1072. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.026>
- Alvarez, J. V. L., Larrucea, M. A., Bermúdez, P. A., & Chicote, B. L. (2009). Biodegradation of paper waste under controlled composting conditions. *Waste Management*, 29(5), 1514–1519. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.11.025>
- Andreasson, B. (2003). The porous structure of pulp fibres with different yields and its influence on paper strength. *Cellulose*, 10(2), 111–123. <https://doi.org/10.1023/A:1024055406619>
- Arbatan, T., Zhang, L., Fang, X.-Y., & Shen, W. (2012a). Cellulose nanofibers as binder for fabrication of superhydrophobic paper. *Chemical Engineering Journal*, 210, 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.074>
- Arbatan, T., Zhang, L., Fang, X.-Y., & Shen, W. (2012b). Cellulose nanofibers as binder for fabrication of superhydrophobic paper. *Chemical Engineering Journal*, 210, 74–79. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.074>
- Arvanitoyannis, I. (1999). Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. *Carbohydrate Polymers*, 38(1), 47–58. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(98\)00087-3](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(98)00087-3)

- Athawale, V. D., & Nimbalkar, R. V. (2011). Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: an Overview. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 88(2), 159–185. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1668-9>
- Aulin, C., Gällstedt, M., & Lindström, T. (2010). Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, 17(3), 559–574. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9393-y>
- Aulin, C., & Ström, G. (2013). Multilayered Alkyd Resin/Nanocellulose Coatings for Use in Renewable Packaging Solutions with a High Level of Moisture Resistance. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(7), 2582–2589. <https://doi.org/10.1021/ie301785a>
- Auras, R. A., Harte, B., Selke, S., & Hernandez, R. (2003). Mechanical, Physical, and Barrier Properties of Poly(Lactide) Films. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 19(2), 123–135. <https://doi.org/10.1177/8756087903039702>
- Avérous, L., & Pollet, E. (2012). *Biodegradable Polymers* (pp. 13–39). https://doi.org/10.1007/978-1-4471-4108-2_2
- Bajpai, P. (2018). Introduction and the Literature. In *Biermann's Handbook of Pulp and Paper* (pp. 1–18). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814240-0.00001-X>
- Bandera, D., Meyer, V., Prevost, D., Zimmermann, T., & Boesel, L. (2016a). Polylactide/Montmorillonite Hybrid Latex as a Barrier Coating for Paper Applications. *Polymers*, 8(3), 75. <https://doi.org/10.3390/polym8030075>
- Bandera, D., Meyer, V., Prevost, D., Zimmermann, T., & Boesel, L. (2016b). Polylactide/Montmorillonite Hybrid Latex as a Barrier Coating for Paper Applications. *Polymers*, 8(3), 75. <https://doi.org/10.3390/polym8030075>

- Basak, S., Dangate, M. S., & Samy, S. (2024). Oil- and water-resistant paper coatings: A review. In *Progress in Organic Coatings* (Vol. 186). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107938>
- Benson, N. U., Bassey, D. E., & Palanisami, T. (2021). COVID pollution: impact of COVID-19 pandemic on global plastic waste footprint. *Heliyon*, 7(2), e06343. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06343>
- Bianco, di, & caruso, M. (2015). Biodegradable packaging and edible coating for fresh-cut fruits and vegetables. In *Ital. J. Food Sci* (Vol. 27).
- Brodin, F. W., Gregersen, Ø. W., & Syverud, K. (2014). Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1), 156–166. <https://doi.org/10.3183/npprj-2014-29-01-p156-166>
- Cabedo, L., Luis Feijoo, J., Pilar Villanueva, M., Lagarón, J. M., & Giménez, E. (2006). Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on aPLA/PCL Blends for Food Packaging Applications. *Macromolecular Symposia*, 233(1), 191–197. <https://doi.org/10.1002/masy.200690017>
- Charlon, S., Follain, N., Chappey, C., Dargent, E., Soulestin, J., Sclavons, M., & Marais, S. (2015). Improvement of barrier properties of bio-based polyester nanocomposite membranes by water-assisted extrusion. *Journal of Membrane Science*, 496, 185–198. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.043>
- Chen, H., Wang, J., Cheng, Y., Wang, C., Liu, H., Bian, H., Pan, Y., Sun, J., & Han, W. (2019). Application of Protein-Based Films and Coatings for Food Packaging: A Review. *Polymers*, 11(12), 2039. <https://doi.org/10.3390/polym11122039>
- Cheng, H., Yang, Y., Li, S., Hong, J., & Jang, G. (2015). Modification and extrusion coating of polylactic acid films. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(35). <https://doi.org/10.1002/app.42472>

- Chi, K., Wang, H., & Catchmark, J. M. (2020). Sustainable starch-based barrier coatings for packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 103, 105696. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105696>
- Comesaña-Gandara, B., Ansaloni, L., Lee, Y. M., Lozano, A. E., & De Angelis, M. G. (2017). Sorption, diffusion, and permeability of humid gases and aging of thermally rearranged (TR) polymer membranes from a novel ortho-hydroxypolyimide. *Journal of Membrane Science*, 542, 439–455. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.009>
- de Freitas, C. A. S., de Sousa, P. H. M., Soares, D. J., da Silva, J. Y. G., Benjamin, S. R., & Guedes, M. I. F. (2019). Carnauba wax uses in food – A review. *Food Chemistry*, 291, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.03.133>
- Deshwal, G. K., Panjagari, N. R., & Alam, T. (2019a). An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns. *Journal of Food Science and Technology*, 56(10), 4391–4403. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03950-z>
- Deshwal, G. K., Panjagari, N. R., & Alam, T. (2019b). An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns. *Journal of Food Science and Technology*, 56(10), 4391–4403. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03950-z>
- Deshwal, G. K., Panjagari, N. R., & Alam, T. (2019c). An overview of paper and paper based food packaging materials: health safety and environmental concerns. *Journal of Food Science and Technology*, 56(10), 4391–4403. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03950-z>
- Dias, A. B., Müller, C. M. O., Larotonda, F. D. S., & Laurindo, J. B. (2010). Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science*, 51(2), 213–219. <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2009.11.014>

- Dissanayake, T., Peng Chang, B., Mekonnen, T. H., Senaka Ranadheera, C., Narvaez-Bravo, C., & Bandara, N. (2022). Reinforcing canola protein matrix with chemically tailored nanocrystalline cellulose improves the functionality of canola protein-based packaging materials. *Food Chemistry*, 383, 132618. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132618>
- Dissanayake, T., Trinh, B. M., Mekonnen, T. H., Sarkar, P., Aluko, R. E., & Bandara, N. (2023). Improving properties of canola protein-based nanocomposite films by hydrophobically modified nanocrystalline cellulose. *Food Packaging and Shelf Life*, 35, 101018. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.101018>
- Drieskens, M., Peeters, R., Mullens, J., Franco, D., Lemstra, P. J., & Hristova-Bogaerds, D. G. (2009). Structure versus properties relationship of poly(lactic acid). I. Effect of crystallinity on barrier properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 47(22), 2247–2258. <https://doi.org/10.1002/polb.21822>
- Duan, H., Shao, Z., Zhao, M., & Zhou, Z. (2016). Preparation and properties of environmental-friendly coatings based on carboxymethyl cellulose nitrate ester & modified alkyd. *Carbohydrate Polymers*, 137, 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.067>
- Duong, V.-A., Nguyen, T.-T.-L., & Maeng, H.-J. (2020). Preparation of Solid Lipid Nanoparticles and Nanostructured Lipid Carriers for Drug Delivery and the Effects of Preparation Parameters of Solvent Injection Method. *Molecules*, 25(20), 4781. <https://doi.org/10.3390/molecules25204781>
- El-Sadi, H., Carreau, P., & Esmail, N. (2004). Changes in the rheological and colloidal properties of paper coating liquids with paper-yellowing inhibition additives. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2), 496–503. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.07.019>

- Fabra, M. J., Lopez-Rubio, A., & Lagaron, J. M. (2014). Nanostructured interlayers of zein to improve the barrier properties of high barrier polyhydroxyalkanoates and other polyesters. *Journal of Food Engineering*, 127, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.11.022>
- Fadiji, T., Coetzee, C., Pathare, P., & Opara, U. L. (2016a). Susceptibility to impact damage of apples inside ventilated corrugated paperboard packages: Effects of package design. *Postharvest Biology and Technology*, 111, 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.09.023>
- Fadiji, T., Coetzee, C., Pathare, P., & Opara, U. L. (2016b). Susceptibility to impact damage of apples inside ventilated corrugated paperboard packages: Effects of package design. *Postharvest Biology and Technology*, 111, 286–296. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.09.023>
- Fei, T., Walker, J. A., Vickerman, K. L., Stanley, L. M., Jarboe, D., & Wang, T. (2018). Synthesis and characterization of soybean oil-based waxes and their application as paraffin substitute for corrugated coating. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 113–122. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.015>
- Freitas, F., Alves, V. D., Reis, M. A., Crespo, J. G., & Coelho, I. M. (2014). Microbial polysaccharide-based membranes: Current and future applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(6). <https://doi.org/10.1002/app.40047>
- G. Nava-Arzaluz, M., Pinon-Segundo, E., Ganem-Rondero, A., & Lechuga-Ballesteros, D. (2012). Single Emulsion-Solvent Evaporation Technique and Modifications for the Preparation of Pharmaceutical Polymeric Nanoparticles. *Recent Patents on Drug Delivery & Formulation*, 6(3), 209–223. <https://doi.org/10.2174/187221112802652633>

- Gällstedt, M., Brottman, A., & Hedenqvist, M. S. (2005). Packaging-related properties of protein- and chitosan-coated paper. *Packaging Technology and Science*, 18(4), 161–170. <https://doi.org/10.1002/pts.685>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3, e1700782. <https://www.science.org>
- Global Plastics Outlook*. (2022). OECD. <https://doi.org/10.1787/de747aef-en>
- Gómez, N., Vergara, P., Fillat, Ú., & Villar, J. C. (2024). Effect of metering systems and drying methods on the barrier properties of paper coated with multiple layers of cellulose nanofibres. *Progress in Organic Coatings*, 189, 108323. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108323>
- Grøstad, K., & Pedersen, A. (2010). Emulsion Polymer Isocyanates as Wood Adhesive: A Review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(8–10), 1357–1381. <https://doi.org/10.1163/016942410X500981>
- Guillaume, C., Pinte, J., Gontard, N., & Gastaldi, E. (2010). Wheat gluten-coated papers for bio-based food packaging: Structure, surface and transfer properties. *Food Research International*, 43(5), 1395–1401. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.04.014>
- Guo, X., Ge, S., Wang, J., Zhang, X., Zhang, T., Lin, J., Zhao, C. X., Wang, B., Zhu, G., & Guo, Z. (2018). Waterborne acrylic resin modified with glycidyl methacrylate (GMA): Formula optimization and property analysis. *Polymer*, 143, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.04.020>
- Gupta, V., Biswas, D., & Roy, S. (2022). A Comprehensive Review of Biodegradable Polymer-Based Films and Coatings and Their Food Packaging Applications. *Materials*, 15(17), 5899. <https://doi.org/10.3390/ma15175899>

- H. Tayeb, A., Tajvidi, M., & Bousfield, D. (2020). Paper-Based Oil Barrier Packaging using Lignin-Containing Cellulose Nanofibrils. *Molecules*, 25(6), 1344. <https://doi.org/10.3390/molecules25061344>
- Han, J., Salmieri, S., Le Tien, C., & Lacroix, M. (2010a). Improvement of Water Barrier Property of Paperboard by Coating Application with Biodegradable Polymers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(5), 3125–3131. <https://doi.org/10.1021/jf904443n>
- Han, J., Salmieri, S., Le Tien, C., & Lacroix, M. (2010b). Improvement of Water Barrier Property of Paperboard by Coating Application with Biodegradable Polymers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(5), 3125–3131. <https://doi.org/10.1021/jf904443n>
- Herrera, M. A., Mathew, A. P., & Oksman, K. (2017). Barrier and mechanical properties of plasticized and cross-linked nanocellulose coatings for paper packaging applications. *Cellulose*, 24(9), 3969–3980. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1405-8>
- Hult, E.-L., Iotti, M., & Lenes, M. (2010). Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac. *Cellulose*, 17(3), 575–586. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9408-8>
- Inthamat, P., Karbowiak, T., Tongdeesoontorn, W., & Siripatrawan, U. (2024). Biodegradable active coating from chitosan/astaxanthin crosslinked with genipin to improve water resistance, moisture and oxygen barrier and mechanical properties of Kraft paper. *International Journal of Biological Macromolecules*, 254, 127816. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127816>
- Jahangiri, F., Mohanty, A. K., & Misra, M. (2024). Sustainable biodegradable coatings for food packaging: challenges and opportunities. *Green Chemistry*, 26(9), 4934–4974. <https://doi.org/10.1039/D3GC02647G>

- Jin, K., Tang, Y., Liu, J., Wang, J., & Ye, C. (2021). Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. *International Journal of Biological Macromolecules*, 168, 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.12.066>
- Jost, V., Kobsik, K., Schmid, M., & Noller, K. (2014). Influence of plasticiser on the barrier, mechanical and grease resistance properties of alginate cast films. *Carbohydrate Polymers*, 110, 309–319. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.096>
- Jost, V., & Langowski, H.-C. (2015). Effect of different plasticisers on the mechanical and barrier properties of extruded cast PHBV films. *European Polymer Journal*, 68, 302–312. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.04.012>
- Kansal, D., Hamdani, S. S., Ping, R., Sirinakbumrung, N., & Rabnawaz, M. (2020). Food-Safe Chitosan–Zein Dual-Layer Coating for Water- and Oil-Repellent Paper Substrates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(17), 6887–6897. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02216>
- Khanjani, P., King, A. W. T., Partl, G. J., Johansson, L.-S., Kostiainen, M. A., & Ras, R. H. A. (2018). Superhydrophobic Paper from Nanostructured Fluorinated Cellulose Esters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(13), 11280–11288. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19310>
- Kjellgren, H., Gällstedt, M., Engström, G., & Järnström, L. (2006). Barrier and surface properties of chitosan-coated greaseproof paper. *Carbohydrate Polymers*, 65(4), 453–460. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.02.005>
- Knizhnik, A., Komarov, P., Potapkin, B., Shirabaykin, D., Sinitsa, A., & Trepalin, S. (2023). Gas Barrier Properties of Multilayer Polymer–Clay Nanocomposite Films: A Multiscale Simulation Approach. *Minerals*, 13(9), 1151. <https://doi.org/10.3390/min13091151>

- Kopacic, S., Walzl, A., Zankel, A., Leitner, E., & Bauer, W. (2018). Alginate and Chitosan as a Functional Barrier for Paper-Based Packaging Materials. *Coatings*, 8(7), 235. <https://doi.org/10.3390/coatings8070235>
- Kumar, V., Khan, A., & Rabnawaz, M. (2023). A plant oil-based eco-friendly approach for paper coatings and their packaging applications. *Progress in Organic Coatings*, 176, 107386. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107386>
- Kunam, P. K., Ramakanth, D., Akhila, K., & Gaikwad, K. K. (2024). Bio-based materials for barrier coatings on paper packaging. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14(12), 12637–12652. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03241-2>
- Lee, D. S., Yam, K. L., & Piergiovanni, L. (2008). *Food Packaging Science and Technology*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781439894071>
- Li, F., Biagioni, P., Bollani, M., Maccagnan, A., & Piergiovanni, L. (2013). Multi-functional coating of cellulose nanocrystals for flexible packaging applications. *Cellulose*, 20(5), 2491–2504. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0015-3>
- Li, K., Li, X., Li, C., Shen, Y., & Wang, D. (2021). Cross-linked polyvinyl alcohol modified by aziridine cross-linker for effective paper sizing. *Progress in Organic Coatings*, 161, 106482. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106482>
- Li, W. C., Tse, H. F., & Fok, L. (2016). Plastic waste in the marine environment: A review of sources, occurrence and effects. *Science of The Total Environment*, 566–567, 333–349. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.084>
- Li, Z., Rabnawaz, M., & Khan, B. (2020). Response Surface Methodology Design for Biobased and Sustainable Coatings for Water- and Oil-Resistant Paper. *ACS Applied Polymer Materials*, 2(3), 1378–1387. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01238>

- Liang, H., Long, Z., Yang, S., & Dai, L. (2015). Organic modification of bentonite and its effect on rheological properties of paper coating. *Applied Clay Science*, 104, 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.015>
- Liu, C., Du, H., Dong, L., Wang, X., Zhang, Y., Yu, G., Li, B., Mu, X., Peng, H., & Liu, H. (2017a). Properties of Nanocelluloses and Their Application as Rheology Modifier in Paper Coating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(29), 8264–8273. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01804>
- Liu, C., Du, H., Dong, L., Wang, X., Zhang, Y., Yu, G., Li, B., Mu, X., Peng, H., & Liu, H. (2017b). Properties of Nanocelluloses and Their Application as Rheology Modifier in Paper Coating. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(29), 8264–8273. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01804>
- Liu, D., Duan, Y., Wang, S., Gong, M., & Dai, H. (2022). Improvement of Oil and Water Barrier Properties of Food Packaging Paper by Coating with Microcrystalline Wax Emulsion. *Polymers*, 14(9), 1786. <https://doi.org/10.3390/polym14091786>
- Marano, S., Laudadio, E., Minnelli, C., & Stipa, P. (2022). Tailoring the Barrier Properties of PLA: A State-of-the-Art Review for Food Packaging Applications. *Polymers*, 14(8), 1626. <https://doi.org/10.3390/polym14081626>
- Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. In *Journal of Food Science* (Vol. 72, Issue 3). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x>
- Martini, S., Kim, D. A., Ollivon, M., & Marangoni, A. G. (2006). Structural factors responsible for the permeability of water vapor through fat barrier films. *Food Research International*, 39(5), 550–558. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.11.001>
- Maté, J. I., & Krochta, J. M. (1996). Comparison of Oxygen and Water Vapor Permeabilities of Whey Protein Isolate and β -Lactoglobulin Edible Films. *Journal*

of Agricultural and Food Chemistry, 44(10), 3001–3004.
<https://doi.org/10.1021/jf950595v>

Mauer, L. J., Smith, D. E., & Labuza, T. P. (2000). Water vapor permeability, mechanical, and structural properties of edible β -casein films. *International Dairy Journal*, 10(5–6), 353–358. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(00\)00061-3](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(00)00061-3)

McGonigle, E. -A., Liggat, J. J., Pethrick, R. A., Jenkins, S. D., Daly, J. H., & Hayward, D. (2004). Permeability of N_2 , Ar, He, O_2 , and CO_2 through as-extruded amorphous and biaxially oriented polyester films: Dependence on chain mobility. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(15), 2916–2929. <https://doi.org/10.1002/polb.20141>

Mehravar, S., Ballard, N., Tomovska, R., & Asua, J. M. (2019). Polyurethane/Acrylic Hybrid Waterborne Dispersions: Synthesis, Properties and Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(46), 20902–20922. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02324>

Mekonnen, T., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2016). Fermented Soymeals and Their Reactive Blends with Poly(butylene adipate- *co* -terephthalate) in Engineering Biodegradable Cast Films for Sustainable Packaging. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(3), 782–793. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00782>

Melchiorre Di Crescenzo, M., Zendri, E., Sánchez-Pons, M., Fuster-López, L., & Yusá-Marco, D. J. (2014). The use of waterborne paints in contemporary murals: Comparing the stability of vinyl, acrylic and styrene-acrylic formulations to outdoor weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.034>

Messersmith, P. B., & Giannelis, E. P. (1995). Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part A:*

Polymer Chemistry, 33(7), 1047–1057.
<https://doi.org/10.1002/pola.1995.080330707>

Moan, M., Page, A., Carreau, P. J., & Heuzey, M. (2002). Rheological Behavior of Coating Colors: Influence of Thickener. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80(6), 1181–1188. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450800620>

Moustafa, H., Guizani, C., & Dufresne, A. (2017). Sustainable biodegradable coffee grounds filler and its effect on the hydrophobicity, mechanical and thermal properties of biodegradable PBAT composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(8). <https://doi.org/10.1002/app.44498>

Mujtaba, M., Lipponen, J., Ojanen, M., Puttonen, S., & Vaittinen, H. (2022). Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review. *Science of The Total Environment*, 851, 158328. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158328>

Ni, H., Zeng, S., Wu, J., Cheng, X., Luo, T., Wang, W., Zeng, W., & Chen, Y. (2012). Cellulose nanowhiskers: Preparation, characterization and cytotoxicity evaluation. *Bio-Medical Materials and Engineering*, 22(1–3), 121–127. <https://doi.org/10.3233/BME-2012-0697>

Ochoa-Yepes, O., Ceballos, R. L., & Famá, L. (2023). Effect of Wheat and Oat Bran on the Physicochemical Properties of Edible Starch-Based Films Obtained by Extrusion for Food Packaging Applications. *Starch - Stärke*, 75(1–2). <https://doi.org/10.1002/star.202200087>

Ojogbo, E., Ogunsona, E. O., & Mekonnen, T. H. (2020). Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials Today Sustainability*, 7–8, 100028. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100028>

- Panchal, P., Ogunsona, E., & Mekonnen, T. (2018). Trends in Advanced Functional Material Applications of Nanocellulose. *Processes*, 7(1), 10. <https://doi.org/10.3390/pr7010010>
- Parris, N., Dickey, L. C., Wiles, J. L., Moreau, R. A., & Cooke, P. H. (2000). Enzymatic Hydrolysis, Grease Permeation, and Water Barrier Properties of Zein Isolate Coated Paper. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(3), 890–894. <https://doi.org/10.1021/jf991079y>
- Pei, J., Palanisamy, C. P., Srinivasan, G. P., Panagal, M., Kumar, S. S. D., & Mironescu, M. (2024). A comprehensive review on starch-based sustainable edible films loaded with bioactive components for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 274, 133332. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.133332>
- Pieters, K., & Mekonnen, T. H. (2024). Progress in waterborne polymer dispersions for coating applications: commercialized systems and new trends. *RSC Sustainability*, 2(12), 3704–3729. <https://doi.org/10.1039/D4SU00267A>
- Pineda-Reyes, A. M., Hernández Delgado, M., Zambrano-Zaragoza, M. de la L., Leyva-Gómez, G., Mendoza-Muñoz, N., & Quintanar-Guerrero, D. (2021). Implementation of the emulsification-diffusion method by solvent displacement for polystyrene nanoparticles prepared from recycled material. *RSC Advances*, 11(4), 2226–2234. <https://doi.org/10.1039/D0RA07749F>
- Piselli, A., Garbagnoli, P., Alfieri, I., Lorenzi, A., & Del Curto, B. (2014). Natural-based coatings for food paper packaging. *International Journal of Design Sciences & Technology*, 20(1), 55–78.
- Priyadarshi, R., Riahi, Z., & Rhim, J.-W. (2024). Alginate-coated functional wrapping paper incorporated with sulfur quantum dots and grapefruit seed extract for preservation of potato hash browns. *Sustainable Materials and Technologies*, 40, e00942. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e00942>

- Qasim, U., Osman, A. I., Al-Muhtaseb, A. H., Farrell, C., Al-Abri, M., Ali, M., Vo, D. V. N., Jamil, F., & Rooney, D. W. (2021). Renewable cellulosic nanocomposites for food packaging to avoid fossil fuel plastic pollution: a review. In *Environmental Chemistry Letters* (Vol. 19, Issue 1, pp. 613–641). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01090-x>
- Rastogi, V., & Samyn, P. (2015). Bio-Based Coatings for Paper Applications. *Coatings*, 5(4), 887–930. <https://doi.org/10.3390/coatings5040887>
- Reis, A. B., Yoshida, C. M., Reis, A. P. C., & Franco, T. T. (2011). Application of chitosan emulsion as a coating on Kraft paper. *Polymer International*, 60(6), 963–969. <https://doi.org/10.1002/pi.3023>
- Ren, P.-G., Liu, X.-H., Ren, F., Zhong, G.-J., Ji, X., & Xu, L. (2017). Biodegradable graphene oxide nanosheets/poly-(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite film with enhanced gas and water vapor barrier properties. *Polymer Testing*, 58, 173–180. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.022>
- Rezania, S., Md Din, M. F., Kamaruddin, S. F., Taib, S. M., Singh, L., Yong, E. L., & Dahalan, F. A. (2016). Evaluation of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) as a potential raw material source for briquette production. *Energy*, 111, 768–773. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.06.026>
- Rhim, J., Lee, J., & Hong, S. (2007). Increase in water resistance of paperboard by coating with poly(lactide). *Packaging Technology and Science*, 20(6), 393–402. <https://doi.org/10.1002/pts.767>
- Robertson, J. R. . (2002). *Forensic Examination of Fibres*. CRC Press.
- Rodrigues, P. V., Cunha, A. B., Andrade, M. A., Vilarinho, F., Machado, A. V., & Castro, M. C. R. (2024). Blown film of PLA for packaging with green tea and fish industrial residues: An insight on their properties. *Food Packaging and Shelf Life*, 43, 101283. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2024.101283>

- Roman (Iana-Roman), M., Nechita, P., Vasile, M.-A., & Cantaragiu Ceoromila, A.-M. (2023). Barrier and Antimicrobial Properties of Coatings Based on Xylan Derivatives and Chitosan for Food Packaging Papers. *Coatings*, 13(10), 1761. <https://doi.org/10.3390/coatings13101761>
- Roohi, Srivastava, P., Bano, K., Zaheer, M. R., & Kuddus, M. (2018). Biodegradable Smart Biopolymers for Food Packaging: Sustainable Approach Toward Green Environment. In *Bio-based Materials for Food Packaging* (pp. 197–216). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1909-9_9
- Sakare, P., Bharimalla, A. K., Dhakane-Lad, J., & Patil, P. G. (2021). Development of Greaseproof Paper from Banana Pseudostem Fiber for Packaging of Butter. *Journal of Natural Fibers*, 18(12), 1974–1982. <https://doi.org/10.1080/15440478.2019.1710652>
- Sander, M. (2019). Biodegradation of Polymeric Mulch Films in Agricultural Soils: Concepts, Knowledge Gaps, and Future Research Directions. *Environmental Science & Technology*, 53(5), 2304–2315. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05208>
- Scatolino, M. V., de Melo, R. R., de Oliveira Paula, E. A., Martins, M. A., Tonoli, G. H. D., Esposito, A., & Mendes, L. M. (2024). Mechanical and surface properties of standard writing and printing papers coated with alternating layers of Amazonian Paricá nanofibrils and cassava starch. *Journal of Materials Science*, 59(25), 11362–11380. <https://doi.org/10.1007/s10853-024-09827-7>
- Schmid, M., Dallmann, K., Bugnicourt, E., Cordoni, D., Wild, F., Lazzeri, A., & Noller, K. (2012). Properties of Whey-Protein-Coated Films and Laminates as Novel Recyclable Food Packaging Materials with Excellent Barrier Properties. *International Journal of Polymer Science*, 2012, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2012/562381>

- Selke, S. E. M. (2016). Packaging: Corrugated Paperboard. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02196-2>
- Semple, K. E., Zhou, C., Rojas, O. J., Nkeuwa, W. N., & Dai, C. (2022). Moulded pulp fibers for disposable food packaging: A state-of-the-art review. *Food Packaging and Shelf Life*, 33, 100908. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2022.100908>
- Shakil, M., Islam, S., Yasmin, S., Hossain Sarker, M. S., & Noor, F. (2023). Effectiveness of aloe vera gel coating and paraffin wax-coated paperboard packaging on post-harvest quality of hog plum (*Spondius mangifera* L.). *Heliyon*, 9(7), e17738. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17738>
- Shankar, A., A.K., A. M., Narayan, R., & Chakrabarty, A. (2023). Emulsion polymerized styrene acrylic/nanocellulose composite coating to improve the strength and hydrophobicity of kraft paper. *Progress in Organic Coatings*, 182, 107634. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107634>
- Shen, Z., Rajabi-Abhari, A., Oh, K., Yang, G., Youn, H. J., & Lee, H. L. (2021). Improving the Barrier Properties of Packaging Paper by Polyvinyl Alcohol Based Polymer Coating—Effect of the Base Paper and Nanoclay. *Polymers*, 13(8), 1334. <https://doi.org/10.3390/polym13081334>
- Sheng, J., Li, J., & Zhao, L. (2019). Fabrication of grease resistant paper with non-fluorinated chemicals for food packaging. *Cellulose*, 26(10), 6291–6302. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02504-y>
- Shorey, R., & Mekonnen, T. H. (2022). Sustainable paper coating with enhanced barrier properties based on esterified lignin and PBAT blend. *International Journal of Biological Macromolecules*, 209, 472–484. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.037>

- Sinha Ray, S., Okamoto, K., & Okamoto, M. (2003). Structure–Property Relationship in Biodegradable Poly(butylene succinate)/Layered Silicate Nanocomposites. *Macromolecules*, 36(7), 2355–2367. <https://doi.org/10.1021/ma021728y>
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Rosa, M. D. (2008a). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 634–643. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>
- Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., & Rosa, M. D. (2008b). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19(12), 634–643. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>
- Soltani, I., & Spontak, R. J. (2017). Nanotechnological strategies yielding high-barrier plastic food packaging. In *Food Packaging* (pp. 1–43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804302-8.00001-7>
- Song, Y., Tzeng, P., & Grunlan, J. C. (2016). Super Oxygen and Improved Water Vapor Barrier of Polypropylene Film with Polyelectrolyte Multilayer Nanocoatings. *Macromolecular Rapid Communications*, 37(12), 963–968. <https://doi.org/10.1002/marc.201600140>
- Song, Z., Xiao, H., & Zhao, Y. (2014). Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. *Carbohydrate Polymers*, 111, 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.049>
- Sothornvit, R. (2009). Effect of hydroxypropyl methylcellulose and lipid on mechanical properties and water vapor permeability of coated paper. *Food Research International*, 42(2), 307–311. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.12.003>
- Swain, S. K., & Mohanty, F. (2018). Polysaccharides-Based Bionanocomposites for Food Packaging Applications. In *Bionanocomposites for Packaging Applications* (pp.

- 191–208). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-67319-6_10
- Tadele, D. T., Shorey, R., & Mekonnen, T. H. (2023). Fatty acid modified zein films: Effect of fatty acid chain length on the processability and thermomechanical properties of modified zein films. *Industrial Crops and Products*, 192, 116028. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116028>
- Teck Kim, Y., Min, B., & Won Kim, K. (2014). General Characteristics of Packaging Materials for Food System. In *Innovations in Food Packaging* (pp. 13–35). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394601-0.00002-3>
- Tobjörk, D., & Österbacka, R. (2011). Paper electronics. In *Advanced Materials* (Vol. 23, Issue 17, pp. 1935–1961). <https://doi.org/10.1002/adma.201004692>
- Tomasula, P. M., Yee, W. C., & Parris, N. (2003). Oxygen Permeability of Films Made from CO₂-Precipitated Casein and Modified Casein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(3), 634–639. <https://doi.org/10.1021/jf020552w>
- Tri, P. N., Domenek, S., Guinault, A., & Sollogoub, C. (2013). Crystallization behavior of poly(lactide)/poly(β-hydroxybutyrate)/talc composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(6), 3355–3365. <https://doi.org/10.1002/app.39056>
- Trinh, B. M., Chang, B. P., & Mekonnen, T. H. (2023). The barrier properties of sustainable multiphase and multicomponent packaging materials: A review. *Progress in Materials Science*, 133, 101071. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101071>
- Trinh, B. M., Smith, M., & Mekonnen, T. H. (2022). A nanomaterial-stabilized starch-beeswax Pickering emulsion coating to extend produce shelf-life. *Chemical Engineering Journal*, 431, 133905. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133905>

- Tyagi, P., Hubbe, M. A., Lucia, L., & Pal, L. (2018). High performance nanocellulose-based composite coatings for oil and grease resistance. *Cellulose*, 25(6), 3377–3391. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1810-7>
- Tyagi, P., Lucia, L. A., Hubbe, M. A., & Pal, L. (2019). Nanocellulose-based multilayer barrier coatings for gas, oil, and grease resistance. *Carbohydrate Polymers*, 206, 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.114>
- Vijayan, S. P., Aparna S, & Sahoo, S. K. (2023). Effect of Beeswax on hydrophobicity, moisture resistance and transparency of UV curable linseed oil based coating for compostable paper packaging. *Industrial Crops and Products*, 197, 116645. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116645>
- Wang, J., Euring, M., Ostendorf, K., & Zhang, K. (2022). Biobased materials for food packaging. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 7(1), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.11.004>
- Wang, J., Gardner, D. J., Stark, N. M., Bousfield, D. W., Tajvidi, M., & Cai, Z. (2018a). Moisture and Oxygen Barrier Properties of Cellulose Nanomaterial-Based Films. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 49–70. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03523>
- Wang, J., Gardner, D. J., Stark, N. M., Bousfield, D. W., Tajvidi, M., & Cai, Z. (2018b). Moisture and Oxygen Barrier Properties of Cellulose Nanomaterial-Based Films. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(1), 49–70. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03523>
- Wang, K., Zhao, L., & He, B. (2021). Chitosan/Montmorillonite Coatings for the Fabrication of Food-Safe Greaseproof Paper. *Polymers*, 13(10), 1607. <https://doi.org/10.3390/polym13101607>
- Wang, W., Gu, F., Deng, Z., Zhu, Y., Zhu, J., Guo, T., Song, J., & Xiao, H. (2021). Multilayer surface construction for enhancing barrier properties of cellulose-based

- packaging. *Carbohydrate Polymers*, 255, 117431. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117431>
- Wang, W., Qin, C., Li, W., Ge, J., & Feng, C. (2020). Improving moisture barrier properties of paper sheets by cellulose stearoyl ester-based coatings. *Carbohydrate Polymers*, 235, 115924. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115924>
- Wise Guy Reports. (2024). *Étude de marché sur les emballages alimentaires biodégradables : étude approfondie 2032*. www.WiseGuyReports.com
- Wu, F., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2021). Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging. *Progress in Polymer Science*, 117, 101395. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2021.101395>
- Xie, L., Xu, H., Chen, J.-B., Zhang, Z.-J., Hsiao, B. S., Zhong, G.-J., Chen, J., & Li, Z.-M. (2015). From Nanofibrillar to Nanolaminar Poly(butylene succinate): Paving the Way to Robust Barrier and Mechanical Properties for Full-Biodegradable Poly(lactic acid) Films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(15), 8023–8032. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00294>
- Yahiaoui, F., Benhacine, F., Ferfera-Harrar, H., Habi, A., Hadj-Hamou, A. S., & Grohens, Y. (2015). Development of antimicrobial PCL/nanoclay nanocomposite films with enhanced mechanical and water vapor barrier properties for packaging applications. *Polymer Bulletin*, 72(2), 235–254. <https://doi.org/10.1007/s00289-014-1269-0>
- Yamane, K., Sato, H., Ichikawa, Y., Sunagawa, K., & Shigaki, Y. (2014). Development of an industrial production technology for high-molecular-weight polyglycolic acid. *Polymer Journal*, 46(11), 769–775. <https://doi.org/10.1038/pj.2014.69>
- Yu, H., Yan, C., & Yao, J. (2014). Fully biodegradable food packaging materials based on functionalized cellulose nanocrystals/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites. *RSC Adv.*, 4(104), 59792–59802. <https://doi.org/10.1039/C4RA12691B>

- Zhang, W., Lu, P., Qian, L., & Xiao, H. (2014). Fabrication of superhydrophobic paper surface via wax mixture coating. *Chemical Engineering Journal*, 250, 431–436. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.050>
- Zhang, W., Xiao, H., & Qian, L. (2014). Enhanced water vapour barrier and grease resistance of paper bilayer-coated with chitosan and beeswax. *Carbohydrate Polymers*, 101, 401–406. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.097>
- Zheng, S. X. (2025). Issues of polymer used in coating, coating rheology and hybrid coatings. *Polymer Bulletin*. <https://doi.org/10.1007/s00289-025-05686-7>
- Zhu, R., Liu, X., Song, P., Wang, M., Xu, F., Jiang, Y., & Zhang, X. (2018). An approach for reinforcement of paper with high strength and barrier properties via coating regenerated cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 200, 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.069>
- Zhu, T., Chen, W., Jafvert, C. T., Fu, D., Cheng, H., Chen, M., & Wang, Y. (2021). Development of novel experimental and modelled low density polyethylene (LDPE)-water partition coefficients for a range of hydrophobic organic compounds. *Environmental Pollution*, 291, 118223. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118223>
- Zou, Z., Ismail, B. B., Zhang, X., Yang, Z., Liu, D., & Guo, M. (2023). Improving barrier and antibacterial properties of chitosan composite films by incorporating lignin nanoparticles and acylated soy protein isolate nanogel. *Food Hydrocolloids*, 134, 108091. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2022.108091>

Chapitre 2 - Partie expérimentale

2.1 Matériaux et méthodes

2.1.1 Matériaux

2.1.1.1 Papier de base

Le papier de base utilisé dans cette thèse a été fourni par la société Kruger Inc. Ses propriétés sont résumées dans le Tableau 2.1. Ce papier a été utilisé sans traitement supplémentaire. Des observations au microscope électronique à balayage (MEB) de la surface et de la section transversale sont présentées à la Figure 2.1.

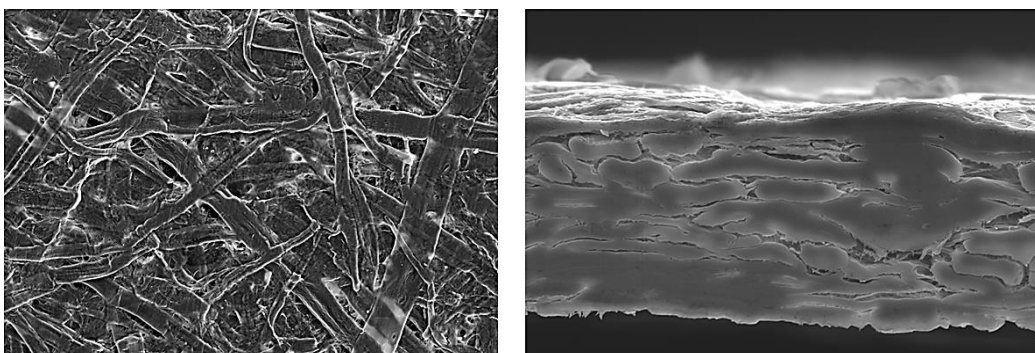


Figure 2.1 : Observations MEB de la surface (à gauche) et de la section transversale (à droite) du Papier Kruger.

Tableau 2.1: Propriétés du papier de base fournies par Kruger Inc.

Propriétés	Valeurs
Grammage (g/m²)	53.3
Épaisseur (µm)	54
Densité (g/cm³)	0.9
Porosité PPS (mL/min)	20 ± 1.6
Propriétés barrières	
Perméabilité à l'air (mL/min)	61.1
WVTR (g/m²×24h)	401.5 ± 5.0
WVP (10⁻⁶ (g×mm/m²×24h×Pa))	13.9 ± 1.2
Cobb test (g/m²)	22
Propriétés mécaniques	
Contrainte (MPa)	0.02
Élongation à la rupture (%)	3.25 ± 0.12
Force d'éclatement (KPa)	198 ± 6
Force de déchirure (mN)	295 ± 10

2.1.1.2 Acide polylactique (PLA)

L'acide polylactique (PLA) utilisé dans cette thèse est fabriqué par Total Corbion sous le grade PLA-LX975. Il s'agit d'une résine à haute viscosité, idéale pour les applications de couche thermoscellable, telles que les films d'emballage, ou en tant que composant à faible température de fusion dans diverses applications. La structure chimique du PLA est présentée à la Figure 2.2.

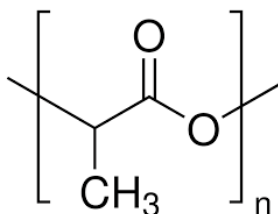


Figure 2.2 : Structure chimique de l'acide polylactique (PLA).

Les principales propriétés de ce polymère, selon la fiche technique du fournisseur (TotalEnergies Corbion, 2021), sont résumées dans le Tableau 2.2. Le PLA Luminy® LX975 peut être transformé à l'aide d'équipements d'extrusion conventionnels. Il est amorphe et devient collant à des températures proches de 50 °C. Ce grade est exclusivement utilisé comme couche thermoscellable. Les polymères PLA sont conformes à la norme EN-13432, certifiés compostables par TUV Austria (OK Compost S478) et par European Bioplastics (Semis 7W2030). Il est biosourcé à 100 % (niveau de confiance 1) et possède une teneur en carbone biosourcé de 100 %, ce qui en fait un plastique entièrement végétal et renouvelable, contribuant ainsi à réduire l'empreinte carbone par rapport aux plastiques fossiles. Ce polymère est certifié sous la norme EN16785-1, avec le numéro de certificat DIC-00001.

Tableau 2.2 : Propriétés physiques et mécaniques du PLA- LX975 (TotalEnergies Corbion, 2021).

Propriétés physiques	Méthodes	Valeurs
Densité	Valeur retirée de la littérature	1.24 g/cm ³
Pureté stéréochimique	Méthode de Total Corbion	88 % en isomère - L
Apparence	Méthode de Total Corbion	Granulés amorphes
Eau/ humidité	DSC	≤ 400 ppm
Température de Ramollissement (T _r)	DSC	130 °C
Température de transition vitreuse (T _g)	DSC	60 °C
Module de Young	ISO 527-1	3.5 GPa
Contrainte à la rupture	ISO 527-1	40 MPa
Élongation à la rupture	ISO 527-1	≤ 5 %

2.1.1.3 Montmorillonite

La montmorillonite utilisée dans cette thèse est fournie par Sigma Aldrich sous le nom de Montmorillonite K10. Il s'agit d'une poudre ayant une surface spécifique de $250 \text{ cm}^2/\text{g}$ et une capacité d'échange cationique (CEC) allant de 70 à 130 mmol/100 g d'argile. Cette montmorillonite est de type 2:1:1 (Tétraédrique : Octaédrique : Tétraédrique), formée par l'ajout d'une feuille octaédrique à une argile de type 2:1. L'épaisseur d'une lamelle primaire d'argile est de l'ordre du nanomètre, ce qui permet de considérer l'argile et ses minéraux comme des nanomatériaux d'origine géologique et pédologique, bien que leur longueur varie dans la gamme millimétrique (Nuruzzaman et al., 2016). La structure chimique de la montmorillonite est illustrée à la Figure 2.3.

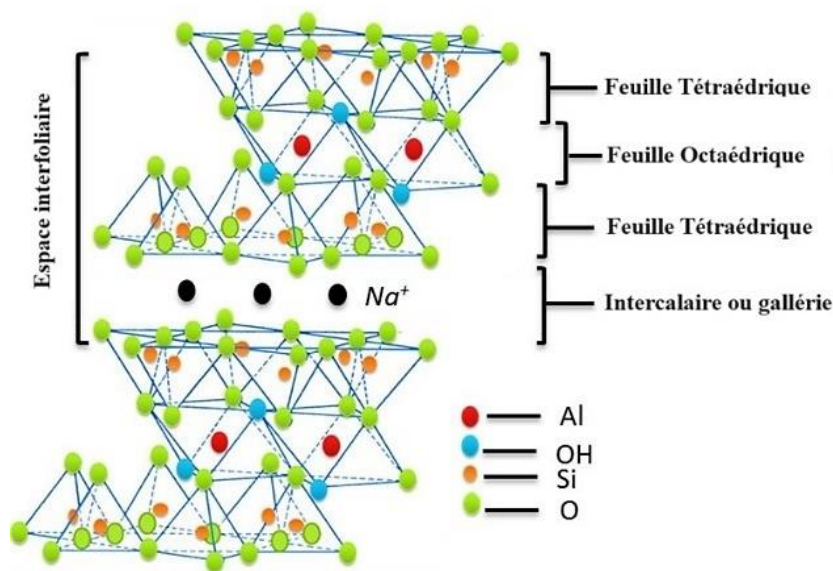


Figure 2.3 : Structure chimique de la Montmorillonite, adapté de (Nuruzzaman et al., 2016).

2.1.1.4 Montmorillonite organiquement modifiée

L'argile organiquement modifiée utilisée dans cette thèse est fournie par Sigma Aldrich. Il s'agit d'une montmorillonite modifiée contenant entre 35 et 45 % m/m de diméthyl dialkylamine (C14-C18). Le traitement organophile se fait par échange cationique, où les cations inorganiques présents naturellement dans l'espace interfoliaire de l'argile sont remplacés par des cations organiques portant des chaînes alkyles, généralement des surfactants tels que les ions alkylamines. La Figure 2.4 illustre un exemple de modification organique de la montmorillonite.

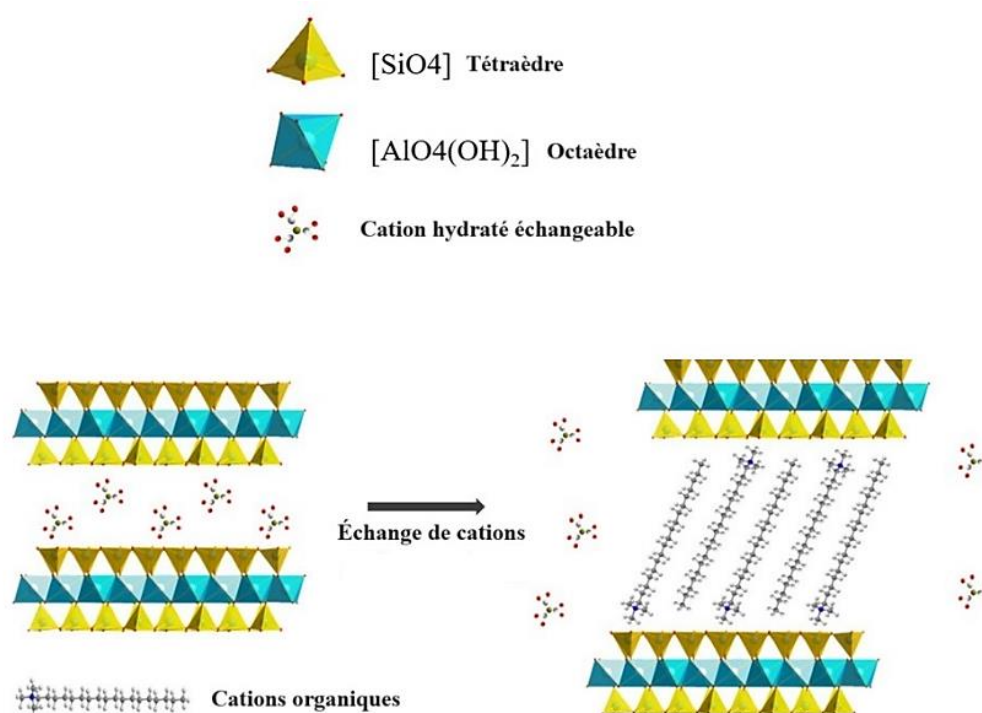


Figure 2.4 : Organomodification de la Montmorillonite, adaptée de (Guo et al., 2020).

2.1.1.5 Solvants et produits chimiques

Les solvants et produits chimiques qui seront utilisés dans les travaux de la présente thèse sont résumés dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Liste des produits chimiques et fournisseurs

Nom de produit		Fournisseurs	
Solvant organique			
	Densité	Toxicité	
Acétate d'éthyle	0.903	10 170 mg/kg	Thermo Scientific™
Émulsifiants			
HLB			
Polysorbate 80 (Tween™ 80)		15	Fisher BioReagents
Sorbitan monolaurate (Span® 20)		8.60	Sigma Aldrich
Arquad® 2HT-75		13	Sigma Aldrich
Oléate de sodium, ≥97%		18	TCI America™
Laurylsulfate de sodium (SDS) ≥95%		40	Thermo Scientific™
Agents épaississants			
	Masse molaire	Viscosité (Solution de 1% m/m)	
Gomme de xanthane	934 g/mol	1800- 2500 mPa.s	TCI America™
Carboxyméthylcellulose (CMC), à haute viscosité	262 g/mol	1500-3000 mPa.s	MilliporeSigma™ Calbiochem™

- Ces produits ont été utilisés comme reçus sans aucun traitement supplémentaire.

2.1.2 Méthodes

2.1.2.1 Préparation des formulations de couchage

Cette méthode est utilisée pour préparer des dispersions aqueuses de nanoparticules de PLA, avec ou sans charges nanométriques (argiles organo-modifiées), en associant émulsification et évaporation du solvant organique. On commence par la préparation de la

phase organique (huileuse) ou une quantité de PLA est dissoute dans un volume d'acétate d'éthyle. Suivi par l'incorporation de nanoparticules d'argiles organo-modifiées. À l'aide d'une dispersion préliminaire par agitation mécanique à vitesse modérée (1000–2000 rpm) et d'un traitement par ultrasons pendant 5 minutes pour désagglomérer les nanoparticules et favoriser leur répartition homogène dans la matrice PLA. L'étape suivante est l'émulsification où la phase organique est ajoutée lentement à la phase aqueuse sous agitation mécanique vigoureuse (3000–8000 rpm) pour former une émulsion huile dans eau (O/W) puis un traitement complémentaire par ultrasons (pulse de 3-4 min) pour réduire la taille des gouttelettes et stabiliser l'émulsion. L'étape finale est l'évaporation du solvant organique où l'émulsion obtenue est soumise à une évaporation sous agitation douce à température de pièce sous atmosphère ambiante. Le solvant organique s'évapore, induisant la précipitation du PLA sous forme de nanoparticules contenant ou non les nanoparticules d'argile. La suspension finale est stockée sous agitation douce ou homogénéisation avant utilisation en couchage. Les principales étapes sont présentées à la Figure 2.5.

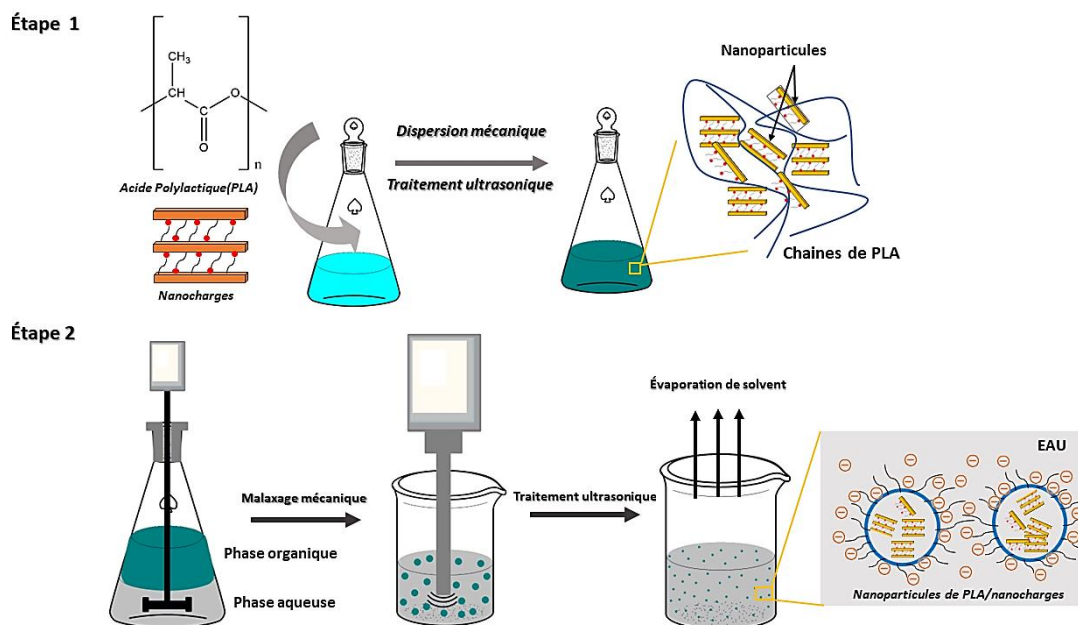


Figure 2.5 : Procédés de la production des dispersions aqueuses de PLA et PLA/nanocharges (Abdenour et al., 2023, 2024).

Pour pouvoir appliquer efficacement les dispersions préparées en tant que couchages, il est essentiel que leur viscosité dynamique soit adaptée aux contraintes d'un procédé de couchage à barre, afin d'assurer une répartition homogène et contrôlée du film sur le support. La viscosité dynamique des dispersions préparées est très faible, proche de celle de l'eau ($\sim 25 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), ce qui empêche leur application directe sur le papier en raison du risque de remouillage important de la feuille. Pour ajuster la viscosité apparente, un agent épaississant alimentaire, tel que la gomme de xanthane, a été utilisé. Après évaporation complète du solvant, une petite quantité de gomme a été ajoutée sous vide pour éviter la formation de bulles d'air susceptibles de détériorer la qualité du produit final.

2.1.2.2 Le couchage

À l'aide d'une coucheuse à barre K-control (RK PrintCoat Instruments Ltd), les formulations de couchage, dont la viscosité dynamique se situait entre 500 et 1000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ et la teneur en matières solides (PLA et nanoparticules d'argiles) variait de 4,05 à 20 % en fonction de la méthode de préparation, ont été appliquées sur du papier Kruger de grammage $54 \pm 1 \text{ g/m}^2$. Pour l'application, des barres de couchage étroitement enroulées de numéros 3 et 4 ont été utilisées, permettant de déposer des films d'épaisseurs respectives de 24 et 40 μm à une vitesse d'enduction de 5 m/min. Une seule couche de formulation a été étalée sur des feuilles de papier de dimensions $19 \times 25 \text{ cm}$. Après application, les papiers couchés ont été séchés sous air contrôlé dans une étuve sous vide à une température de 140 à 150 $^{\circ}\text{C}$ pendant 5 à 7 minutes. Une fois séchés et refroidis, les échantillons ont été conditionnés à $23 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et à $50 \pm 2 \text{ \%}$ d'humidité relative avant caractérisation à la Figure 2.6.

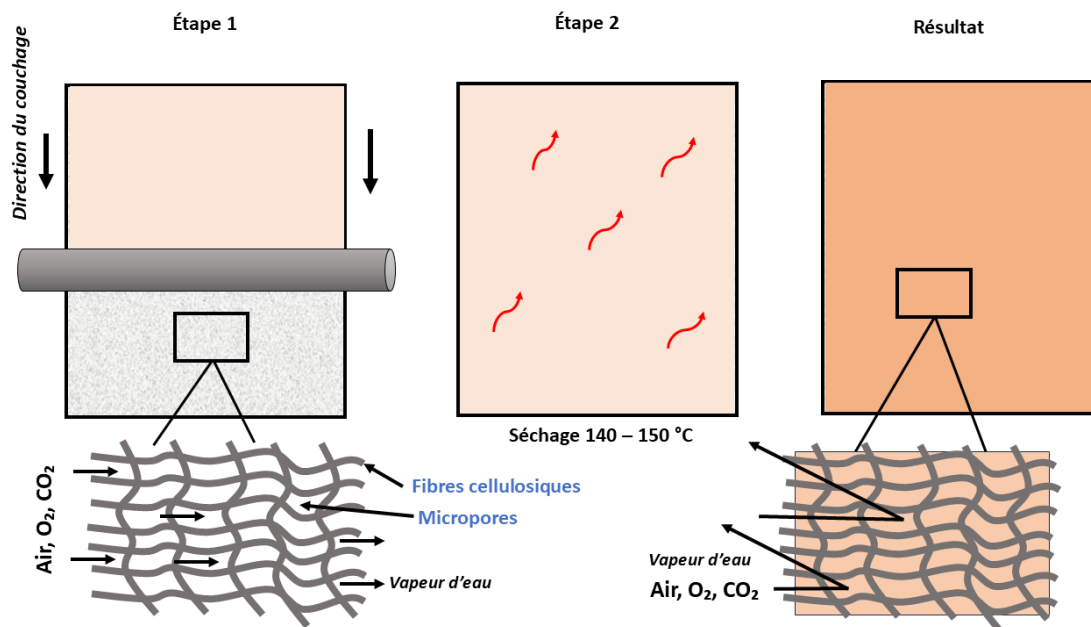


Figure 2.6 : Couchage à barre du papier Kruger

2.2 Équipements

2.2.1 Disperseur Dispermat® LC 55-e

Le disperseur Dispermat® LC 55-e, illustré à la Figure 2.7, est un appareil puissant et économique conçu pour la dispersion, l'homogénéisation, l'agitation, l'émulsion, la mise en suspension et le broyage fin en laboratoire. Il dispose d'un contrôle de vitesse adaptatif permettant d'ajuster la vitesse du moteur de 0 à 20 040 rpm. Le Dispermat LC 55-e est également équipé de quatre disques de dispersion de différents diamètres (25, 30, 40 et 50 mm) et peut traiter des volumes allant de 50 à 3000 mL.

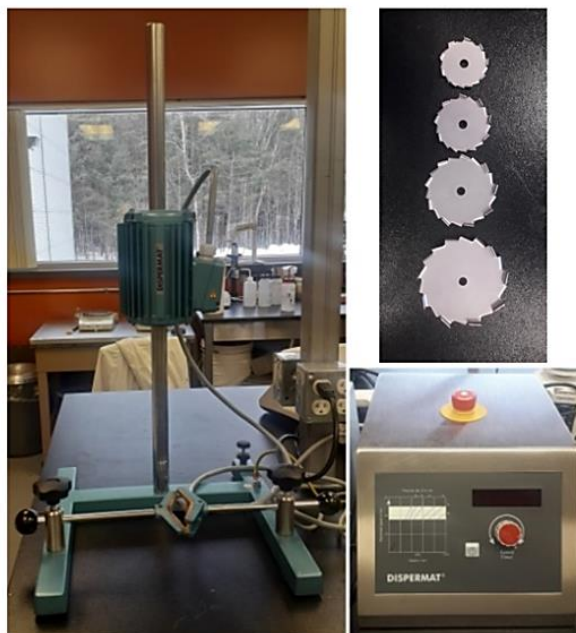


Figure 2.7 : Disperseur Dispermat® Ic 55-e avec régulateur de vitesse et temps, et les disques de dispersion.

2.2.2 Sonde ultrasonique

Les sondes ultrasoniques *Branson Digital Sonifier* model **450** et **SFX550** sont présentées respectivement aux Figure 2.8 (a) et (b) ont permis d'exposer l'émulsion que l'on souhaite homogénéiser aux ondes sonores ultrasoniques. L'objectif est de réduire la taille des gouttelettes de PLA à une échelle nanométrique tout en assurant une meilleure homogénéisation des émulsions. Lorsque les ondes se propagent, les particules sont soumises à un taux de cisaillement qui va permettre de réduire la taille des gouttelettes de PLA.



Figure 2.8: Sonde ultrasonique « Branson Digital Sonifier », (a) 450 et (b) 550

2.2.3 Coucheuse K-Control coater

La coucheuse K-control présentée à la Figure 2.9 qui offre une surface de couchage de 190×250 mm. Les barres à spires jointives numérotées de 0 à 5 permettent la déposition d'un film de couchage avec des épaisseurs de 4 à 120 μm .



Figure 2.9 : La coucheuse du laboratoire K-Control Coater et les barres de couchages.

2.3 Techniques de caractérisation

Cette section présente un résumé détaillé des principes de fonctionnement des équipements et dispositifs de caractérisation. Les modes opératoires utilisés pour préparer les échantillons avant analyse sont cités dans les articles.

2.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La caractérisation structurale des matériaux a été réalisée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de marque Nicolet™ iS™ 10. Cet appareil permet d'identifier et de caractériser les groupes fonctionnels présents dans les échantillons en mesurant l'absorption des rayonnements infrarouges par les liaisons chimiques des molécules. Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans une gamme de longueurs d'onde allant de 4000 à 400 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} et un total de 32 scans par échantillon, afin d'optimiser le rapport signal/bruit.

Les échantillons, qu'il s'agisse de films de PLA ou de poudres d'argiles, ont été analysés directement à l'aide de l'accessoire ATR (Attenuated Total Reflectance), ce qui permet une mesure rapide sans préparation complexe. Pour le PLA, les bandes caractéristiques observées dans les spectres FTIR incluent notamment :

Une bande forte vers 1750 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'élongation des groupes carbonyles (C=O) des esters. Des bandes autour de 1180–1080 cm^{-1} , associées aux vibrations d'élongation des liaisons C–O–C. Des pics entre 2995 et 2945 cm^{-1} , attribués aux vibrations d'élongation des liaisons C–H.

En présence de montmorillonite organiquement modifiée (MMt), l'apparition de bandes supplémentaires ou des déplacements de pics caractéristiques peuvent indiquer des interactions entre la matrice polymère et les charges nanométriques, notamment des interactions hydrogène ou des modifications du microenvironnement chimique autour des groupes fonctionnels du PLA.

2.3.2 La méthode viscosimétrique

Le poids moléculaire viscosimétrique moyen ($\overline{M}_v$) du PLA-LX975 a été déterminé à l'aide de la méthode viscosimétrique. Les mesures ont été effectuées avec un viscosimètre Ubbelohde de taille 1C et de constante de capillarité de 0.03070 présenté à la Figure 2.10. La mesure est effectuée à température constante de 25°C en maintenant le viscosimètre immergé dans un bain d'eau. Les échantillons à caractériser sont dissous dans l'acétate d'éthyle pour obtenir une gamme de concentrations.



Figure 2.10 : Viscosimètre Ubbelohde Type 1C.

Ainsi, le poids moléculaire moyen viscosimétrique du PLA-LX975, ($\overline{M}_v$) peut être calculé selon la loi de Mark Houwink décrite dans l'équation 2.1 :

$$[\eta_{\text{int}}] = k \times M^a \quad \text{Équation 2.1}$$

La η_{int} est la viscosité intrinsèque du polymère, k et a sont des constantes de Mark Houwink-Sakurada, considérées pour une température et un type de solvant donnés. Pour un système composé de PLA amorphe PDLA dissous dans l'acétate d'éthyle à 25 °C, les valeurs k et a sont respectivement 1.63×10^{-4} et 0.73, tels que rapporter dans les travaux de Xu et al., (1996)(Xu et al., 1996).

2.3.3 Analyses morphologiques

2.3.3.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des échantillons a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type HITACHI SU1510. L'observation a été réalisée sous une tension d'accélération de 15 kV, avec un facteur de grossissement variant de 100 à 5000 fois, permettant ainsi d'examiner à différentes échelles la structure de surface et la dispersion des charges dans la matrice polymère. Avant l'observation, les échantillons ont été métallisés par pulvérisation d'une fine couche d'or à l'aide d'un dispositif de métallisation sous vide. Ce revêtement conducteur est nécessaire pour limiter les effets de charge et améliorer la qualité des images obtenues, en particulier pour les matériaux isolants comme le PLA.

Le MEB est également équipé d'un détecteur EDX (analyse par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X), qui permet d'obtenir des informations élémentaires sur la composition chimique des échantillons. Cette analyse est particulièrement utile pour confirmer la présence et la répartition des nanoparticules d'argiles (telles que la montmorillonite) au sein de la matrice, en détectant notamment les éléments caractéristiques comme le silicium, l'aluminium ou le magnésium.

Ainsi, l'imagerie MEB combinée à l'analyse EDX offre une compréhension à la fois morphologique et élémentaire des nanocomposites, permettant d'évaluer la dispersion des nanocharges, l'homogénéité de la structure, et la qualité d'interaction entre le PLA et les charges minérales.

2.3.3.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La morphologie des nanoparticules a été examinée à l'aide de la microscopie électronique à transmission (TEM). Les échantillons ont été préparés sous forme de suspensions diluées, obtenues en dispersant les poudres dans un solvant adapté en fonction de la nature du matériau.

Pour les échantillons standards, les poudres ont été broyées délicatement, puis dispersées dans de l'eau distillée afin de former une suspension homogène. En revanche, pour la montmorillonite organiquement modifiée (MMt), une faible quantité de poudre a été d'abord diluée dans de l'éthanol, en raison de son caractère hydrophobe qui empêche une dispersion efficace dans l'eau. Quelques gouttelettes de chaque suspension ont ensuite été déposées sur des grilles en cuivre de 300 mesh, spécifiquement conçues pour l'analyse TEM. Ces grilles ont été laissées à l'air libre jusqu'à évaporation complète du solvant, afin d'éviter toute interférence liée à l'humidité lors de l'observation. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission Philips EM208S, fonctionnant à une tension d'accélération de 80 kV. Cette méthode permet d'observer la taille, la forme, l'organisation et l'état de dispersion des nanoparticules à l'échelle nanométrique, en particulier pour les nanoargiles, dont l'organisation en feuillets ou en tactoïdes peut être révélatrice de leur degré d'exfoliation ou d'intercalation.

2.3.4 Topographie des surfaces

2.3.4.1 Microscopie confocale à balayage laser (MCBL)

Les observations de surface ont été réalisées à l'aide d'un microscope confocal à balayage laser VK-X1000 3D Laser Confocal Microscope. Cet appareil permet d'obtenir des images haute résolution en trois dimensions, en combinant la microscopie optique et la détection laser, ce qui est particulièrement utile pour l'analyse topographique et la caractérisation fine de la rugosité ou des défauts de surface. Les échantillons, présentant des surfaces planes, ont été soigneusement découpés en petits morceaux à l'aide d'une lame afin de faciliter leur montage sur la platine d'observation. L'analyse a été effectuée directement, sans aucune préparation chimique ou physique préalable, à température ambiante contrôlée de 23 ± 1 °C.

Ce type d'analyse non destructive permet d'observer la microstructure de surface avec un grand niveau de précision, en fournissant des données quantitatives telles que la rugosité

moyenne, la hauteur des reliefs ou la profondeur des creux, utiles pour évaluer la qualité des films ou l'homogénéité de revêtements à l'échelle microscopique.

2.3.5 Mesure de la taille des particules

La microscopie optique et la diffusion dynamique de la lumière (DLS) sont deux techniques complémentaires utilisées pour la mesure de la taille des particules. La microscopie optique est particulièrement adaptée à l'observation directe des particules de taille micrométrique ou supérieure, offrant une visualisation qualitative de leur forme, de leur distribution et de leur agglomération éventuelle. Elle permet une analyse rapide mais reste limitée en termes de résolution pour les particules de très petite taille.

En revanche, la technique DLS (diffusion dynamique de la lumière) est plus sensible et précise pour la caractérisation des particules submicroniques et nanométriques, notamment dans des milieux liquides. Elle permet d'estimer la taille hydrodynamique des particules en suspension, en se basant sur l'analyse des fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée par leur mouvement brownien. Le choix entre ces deux méthodes dépend principalement de la taille des particules à analyser et de la nature du système étudié (solution, dispersion colloïdale, suspension solide). Dans de nombreux cas, l'utilisation conjointe des deux approches permet d'obtenir une caractérisation complète, en combinant des observations visuelles et des mesures statistiques précises. Les deux techniques, la microscopie optique et le DLS, sont complémentaires pour mesurer la taille des particules. Tandis que la microscopie optique est plus adaptée aux particules plus grosses et pour des observations directes, le DLS est plus sensible et efficace pour des mesures précises de nanoparticules et de particules colloïdales dans des solutions liquides. La sélection de la méthode dépend de la taille des particules à mesurer et de la nature de la dispersion.

2.3.5.1 Microscopie optique

Les analyses de surface ont été réalisées à l'aide d'un microscope confocal à balayage laser VK-X1000 3D Laser Confocal Microscope. Cet appareil permet d'obtenir des images topographiques en trois dimensions avec une résolution micrométrique à nanométrique, en

combinant les avantages de la microscopie optique et de la microscopie de profilomètre sans contact. Avant l'observation, les échantillons de papier couchés, présentant des surfaces planes, ont été soigneusement découpés en petits morceaux à l'aide d'une lame de précision afin de s'adapter au plateau d'analyse du microscope et de faciliter l'obtention de mesures localisées. Aucune préparation supplémentaire (comme un revêtement métallique ou un traitement chimique) n'a été nécessaire, permettant ainsi de conserver l'intégrité et l'état natif des surfaces analysées. L'analyse a été effectuée à température ambiante (23 ± 1 °C) et sous conditions atmosphériques standards. Le microscope utilise un faisceau laser focaliser qui balaye la surface de l'échantillon point par point, et permet de reconstituer un profil de la topographie ainsi que des images de haute précision des zones d'intérêt. Ces observations ont permis de caractériser la morphologie des surfaces, de mesurer la rugosité, de détecter les défauts éventuels du revêtement et d'évaluer l'uniformité des couches déposées.

2.3.5.2 Diffusion dynamique de la lumière (DLS) et potentiel zêta (ζ)

La taille des particules est mesurée selon la méthode DLS opérant sur un instrument Zetasizer « Malvern modèle Zen 3600 », qui mesure d'abord le mouvement brownien des particules dans un échantillon puis calcule leur taille à partir de la valeur établie par des théorèmes. Avant d'être transféré dans la cellule de mesure, les émulsions sont diluées 200 à 500 fois avec de l'eau déminéralisée pour déterminer l'indice de polydispersité (PDI) et de la distribution de taille moyenne, des mesures sont effectuées en trois répétitions. Pour mesurer le potentiel zêta, les analyses ont été réalisées sur le même instrument en utilisant une cellule d'échantillonnage adéquate, qui fonctionne en utilisant une combinaison de mesures techniques : électrophorèse et laser doppler vélocimétrie. Avant les tests, les échantillons ont été dilués dans de l'eau distillée pour la mesure du potentiel zêta en trois répétitions pour obtenir une moyenne.

2.3.6 Propriétés rhéologiques

Les sauces de couchage sont des suspensions colloïdales complexes, où chaque composant joue un rôle crucial dans le comportement d'écoulement du système. Une rhéologie mal adaptée à l'opération de couchage peut entraîner des défauts de qualité du produit fini ou des pertes de productivité. Pour ajuster les propriétés rhéologiques de ces formulations, il est souvent nécessaire d'ajouter des agents modificateurs de viscosité. Ces modificateurs se répartissent généralement en deux catégories : les agents réducteurs de viscosité et les agents renforçateurs. Lorsqu'il s'agit d'augmenter la viscosité afin d'atteindre le poids de couche souhaité, divers additifs peuvent être incorporés à la sauce. Parmi les plus couramment utilisés figurent les amines polyfonctionnelles, les dérivés cellulosiques (comme la CMC), les alginates, certains types de latex, les polyacrylates, ainsi que la gomme de xanthane.

La gomme de xanthane, un polysaccharide naturel produit par fermentation, est particulièrement efficace même à faible concentration. Elle permet d'augmenter la viscosité à froid, améliore la stabilité des suspensions et contribue à une meilleure répartition des solides pendant le couchage. Grâce à sa structure tridimensionnelle en solution, elle offre également une résistance accrue à la sédimentation, ce qui est un atout dans les formulations où la stabilité est critique.

Ainsi, le choix et la combinaison des agents rhéologiques, incluant la gomme de xanthane, doivent être soigneusement adaptés aux exigences du procédé et aux propriétés du substrat à enduire. Les sauces de couchage sont des suspensions colloïdales relativement complexes. Dans ces systèmes, chaque composant peut affecter les caractéristiques d'écoulement. Lorsque la rhéologie de la sauce n'est pas bien adaptée spécifiquement à l'opération, il en résulte des pertes de production ou des baisses de qualité du produit fini. Afin d'optimiser le comportement rhéologique du couchage, l'utilisation d'agent modificateur de viscosité peut être parfois nécessaire. Il existe deux catégories de produits qui permettent de modifier la viscosité, les agents réducteurs et les agents renforçateurs. Il devient parfois nécessaire d'augmenter la viscosité de la sauce pour obtenir le poids de

couche désiré. Les principaux additifs utilisés sont les amines polyfonctionnelles, les dérivés cellulotiques, les alginates, certains latex et les polyacrylates.

2.3.6.1 La viscosité

La mesure de la viscosité des formulations de couchage a été effectuée à température ambiante contrôlée de 23 ± 1 °C, les résultats étant exprimés en millipascal-seconde (mPa·s) ou en centipoise (cP), unités équivalentes. Pour cette analyse, un viscosimètre Brookfield de modèle AMTEK DVE a été utilisé. Cet appareil est équipé d'un jeu de tiges mobiles appelées spindles, numérotées B LV1 (61), B LV2 (62), B LV3 (63) et B LV4 (64), chacune étant conçue pour couvrir une gamme spécifique de viscosité. La sélection du spindle approprié dépend de la résistance au cisaillement exercée par le fluide analysé. La valeur de viscosité considérée comme la plus fiable est celle obtenue lorsque le couple (torque) mesuré dépasse 80 %, garantissant une réponse stable et précise de l'appareil. Un couple trop faible pourrait indiquer une sous-utilisation de la capacité du spindle, tandis qu'un couple trop élevé pourrait provoquer une surcharge et compromettre la mesure.

Les mesures ont été réalisées dans un bécher de 600 mL, contenant 500 mL d'émulsion de couchage. Ce volume permet une immersion adéquate du spindle, assurant ainsi une mesure homogène dans des conditions représentatives du procédé de formulation. Cette méthode permet d'évaluer l'aptitude à l'écoulement des sauces de couchage et d'ajuster leur formulation en fonction des exigences du procédé industriel.

2.3.6.2 La rhéologie

Le comportement rhéologique des émulsions aqueuses épaissies a été étudié en mesurant la viscosité (η), le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et la contrainte de cisaillement (τ). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Rheologica Stresstech, un appareil permettant d'obtenir des données précises sur la réponse viscoélastique des échantillons sous différentes conditions de cisaillement. Pour cette analyse, la viscosité des échantillons a été mesurée à l'aide d'une coupelle à cylindre concentrique, un dispositif couramment utilisé pour les mesures de viscosité en rotation. La méthode utilisée repose sur un taux de

cisaillement constant, ce qui permet de mesurer la viscosité et la contrainte en fonction de la variation du taux de cisaillement. Cette approche est particulièrement utile pour simuler des étapes spécifiques de procédés industriels, comme le couchage du papier, où les conditions de cisaillement peuvent changer au cours du processus.

Les échantillons, d'un volume de 15.9 mL, ont été soigneusement versés dans la coupelle cylindrique, et le rotor a été immergé automatiquement dans l'échantillon jusqu'à ce que le point zéro soit établi, garantissant des conditions de mesure fiables et reproductibles. Le taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$) a été varié sur une gamme allant de 10^{-6} s^{-1} à 631 s^{-1} , permettant ainsi d'explorer l'écoulement de l'échantillon à différentes vitesses de déformation.

2.3.7 Propriétés thermiques

2.3.7.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Dans cette étude, nous nous intéresserons à cette technique pour évaluer la stabilité thermique des couchages à base de PLA et l'effet de l'ajout des nanocharges. Avant d'analyser, les échantillons sont coupés en petits morceaux à l'aide d'une lame et pesés, la masse des échantillons est comprise entre 10 et 50 mg. Les analyses thermogravimétriques (ATG) seront réalisées de 40 à 600 °C, avec un appareil Q500 (TA instruments) avec une vitesse de chauffage constante de 10 °C/min, sous courant d'azote à 50 mL/min.

2.3.7.2 Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), selon les normes de l'ICTAC, consiste à soumettre un matériau à un programme de température contrôlée, en condition isotherme ou dynamique. Des échantillons de 10 à 50 mg sont préparés et analysés à l'aide d'un DSC 2500 (TA Instruments) selon un cycle : chauffage de 10 à 220 °C, refroidissement à 10 °C, puis second chauffage à 220 °C, sous azote et à 10 °C/min. Cette méthode permet de déterminer les températures caractéristiques des polymères (T_g , T_m , T_c). Pour le PLA-LX975, matériau amorphe, seule la température de transition vitreuse (T_g) est analysée.

2.3.8 Propriétés barrières

2.3.8.1 Perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau (Water Vapor Transmission Rate, WVTR) est une propriété critique des matériaux d'emballage, notamment pour les applications alimentaires, car elle mesure la capacité d'un matériau à laisser passer la vapeur d'eau. Cette propriété est essentielle pour déterminer la capacité d'un matériau à maintenir l'humidité du contenu tout en permettant l'échange d'humidité avec l'environnement, ce qui peut influencer la durée de conservation des produits. Les mesures de la perméabilité à la vapeur d'eau (WVP) du papier couché sont réalisées selon la norme TAPPI T 448 om-97 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2009b). La méthode gravimétrique est l'une des plus courantes pour mesurer la perméabilité à la vapeur d'eau. L'échantillon est placé dans une chambre hermétique (figure 2.12) avec une certaine quantité d'eau à l'intérieur. Le matériau d'emballage, dont la perméabilité est mesurée, sépare la chambre contenant de l'eau de l'environnement extérieur. À mesure que la vapeur d'eau diffuse à travers l'échantillon, la quantité de vapeur d'eau qui traverse est collectée ou mesurée par la variation de poids de la chambre au fil du temps. L'échantillon est exposé à une température contrôlée (23 ± 1 °C) et une humidité relative spécifique (50 ± 2 % RH) pour simuler les conditions réelles. La perméabilité à la vapeur d'eau est calculée à partir de la quantité d'eau traversant le matériau pendant une période donnée, généralement exprimée en $\text{g/m}^2 \times \text{jour}$ (grammes par mètre carré par jour).

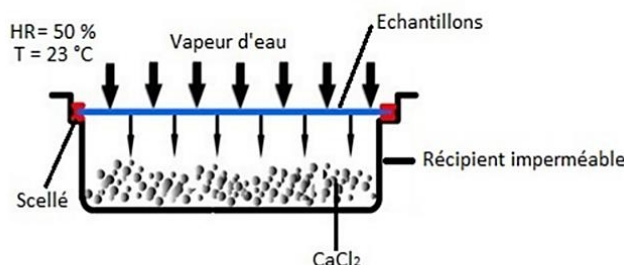


Figure 2.11: Principe du test de la perméabilité à la vapeur d'eau selon la norme Tappi T 448-om97

2.3.8.2 La perméabilité à l'air

La mesure de la perméabilité à l'air est une caractéristique clé pour évaluer les propriétés de barrières des matériaux, notamment pour les papiers couchés, utilisés dans des applications d'emballage. La perméabilité à l'air détermine la capacité du matériau à laisser passer l'air, ce qui peut influencer des facteurs tels que la résistance à l'humidité, la durée de conservation des produits emballés et la protection contre les contaminants externes. La perméabilité à l'air du papier est généralement mesurée en utilisant un appareil de perméabilité à l'air. La méthode la plus courante et la plus standardisée est la méthode Gurley ou la méthode de perméabilité à l'air au banc de pression. Les mesures ont été réalisées conformément à la méthode standardisée TAPPI T 460-om 21 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2021) avec un appareil Labtech de conception PPS (Parker Print Surf).

2.3.8.3 Perméabilité à l'oxygène (O_2)

Pour évaluer la transmission d'oxygène (OTR) à travers les papiers couchés, on utilise un analyseur de perméabilité à l'oxygène de type Ox-TRAN 2/22, fabriqué par Mocon. Les échantillons de papier sont soigneusement découpés en disques d'une surface d'analyse de 5 cm^2 , garantissant ainsi une mesure précise et homogène. L'essai est réalisé en exposant chaque échantillon à un flux d'oxygène pur ($100\% \text{ O}_2$), maintenu sous une pression

contrôlée de 766 mmHg. Les conditions expérimentales incluent une humidité relative de 0 % (RH) et une température ambiante stable de 23 ± 1 °C, assurant un environnement rigoureusement maîtrisé pour l'analyse.

2.3.8.4 Absorption d'eau méthode Cobb

L'absorption d'eau constitue une propriété essentielle du papier et du carton, particulièrement importante pour les applications en impression et en emballage. La méthode Cobb est la technique la plus couramment utilisée pour évaluer cette capacité. Elle mesure la quantité d'eau absorbée par la surface du matériau sur une durée définie, généralement de 120 secondes pour le papier (Cobb120) et de 1800 secondes pour le carton combiné (Cobb1800). Cette capacité d'absorption dépend de plusieurs facteurs, tels que le degré de collage ou la porosité du matériau. Dans le cadre de notre étude, le test est réalisé conformément à la norme TAPPI T441-om-09 (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2009a). Les équipements utilisés sont illustrés à la Figure 2.13. La valeur d'absorption d'eau est calculée à l'aide de l'équation 2.4, où M_2 représente la masse après absorption, M_1 la masse initiale, et 100 est un facteur de conversion :

$$Cobb_{120}, \text{Masse de l'eau (g / m}^2\text{)} = (M_2 - M_1) \times 100 \quad \text{Équation 2.2}$$



Figure 2.12 : Instruments pour le Cobb₁₂₀ test.

2.3.8.5 Angle de contact (θ)

La mesure de l'angle de contact a été effectuée à l'aide de l'appareil FTA400 MicroDrop, conçu pour caractériser les propriétés de mouillabilité et le degré d'hydrophobie des surfaces solides. Le principe repose sur la mesure précise de l'angle formé entre la surface du matériau et la tangente à une goutte d'eau distillée ($\approx 5 \mu\text{L}$), déposée délicatement à l'aide d'une micro-seringue intégrée. Une caméra haute résolution capte en temps réel l'image latérale de la goutte au contact de la surface, et le logiciel dédié analyse automatiquement son profil pour déterminer l'angle de contact selon la méthode de la goutte déposée. Les mesures ont été réalisées à température ambiante ($23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) sous humidité contrôlée, garantissant la reproductibilité des données. Pour chaque échantillon de papier couché, au moins cinq mesures ont été prises à différents points afin d'évaluer l'uniformité du revêtement et d'obtenir une valeur moyenne représentative de l'hydrophobie. Les angles mesurés ont permis d'évaluer l'influence des formulations de revêtement sur le caractère hydrophobe ou hydrophile du papier.

2.3.8.6 Test de remise en pâte (repulpabilité)

Le test de repulpabilité des échantillons a été réalisé selon la méthode interne PL 167(2021) du centre d'innovation des produits cellulotiques Innofibre. Cette méthode décrit la procédure à suivre pour évaluer la repulpabilité du carton et du papier en utilisant un tamis Somerville pour récupérer l'accepter. Le test de repulpabilité doit être effectué à deux reprises avec le même matériel traité. Si le matériel réussit les deux tests, il est considéré comme repulpable. En revanche, si l'échantillon échoue à l'un des deux premiers tests, un troisième test est réalisé. Pour qu'un échantillon soit classé comme repulpable, il doit réussir deux des trois tests. Si un échantillon échoue aux deux premiers tests, il est classé comme non-repulpable.

Les échantillons sont d'abord découpés en bandes de 31.8 mm x 102 mm. Ensuite, la siccité du matériel est mesurée, et trois échantillons de 25 g sec chacun sont pesés. Le test commence par la désintégration des échantillons dans de l'eau chaude à $52 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$, en

utilisant un mélangeur Waring et un désintégrateur British. À la fin de cette procédure, la température est notée, et la présence éventuelle de dépôts à la surface du mélangeur et du désintégrateur est enregistrée.

L'étape suivante consiste en un tamisage à l'aide du tamis Somerville pendant 20 minutes. Les fibres récupérées sont placées dans un bac de récupération, et un système de recirculation est utilisé pour former le matelas fibreux. Les quantités récupérées ainsi que les rejets sont ensuite placées dans des récipients en aluminium, et la présence de dépôts à la surface du tamis est notée. Après cette étape, les échantillons sont séchés dans une étuve à 105 °C pendant 12 heures, avec une tolérance de ± 4 heures.

Enfin, les récipients sont pesés, et les masse sèche de l'accepter et des rejets sont notées pour calculer le rendement du test. L'équation 2.5 est utilisée :

$$T = \frac{(M_{\text{récupérée}} \times 100)}{(M_{\text{récupérée}} + M_{\text{rejetée}})} \quad \text{Équation 2.3}$$

2.4 Références

- Abdenour, C., Eesaee, M., Stuppa, C., Chabot, B., Barnabé, S., Bley, J., Tolnai, B., Guy, N., & Nguyen-Tri, P. (2023). Water vapor and air barrier performance of sustainable paper coatings based on PLA and xanthan gum. *Materials Today Communications*, 36. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106626>
- Abdenour, C., Nguyen-Tri, P., Chabot, B., Barnabé, S., Bley, J., Tolnai, B., Guy, N., & Eesaee, M. (2024). New stable waterborne amorphous polylactic acid/organoclay nanocomposites prepared using emulsification solvent evaporation method. *Polymer Composites*, 1–20. <https://doi.org/10.1002/pc.28681>
- Guo, Y. X., Liu, J. H., Gates, W. P., & Zhou, C. H. (2020). Organo-Modification of Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, 68(6), 601–622. <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00098-2>
- Nuruzzaman, Md., Rahman, M. M., Liu, Y., & Naidu, R. (2016). Nanoencapsulation, Nano-guard for Pesticides: A New Window for Safe Application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(7), 1447–1483. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b05214>
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (2009a). *TAPPI T 441 om-09: Water Absorptiveness of Sized (Non-Bibulous) Paper and Paperboard (Cobb Test)*.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (2009b). *TAPPI T 448 om-09: Water Vapor Transmission Rate of Paper and Paperboard at High Temperature and Humidity*.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (2021). *TAPPI T 460 om-21: Air Resistance of Paper (Gurley Method)*.
- TotalEnergies Corbion. (2021). *Luminy® LX975 PLA Technical Data Sheet*.
- Xu, K., Kozluca, A., Denkbaş, E. B., & Pişkin, E. (1996). Synthesis of PDLLA homopolymers with different molecular weights. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(3), 561–563. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960118\)59:3<561::AID-APP23>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960118)59:3<561::AID-APP23>3.0.CO;2-V)

Chapitre 3 - ARTICLE 1 : Propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'air de papier couché par des revêtements durables à base de PLA et de la gomme de xanthane

3.1 Avant-propos

Le présent article explore le développement de formulations biosourcées à base de PLA, avec l'utilisation de gomme de xanthane comme agent épaississant pour le couchage de papier. Différents paramètres influençant la stabilité des émulsions aqueuses de PLA ont été analysés. Par ailleurs, les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'air, ainsi que la topographie et la morphologie du papier Kruger couché, ont été examinées.

Cet article de recherche a été publié dans la revue Materials Today Communications, le 01 août 2023, volume 36, page 106626. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106626>

- **Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont dans l'ordre :**

Abdenour CHENNI, étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques.

Laboratoire des Matériaux Avancés pour l'Energie et l'Environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Institut d'Innovations en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : abdenour.chenni@uqtr.ca.

Mostafa Eesaee, Post-doctorant

Laboratoire des Matériaux Avancés pour l'Energie et l'Environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Institut d'Innovations en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Mostafa.Eesaee@uqtr.ca

Claire Stuppa, étudiante au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques.

Laboratoire des Matériaux Avancés pour l'Energie et l'Environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Institut d'Innovations en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Bruno Chabot, Professeur

Institut d'Innovations en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Bruno.Chabot@uqtr.ca.

Simon Barnabé, Professeur

Institut d'Innovations en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Simon.Barnabé@uqtr.ca.

Julien Bley,

Innofibre - 3351, Boulevard des Forges, Trois-Rivières, QC G9A 5E6, Canada.

Courriel : julien.bley@cegeptr.qc.ca.

Balazs Tolnai, Recherche et développement

Kruger Inc., 3285 rue Bedford, Montréal, Québec H3S 1G5, Canada.

Courriel: Balazs.Tolnai@kruger.ca.

Guy Njamen, Recherche et développement

Kruger Inc., 3285 rue Bedford, Montréal, Québec H3S 1G5, Canada.

Courriel: Guy.Njamen@kruger.ca.

Phuong Nguyen-Tri, Professeur

Laboratoire des Matériaux Avancés pour l'Energie et l'Environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Phuong.nguyen-tri@uqtr.ca.

Contributions des auteurs : Abdenour Chenni est l'auteur principal de cet article et a effectué les expériences scientifiques et la rédaction. Pr. Phuong Nguyen-Tri, Pr. Simon Barnabé, Pr. Bruno Chabot, Mostafa Eesaee, Julien Bley, Claire Stuppa, Balazs Tolnai et Njamen Guy ont aidé à la rédaction et à la correction de l'article.

3.2 Résumé

De nouvelles émulsions aqueuses stables à base d'acide polylactique (PLA) ont été développées avec succès en utilisant deux émulsifiants alimentaires et un procédé de dispersion combinant une agitation mécanique à haute vitesse de cisaillement et un traitement ultrasonique à l'aide d'une sonde ultrasonique. La distribution de la taille des particules (PSD) variait de l'échelle micrométrique à nanométrique en fonction des conditions de préparation, comme le confirment les images obtenues par microscopie optique et l'analyse par diffusion dynamique de la lumière (DLS). L'état de charge à la surface des particules de PLA a été évalué par des mesures du potentiel zêta (ζ), un facteur clé influençant la stabilité des émulsions. Un faible potentiel zêta (ζ) de -26 mV a été enregistré pour les émulsions instables de PLA, avec une taille de particules microscopique, tandis qu'un potentiel zêta élevé (-39 mV) a été observé pour les émulsions stables, la répulsion générée étant suffisante pour éviter la floculation et l'agrégation. Les émulsions de PLA épaissies avec diverses concentrations de gomme xanthane (XG) ont montré un comportement fluidifiant dans les concentrations étudiées jusqu'à 2 % m/m, avec des valeurs de viscosité apparente dépendant des quantités de XG. La température minimale de formation de film (MFFT) du PLA a été déterminée en appliquant des températures de 23 °C à 120 °C. Le séchage au-dessus de la température de transition vitreuse (T_g) du PLA (58 °C) a permis d'obtenir des films homogènes et continus. Enfin, les propriétés barrières du papier couché PLA ont montré qu'une augmentation de l'épaisseur du couchage améliorait significativement les propriétés barrières du papier Kruger. Les résultats des tests de perméabilité à l'air et à la vapeur d'eau ont révélé que des couchages PLA avec des grammages de 10 à 15 g/m² sont efficaces pour offrir de meilleures propriétés barrières, tout en présentant des surfaces lisses, caractéristiques cruciales pour la fabrication de produits en papier couché dans l'industrie de l'emballage.

Mots clés : Émulsions PLA, Taille des particules, Films homogènes, Gomme de Xanthane, papier couché.

3.3 Abstract

New, stable water-based emulsions of polylactic acid (PLA) with high water content were successfully developed using two food-grade surfactants, combined with high-shear mechanical mixing and ultrasonic treatment. The particle size distribution (PSD) of PLA varied from micrometer to nanometer scale depending on the preparation conditions, as confirmed by digital microscopy and dynamic light scattering (DLS) analysis. The surface charge of PLA particles, a key factor influencing emulsion stability, was assessed through zeta potential (ζ -potential) measurements. Unstable emulsions with larger particle sizes exhibited a relatively low negative surface charge (-26 mV), while stable emulsions had a higher negative charge (-39 mV), providing sufficient electrostatic repulsion to prevent flocculation and aggregation. Thickened PLA emulsions containing various concentrations of xanthan gum (XG) showed shear-thinning behavior under controlled shear conditions, with apparent viscosity increasing proportionally to XG concentration, up to 2 wt%. The minimum film formation temperature (MFFT) of PLA was determined using a linear temperature gradient ranging from 23°C to 120°C . Drying above the PLA's glass transition temperature (T_g) of 58°C resulted in clear, continuous films. Finally, barrier performance tests on PLA-coated paper indicated that increasing the coating thickness significantly improved the barrier properties of the base paper. Air and water vapor permeability tests demonstrated that PLA coatings in the range of $10\text{--}15\text{ g/m}^2$ offer excellent overall barrier performance along with smooth surface finishes — a critical requirement for coated paper applications in the packaging industry.

Keywords: PLA emulsions, Particle size, Homogeneous films, Xanthan gum, Coated paper.

3.4 Introduction

The worldwide demand for functional and barrier coatings application in paper and paperboard, has been increasing annually by over 5% since 2020, reaching 3.3 million tonnes in 2022. The main reason behind this remarkable growth is plastics substitution with new products such as lightweight coated paperboard and fiber molded formats to replace polyethylene terephthalate (PET) products in food services and other applications (Stephen Harrod, 2023). However, still many commercially available polymer coatings are mostly composed of hazardous volatile organic compounds and polymers derived from petrochemicals, which raises concerns about both safety and health of consumers and the environment since the polymers used are non-biodegradable (Martins et al., 2021; Paul et al., 2022). As a result, the coatings industry has shifted toward bio-based materials derived from biotechnological processes in place of petrochemical polymers (Cunningham et al., 2019).

Considering the different requirements and properties of a biopolymer that are necessary to be considered for packaging applications, PLA has become a promising compostable polymer with a growing interest in replacing non-biodegradable polymers. PLA has a multitude of benefits, including the availability and low cost of raw materials combined with low energy consumption during production. It is a biodegradable, compostable, and non-toxic biopolymer (Farah et al., 2016; Horváth, 2008a). Melt processing is the most common method for processing PLA-based materials, which includes extrusion injection, extrusion coating, rolling, and extrusion-blow molding (Lim et al., 2008). The other processing method requires the use of organic solvents to dissolve the polymer before casting the polymeric solution onto a substrate. Besides the possibility of adjusting the concentration of the polymer solution to change the thickness of the resulting films, releasing poisonous compounds and dangerous organic solvents throughout the process causes serious problems both for the environment and for health. As a result, the latter process is rarely employed to create biodegradable materials. Likewise, several attempts have recently been made to replace polymer coatings created using organic solvents with

water-based alternatives, even in areas where they were previously employed, such as adhesives and inks(Horváth, 2008a).

Because of its inherent qualities, water is an environmentally friendly and desirable alternative to toxic organic solvents (Horváth, 2008b). However, a few polymers are soluble in water such as polyvinyl alcohol (PVA), polyethylene glycol (PEG), poly(N-vinyl pyrrolidone), polyacrylamides and polyacrylic acid (Aguirre et al., 2023; Moja et al., 2021). Despite the lack of solubility, a typical approach for using water as a solvent is the preparation of water-based polymeric emulsions (Mehravar et al., 2019). Aqueous emulsions are gaining more interest in many fields of application, such as paints (Melchiorre Di Crescenzo et al., 2014), adhesives (Grøstad & Pedersen, 2010), inks (Zhou et al., 2015), and food packaging (Bandera et al., 2016), where chemical exposure limitations have compelled manufacturers to replace existing technologies with safer alternatives. Generally, the preparation of (O/W) emulsions begin with the organic phase being prepared by dissolving the polymer in an organic solvent, followed by the aqueous phase being prepared by the solubilization of hydrophilic surfactants, and finally, droplets ranging in size from nano to micrometric are dispersed into the aqueous phase. Following the complete evaporation of the organic solvent, polymer particles dispersed in water are formed (Bandera et al., 2016); this approach was additionally employed to create PLA blends with hydrophilic polymers such as chitosan(Sébastien et al., 2006), lignin (X. Li et al., 2019), and cellulose nanofibers(Song et al., 2014).

Films could be formed from water-based emulsions in three stages: first, solvent evaporation (in this example, water), the polymer particles then deform, and finally, the polymer chains merge by interdiffusion (Paul et al., 2022). The minimal film formation temperature enables continuous film formation (MFFT). The MFFT is often near or above the polymer's glass transition temperature (T_g). When the drying temperature exceeds the MFFT, the particles deform and coalesce, producing a homogeneous film. Nevertheless, if the drying temperature is lower than the MFFT, a cracked, fragmented film or condensed polymer powder forms (Ludwig et al., 2009).

Effective packaging acts as a barrier that restricts the ingress of water vapor, oxygen, and liquids, while allowing controlled permeability to carbon dioxide, thereby ensuring optimal protection of the contents within. This performance characteristic is commonly referred to as the material's barrier properties, a critical quality indicator for packaging materials (Mujtaba et al., 2022). Among the various factors affecting the barrier properties of coated paper, the inherent features of the polymeric coatings — notably their chemical composition, level of crystallinity, and thermomechanical properties — have a major impact on the gas transport properties (Fereydoon & Ebnesajjad, 2013). To achieve the criteria of a good barrier coating material, the porous surface of the paper is generally coated with expensive petrochemical-based copolymers such as ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) and polyvinylidene chloride (PVDC), known as excellent barrier materials to oxygen and water vapor, with high chemical stability and good thermomechanical properties (Z. Li et al., 2022).

The oxygen barrier performance of PVDC and EVOH (containing 32–44 mol.% ethylene) is remarkably high. For example, the oxygen permeability (OP) of PVDC remains constant at approximately $0.004 \text{ (cm}^3 \times \text{mm/m}^2 \times 24 \text{ h} \times \text{atm})$ across both 0% and 100% relative humidity (RH). In contrast, EVOH exhibits a humidity-dependent behavior, with its OP increasing from $0.003 \text{ (cm}^3 \times \text{mm/m}^2 \times 24 \text{ h} \times \text{atm})$ at 0% RH to $0.25 \text{ (cm}^3 \times \text{mm/m}^2 \times 24 \text{ h} \times \text{atm})$ at 100% RH. These values are considerably lower than that of polyethylene terephthalate (PET), whose oxygen permeability remains constant at $1.5 \text{ (cm}^3 \times \text{mm/m}^2 \times 24 \text{ h} \times \text{atm})$, regardless of humidity conditions (Khwaldia et al., 2010). In the case of carbon dioxide (CO_2) permeability, the focus of studies is more directed toward food packaging since fresh vegetables and fruits need to have an appropriate amount of O_2 and especially CO_2 . To keep fresh vegetables and fruits in good quality, a partial reduction of CO_2 permeability is essential. Depending on the packaged fruits or vegetables the amount of CO_2 tolerated is varying from 2% up to 20% (Gontard et al., 1996), C. Guillaume et al., (2010) (Guillaume et al., 2010), reported a reduction in CO_2 permeability about 100-fold using wheat gluten-coated papers as biobased food packaging. Carbon dioxide retention is another application where its permeability is crucial, this property is for carbonated beverage containers to

limit CO₂ escaping rate, studies have shown that the use of crystalline polyamides like poly (m-xylene adipamide) (Nylon-MXD6) in CO₂ retention applications in carbonated beverages had led to excellent barrier properties for long storage periods (Ammala, 2011).

Despite having excellent barrier properties, most of these polymers are not biodegradable and can not be recycled, having a negative effect on the compostability and repulpability of the paper and, overall, the latter loses its eco-friendly nature. Therefore, replacing these non-biodegradable coating materials with biodegradable ones like PLA is a very interesting perspective since the coated paper can be disposed of using various eco-friendly methods. Several attempts were made to coat PLA on paper, Sundar et al., 2020 (N et al., 2020) coated abrasive paper using semicrystalline PLA solutions prepared in methylene dichloride as a solvent, and Rhim et al., (2009) (J. -W. Rhim & Kim, 2009) reported using chloroform as a solvent to prepare various PLA solutions as coatings on paperboard. Despite the improvement of paper's barrier properties, the use of large quantities of harmful chlorinated solvents still represents health and environmental problems. Therefore, the use of aqueous polymeric emulsions as coating materials represents a good alternative. From which the interest of our work derives.

Xanthan gum has been reported in various studies as a good thickening agent for emulsions due to its inherent promising properties. S. Buoso et al., (2022) (Buoso et al., 2022) have recently studied the effects of xanthan gum on the rheological properties of PLA aqueous dispersions. And as for edible coatings S. Sharma et al., (2015) (S. Sharma & Rao, 2015) reported the use of xanthan gum based edible coatings containing cinnamic acid to preserve fresh-cut pears. And S.E. Lastra Ripoll et al., (2021) (Lastra Ripoll et al., 2021) studied the rheological and microstructural properties of Xanthan gum-based coating solutions enriched with phenolic mango (*Mangifera Indica*) peel extracts. However, to the best of our knowledge, the use of xanthan gum for paper coating has not been reported elsewhere in the literature.

And as discussed above the main goal of this work is the development of aqueous PLA emulsions with high water content as biobased coatings materials containing xanthan gum

as a thickening agent for paper coating. To achieve this goal, an oil-in-water (O/W) emulsion was prepared by dispersing PLA solution prepared with ethyl acetate, a low toxicity solvent approved for food contact applications, into an aqueous phase containing food-grade surfactants dissolved in distilled water, resulting in a final biobased product. PLA emulsions thickened with xanthan gum were coated onto industrial paper at different coating weights using a laboratory wire bar coater “K Control Coater”. The stability of the produced emulsion, and particle size distribution were assessed using digital microscopy and dynamic light scattering (DLS). The electrokinetics of PLA particles were investigated to further understand the relation between stability and electrical charge distribution on the surface of PLA particles using ζ -potential measurements. Before coating, the dynamic viscosities of thickened PLA emulsions were measured using a viscometer at a constant rate. The morphology of the formed PLA films was studied using scanning electron microscopy to detect the minimum film-forming temperature (MFFT) and define the impact of the drying temperature throughout the PLA film-forming mechanism. Finally, surface properties of the coated paper were investigated by measuring the toughness using confocal laser microscopy, and barrier properties to water vapor and air were evaluated.

3.5 Materials and methods

3.5.1 Materials

Poly(lactic acid) (PLA, Luminy®LX975) was supplied by Total-Corbion-PLA. The melt flow index of this PLA grade is 10 g/10 min (ISO 1133-A (210 °C/2.16 kg)), with a density of 1.24 g/cm³ and contains 12% D-lactide. Polysorbate 80 (Tween 80), a non-ionic surfactant, was purchased from Fisher BioReagents; non-ionic and cationic surfactants, sorbitan monolaurate (Span 20) and dimethyldioctadecylammonium chloride (Arquad 2HT-75), were both purchased from Sigma-Aldrich. Xanthan gum was used as a thickening agent and was purchased from TCI America™. Ethyl acetate, a low-toxic solvent with 99.5% purity, was purchased from Thermo Fisher Scientific. The base paper used in this work was supplied by Kruger Inc. with a grammage of 50 g/m². All products were used as received.

3.5.2 Methods

3.5.2.1 The preparation process of the water-based PLA emulsions

Two non-ionic and one cationic emulsifier were chosen based on their ability to form (O/W) emulsions due to their HLB values (15, 8.6, and 13) with good film-forming properties. The non-ionic surfactants are known to stabilize an emulsion by steric hindrance mechanism, while the ionic surfactants stabilize the emulsions by electrostatic repulsion (Immanuel et al., 2003). Moreover, Polysorbate 80 (Tween 80) is a food-grade surfactant approved as GRAS (generally recognized as safe) and used commonly in dairy food under the European food additive number E433 (Ziar & Riazi, 2022). Sorbitan monolaurate (Span 20) is also a food-grade surfactant used in the preparation of a large variety of food, the best examples are butter and margarine (Márquez et al., 2007), Span 20 was used as a co-surfactant in this study. Finally, it was demonstrated that Arquad2HT-75 — composed of approximately 75% di(hydrogenated tallow) dimethylammonium chloride, 14% 2-propanol, and 11% water — exhibits considerably lower toxicity towards soil micro-organisms than most conventional surfactants (Sarkar et al., 2011). The strategy adopted in our work was to combine emulsifiers in two combinations to benefit from the properties of both emulsifiers. Various aqueous PLA emulsions were prepared using an organic phase consisting of PLA solution and the combinations (Tween 80 – Span 20 and Tween 80 - Arquad 2HT-75) solubilized in distilled water as the aqueous phase. Prior to the process, to remove extra moisture, PLA granules were dried using a vacuum oven at 60 °C for 24 h. Then, 10 wt% of PLA solution was prepared by dissolving 4.52 g PLA in a volume of 50 mL of ethyl acetate with agitation over 145 min at room temperature (23 ± 1 °C) before emulsifying. Two combinations of water-soluble emulsifiers, Tween 80-Arquad 2HT-75 and Tween 80 - Span 20 at different concentrations, with HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) value fixed at 14, were tested. Table 3.1 summarizes the various emulsifier concentrations and properties. From that, various quantities of the two combinations were added to distilled water and wholly dissolved using a Dispermat LC-55 dissolver at 2500 rpm for 4 min at room temperature 23 ± 1 °C.

Table 3.1: Formulations adopted to prepare water-based PLA emulsions.

Organic phase			Aqueous phase		Organic/ aqueous phases ^h (vol.%)		
PLA ^a (wt.)	Ethyl acetate (mL)	Tested combinations ^c (wt.%/wt.%)	Emulsifiers Cont. ^f (wt.%)	HLB ^g	Distilled Water (mL)	Ratio	
10	50	Arq ^b . /Tw ^c .80 50 /50	Tw.80/Sp ^d .20 90/10	0.04	14	200	1/4
				0.08			
				0.1			
				0.3			
				0.5			
				0.8			
				1			

^a Ratio between the weight of PLA and the weight of ethyl acetate. ^b Arquad2HT-75; ^c Tween 80; ^d Span 20; ^e weight ratios between the combination of the tested surfactants. ^f Concentrations of the emulsifiers in distilled water. ^g Hydrophilic lipophilic balance. ^h Ratio between the volume of the organic and the aqueous phases.

The organic phase dispersion in the aqueous phase was achieved using the Dispermat LC-55 dissolver at two ranges of speed 10 000 rpm and 20 000 rpm for 5 minutes at room temperature (23±1 °C). This procedure was critical in screening the unstable formulations that demonstrated a phase separation after a standing period of only 60 min. The selected stable formulation was then ultrasonicated for 1 min at 40% amplitude with a power of 180 W using an ultrasonic probe (Branson 450 Digital Sonifier) to decrease droplet size and homogenize the emulsion even further. Finally, ethyl acetate was evaporated in the lab hood at room temperature by stirring with a magnetic stirrer at 400 rpm (23 ± 1 °C) overnight for 10 h, resulting in an aqueous PLA particle suspension with a milky aspect. Similar study on developing PLA aqueous dispersions has reported the use of large quantities of ethyl acetate to prepare stable emulsions with high solid content (Belletti et al., 2021), a completely different perspective from our work which aims to prepare a biobased cost-effective PLA aqueous emulsion reducing the use of the organic solvent. The complete process is presented in Figure 3.1.

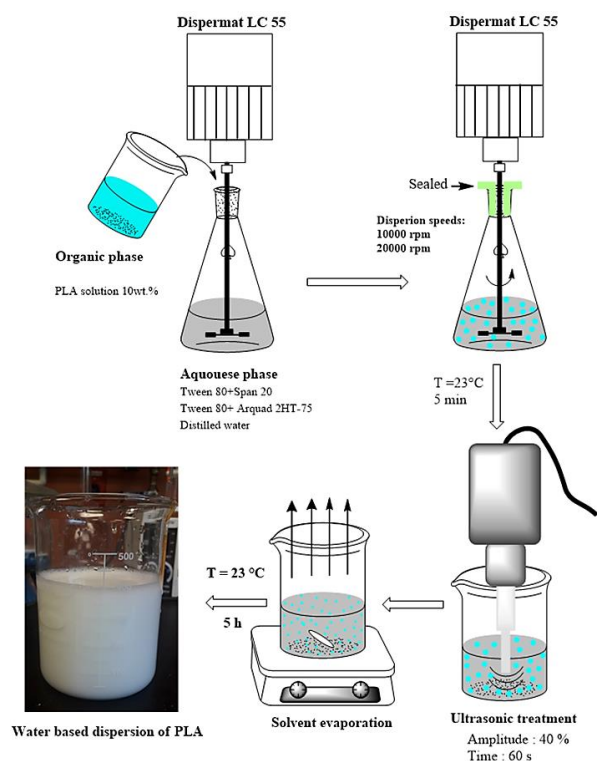


Figure 3.1 : Synthesis process of the aqueous PLA emulsions, inspired with modification from the work of Wang & Drzal, 2012. (Wang & Drzal, 2012)

3.5.2.2 Minimum film formation temperature (MFFT)

10 mL of the obtained emulsions were put into glass Petri dishes (diameter 6 cm), followed by a drying procedure to generate films from the stable PLA emulsions and determine the minimum film formation temperature (MFFT). The drying process was started at room temperature and gradually increased to a higher temperature. The samples were kept under the lab hood for 48 h to dry at ambient temperature ($23 \pm 1^{\circ}\text{C}$). The samples were then put in a thermal vacuum oven (Isotemp vacuum oven model 282a) to dry at higher temperatures. From 45 to 80 $^{\circ}\text{C}$ and 120 $^{\circ}\text{C}$ was constructed to guarantee a uniform distribution of the applied temperature.

3.5.2.3 Preparation of thickened PLA-emulsions

Once the solvent had evaporated entirely, different amounts of xanthan gum, as a thickener, were added to regulate the apparent viscosity of the stable emulsions. To guarantee appropriate xanthan gum powder dissolution and to avoid the production of air bubbles, vacuum mixing at 1000 rpm for 1h at room temperature (23 ± 1 °C) was used.

3.5.2.4 Paper coating procedures

Using a K-control coater, a thickened PLA emulsion with a dynamic viscosity of about 1000 mPa.s and solids content of 4.05 wt.% was coated on an industrial paper weighing 50 g/m² (RK PrintCoat Instruments Ltd). A tightly wound meter bar number 3 was employed, allowing a wet film deposit of 24 µm at a coating speed of 5 m/min. Next, paper samples with a coating surface of 0.0475 m² were coated with one layer; finally, the drying process was carried out under controlled air conditions using a vacuum oven at 140 °C for 7 min. Coated papers were stored at 23 ± 1 °C and $50 \pm 2\%$ relative humidity (RH).

3.5.3 Characterization methods

3.5.3.1 Stability of water-based PLA emulsions

Emulsion stability assessment in our work was based on visual observation since it is the simplest, cheapest, and fastest method to assess gravitational instability like creaming or sedimentation. However, this method is not suitable to assess the instability of emulsions by different other phenomena like flocculation, coalescence, and Ostwald ripening (Hu et al., 2017). The stability evaluation of the prepared emulsions was carried out in two stages. The first was carried out following the mechanical dispersion process using two-speed ranges (10 000 and 20 000 rpm) observing phase separation or creaming within 60 min of standing time. This procedure enabled us to identify and eliminate unstable emulsions based on their concentrations quickly. The second stage was to store the emulsions that had shown stability for longer than 24 h following preparation to assess stability over time. A volume of 50 mL of PLA emulsions was transferred to a clear glass

container with plastic covers. It was then held at room temperature (23 ± 1 °C) while physical phase separation was observed. This second stage is critical for emphasizing the ultrasonication treatment's impact on emulsion kinetic stability.

3.5.3.2 Solid content and density

Solid content of aqueous polymeric dispersions is a very important characteristic especially in paper coating field, it can help improve the surface coverage of the paper with good film-forming (Schmidt-Thümmes et al., 2002). The solids content and density of the PLA emulsion were measured according to the ISO 1625 and ISO 2811 standards, respectively. A volume of PLA emulsion was dried to constant mass at 140 °C to determine the solids concentration. The proportion of dry matter to the total mass of the sample was used to calculate the solid content. A glass pycnometer was used to determine the density. The pycnometer and PLA emulsion were put in a water bath at 23 °C for 30 minutes before weighing the empty pycnometer and recording its mass, m_1 , to the closest 10 mg.

Finally, the pycnometer was filled with 50 ml of the PLA emulsion, avoiding the formation of air bubbles. The cap was firmly positioned, and any excess liquid from the pycnometer's exterior surfaces was wiped off with absorbent material. Then, the mass, m_2 , of the pycnometer filled with the PLA emulsion was recorded. The density, ρ , of PLA emulsion, in grams per cubic centimeter (g/cm^3), at 23 °C was calculated using the following equation 3.1:

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{v} \quad \text{Equation 3.1}$$

Where, m_1 is the weight, in grams, of the empty pycnometer; m_2 is the weight, in grams, of the pycnometer filled with PLA emulsion at 23 °C; v is the volume, in cubic centimeters (cm^3), of the pycnometer at 23 °C.

3.5.3.3 Electrokinetic of PLA particles

The electrokinetic potential in colloidal systems is defined by the ζ -potential. Generally, the surface of the charged particles moving through the medium solution is composed of multiple layers, the Stern layer composed of condensed and adsorbed counter ions at the particle's surface, and the diffuse layer composed of ions that diffuse with the moving particles. A notional boundary within the diffuse layer is called the slip plane. A valid ζ -potential defines the electric potential at the slipping plane. Adsorbed counter ions, the surface charge, and the diffusing ions significantly influence the strength of the zeta potential (Kaufmann et al., 2012). To measure the zeta potential of PLA particles, analyses were conducted on a Zetasizer (Model Zen 3600; Malvern Instruments Ltd, Malvern Worcestershire, UK) which works using a combination of the measurement techniques: Electrophoresis and Laser Doppler Velocimetry. Before testing, 1mL from each sample was diluted 100-fold in distilled water to exceed the minimum count rate that is acceptable for a zeta potential measurement which is set to 10 kcps. The tests were performed at a temperature of 25 °C (at the cell reading compartment), a position of 2.00 mm, and an attenuation of 7.

3.5.3.4 Droplet size measurement

The size distribution of PLA particles was measured using a high-resolution optical microscope (Keyence digital microscope vhx-660E). It sports a dual-objective zoom lens that enables magnifications of up to 2000x without changing the lens. A few drops of PLA emulsions were placed on a transparent glass slide, and at room temperature (23 ± 1 °C), the test was carried out at various magnifications.

Dynamic light scattering (DLS) was performed on water-based PLA emulsions using the Malvern Zeta sizer "model Zen 3600" instrument which measures first the Brownian motion of the particles in a sample and then interprets the size from the established theories. Particles in a liquid move about randomly and based on their speed of movement the size of the particle is determined. Before being transferred to the sample cell, precisely 1 mL of

PLA emulsion was diluted 100 times with buffer solution to measure the polydispersity index and the mean particle size. The measurement settings were 25 °C (at the cell reading compartment), 4.65 mm position, and attenuation of 8. The polydispersity index and average particle size were reported.

3.5.3.5 Rheological measurements

The flow properties of the thickened PLA emulsions were investigated at room temperature (23 ± 1 °C). The apparent viscosities of the thickened emulsions (500 mL) were measured using a Brookfield viscometer DVE. Spindles LV-1 (61), LV-2 (62) and LV-3 (63) were used depending on the xanthan gum content at a rotating speed of 100 rpm. For optimal precision, measurements were performed at torques ranging from 87% to 100%.

3.5.3.6 Scanning electronic microscopy (SEM)

A scanning electron microscope (SEM-Hitachi VP-SEM SU1510) was used to analyze the morphologies of PLA films and powders. Before analysis, small parts of the films produced at 80 °C and 120 °C were gold-coated by sputtering. The measurements were then taken at a 5 kV accelerating voltage. The same methodology was used to examine coated paper's surface morphologies and cross-sections at different weights (5, 10, and 15 g/m²).

3.5.3.7 Laser confocal microscopy (LCM)

A laser confocal microscope (VK-X1000 3D laser confocal microscope) was used to evaluate the surface roughness of the coated paper. This type of microscope can provide high-resolution 3D images to evaluate and describe diverse surfaces. At room temperature of 23 ± 1 °C, small samples cut from the coated paper were inspected without prior treatment.

3.5.3.8 Water vapor permeability (WVP)

According to the TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1997) test method (T 448 om-97)(Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1997), the

water vapor permeability of uncoated and coated paper was investigated using the "cups methods". The weighing's were registered every 24 h time frames until a constant rate of gain was reached. The water vapor transmission rate (WVTR) was then determined using the following equations 3.2 and 3.3 as soon as the steady state was established:

$$WVTR = \frac{(m \times 24)}{(t \times A)} \quad \text{Equation 3.2}$$

WVTR: water vapor transmission rate ($\text{g}/\text{m}^2 \times 24\text{h}$); m: weight increase in grams over time t (during the constant rate of gain period); t: time in hours for gain in m; A: specimen's exposed area, m^2 .

$$WVP = \frac{(WVTR \times \varepsilon)}{\Delta P} \quad \text{Equation 3.3}$$

WVP: water vapor permeability ($\text{g}/\text{m} \times 24\text{h} \times \text{Pa}$), sample thickness (ε) measured at five locations, and ΔP : water vapor partial pressure difference (Pa). The water vapor partial pressure difference (ΔP) was determined from the experimental setup by considering the temperature and relative humidity values maintained on each side of the coated paper during the test, in accordance with the principles of vapor pressure calculations is 1.4×10^3 Pa based on a temperature of 23 ± 1 °C and relative humidity of $50 \pm 2\%$. Each blend was evaluated with three samples, and the results were arithmetically averaged.

3.5.3.9 Air permeability

In accordance with the TAPPI Test method (T 536 om-18)(Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2018), the air permeability of uncoated and coated paper was measured using the air porosity apparatus Labtech (Hagerty Technologies). Three specimens of each sample were made and cut into a rectangle shape (7.7×13 cm) and then tested at a relative humidity of $50 \pm 2\%$ and a temperature of 23 ± 1 °C.

3.5.4 Results and discussions

3.5.4.1 Stability of (o/w) PLA emulsions

Emulsions are usually thermodynamically unstable systems due to the significant increase in the interfacial area during emulsification. As a result, when the two phases try to limit their contact area, they will inevitably collapse (Klinkesorn et al., 2004). Several mechanisms can cause the physical breaking of emulsions, which, most importantly, flocculation, aggregation, Ostwald ripening and phase inversion (Mosca et al., 2013). However, if the rate of destabilization is sufficiently low in relation to the spent lifespan, it is possible to develop a thermodynamically stable emulsion over an extended time (Mirhosseini et al., 2009). The stability assessment of the prepared (o/w) PLA emulsions in the presence of the two surfactant combinations (Tween 80-Arquad 2HT-75 and Tween 80-Span 20) at different concentrations (0.04 to 1 wt.%) and with an HLB value fixed at 14 is shown in Figure 3.2 (a), from which we can evaluate the combined effect of the three factors. The first factor is the dispersion speeds used (10 000 rpm and 20 000 rpm), the second one is the type of surfactants and their combinations, and the third is the concentration of the surfactant combinations. The produced emulsions were kept in glass cups for 30 minutes to observe the stability or phase separation.

At 10 000 rpm, unstable emulsions were obtained, with an immediate phase separation recorded for the two combinations at the different concentrations. This is attributed to the dispersed phase's droplet size. Because of their lower density, larger oil droplets migrate toward the surface comparatively quicker than smaller ones (T. Sharma et al., 2015). This indicates that the applied dispersion speed (10 000 rpm) was not enough to reduce the size of PLA droplets effectively. By increasing the speed up to 20 000 rpm, partially stable emulsions were obtained with the combination (Tween 80 – Span 20) at 0.5 wt.% and 0.8 wt.%, respectively. Nevertheless, at various concentrations, phase separation was seen in emulsions made with the combination (Tween 80-Aquard 2HT-75). This is because Tween 80 and Arquad 2HT-75 are strongly hydrophilic and poorly lipophilic compounds with high HLB values of 15 and 13, respectively. As a result, the molecular attachment of this

combination will be more directed to the aqueous phase, which results in lower hydrocarbon groups in the organic phase, reducing the lateral attraction between the molecules. However, so far, it did not prevent the dispersed phase (organic phase) from coalescing (TAKAMURA et al., 1979). In the instance of the combination (Tween 80 - Span 20), the molecules were oriented so that the hydrocarbon chains were on the organic side of the interface, and on the aqueous side, there were the hydrophilic parts. These molecular species are kept at the interface and aligned with hydrophilic parts in the aqueous phase and the organophilic parts in the organic phase. Therefore, its distribution was a significant barrier to the organic phase's coalescence. This distribution formed a strong barrier against the coalescence of the organic phase (Boyd et al., 1972).

Stability was also observed in high concentrations (0.8 wt.%). The increase in the concentration of the surfactants has improved the stability, which can be related to the increased capacity of surfactants to encapsulate oil droplets and resist coalescence. Moreover, reducing the interfacial tension caused by the increase in the concentration of the surfactants facilitates droplet separation and emulsion stabilization (Zaki, 1997). However, when the concentration of the surfactants surpasses 0.8 wt.%, the dispersed phase becomes cloudier either because of "free" Tween 80- Span 20 surfactants or due to the presence of smaller PLA droplets. These findings are consistent with those published previously by (Pichot et al., 2010), employing Tween 60 and Sodium Caseinate as O/W surfactants. As previously stated, the stability of two samples manufactured with and without ultrasonic treatment was tested. The collected data are shown in Figure 3.2 (b). The sample produced without ultrasonic treatment was stable for 296 h before flocculation and sedimentation. This is due to a cyclic shift in the particle size distribution that may be observed when flocculation and creaming occur simultaneously (Al-Maqtari et al., 2021). As a result, the particle size increased significantly during storage. A wide range of factors can contribute to an increase in particle size during storage. It is caused by droplet flocculation or coalescence, which rapidly increases particle size over time (Reddy & Fogler, 1981). The kinetics of the emulsion-breaking process is primarily controlled by the Brownian motion, which causes particles to collide and merge to produce larger particles.

The differential creaming rates of particles of varying sizes cause sedimentation and flocculation. As bigger particles break out faster than smaller particles, they collide with slower-moving smaller particles. In most normal emulsions, particle loss processes co-occur (Sui et al., 2017). On the other hand, the emulsions treated with ultrasonication were more stable over extended period of more than 600 h (25 days). This is due to the nanometric droplet size being thermodynamically stabilized. These results confirm that ultrasonic treatment produced more stable emulsions than the mechanical agitation approach alone (Kaltsa et al., 2014; Y. Li & Xiang, 2019).

3.5.4.2 Solid content and density

Solid content is an essential factor in the final product. This factor substantially affects the following stages of thickening and coating on paper. The solid contents of the stable emulsion and the thickened emulsion using 1 (wt.%) of xanthan gum are summarized in Table 3.2.

Table 3.2 : Solid content and densities of PLA-emulsion and thickened PLA-emulsion

Samples	Theoretical solid content (%)	Experimental solid content (%)	Density (g/cm ³)
PLA emulsion	3.06	2.75±0.02	0.97±0.01
Thickened PLA emulsion	4.16	4.07±0.01	1.10±0.03

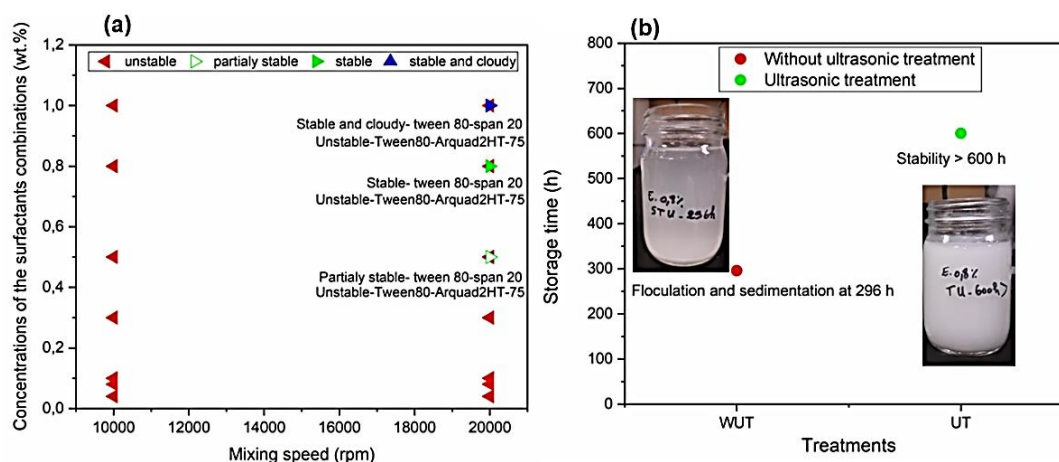


Figure 3.2 : (a) Stability assessment of PLA emulsions as a function of dispersion speed, emulsifier combinations, and concentrations. (b) Stability time (h) of (o/w) PLA-emulsions as a function of the ultrasonic treatment, with the experimental illustration of the obtained results.

As reported in the table above, we can see that the expected solids content is higher than the experimental ones because of some weight losses during the experimental work. However, this difference has no significant effect on the following experimental step since it was $<1\%$. The solid content results were expected since the organic phase volume was low, about 25 vol.%. This is consistent with the study's objective to develop an eco-friendly emulsion with minimal organic solvent amounts.

This is an interesting result because it contains lower quantities of organic solvents than those published in the literature (Belletti et al., 2021). The recorded density of PLA emulsion is 0.97 g/cm^3 , which is expected since the aqueous phase represents up to 75 % of the emulsion. Therefore, the density of the emulsion tends to match that of water. However, by adding 1 (wt.%) of xanthan gum as a thickener agent, we can see an increase in the density up to 1.10 g/cm^3 . According to the literature, generally, aqueous polymer emulsions have densities close to 1 g/cm^3 , except for polyvinyl chloride and poly(vinylidene chloride), having densities ranging from 1 to 1.2 g/cm^3 (Schmidt-Thümmes et al., 2002).

3.5.4.3 Particle size, size distribution, and ζ -potential of PLA-emulsions

Figure 3.3 (a and b) show the microscopic observations for the emulsions prepared using only the mechanical processing (20 000 rpm mixing speed) recorded after the emulsion preparation. A heterogeneous size distribution with a droplet size varies from 15 to 70 μm . After 296 h of storage, we can observe the coalescence of the PLA droplets, as represented in Figure 3.3 (c), which explains the emulsion's aggregation and sedimentation. On the other hand, with the emulsion treated with ultrasonication, as presented in Figure 3.3 (d), As can be observed, the size of the droplets has considerably decreased. Therefore, the diameter of the PLA particles could not be measured accurately using the digital microscope software since their size had been considerably reduced.

As reported by the microscopic observations, water-based PLA emulsions prepared using only the mechanical treatments resulted in emulsions with heterogeneous and large droplet sizes up to 65 μm . These results were confirmed by DLS analysis, which revealed a high polydispersity index (PDI) of up to 0.745, suggesting that the sample is highly polydisperse, containing large particles larger than the instrument's highest size limit of 10 μm . This suggests that sedimentation and aggregates are present. The sample is too polydisperse for a cumulative analysis. Thus, it is unsuitable for a DLS analysis. However, water-based PLA emulsions prepared using the mechanical treatment combined with ultrasonication led to monodisperse emulsions with a PDI of 0.027. The average particle size and distribution are shown in Figure 3.3 (e). The results show an average particle size of about 300 nm. This can be attributed to the fact that during the mechanical process, the shearing forces generated by the impeller of the dissolver at a very high shear rate (20 000 rpm) can break the PLA droplets contained in the oil phase to a smaller size. The ultrasonication treatment with high power up to 150 W has also significantly reduced the particle size to the nanometric level. With the help of the surrounding surfactants, the small PLA droplets maintained their size (Leong et al., 2009).

Ultrasonic homogenizers are an effective method for producing ultrafine droplets because they generate intense ultrasonic waves that break and mix the organic and aqueous phases

(McClements, 2012). On the other hand, the size of ultrasonic droplets tends to decrease as the power of the ultrasonic waves or the residence time in the disruption zone increases. The kind and amount of emulsifier used, and the viscosity of the organic phase all influence homogenization efficacy (Hadžiabdić et al., 2015).

Several thermodynamic and kinetic factors may help maintain the equilibrium of the dispersed phase. Among these factors are steric and electrostatic stabilization, which produce stability by particle repulsion. In contrast, increasing the viscosity of the continuous phase can be a crucial factor in obtaining kinetic stability by slowing particle aggregation and sedimentation (Lu & Gao, 2010). The ζ -potential measurements are crucial for determining the charged state of a dispersed phase droplet surface in stable emulsions, indicating the intensity of the repulsive forces between droplets. Hence, ζ -potential values are good indicators of emulsion stability (Leong et al., 2009). When dispersed polymeric particles exhibit a high zeta potential, they strongly repel each other, which prevents both coalescence and sedimentation. Conversely, when the zeta potential is low, the electrostatic repulsion is insufficient to maintain dispersion stability, leading to particle aggregation and possible flocculation. Generally, zeta potential values beyond ± 30 mV are considered indicative of stable dispersions, while values within this range typically correspond to unstable systems (Leong et al., 2009). The electrical charge on the surface of PLA droplets was around -25 mV, according to ζ -potential measurements of PLA-emulsion generated only by mechanical treatment, as shown in Figure 3.3 (f). The low ζ -potential value indicated that the PLA droplet's surface has a low surface charge resulting in a low repulsive force and, thus, a low energy barrier to flocculation and sedimentation. These results confirm those reported in the previous section, where we observed flocculation and sedimentation after storage for 296 h.

The ζ -potential measurements of PLA-emulsion prepared using mechanical combined ultrasonication treatments presented in Figure 3.3 (f) showed a high negative ζ -potential value of about -39 mV. These results indicate that the surface of PLA droplets possesses a high negative charge value, which generated a high repulsive force that exceeded the attractive force. Generally, when the ζ -potential is strong, the repulsive forces surpass the

force of attraction, resulting in a highly stable system. It was proposed that emulsions with ζ -potential values ranging from -11 to -25 mV were near the agglomeration limit. In comparison, emulsions with zeta potentials ranging from -40 to -50 mV were stable (McClements, 2015). Consequently, a stable system is established, validating prior findings on stability for more than 25 days of storage. It is well-reported in the literature that emulsions stabilized by non-ionic surfactants can contain a negative charge. It has been linked to oil-water interfaces' capacity to selectively absorb -OH species from water (Hui & Sherkat, 2005).

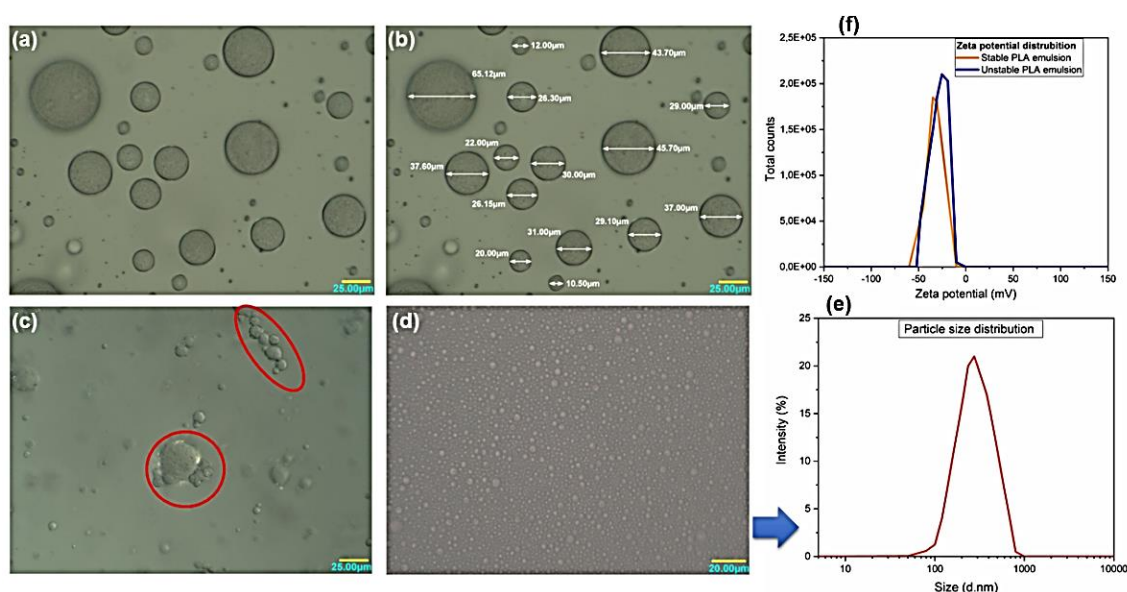


Figure 3.3 : Microscopic observations (after 48 h) of PLA-emulsions prepared using only mechanical process, (c) observations of coalescence after 296 h of PLA-emulsions, (d) microscopic observations (after 48 h) of PLA-emulsions prepared using combined mechanical and ultrasonic processes, (e) particle size distribution of PLA emulsion prepared using mechanical and ultrasonic treatments, and (f) the ζ -potential measurements of stable and unstable PLA emulsions.

3.5.4.4 Rheology measurements

Xanthan gum is widely used in the food industry as an efficient thickener, increasing viscosity at low concentrations. It exhibits pseudoplastic behavior and remains stable across various pH levels, temperatures, ionic strengths, and under shear during processing (Petri, 2015). Furthermore, xanthan gum improves emulsion colloidal stability; and

increases the lifespan of oil-in-water emulsions by increasing the viscosity of the dispersing phase (water), due to its viscous nature and non-adsorbing character (Chivero et al., 2015; Krstonošić et al., 2015). Table 3.3 summarizes the results, and Figure 3.4 depicts the curve of the variation in apparent viscosity as a function of xanthan gum concentration. The apparent viscosity was reported to approach 2120 mPa.s at a high xanthan gum concentration (2 wt.%). Increased xanthan gum concentration improved viscosity, leading to reduced PLA particle mobility and, consequently, a lower collision frequency. High increase in the apparent viscosity of the continuous phase represents a key factor in the production of stable emulsions (Schmidt-Thümmes et al., 2002).

Although increasing the viscosity of the continuous phase improves the stability of the emulsions, it was not our goal in this work since the used emulsions were already stable. Adjusting the apparent viscosity of the developed emulsions was intended to make the emulsions more processable for bar coating, with a good spread covering the paper's coating surface. Samples without xanthan gum showed a water-like viscosity which was hard to apply on the surface of the paper. A wide range of apparent viscosities is suitable for paper coating depending on the applied coating techniques, between 300 to 2000 mPa.s for stiff, bent, and roll blade techniques, 100 to 300 mPa.s for air knife technique, and between 300 to 1200 mPa.s for pre-metered size press technique (Sun et al., 2007). Despite the xanthan gum content, all tested emulsions showed the behavior of a non-Newtonian fluid. When the shear rate increased, the emulsion viscosity dropped. This shear-thinning behavior can be attributed to the fact that once the shear velocity is elevated enough to surpass the Brownian motion, the emulsion droplets get more and more ordered along the flow field, display less flow resistance, and have reduced viscosity (Swartz & Clare, 2012). Figure 3.4 demonstrates the viscosity values presented as a function of xanthan gum concentration. This graph shows that the apparent viscosity of the emulsions increased gradually by using 0 to 2 wt.% xanthan gum and rapidly when the xanthan gum concentration passed 0.25 wt.%. Its trend matched xanthan gum solution viscosity, indicating that xanthan gum concentration was the dominant factor. These results are consistent with those reported by (Steward et al., 2000). As previously stated, the intended

application is paper coating. Therefore, the emulsion with an apparent viscosity of 1080 ± 16.00 mPa.s and solid content of about 4.07% was chosen as a coating formulation on an industrial paper. Thickened PLA emulsions were stored before use at $4 \pm 1^\circ\text{C}$ to prevent degradation and microorganisms' growth.

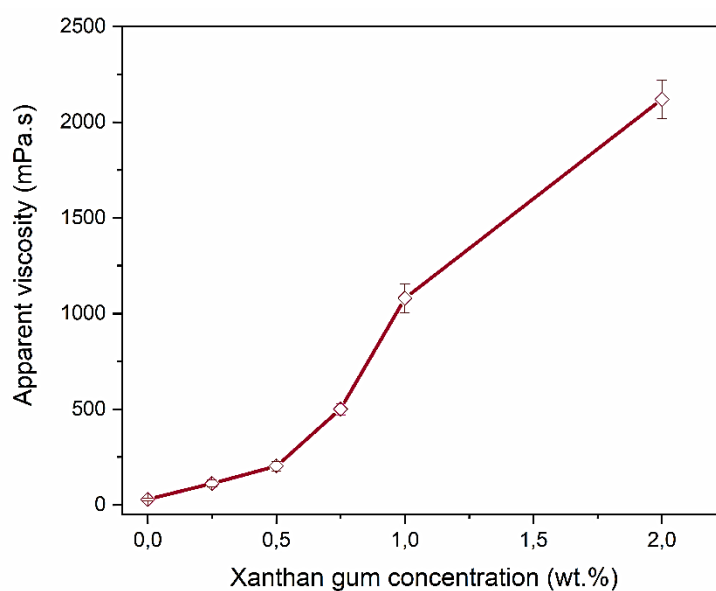


Figure 3.4 : PLA emulsion flow properties as a function of xanthan gum content.
Table 3.3 : Experimental values of apparent viscosity (mPa.s).

Concentration (wt.%)	Apparent viscosity (mPa.s)	Torque (%)
0	28.60 ± 2	/
0.25	112.80 ± 10	93.00
0.50	203 ± 12	90.80
0.75	501 ± 9	97.00
1	1080 ± 16	92.00
2	2120 ± 21	98.50

3.5.4.5 Minimum film formation temperature (MFFT)

The deposition of continuous films from polymer dispersions is a process of increasingly great industrial importance (Felton, 2013). The study of film formation is crucial for optimizing coating performance in paper-based packaging. The film formation process involves many major processes, beginning with an aqueous-based polymeric dispersion and ending with a free-standing polymeric film. The polymer spheres first pack together tightly because of water evaporation. The rate of water evaporation remains constant at this early stage of the process (Kopacic et al., 2018). Then, polymeric particles deform to occupy the empty areas left by the evaporated water. During continuous drying, the polymeric particles melt and flow, and the polymer chains combine to form the film, a process known as coalescence. These steps are commonly called the film-forming process (Andersson et al., 2002).

This section aims to better understand the effect of temperature on the formation of films from the prepared PLA emulsions. Figure 3.5 (a) shows the results of preparing films at room temperature ($23 \pm 1^\circ\text{C}$). Opaque, discontinuous materials upon water evaporation were obtained, showing that the films were very fragile, brittle, and cracked at room temperature. The observations for the surface of the fragments using scanning electronic microscopy (SEM) are shown in Figure 3.5 (a₁ and a₂) at $\times 1000$ and $\times 5000$ magnification. We can observe that PLA particles are intact after complete water evaporation without modification, suggesting no particles have coalesced. These observations were anticipated since the glass transition temperature (T_g) of PLA-LX975 is 58°C . At this point, the physical state of the polymer is expected to change from glassy hard to soft rubbery.

However, with temperatures higher than T_g of PLA-LX975 (80°C and 120°C), the formation of transparent continuous free-standing PLA films is observed and presented in Figure 3.5 (b and c). Coalescence and settling of emulsion polymers showed a reduction in thickness from $225 \pm 1.00\ \mu\text{m}$ (at 80°C) to around $170 \pm 2.00\ \mu\text{m}$ (at 120°C). This indicates that polymer particles are packed together and make a polymeric film. The surface observations of the prepared films are presented in Figure 3.5 (b₁, b₂, c₁, and c₂). From

micrographs of the samples prepared at 80°C, we can observe that most of the PLA particles are entirely melted with some micro-voids, as presented in Figure 3.5 (b₂) at 1000× magnification. The PLA particles are not entirely merged since the polymer at this temperature is in a rubbery state. With increasing the temperature to 120 °C, we can see that PLA particles entirely melted and ultimately merged, as shown in Figure 3.5 (c₁ and c₂), transitioning the physical state from a soft rubbery to a molten state.

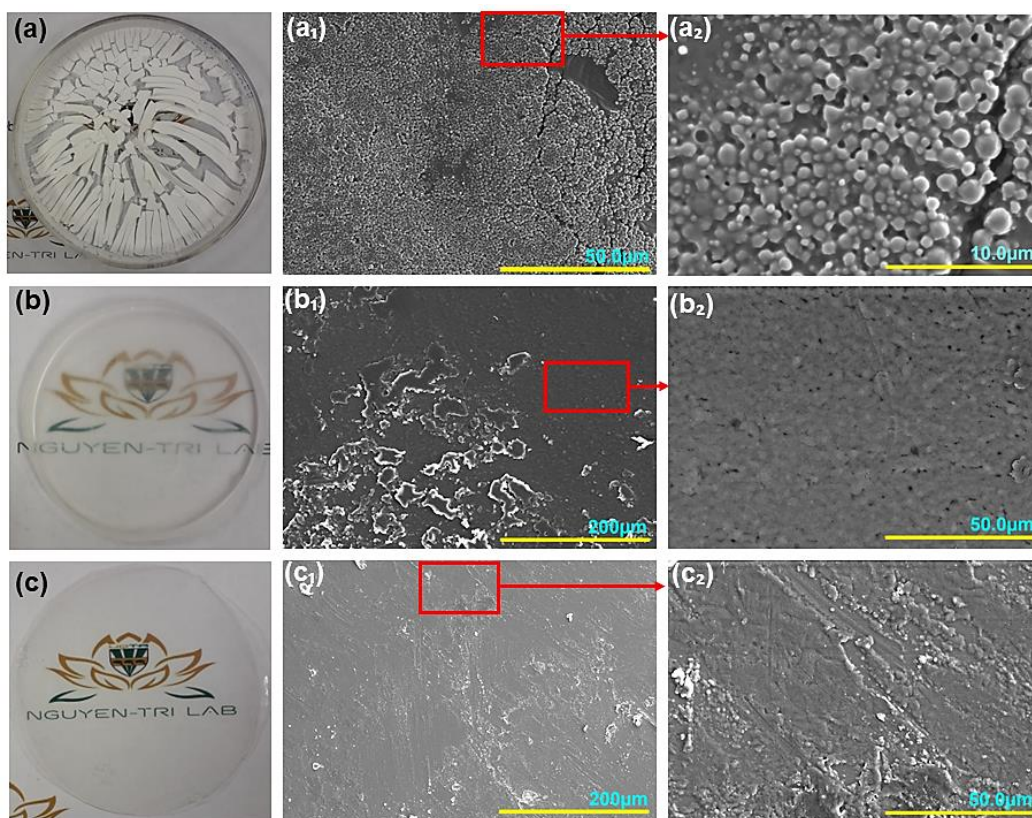


Figure 3.5 : SEM micrographs showing the surface morphology of PLA films obtained under different drying conditions: (a) Fragments of PLA film dried at room temperature (23 ± 1 °C) observed at (a₁) $\times 1000$ and (a₂) $\times 5000$ magnifications; (b) Continuous PLA film dried at 80 °C observed at (b₁) $\times 250$ and (b₂) $\times 1000$ magnifications; (c) Continuous PLA film dried at 120 °C observed at (c₁) $\times 250$ and (c₂) $\times 1000$ magnifications.

3.5.4.6 Morphology and surface properties of the coated paper

Figure 3.6 and Figure 3.7 show SEM observations of uncoated and coated paper surfaces and cross-sections with varied coat weights of 5, 10, and 15 g/m², respectively. The PLA coatings clearly affect the base paper's surface, as shown by the scanning electron microscopy (SEM) analysis. As shown in Figure 3.6 (a, a₁), the porous and fibrous characteristics of the base paper surface would allow water vapor and fluid molecules to penetrate easily. As a result, sealing the micropores on the surface of the base paper is a simple and effective technique to increase the barrier properties.

The test with a 5 g/m² formulation (Figure 3.6 b₁ and b₂) failed to completely cover the base paper surface, leaving a few micropores on the surface with the appearance of full irregularities of paper fibers. The cross-section picture in Figure 3.7 (b) supports these findings. Which shows a modest increase in paper thickness. This result is associated with the formation of a thin layer on the surface of the paper, which explains this poor coating quality. Nevertheless, increasing the coating weight to 10 and 15 g/m² enhanced the coating coverage of the paper surface and accomplished the complete sealing of all micropores (Figure 3.7 (d)). Furthermore, the thickness and the weight of the coatings increased practically linearly with the concentration of the PLA coating solution, for instance, the coating thickness increased to 8.12 and 14.85 μm, respectively.

Generally, the coating solution's solid content significantly impacts the coating's thickness and weight. This correlation has been demonstrated previously in the work of Rhim et al., (2009) [28]. Therefore, coating weights of 10 g/m² and 15 g/m² would significantly increase the barrier effectiveness by preventing liquid/gas penetration on the surface of the paper.

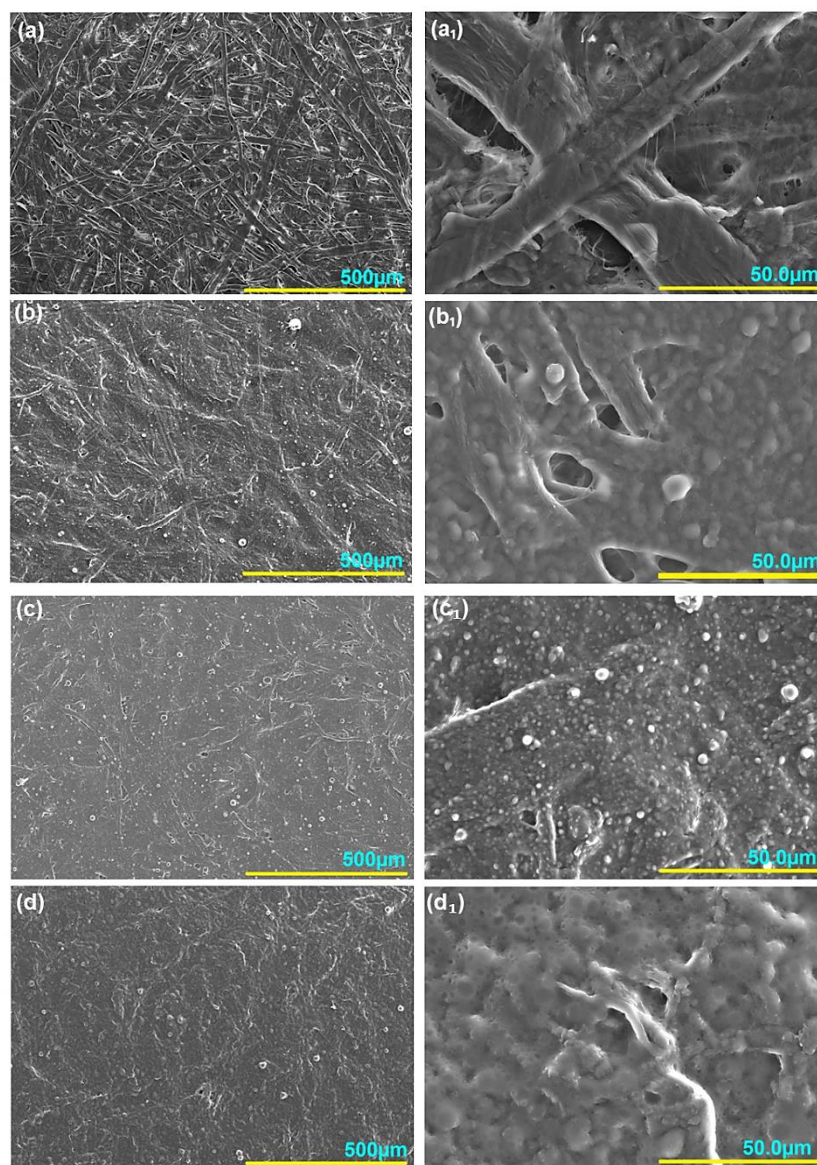


Figure 3.6: Surface SEM images ($\times 100$ (a,b,c,d); $\times 1000$ (a₁,b₁,c₁,d₁)) of uncoated paper (a,a₁), coated paper with 5 g/m² (b, b₁), coated paper with 10 g/m² (c,c₁) and coated paper with 15 g/m² (d,d₁).

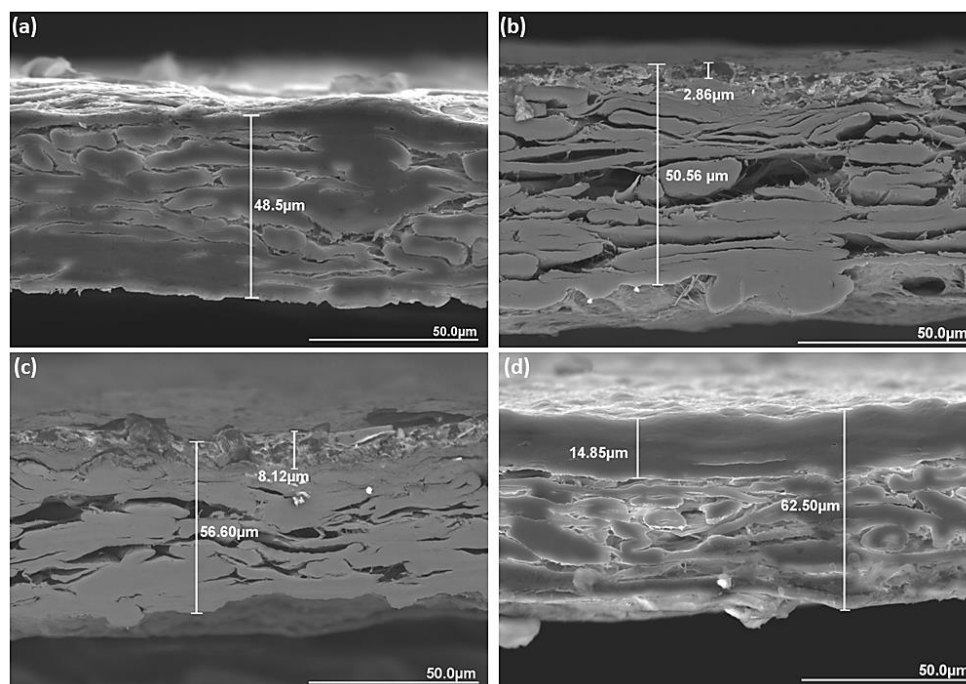


Figure 3.7 : SEM observations of the cross-sections of (a) uncoated paper, (b) 5 g/m², (c) 10 g/m² and (d) 15 g/m².

It is important to mention that the coated papers were free from folds, wrinkles, or other blemishes not commonly inherent in the paper. The roughness of the surface is an evaluation of the micro-irregularities on the surface texture of the material, which is made up of roughness, shape, and waviness. The roughness of the surface is an essential characteristic to observe when examining if a surface has been effectively coated. Therefore, a three-dimensional (3D) confocal test was used to study the surface roughness of the samples, as shown in Figure 3.8 (a,b,c and d). As demonstrated in Figure 3.8(e), the surface roughness decreases with increasing PLA content in the coating formulation, owing to the smooth, continuous film formed by PLA on the paper surface. Additionally, as the coating thickness increases, the surface irregularities of the base paper are progressively masked, further reducing its overall roughness. Which explains the slight decrease in the roughness of the base paper recorded using a 5 g/m² weight as related to the formation of a thin coating film not sufficient to fully cover the irregularities of the base paper. However, papers coated with 10 and 15 g/m² showed a smooth surface which is expected since

homogenous thick films were formed covering completely the irregularities of the base paper.

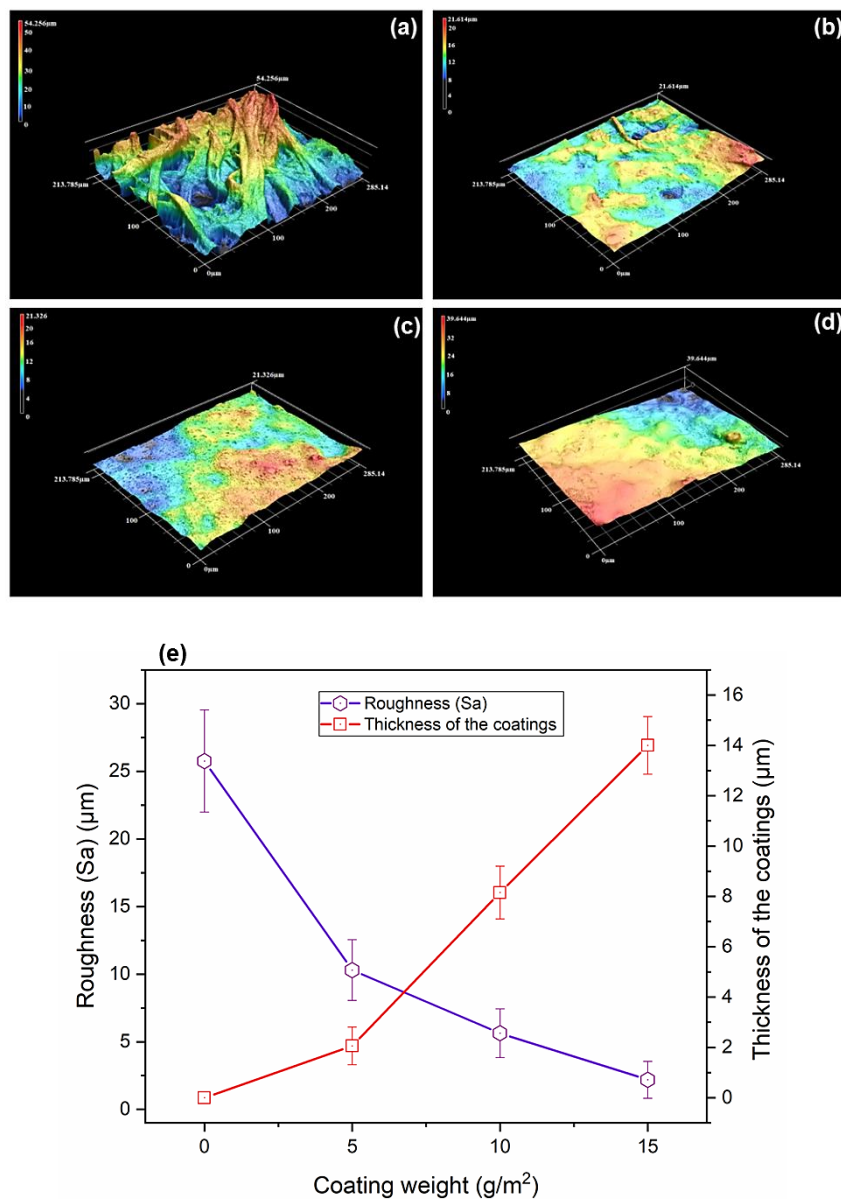


Figure 3.8 : Confocal profiler 3-D images of the surfaces (a) uncoated paper, (b) coated with 5 g/m², (c) 10 g/m², and (d) 15 g/m², (e) surface roughness (Sa) as a function of the coating weight and the thickness of the coatings.

3.5.4.7 Water vapor (WVP) and air permeability

Resistance towards the polar water vapor molecules penetrating inside the package is a highly required property in the paper packaging field since it prevents undesirable reactions oxidation and especially mold growth which can cause food poisoning in the case of food packaging (Kopacic et al., 2018). Table 3.4 summarizes the values of the water vapor transmission rate (WVTR) and water vapor permeability (WVP) of the base and coated paper. Due to the high porosity density of the paper and its hydrophilic character, the base paper had the greatest water vapor transmission rate and permeability values, 418.96 ± 7.00 ($\text{g}/\text{m}^2 \times 24\text{h}$) and 14.51 ± 3.00 ($10^{-6} \text{ g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{Pa}$). We observe a considerable reduction in the WVTR and permeability of the base paper after adding PLA coatings, to 34.46 ± 5.00 ($\text{g}/\text{m}^2 \times 24\text{h}$) at the coating weight of $15 \text{ g}/\text{m}^2$, demonstrating that PLA coatings are extremely effective in increasing the barrier properties of paper. This is due to the hydrophobic nature of PLA and the barrier effect caused by the PLA film covering the micropores of the base paper, preventing the penetration of water vapor molecules through the coated paper. This also suggests that the barrier properties of PLA-coated paper to water vapor improved as the coating weight increased, especially for 10 and $15 \text{ g}/\text{m}^2$. Also, it is important to mention that increasing paper thickness had a major effect on the permeability of water vapor by slowing the transmission rate through the volume of paper and hence increasing the barrier effect of the coatings.

Although these WVTR values remain higher than that of a typical commercial low-density polyethylene (LDPE) film ($25.4 \mu\text{m}$, $24 \text{ g}/\text{m}^2$), which exhibits a WVTR of about $15.5 \text{ g}/\text{m}^2 \times 24 \text{ h}$ under identical conditions (23°C , 50% RH), our results at a coating grammage of $15 \text{ g}/\text{m}^2$ were slightly lower than those reported by C. Kuggee et al. (2008) for a $200 \text{ g}/\text{m}^2$ linerboard coated with $12 \text{ g}/\text{m}^2$ of styrene-butadiene latex, which showed WVTR values ranging from 40 to $60 \text{ g}/\text{m}^2 \times 24 \text{ h}$ under the same conditions [69], [70]. As shown in Figure 3.9, the decrease in the permeability of water vapor in the case of coated paper was considerably related to the increase in coating weights and hence the thickness of the coatings [28] has reported using PLA (semicrystalline) solution to coat paperboard. The reported WVP value was $(1.31 \pm 0.18) \times 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$, significantly lower than

that of uncoated paperboard, which exhibited a WVP of $(4.21 \pm 0.27) \times 10^{-9} \text{ g}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$. It is important to note, however, that in this study — as well as in related works — semicrystalline PLA solutions in chloroform or methylene dichloride were applied as coatings on paperboard or Kraft paper. This choice of material and solvent system largely accounts for the lower WVP values reported (N et al., 2020), in contrast to our study, where a water-based emulsion of amorphous PLA was used to coat paper. Also, it is worth mentioning that using xanthan gum as a thickening agent for paper coating was rarely reported in the literature which makes this work among the first attempts to study the efficiency of xanthan gum as a thickening agent for biobased coating materials. Other reported works on coatings based on biopolymers such as whey-protein (J. H. Han & J. M. Krochta, 1999), alginate, or soy protein (J.-W. Rhim et al., 2006) have been found to decrease water vapor permeability as a function of the coating concentrations or the coating materials and posttreatment procedures.

Table 3.4 : **WVTR and WVP values of uncoated and coated paper at $23 \pm 1^\circ\text{C}$ and relative humidity (RH) of $50 \pm 2 \%$.**

Samples	Paper thickness (μm)	WVTR ($\text{g}/\text{m}^2 \times 24\text{h}$)	WVP [10^{-6} ($\text{g} \times \text{m}/\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{Pa}$)]
Uncoated paper	48.50 ± 1.00	418.96 ± 7.00	14.51 ± 3.00
5 g/m ²	50.56 ± 1.00	105.51 ± 4.00	3.79 ± 1.00
10 g/m ²	56.60 ± 1.00	67.62 ± 2.00	2.73 ± 0.50
15 g/m ²	62.50 ± 1.00	34.46 ± 5.00	1.53 ± 1.00

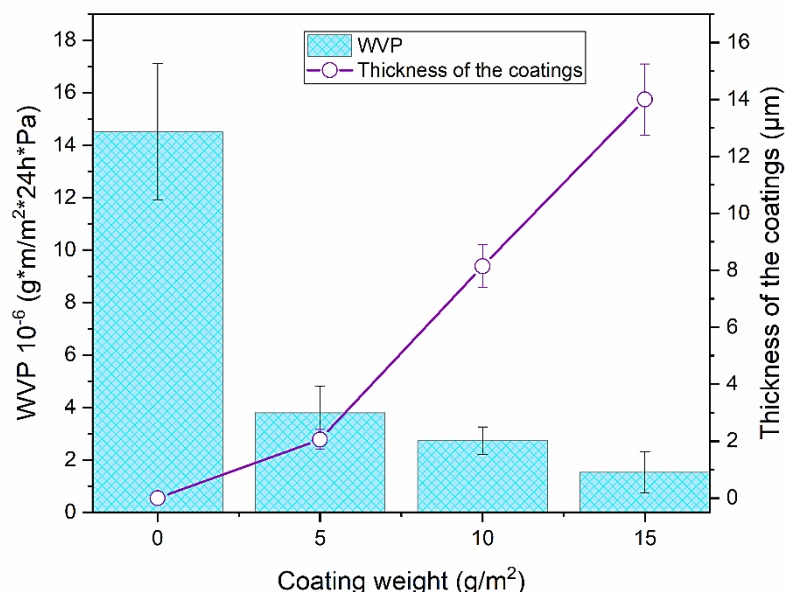


Figure 3.9 : Water vapor permeability (WVP) and thickness of the coatings (µm) as a function of coating weight (g/m²).

The air permeability analysis provides more information on the coating morphology. It is one of the most important barrier properties in the paper coating field since resisting the permeation of air from outside helps to protect and conserve the quality of the packaged products. Table 3.5 summarizes the results. The base paper showed a very high air permeability value. This result was expected due to the structure of the paper, namely its opening fiber network, voids and the irregularities generated by the tangled web of the lignocellulosic fibers (Kopacic et al., 2018).

In contrast, the air permeability of the substrate was considerably reduced in the paper-coated sample, approaching 0 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \times \text{s}$). As a result, increasing PLA coating weights gives better barrier properties to air permeability. As expected, the 10 and 15 g/m^2 PLA coatings on the paper show very low air permeability, 0.25 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \times \text{s}$), compared to an uncoated paper, 56.25 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \times \text{s}$). These results indicate that the PLA material covers the micropores of the paper by forming a film on the surface. And as observed in Table 3.5 the increase in the paper's thickness had significant effect on the air permeability of the base paper. Overall, the increase in the thickness enhanced the barrier properties of the paper. The observations derived from these results are consistent with the SEM results. On the

other hand, it is essential to mention that a 0 ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \times \text{s}$) permeability value has not been reached for all tested samples and that a volume of air has penetrated through the entire thickness of the coated paper. These results are probably attributed to the remaining micropores of the paper coated with 5 (g/m^2) and to the presence of some pinholes in the surfaces of the paper coated with 10 and 15 (g/m^2) PLA coatings. Additionally, numerous examples in the literature demonstrate the connection between crystallinity and permeability. Lower permeability is associated with higher crystallinity (McGonigle et al., 2004). Since the PLA grade used in this study is amorphous, this morphology lacks crystalline structures and has a short tortuosity route length for air diffusion.

Table 3.5 : Air permeability values of uncoated and coated paper at 23 ± 1 °C and 50 ± 2 % RH.

Samples	Paper thickness (μm)	Air permeability (mL/min)
Uncoated Paper	48.50 ± 1.00	56.25 ± 0.50
5 g/m^2	50.56 ± 1.00	1.50 ± 0.10
10 g/m^2	56.60 ± 1.00	0.75 ± 0.05
15 g/m^2	62.50 ± 1.00	0.25 ± 0.02

3.6 Conclusion

Sustainable bio-based PLA coatings for paper packaging applications have been successfully developed in the present work. First, stable aqueous PLA emulsions with nanometric particles size have been prepared using food-grade emulsifiers and small amounts of a low-toxicity solvent as an environmental approach. The nanometric size of PLA particles, the high negative charge distribution as revealed by ζ -potential measurements combined with the steric repulsive forces provided by the non-ionic emulsifiers, all these factors have contributed to kinetic stability for more than 25 days of storage at 23 ± 1 °C without using a stabilizer or thickening agent. Drying samples of the stable emulsion below the T_g of PLA-LX975 (58 °C) at room temperature 23 ± 1 °C and

45 °C led to brittle and cracked films. However, drying above the T_g of PLA-LX975, continuous and free-standing films indicate that the minimum formation temperature is a few degrees above the T_g of PLA-LX975. As a first attempt, the developed PLA emulsions were then coated on paper using food-grade polysaccharide xanthan gum as a thickening agent. Different weight coatings were used ranging from 5, 10, to 15 g/m². The morphology of the coated paper surface revealed an excellent emulsion dispersion covering most of the micropores and imperfections of the paper surface especially for the grammage 10 and 15 g/m². Increasing the paper's thickness had a significant positive effect on the surface and barrier properties of the base paper. Finally, these results indicate that the biodegradable water-based PLA emulsions developed in this study have promise for coated paper applications in substitute of current non-biodegradable synthetic polymers, representing a significant environmental risk.

Funding Sources

The current work was financially supported by The Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), the College and Community Innovation Grant Program, Consortium de recherche et innovations en bioprocédés industriels au Québec (CRIBIQ), and Kruger Inc., (Quebec, Canada).

Acknowledgment

The authors would also like to acknowledge the participation of students and technicians in the current work of Dr. Vu Nhu Nang (UQTR, Canada), (Innofibre, Cégep de Trois-Rivières, Canada), and Kéziah Milette, Céline Leduc, Isabelle Boulan (I2E3, UQTR, Canada).

3.7 References

- Aguirre, M., Ballard, N., Gonzalez, E., Hamzehlou, S., Sardon, H., Calderon, M., Paulis, M., Tomovska, R., Dupin, D., Bean, R. H., Long, T. E., Leiza, J. R., & Asua, J. M. (2023). Polymer Colloids: Current Challenges, Emerging Applications, and New Developments. *Macromolecules*, 56(7), 2579–2607. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.3c00108>
- Al-Maqtari, Q. A., Ghaleb, A. D. S., Mahdi, A. A., Al-Ansi, W., Noman, A. E., Wei, M., Al-Adeeb, A., & Yao, W. (2021). Stabilization of water-in-oil emulsion of *Pulicaria jaubertii* extract by ultrasonication: Fabrication, characterization, and storage stability. *Food Chemistry*, 350, 129249. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129249>
- Ammala, A. (2011). Nylon-MXD6 resins for food packaging. In *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging* (pp. 243–260). Elsevier. <https://doi.org/10.1533/9780857092786.1.243>
- Andersson, C., Ernstsson, M., & Järnström, L. (2002). Barrier properties and heat sealability/failure mechanisms of dispersion-coated paperboard. *Packaging Technology and Science*, 15(4), 209–224. <https://doi.org/10.1002/pts.590>
- Bandera, D., Meyer, V., Prevost, D., Zimmermann, T., & Boesel, L. (2016). Polylactide/Montmorillonite Hybrid Latex as a Barrier Coating for Paper Applications. *Polymers*, 8(3), 75. <https://doi.org/10.3390/polym8030075>
- Belletti, G., Buoso, S., Ricci, L., Guillem-Ortiz, A., Aragón-Gutiérrez, A., Bortolini, O., & Bertoldo, M. (2021). Preparations of Poly(lactic acid) Dispersions in Water for Coating Applications. *Polymers*, 13(16), 2767. <https://doi.org/10.3390/polym13162767>
- Boyd, J., Parkinson, C., & Sherman, P. (1972). Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept. *Journal of Colloid and Interface Science*, 41(2), 359–370. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(72\)90122-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(72)90122-1)
- Buoso, S., Belletti, G., Ragno, D., Castelvetro, V., & Bertoldo, M. (2022). Rheological Response of Polylactic Acid Dispersions in Water with Xanthan Gum. *ACS Omega*, 7(15), 12536–12548. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05382>
- Chivero, P., Gohtani, S., Yoshii, H., & Nakamura, A. (2015). Effect of xanthan and guar gums on the formation and stability of soy soluble polysaccharide oil-in-water emulsions. *Food Research International*, 70, 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.01.025>
- Cunningham, M. F., Campbell, J. D., Fu, Z., Bohling, J., Leroux, J. G., Mabee, W., & Robert, T. (2019). Future green chemistry and sustainability needs in polymeric coatings. *Green Chemistry*, 21(18), 4919–4926. <https://doi.org/10.1039/C9GC02462J>

- Farah, S., Anderson, D. G., & Langer, R. (2016). Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications — A comprehensive review. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 367–392. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.012>
- Felton, L. A. (2013). Mechanisms of polymeric film formation. *International Journal of Pharmaceutics*, 457(2), 423–427. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2012.12.027>
- Fereydoon, M., & Ebnesajjad, S. (2013). Development of High-Barrier Film for Food Packaging. In *Plastic Films in Food Packaging* (pp. 71–92). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3112-1.00005-3>
- Gontard, N., Thibault, R., Cuq, B., & Guilbert, S. (1996). Influence of Relative Humidity and Film Composition on Oxygen and Carbon Dioxide Permeabilities of Edible Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44(4), 1064–1069. <https://doi.org/10.1021/jf9504327>
- Grøstad, K., & Pedersen, A. (2010). Emulsion Polymer Isocyanates as Wood Adhesive: A Review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(8–10), 1357–1381. <https://doi.org/10.1163/016942410X500981>
- Guillaume, C., Pinte, J., Gontard, N., & Gastaldi, E. (2010). Wheat gluten-coated papers for bio-based food packaging: Structure, surface and transfer properties. *Food Research International*, 43(5), 1395–1401. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.04.014>
- Hadžiabdić, J., Elezović, A., Rahić, O., Mujezin, I., & Vranić, E. (2015). Stability of suspensions: theoretical and practical considerations before compounding. *International Journal of Pharmaceutical Compounding*, 19(1), 78–85.
- Horváth, I. T. (2008a). Solvents from nature. *Green Chemistry*, 10(10), 1024. <https://doi.org/10.1039/b812804a>
- Horváth, I. T. (2008b). Solvents from nature. *Green Chemistry*, 10(10), 1024. <https://doi.org/10.1039/b812804a>
- Hu, Y.-T., Ting, Y., Hu, J.-Y., & Hsieh, S.-C. (2017). Techniques and methods to study functional characteristics of emulsion systems. *Journal of Food and Drug Analysis*, 25(1), 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.10.021>
- Hui, Y. H., & Sherkat, F. (Eds.). (2005). *Handbook of Food Science, Technology, and Engineering - 4 Volume Set*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b15995>
- Immanuel, C. D., Doyle, F. J., Cordeiro, C. F., & Sundaram, S. S. (2003). Population balance PSD model for emulsion polymerization with steric stabilizers. *AIChE Journal*, 49(6), 1392–1404. <https://doi.org/10.1002/aic.690490606>

- J. H. Han, & J. M. Krochta. (1999). WETTING PROPERTIES AND WATER VAPOR PERMEABILITY OF WHEY-PROTEIN-COATED PAPER. *Transactions of the ASAE*, 42(5), 1375–1382. <https://doi.org/10.13031/2013.13300>
- Kaltsa, O., Gatsi, I., Yanniotis, S., & Mandala, I. (2014). Influence of Ultrasonication Parameters on Physical Characteristics of Olive Oil Model Emulsions Containing Xanthan. *Food and Bioprocess Technology*, 7(7), 2038–2049. <https://doi.org/10.1007/s11947-014-1266-1>
- Kaufmann, J., Winnefeld, F., & Zurbiggen, R. (2012). Polymer dispersions and their interaction with mortar constituents and ceramic tile surfaces studied by zeta-potential measurements and atomic force microscopy. *Cement and Concrete Composites*, 34(5), 604–611. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.01.012>
- Khwaldia, K., Arab-Tehrany, E., & Desobry, S. (2010). Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(1), 82–91. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2009.00095.x>
- Klinkesorn, U., Sophanodora, P., Chinachoti, P., & McClements, D. J. (2004). Stability and rheology of corn oil-in-water emulsions containing maltodextrin. *Food Research International*, 37(9), 851–859. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2004.05.001>
- Kopacic, S., Walzl, A., Zankel, A., Leitner, E., & Bauer, W. (2018). Alginate and Chitosan as a Functional Barrier for Paper-Based Packaging Materials. *Coatings*, 8(7), 235. <https://doi.org/10.3390/coatings8070235>
- Krstonošić, V., Dokić, L., Nikolić, I., & Milanović, M. (2015). Influence of xanthan gum on oil-in-water emulsion characteristics stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloids*, 45, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.10.024>
- Lastra Ripoll, S. E., Quintana Martínez, S. E., & García Zapateiro, L. A. (2021). Rheological and Microstructural Properties of Xanthan Gum-Based Coating Solutions Enriched with Phenolic Mango (*Mangifera indica*) Peel Extracts. *ACS Omega*, 6(24), 16119–16128. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c02011>
- Leong, T. S. H., Wooster, T. J., Kentish, S. E., & Ashokkumar, M. (2009). Minimising oil droplet size using ultrasonic emulsification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(6), 721–727. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.02.008>
- Li, X., Hegyesi, N., Zhang, Y., Mao, Z., Feng, X., Wang, B., Pukánszky, B., & Sui, X. (2019). Poly(lactic acid)/lignin blends prepared with the Pickering emulsion template method. *European Polymer Journal*, 110, 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.12.001>

- Li, Y., & Xiang, D. (2019). Stability of oil-in-water emulsions performed by ultrasound power or high-pressure homogenization. *PLOS ONE*, 14(3), e0213189. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0213189>
- Li, Z., Tian, C., Yu, S., Lin, X., Liang, S., & Wang, J. (2022). Construction of durable polyurea/polyvinylidene chloride composite film with high water vapor barrier property. *Thin Solid Films*, 752, 139253. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139253>
- Lim, L.-T., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8), 820–852. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004>
- Lu, G. W., & Gao, P. (2010). Emulsions and Microemulsions for Topical and Transdermal Drug Delivery. In *Handbook of Non-Invasive Drug Delivery Systems* (pp. 59–94). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2025-2.10003-4>
- Ludwig, I., Schabel, W., Ferlin, P., Castaing, J.-C., & Kind, M. (2009). Drying, film formation and open time of aqueous polymer dispersions. *The European Physical Journal Special Topics*, 166(1), 39–43. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2009-00875-1>
- Márquez, A. L., Palazolo, G. G., & Wagner, J. R. (2007). Water in oil (w/o) and double (w/o/w) emulsions prepared with spans: microstructure, stability, and rheology. *Colloid and Polymer Science*, 285(10), 1119–1128. <https://doi.org/10.1007/s00396-007-1663-3>
- Martins, T. D., Ribeiro, T., & Farinha, J. P. S. (2021). Overview of Silica-Polymer Nanostructures for Waterborne High-Performance Coatings. *Polymers*, 13(7), 1003. <https://doi.org/10.3390/polym13071003>
- McClements, D. J. (2012). Advances in fabrication of emulsions with enhanced functionality using structural design principles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17(5), 235–245. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2012.06.002>
- McClements, D. J. (2015). *Food Emulsions*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b18868>
- McGonigle, E. -A., Liggat, J. J., Pethrick, R. A., Jenkins, S. D., Daly, J. H., & Hayward, D. (2004). Permeability of N₂, Ar, He, O₂, and CO₂ through as-extruded amorphous and biaxially oriented polyester films: Dependence on chain mobility. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42(15), 2916–2929. <https://doi.org/10.1002/polb.20141>
- Mehravar, S., Ballard, N., Tomovska, R., & Asua, J. M. (2019). Polyurethane/Acrylic Hybrid Waterborne Dispersions: Synthesis, Properties and Applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(46), 20902–20922. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02324>

- Melchiorre Di Crescenzo, M., Zendri, E., Sánchez-Pons, M., Fuster-López, L., & Yusá-Marco, D. J. (2014). The use of waterborne paints in contemporary murals: Comparing the stability of vinyl, acrylic and styrene-acrylic formulations to outdoor weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 107, 285–293. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.12.034>
- Mirhosseini, H., Tan, C. P., Hamid, N. S. A., Yusof, S., & Chern, B. H. (2009). Characterization of the influence of main emulsion components on the physicochemical properties of orange beverage emulsion using response surface methodology. *Food Hydrocolloids*, 23(2), 271–280. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.02.007>
- Moja, T. N., Mishra, S. B., & Mishra, A. K. (2021). Conductive polymer-based nanocomposites for the removal of hexavalent chromium and trivalent arsenic from wastewater solution. In *Natural Polymers-Based Green Adsorbents for Water Treatment* (pp. 243–266). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820541-9.00006-5>
- Mosca, M., Cuomo, F., Lopez, F., & Ceglie, A. (2013). Role of emulsifier layer, antioxidants and radical initiators in the oxidation of olive oil-in-water emulsions. *Food Research International*, 50(1), 377–383. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.10.046>
- Mujtaba, M., Lipponen, J., Ojanen, M., Puttonen, S., & Vaitinen, H. (2022). Trends and challenges in the development of bio-based barrier coating materials for paper/cardboard food packaging; a review. *Science of The Total Environment*, 851, 158328. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.158328>
- N, S., S, A. K., A, P., & S, G. (2020). Studies on Semi-crystalline Poly Lactic Acid (PLA) as a Hydrophobic Coating Material on Kraft Paper for Imparting Barrier Properties in Coated Abrasive Applications. *Progress in Organic Coatings*, 145, 105682. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105682>
- Paul, U. C., Bayer, G., Grasselli, S., Malchiodi, A., & Bayer, I. S. (2022). Biodegradable, Stretchable and Transparent Plastic Films from Modified Waterborne Polyurethane Dispersions. *Polymers*, 14(6), 1199. <https://doi.org/10.3390/polym14061199>
- Petri, D. F. S. (2015). Xanthan gum: A versatile biopolymer for biomedical and technological applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(23). <https://doi.org/10.1002/app.42035>
- Pichot, R., Spyropoulos, F., & Norton, I. T. (2010). O/W emulsions stabilised by both low molecular weight surfactants and colloidal particles: The effect of surfactant type and concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 352(1), 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.08.021>

- Reddy, S. R., & Fogler, H. S. (1981). Emulsion stability: Delineation of different particle loss mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 79(1), 105–113.
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(81\)90053-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(81)90053-9)
- Rhim, J. -W., & Kim, J. -H. (2009). Properties of Poly(lactide)-Coated Paperboard for the Use of 1-Way Paper Cup. *Journal of Food Science*, 74(2). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01073.x>
- Rhim, J.-W., Lee, J.-H., & Hong, S.-I. (2006). Water resistance and mechanical properties of biopolymer (alginate and soy protein) coated paperboards. *LWT - Food Science and Technology*, 39(7), 806–813. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.05.008>
- Sarkar, B., Megharaj, M., Xi, Y., & Naidu, R. (2011). Structural characterisation of Arquad® 2HT-75 organobentonites: Surface charge characteristics and environmental application. *Journal of Hazardous Materials*, 195, 155–161.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.016>
- Schmidt-Thümmes, J., Schwarzenbach, E., & Lee, D. I. (2002). Applications in the Paper Industry. In *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications* (pp. 75–101). Wiley.
<https://doi.org/10.1002/3527600582.ch4>
- Sébastien, F., Stéphane, G., Copinet, A., & Coma, V. (2006). Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains. *Carbohydrate Polymers*, 65(2), 185–193.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.006>
- Sharma, S., & Rao, T. V. R. (2015). Xanthan gum based edible coating enriched with cinnamic acid prevents browning and extends the shelf-life of fresh-cut pears. *LWT - Food Science and Technology*, 62(1), 791–800. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.11.050>
- Sharma, T., Kumar, G. S., Chon, B. H., & Sangwai, J. S. (2015). Thermal stability of oil-in-water Pickering emulsion in the presence of nanoparticle, surfactant, and polymer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 22, 324–334.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.07.026>
- Song, Z., Xiao, H., & Zhao, Y. (2014). Hydrophobic-modified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapor transmission rate (WVTR) of paper. *Carbohydrate Polymers*, 111, 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.049>
- Stephen Harrod. (2023). *The Future of Functional & Barrier Coatings for Paper & Board to 2028*.

- Steward, P. A., Hearn, J., & Wilkinson, M. C. (2000). An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 86(3), 195–267. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00037-8)
- Sui, X., Bi, S., Qi, B., Wang, Z., Zhang, M., Li, Y., & Jiang, L. (2017). Impact of ultrasonic treatment on an emulsion system stabilized with soybean protein isolate and lecithin: Its emulsifying property and emulsion stability. *Food Hydrocolloids*, 63, 727–734. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.024>
- Sun, C., Gunasekaran, S., & Richards, M. P. (2007). Effect of xanthan gum on physicochemical properties of whey protein isolate stabilized oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids*, 21(4), 555–564. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.06.003>
- Swartz, N. A., & Clare, T. L. (2012). Understanding the differences in film formation mechanisms of two comparable solvent based and water-borne coatings on bronze substrates by electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 62, 199–206. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.12.015>
- TAKAMURA, A., MINOWA, T., NORO, S., & KUBO, T. (1979). Effects of tween and span group emulsifiers on the stability of o/w emulsions. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 27(12), 2921–2926. <https://doi.org/10.1248/cpb.27.2921>
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (1997). *TAPPI T 448 om-97: Water vapor transmission rate of paper and paperboard at high temperature and humidity*.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (2018). *TAPPI T 536 om-18: Resistance of paper to passage of air (high-pressure Gurley method)*.
- Wang, T., & Drzal, L. T. (2012). Cellulose-Nanofiber-Reinforced Poly(lactic acid) Composites Prepared by a Water-Based Approach. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(10), 5079–5085. <https://doi.org/10.1021/am301438g>
- Zaki, N. N. (1997). Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125(1), 19–25. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03768-5](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03768-5)
- Zhou, X., Li, Y., Fang, C., Li, S., Cheng, Y., Lei, W., & Meng, X. (2015). Recent Advances in Synthesis of Waterborne Polyurethane and Their Application in Water-based Ink: A Review. *Journal of Materials Science & Technology*, 31(7), 708–722. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.03.002>

Ziar, H., & Riazi, A. (2022). Polysorbate 80 improves the adhesion and survival of yogurt starters with cholesterol uptake abilities. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 29(8), 103367. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2022.103367>

Chapitre 4 - ARTICLE 2 : Élaboration de nouvelles émulsions aqueuses de nanocomposites à base d'acide polylactique amorphe et d'argile, par émulsification évaporation du solvant.

4.1 Avant-propos

Cet article porte sur le développement de formulations biosourcées à base de nanocomposites PLA chargés d'argile organiquement modifiée, préparées par la méthode d'émulsification évaporation de solvant, avec l'utilisation de la gomme xanthane comme agent épaississant pour le couchage du papier Kruger. Différents paramètres influençant la stabilité des émulsions aqueuses ont été évalués. Par ailleurs, les propriétés morphologiques et thermiques des films préparés à partir de ces émulsions ont été étudiées, ainsi que la rhéologie des émulsions épaissies à l'aide de gomme xanthane avant leur application comme couchage sur le papier Kruger.

Publié dans la revue *Polymer Composites*, le 10 octobre 2024, volume 45, pages 12975-12994. <https://doi.org/10.1002/pc.28681>

- **Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont dans l'ordre :**

Abdenour CHENNI, étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques.

Laboratoire des Matériaux Avancés pour l'Energie et l'Environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : abdenour.chenni@uqtr.ca.

Phuong Nguyen-Tri, Professeur

Laboratoire des Matériaux Avancés pour l'Energie et l'Environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Institut d'Innovations en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Phuong.nguyen-tri@uqtr.ca.

Bruno Chabot, Professeur

Institut d'Innovations en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Bruno.Chabot@uqtr.ca.

Simon Barnabé, Professeur

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Simon.Barnabé@uqtr.ca.

Julien Bley, Ingénieur

Innofibre - 3351, Boulevard des Forges, Trois-Rivières, QC G9A 5E6, Canada.

Courriel : julien.bley@cegeptr.qc.ca.

Balazs Tolnai, Recherche et développement

Kruger Inc., 3285 rue Bedford, Montréal, Québec H3S 1G5, Canada.

Courriel: Balazs.Tolnai@kruger.ca.

Guy Njamen, Recherche et développement

Kruger Inc., 3285 rue Bedford, Montréal, Québec H3S 1G5, Canada.

Courriel: Guy.Njamen@kruger.ca.

Mostafa Eesaee, Post- doctorant

Laboratoire des Matériaux Avancés pour l'Energie et l'Environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : mostafa.eesaee@uqtr.ca

Contributions des auteurs : Abdenour Chenni est l'auteur principal de cet article et a effectué les expériences scientifiques et la rédaction. Pr. Phuong Nguyen-Tri, Pr. Simon Barnabé. Pr. Bruno Chabot, Mostafa Eesaee, Julien Bley, Balazs Tolnai et Njamin Guy ont aidé à la rédaction et à la correction de l'article.

4.2 Résumé

Des émulsions aqueuses de nanocomposites d'acide polylactique (PLA) chargées de montmorillonite organiquement modifiée (MMt) ont été développées avec succès en tant que formulations biosourcées pour le couchage de papier, en utilisant la méthode d'émulsification et évaporation de solvant. Les mécanismes de stabilisation électrostatique et stérique ont permis de produire des émulsions stables pendant jusqu'à 5 mois à 23 ± 1 °C, grâce aux fortes forces répulsives entre les nanoparticules de PLA, ce qui a été confirmé par les analyses de potentiel zêta (ζ) et de diffusion dynamique de la lumière (DLS). Les particules de MMt ont été complètement encapsulées par le PLA, comme l'ont montré les micrographies en microscopie électronique à transmission (TEM). En outre, le processus de formation du film a mis en évidence l'importance du type d'émulsifiant et de sa solubilité dans la matrice polymère, car aucun film n'a été formé lorsque l'oléate de sodium était utilisé seul, contrairement aux films continus et homogènes obtenus avec une combinaison de Tween 80 (80 % m/m) et d'oléate de sodium (20 % m/m). Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) des surfaces de coupe transversale ont révélé une dispersion homogène des particules de MMt, sans formation d'amas ou d'agglomérats. Les analyses thermiques, incluant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et les analyses thermogravimétriques (TGA), ont montré une réduction de la température de transition vitreuse (T_g) et de la stabilité thermique du PLA pur, une réduction qui a été compensée par l'ajout de MMt en raison de l'effet de confinement. Enfin, les émulsions épaissies de PLA et PLA/MMt, utilisant 1 % m/m de

gomme de xanthane, ont montré un comportement non newtonien et un écoulement fluidifiant par cisaillement, avec des valeurs de viscosité appropriées pour le couchage du papier.

Mots clés : Acide Polylactique, nanocomposites, milieu aqueux, argile organique, films, couchage de papier.

4.3 Abstract

Water based polylactic acid (PLA)-surface modified montmorillonite (MMt) nanocomposites as biobased formulations for paper coating were successfully developed using emulsification solvent evaporation method. Electrostatic and steric stabilization mechanisms have contributed to the production of stable emulsions up to 5 months at 23 ± 1 °C, revealing strong repulsive forces generated between the nanoparticles as confirmed by zeta potential (ζ) and dynamic light scattering (DLS) analysis. MMt particles were fully encapsulated by PLA as demonstrated by transmission electron microscopy (TEM) micrographs. Meanwhile the film formation process highlighted the importance of emulsifier's type and solubility in the polymer matrix, as no films were obtained when sodium oleate was used alone compared to continuous, homogeneous, and free-standing films obtained when the combination Tween 80 (80 wt.%) – sodium oleate (20 wt.%) was used. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs of the cross-section's surfaces showed homogeneous dispersion of the MMt particles with no clusters or agglomerates formed. Thermal analyses using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analyzes (DSC-TGA) showed an overall reduction in the glass transition temperature (T_g) and the thermal stability of neat PLA, whoever this reduction was recovered when MMt was added due to the confinement effect. Thickened PLA and PLA/MMt emulsions using 1 wt.% xanthan gum showed a non-Newtonian behavior and shear thinning flow with suitable viscosity values for paper coating applications.

Keywords: Polylactic acid, nanocomposites, aqueous media, organoclays, films, paper coatings.

Highlights:

- Development of stable PLA/organoclay nanocomposite aqueous dispersions.
- Steric and electrostatic mechanisms provided excellent stability.
- Full encapsulation of organoclay platelets in nanometric PLA particles.
- Formation of free-standing films from PLA/organoclay emulsions.
- Thickened PLA/organoclay emulsions using Xanthan gum for paper coatings.

4.4 Introduction

In recent years, polymer nanocomposites have gained much more interest and emerged as a class of versatile advanced materials. A numerous denomination of applications in coatings and adhesives fields have been unlocked by the advancement in this category of materials (Amin et al., 2022). The concept behind creating this category of materials is based on generating a large interface of interactions between the nanometric fillers and polymer chains, the more this interface is large the more likely to produce new materials with new enhanced properties (Pielichowski & Pielichowska, 2018). The polymer/clay nanocomposites are the new route to prepare end products with improved barrier, thermomechanical performances, chemical resistance and flame retardation properties, these properties are not to be found in the two components taken separately. Indeed, these properties are strongly dependent on the nanofillers dispersion quality in polymer matrix. Therefore, a good homogenous dispersion at nanometric scale is the main goal during the preparation of these types of materials. However, it is a difficult task to achieve because the nanofillers tend to agglomerate due to the strong van der Waals forces between the particles resulting in macro or micro-composites with poor properties (Tofighy & Mohammadi, 2020). Therefore, surface modification and functionalization of the nanofillers are the most common techniques employed to improve the interfacial interactions and the polymer/nanofillers compatibility and thus to prepare nanocomposites

with high performance for advanced applications(Amin et al., 2022; Tofighy & Mohammadi, 2020).

Among different biodegradable polymers used to prepare bio-nanocomposite materials, polylactic acid (PLA) is the most promising biobased polymer as a substitute to the conventional non-biodegradable polymers. It is a linear thermoplastic polyester produced using ring opening polymerization of L-lactides and D, L-lactides respectively, cyclic dimers obtained by the depolymerization of the lactic acid, the latter is obtained by fermentation of corn, sugar cane...etc(Swetha et al., 2023). The ratio between the enantiomers L and D is shown to be significantly affecting the properties of the produced PLA, the commercial PLA grades are composed of poly(L-lactide) acid and poly (D, L-lactide) acid. Besides its biodegradability using composting conditions, PLA exhibits interesting mechanical properties comparable to those of polyethylene terephthalate (PET) and polystyrene (PS) with a low T_g compared to both(Ahmed & Varshney, 2011; Picard et al., 2011).

On another hand, PLA exhibits low barrier properties to gas, low thermal stability, toughness brittleness and low crystallization rates(Chow et al., 2018; Murariu & Dubois, 2016). To overcome these limitations, the dispersions of lamellar nanofillers into PLA matrix proved to have a significant positive effect on its overall performances only when the dispersion is maintained at the nanometric scale instead of micro or macro-metric scale(Yilmaz et al., 2010). Among the nanofillers, layered silicates such as saponite, mica, hectorite, etc, are the most used to prepare polymer nanocomposites, but the most widely used clay is montmorillonite having a lamellar structure that belongs to the 2:1 phyllosilicate. With a crystal structure consisting of two layers composed of SiO_4 -tetrahedron and one sandwiched layer composed of Al-octahedron, water molecules are localized between three-layer ions of Al, Fe and Mg(Leszczynska et al., 2007). PLA reinforced with montmorillonite have been extensively reported in the literature(Fambri et al., 2020; Purnama et al., 2013; D. Wu et al., 2007).

Besides some enhancement in the thermomechanical properties of the final nanocomposites, the issue of incompatibility between the hydrophobic PLA and the hydrophilic montmorillonite was mostly reported, leading to the formation of micro-composites with poor properties(Othman et al., 2019). An appealing approach that has attracted growing interest over the past decade is the use of organoclays, particularly surface-modified montmorillonite, for the preparation of PLA nanocomposites, due to the large interface of the organoclay platelets interacting with PLA chains combined with the very high aspect ratio provided by the dispersion at the nanometric scale in form of intercalation, exfoliation, or intercalation/exfoliation structures(Chang et al., 2016). Moreover, the presence of the nano-dispersed organoclays in neat PLA matrix significantly improves its gas and water vapor barrier properties by affecting its crystallization rate and creating a tortuous pathway(Picard et al., 2011). There are four main ways to prepare PLA nanocomposites, direct intercalation molten, *in situ* polymerization, sol-gel process and intercalation by polymer solution(Leszczynska et al., 2007). A form of *in situ* polymerization method, involving the encapsulation of organoclay within the polymer matrix followed by dispersion in an aqueous medium, has attracted considerable research attention. This growing interest is due not only to the eco-friendly nature of these systems but also to their versatility, with potential applications in fields such as paper coatings for packaging, waterborne paints, drug delivery systems, adhesives, and more(Yilmaz et al., 2010). The most widely used processes to produce this type of polymer nanocomposite dispersions is by conventional emulsion polymerization (Bagheri et al., 2020; Castillo-Pérez et al., 2019; Wang et al., 2016), or by mini- emulsion polymerization(Kartaloğlu & Delibaş, 2024; Mičušík et al., 2010). Another widely used technique to prepare aqueous polymer dispersions is emulsification solvent evaporation method which is a two steps technique requiring initially the emulsification of polymer solution in volatile solvent followed by solvent evaporation resulting in harden polymer particles dispersed in aqueous medium, as reported in the following studies(Abdenour et al., 2023a; Belletti et al., 2021).

Water-based, non-toxic, and biodegradable, this new class of materials exhibits enhanced thermomechanical and barrier properties compared to conventional PLA matrices. These

promising characteristics make them suitable for a broad range of applications. Hence, their application as a heat sealable barrier coating materials for paper, which constitutes a new research route to prepare a full “green” packaging paper. Our present work subscribes in this optic, and it represents a continuity to our last contribution in this field (Abdenour et al., 2023b). To the best of our knowledge, water-based amorphous PLA–organoclay nanocomposites produced via the emulsification–solvent evaporation technique, using low-toxic, food-grade, and generally recognized as safe (GRAS) components, have not yet been reported in the literature. This makes the developed material a novel and highly promising coating for applications in the paper packaging sector.

4.5 Experimental

4.5.1 Materials

The biopolymer used in this study is an amorphous polylactic acid (PLA) purchased from Total-Carbion PLA (Luminy® LX-975), with a melt flow index (MFI) of 10 g/10 min (ISO 1133-A (210 °C/2.16kg)), a density of 1.24 g/cm³ and contains 88 % of L-lactide. Two types of emulsifiers with different properties were used. Polysorbate 80 (Tw80) as non-ionic emulsifier with hydrophilic lipophilic balance (HLB) value of 15 was supplied by Fisher BioReagents, and sodium oleate (SO) with HLB value of 20 used as anionic emulsifier was supplied from TCI America™.

Surface-modified montmorillonite (MMt) containing 35 to 45 wt.% of dimethyl dialkyl (C14-C18) amine, with particle size $\leq 20\mu\text{m}$, was used as an organo-modified nanofiller, and was purchased from Sigma-Aldrich. Xanthan gum was used as a thickening agent and was purchased from TCI America™. Ethyl acetate was purchased from Thermo-Fisher Scientific as a low-toxic solvent with 99.5 % purity. All the products were used as received without further purification.

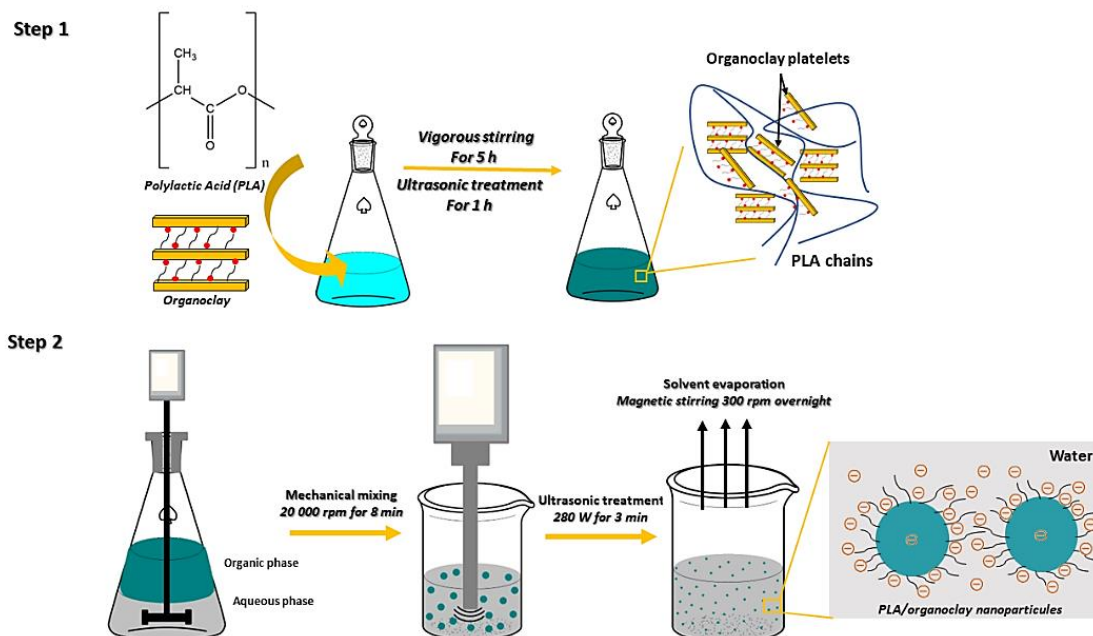
4.5.2 Preparation procedures

First, PLA solution was prepared by dissolving 6.4 g of PLA granules in 80 mL of ethyl acetate to achieve a concentration of 8 (wt.%/vol.%), followed by adding different amounts of MMt, 1, 3, and 5 wt.% based on the weight of PLA. To better disperse MMt in the PLA solution, the blend solutions (PLA/1, 3 and 5 wt.% MMt) used as the organic phase were vigorously stirred for 5 h followed by ultrasonic bath treatment for 1 h. The second step was the dispersion of the organic phase into the aqueous phase, containing dissolved emulsifiers with various concentrations, and HLB values as presented in Table 4.1. The selected volume ratio was (O/W) 80/70 vol.% to produce emulsions with a theoretical solids content varying from 10.94 to 13.10 % depending on the formulation. The dispersion process consisted of a mechanical dispersion at 20000 rpm for 8 min at room temperature (23 ± 1 °C) using a Dispermat LC-55 dissolver. The resulting emulsions were then classified to stable and unstable by observing the creaming phenomenon after a standing time of 30 min. The selected stable emulsions were then homogenized using an ultrasonic probe (Branson 550 Digital Sonifier) at an amplitude of 40 % generating a power of 280 W for 3 min to further decrease the size of PLA droplets and homogenize the emulsions. The final step was the evaporation of ethyl acetate content under slow stirring overnight using a magnetic stirrer at room temperature (23 ± 1 °C), resulting in an aqueous PLA and PLA/MMt nanocomposites suspensions with a milky aspect for emulsion containing only PLA and slowly the color changes gradually becoming slightly opaque by increasing the concentration of MMt. The complete process is presented in Figure 4.1.

Table 4.1 : Formulations used to prepare PLA/MMt emulsions.

Organic phase			
Formulations	MMt ¹ (wt.%)	Ethyl acetate (mL)	Concentration (wt.%/vol.%)
PLA	0	80	8
PLA/MMt 1%	1		8.08
PLA/MMt 3%	3		8.24
PLA/MMt 5%	5		8.40
Aqueous phase			
Emulsifiers	HLB ² values	Concentration (wt.%)	Water (mL)
Tw80	15	0.5-1.8- 3.5	70
SO	20	0.5-1.8- 3.5	
SO-Tw80 (20:80)	16	0.5-1.8- 3.5	

¹Surface modified montmorillonite; ²Hydrophile Lipophile Balance

**Figure 4.1 : Experimental process for the preparation of PLA/SM-Mt aqueous emulsions.**

4.5.3 Film formation

To prepare films from PLA and PLA/MMt emulsions, 20 mL of each emulsion was poured into a glass petri-dish (diameter 6 cm), the samples were then put in a thermal vacuum oven (Isotemp vacuum oven model 282a) to dry at 120°C for 4h. The minimal film formation temperature for emulsions prepared based on this grade of PLA was determined in our previous work (Abdenour et al., 2023a).

4.5.4 Emulsion thickening

Thickened emulsions with appropriate viscosity depending on the coating technique are usually used to coat paper due to their processability and good spreading. To adjust the apparent viscosity of the emulsions, xanthan gum was used as a thickening agent. After the complete evaporation of the solvent, 1 wt.% of xanthan gum was added to increase the apparent viscosity of the prepared emulsions and thus allow to prepare suitable thickened emulsions with high apparent viscosity 500~1000 mPa.s for laboratory bar coating applications as recently reported (Abdenour et al., 2023a). Vacuum mixing was used at 1200 rpm for 2 h at room temperature (23 ± 1 °C) to provide a good dissolution of xanthan gum and to avoid the production of air bubbles.

4.5.5 Characterization methods

4.5.5.1 Solid content, particle size, and zeta potential (ζ)

The solid contents of the prepared stable emulsions were measured according to ISO 1625 standard method. A volume of PLA and PLA/MMt emulsions was dried to constant mass at 125 °C to determine the solids concentration. The proportion of dried matter to the total mass of the sample was used to calculate the solid content. The particle size of PLA and PLA/MMt nanocomposites were measured using the DLS method operating on a Zeta-sizer “Malvern model Zen 3600” instrument which measures firstly the Brownian motion of the particles in a sample and then calculates their size from the established theories. Before being transferred to the sample cell, the emulsions were diluted with deionized

water for the determination of the polydispersity index (PDI) and the mean particle size distribution, measurements were conducted in three replicates.

To measure the zeta potential of PLA and PLA/MMt particles, analyses were conducted on a zeta-sizer (Model Zen 3600; Malvern Instruments Ltd, Malvern Worcestershire, UK) which works using a combination of the measurement techniques: electrophoresis and laser doppler velocimetry. Before testing, samples were diluted in distilled water for zeta potential measurement in three replicates.

The kinetic stability of the prepared emulsions was assessed in two stages process. First stage consists of visual observations, the phase separation after a standing time of 30 min following the production process and after the complete evaporation of the solvent ethyl acetate. This method helped us to select and identify emulsions showing preliminary stability based on the type of the used emulsifiers and their concentrations. The second stage consists of storing the emulsions that showed stability for more than 24 h, by transferring a volume of 50 mL of each emulsion into a transparent glass container at room temperature (23 ± 1 °C). Phase separation by sedimentation and coalescence was assessed. This stage is very important for emphasizing the effect of emulsifier's type and concentrations on the stability of the prepared emulsions.

4.5.5.2 Thermal analysis (DSC-TGA)

The DSC analysis was conducted to evaluate the T_g of PLA/MMt nanocomposites compared to neat PLA granules. Samples were cut into small pieces weighing between 10 to 30 mg. The analysis was conducted on DSC apparatus "TA Instruments the Discovery DSC2500". Firstly, the sample was heated from -10 °C to 220 °C at a rate of 10 °C/min, as a first heating run to remove its thermal history, followed by cooling to -10 °C at a cooling rate of 10 °C/min. The T_g of the samples was defined by a second heating run from -10 °C to 220 °C at a heating rate of 10°C/min.

Thermal stability of the developed films was studied using TGA analysis by comparing thermal stability of PLA neat and its composite. Firstly, composite samples were cut into small pieces weighing from 25 to 35 mg, then placed in a ceramic plate. The data of the

thermal stability was recorded by heating the samples from 40 °C to 800 °C, using “PerkinElmer Thermal Analysis” at heating rate of 10 °C/min, in air atmosphere.

4.5.5.3 Morphology analyses

A scanning electron microscope (SEM-Hitachi VP-SEM SU1510) was used to analyze the morphologies of PLA and PLA nanocomposite films. Samples were gold-coated by sputtering and the measurements were then taken at a 10 kV accelerating voltage. The elemental composition analysis of the samples was carried out by means of the energy dispersive X-Ray (EDX) analysis using an energy dispersive spectrometer Oxford X-max 20 mm² coupled to the SEM-Hitachi VP-SEM SU1510, at a 15 kV accelerating voltage. The morphology of the particles and the dispersion of MMt in PLA matrix were investigated using TEM analysis. First, 10 mL from emulsions prepared using only Tw80 and emulsions prepared using 3.5 wt.% of SO + Tw80 (20:80) were poured into glass petri dishes and placed in laboratory fume hood at room temperature 23±1 °C for 72 h to dry, finally the samples were recovered in form of powders. To prepare the nanoclay sample, 5 mg of MMt was diluted in ethanol since it is hydrophobic compound and cannot properly be dispersed in distilled water. The emulsion's powders were gently ground then dispersed in a volume of distilled water to form diluted suspensions. Before analysis, few droplets of each sample were poured on to a 300 mesh copper grids, then the water content was dried out. The analyses were carried out on a transmission electron microscope (TEM) Philips EM208S at 80kV accelerating voltage.

4.5.5.4 Rheology behavior

The rheological behavior was studied by measuring the viscosity (η), shear rate ($\dot{\gamma}$) and shear stress (τ) of aqueous emulsions and the thickened emulsions using xanthan gum (1 wt.%) prepared using SO-Tw80 (20:80) at 3.5 wt.%. The choice of these formulations was based on promising results previously obtained and expected viscosities required for coating paper applications. The measurements were conducted on a rheometer (Rheologica Stresstech), the viscosity of the samples was measured using a concentric cylinder cup and

constant rate method at room temperature 23 ± 1 °C. This method measures viscosity and stress as a function of shear rate, useful for simulating specific steps of a process like paper coating. Precisely, 15.9 mL of each sample were poured into the interior of the cylindrical cup, then the rotor was automatically submerged into the sample until the point zero was setup. The shear rate $\dot{\gamma}$ (1/s) was varied from 10^{-6} to 631 s^{-1} and the measurements were replicated 3 times.

4.6 Results and discussions

4.6.1 Particle size distribution and Zeta-potential(ζ)

Particle size and surface charge are the most studied factors to assess the extent of the physical stability of an emulsion (Given, 2009). Oil-in-water emulsions are thermodynamically unstable systems composed of two immiscible phases with different viscosities. Two common types exist: the conventional emulsions having droplets size larger than 100 nm and the nano-emulsions with an average particle size $d < 100 \text{ nm}$ (R. Zhang & McClements, 2016). Emulsions become more stable as the droplet size decreases, since the enhanced Brownian motion counteracts gravitational forces, thereby inhibiting droplet coalescence. This prevents surface flocculation, reducing the likelihood of coagulation and aggregation (Tadros et al., 2004). DLS was used to determine the average particle size and the PDI of the prepared emulsions. As we can observe from the results reported in Table 4.2, conventional emulsions were obtained with an average particle size in the range of 145 to 352 nm, with PDI values in the range of 0.1 to 0.3, corresponding to a relatively homogeneous dispersion. It is well recognized that PDI values serve as a reliable indicator of the homogeneity within a particle size distribution, which remains one of the most critical parameters influencing the fundamental properties of emulsions (S. Zhang et al., 2021).

The incorporation of MMT resulted in an increase in the particle size of PLA, with the extent of this increase ranging from 7 nm to 140 nm depending on the concentration of the added clay, the type of surfactants used, and their respective concentrations, as presented in Table 4.2. A slight increase in the PDI values of the PLA/MMT emulsions was also recorded, attributed to the presence of MMT within the PLA particles, which affected the

uniformity of the particle size distribution. This trend is further confirmed by the TEM micrographs, which reveal a less homogeneous size distribution in the PLA/MMT systems compared to neat PLA dispersions (Figure 4.2). Surface modified montmorillonite has a lamellar structure as we can see in Figure 4.2 (a). From Figure 4.2 (b and c), we can see that PLA particles without the addition of MMt has a homogeneous spherical form compared to PLA particles containing 1, 3 and 5 wt.% of MMt where irregularities and uneven forms are visible as shown in Figure 4.2 (d, e, and f). These results agree with those reported in the literature(Sun et al., 2004).

Table 4.2 : Different properties of PLA and PLA/MMt emulsions

Formulations	Surfactant type	HLB	^aConc. (wt.%)	Particle size (nm)	^bPDI	ζ-potential (mV)	Solids content (%)
PLA	Tw80	15	3.5	2230	0.76	-26	11.85
PLA	SO	20	1.8	172	0.20	-51	9.25
PLA/MMt 1 %	SO	20	1.8	183	0.23	-48	10.45
PLA/MMt 3 %	SO	20	1.8	194	0.25	-41	11.12
PLA/MMt 5 %	SO	20	1.8	201	0.30	-36	11.30
PLA	SO	20	3.5	146	0.19	-61	12.00
PLA/MMt 1%	SO	20	3.5	156	0.22	-58	12.15
PLA/MMt 3%	SO	20	3.5	165	0.27	-51	12.65
PLA/MMt 5%	SO	20	3.5	182	0.24	-47	13.00
PLA	SO + Tw80 (20 :80)	16	1.8	189	0.10	-43	9.00
PLA/MMt 1%	SO + Tw80 (20 :80)	16	1.8	193	0.15	-38	10.05
PLA/MMt 3%	SO + Tw80 (20 :80)	16	1.8	208	0.18	-35	10.88
PLA/MMt 5%	SO + Tw80 (20 :80)	16	1.8	210	0.24	-32	11.00
PLA	SO + Tw80 (20 :80)	16	3.5	175	0.17	-53	11.85
PLA/MMt 1%	SO + Tw80 (20 :80)	16	3.5	168	0.13	-49	12.00
PLA/MMt 3%	SO + Tw80 (20 :80)	16	3.5	182	0.14	-46	12.35
PLA/MMt 5%	SO + Tw80 (20 :80)	16	3.5	195	0.18	-44	12.80

^a Weight concentration; ^b Polydispersity Index

On another hand, from Table 4.2 and as confirmed by TEM micrograph in Figure 4.2 (b), formulations prepared with only Tw80 have the largest particle size and the highest PDI

value, which explains the instability and the sedimentation that occurred after a short storage time(Feiz & Navarchian, 2012).

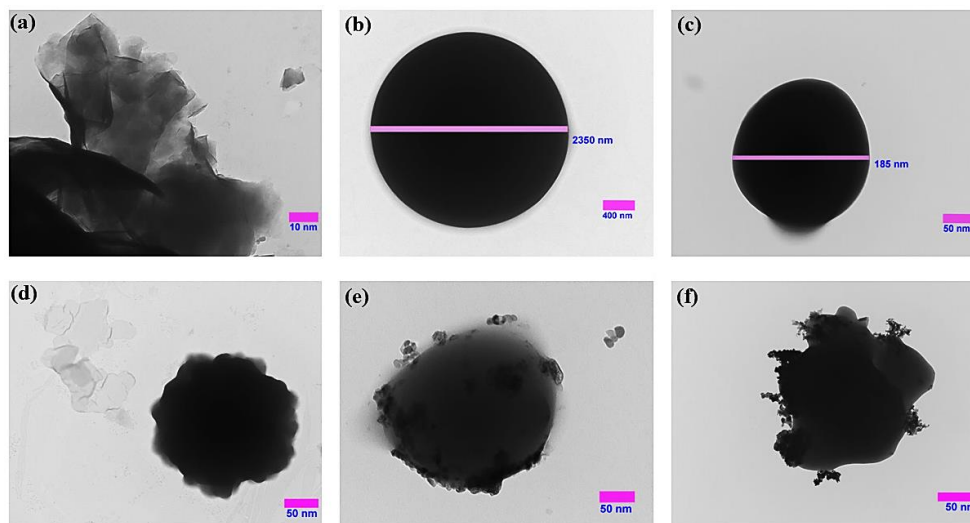


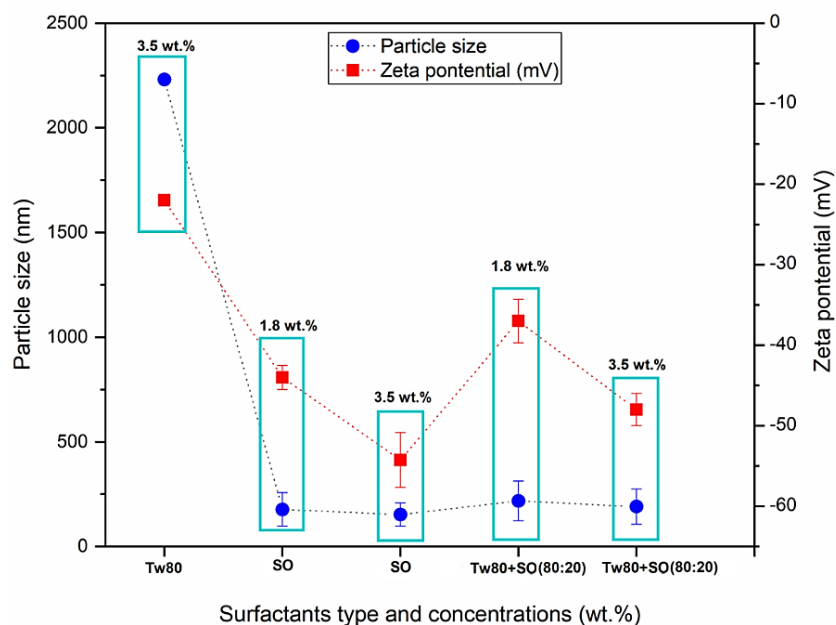
Figure 4.2 : TEM micrographs of (a) MMt, (b) PLA particle prepared using Tw80, (c) PLA particle prepared using 3.5 wt.% of SO + Tw80 (20:80), (d) PLA-1 wt.% MMt, (e) PLA-3 wt.% MMt, and (f) PLA-5 wt.% MMt emulsion prepared using 3.5 wt.% of SO + Tw80 (20:80).

Another important surface characteristic is the surface charge. The zeta potential (ζ) provides important information about the surface charge of the particles in the sliding plane which significantly influences the stability of colloids. At a high zeta potential absolute value, there is a low susceptibility for the suspended polymer particles to coagulate due to the electrostatic repulsive forces(Z. Wu et al., 2018). Particles with zeta potential values outside the interval $[-30, +30]$ mV generates high electrostatic repulsive forces which prevent their collision and coagulation(Astete et al., 2009). The measured ζ -potential values are summarized in Table 4.2. As observed, emulsion prepared using only Tw80 has a ζ -potential value of -26 mV which are within the interval previously defined. Therefore, weak electrostatic repulsive forces between such particles are not sufficient to prevent flocculation and coalescence. This was expected since Tw80 is a non-ionic small molecule surfactant adsorbed on the surface of the particles. It maintains emulsion's stability due to the steric stabilization mechanism. The negative ζ -potential recorded for this formulation is attributed to the carboxylic acid groups of PLA oriented towards the particle surface due

to the polar interactions with the aqueous medium, followed by an equilibrium between the acid and its conjugate base, creating the negative charges on the surface of the particles (Mirzataheri et al., 2009).

However, when anionic emulsifier was used, the ζ -potential values were significantly decreased reaching -61 mV when sodium oleate was used alone at a concentration of 3.5 wt.% and -53 mV with only 20 wt.%. Therefore, these conditions generated a strong electrostatic stability. By adding MMt, a slight increase in the ζ -potential values was noticed and this can be explained by the self-arrangement of MMt within the PLA particles. TEM micrographs in Figure 4.2 (c, d, and e) revealed that MMt layered silicate were both encapsulated and dispersed on the surface of PLA particles. This was expected since MMt is an organically modified clay, and it is compatible with the organic phase (PLA solution). Moreover, the presence of MMt layers on the surface of PLA particles most likely hindered the surface charge distribution by reducing the number of emulsifiers present on the surface and thus the ζ -potential values (Y. Wu et al., 2009a). On another hand, adding hydrophilic clay like natural montmorillonite has a different effect on zeta potential and stability of the prepared emulsions, due to isomorphic substitutions in their structure (e.g., $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$), which create surface charges balanced by exchangeable cations in the interlayer space (Y. Wu et al., 2009b). The addition of Na-montmorillonite to polystyrene latex decreased the ζ -potential values and contributed to prepare a stable Pickering emulsion based on polystyrene containing Na-montmorillonite (Y. Wu et al., 2009b).

A generally observed linear correlation between ζ -potential and particle size (Figure 4.3) indicates that smaller particle sizes tend to exhibit higher zeta potential values. This relationship can be attributed to the increased surface area-to-volume ratio of smaller particles, which enhances their electrostatic interactions and leads to a higher ζ -potential.



Tw80: Tween 80; SO : Sodium oléate

Figure 4.3 : Particle size (nm) and zeta potential (mV) variation as a function of surfactants type and concentrations.

Additional data on the stability assessment are necessary to better understand the initial selection of emulsions based on their gravitational stability. For this purpose, the creaming phenomenon as a good indicator of instability was observed after 30 min of completing the emulsification process. Systems that were completely unstable showed a clear phase separation for a standing time inferior to 30 min and were discarded. Results are presented in Table 4.3. Two distinct phenomena were obtained depending on different factors like the composition of formulations, emulsifiers type and concentrations. Emulsions containing only PLA showed a different response compared to those containing the MMt. For emulsions containing only PLA, at lower concentrations of only Tw80 (0.5 and 1.8 wt.%) and after finishing dispersion and homogenization, instant instability by creaming and phase separation was observed. However, at a higher concentration, emulsions were formed as shown in Figure 4.4(a). This can be attributed to a very important parameter related to the concentration of the surfactant which is the total coverage of the droplet's surface (Maindarkar et al., 2013), in our case no creaming was observed when 3.5 wt.% of Tw80 was used. However, it is important to mention that sedimentation occurred after only

72 h of storage at room temperature 23 ± 1 °C. The large amount of the organic phase used to prepare the emulsions combined with the low emulsification efficiency of Tw80 may contribute to the fast coagulation rate and thus promoted the formation of large-size PLA particles. These results are different from those obtained in our previous work (Abdenour et al., 2023a), using small amounts of PLA solution, in which the use of a low concentration of non-ionic surfactants provided 28 days stability under the same storage conditions.

On another hand, instant phase separation with the formation of a thick layer was observed in the case of PLA/MMt emulsions prepared using only Tw80 at all concentrations (Figure 4.4(a)). These results are due to the creaming phenomena occurring when the density of the dispersed phase is lower than that of the continuous phase leading to the rise of the dispersed droplets and forming a thick layer on the top of the aqueous phase after the droplets coalesce (Riebeschl, 2015). The creaming process is reversible, and the two phases of the emulsions can be redispersed by agitation. However, it will harm the stability of the emulsions by causing coalescence which is an irreversible process (Panchal et al., 2021). Moreover, using Tw80 as an emulsifier even at high concentrations has not prevented the creaming and the cracking of PLA/MMt emulsions. Tw80 is a low molecular weight ester ~ 1310 g/mol, synthesized from a combination of sorbitan monooleate and ethoxylate (S. Wu et al., 2016). As a non-ionic emulsifier, it provides stability to the emulsions by creating steric repulsion and thus it hinders the coalescence and aggregation of the dispersed droplets. To achieve this efficiency, the emulsifier molecules must cover entirely the oil/water interface (Roldan-Cruz et al., 2016). However, due to the low molecular weight of Tw80, the mobility of its molecules in and out of the oil/water interface creates uncovered surfaces leading to oil droplets' surface exposure and hence the droplets merging forming an oil layer at the top of the emulsions. Furthermore, the presence of the hydrophobic organoclay encapsulated and adsorbed at the surface of PLA droplets can cause problems in controlling droplet size and the coagulation of the emulsions by hindering the complete adsorption of Tw80 molecules. Many studies that used the conventional emulsion polymerization process or mini-emulsion polymerization to prepare nanocomposites emulsions using various organoclay types have reported difficulties to

prepare stable latexes and it requires the use of very high amounts of surfactants with high HLB values to reach stability(Tong & Deng, 2006; Yilmaz et al., 2010).

Table 4.3 : Summary of all visual observations.

Formulations	^a MMt (wt.%)	Emulsifiers type	Emulsifier's concentration (wt.%)	Dispersion stability
PLA	0	^b Tw80	0.5	Creaming
^d PLA/MMt 1%	1	Tw80	0.5	Creaming
PLA/MMt 3%	3	Tw80	0.5	Creaming
PLA/MMt 5%	5	Tw80	0.5	Creaming
PLA	0	Tw80	1.8	Creaming
PLA/MMt 1%	1	Tw80	1.8	Creaming
PLA/MMt 3%	3	Tw80	1.8	Creaming
PLA/MMt 5%	5	Tw80	1.8	Creaming
PLA	0	Tw80	3.5	Stable
PLA/MMt 1%	1	Tw80	3.5	Creaming
PLA/MMt 3%	3	Tw80	3.5	Creaming
PLA/MMt 5%	5	Tw80	3.5	Creaming
PLA	0	³ SO	0.5	Coagulation
PLA/MMt 1%	1	SO	0.5	Coagulation
PLA/MMt 3%	3	SO	0.5	Coagulation
PLA/MMt 5%	5	SO	0.5	Coagulation
PLA	0	SO	1.8	Stable
PLA/MMt 1%	1	SO	1.8	Stable
PLA/MMt 3%	3	SO	1.8	Stable
PLA/MMt 5%	5	SO	1.8	Stable
PLA	0	SO	3.5	Stable
PLA/MMt 1%	1	SO	3.5	Stable
PLA/MMt 3%	3	SO	3.5	Stable
PLA/MMt 5%	5	SO	3.5	Stable
PLA	0	^c SO + Tw80 (20 :80)	0.5	Coagulation
PLA/MMt 1%	1	SO + Tw80 (20 :80)	0.5	Coagulation
PLA/MMt 3%	3	SO + Tw80 (20 :80)	0.5	Coagulation
PLA/MMt 5%	5	SO + Tw80 (20 :80)	0.5	Coagulation
PLA	0	SO + Tw80 (20 :80)	1.8	Stable
PLA/MMt 1%	1	SO + Tw80 (20 :80)	1.8	Stable
PLA/MMt 3%	3	SO + Tw80 (20 :80)	1.8	Stable
PLA/MMt 5%	5	SO + Tw80 (20 :80)	1.8	Stable
PLA	0	SO + Tw80 (20 :80)	3.5	Stable
PLA/MMt 1%	1	SO + Tw80 (20 :80)	3.5	Stable
PLA/MMt 3%	3	SO + Tw80 (20 :80)	3.5	Stable
PLA/MMt 5%	5	SO + Tw80 (20 :80)	3.5	Stable

^a Surface modified montmorillonite; ^b Tween 80; ^c Sodium Oleate; ^d Polylactic acid/surface modified montmorillonite (1,3 and 5wt.%).

The use of an anionic emulsifier (sodium oleate), either alone or in combination with the non-ionic emulsifier (polysorbate 80), resulted in stable emulsions lasting over five months at room temperature (23 ± 1 °C). However, at a very low concentration (0.5 wt.%), coagulation and aggregate formation were observed after complete solvent evaporation (Figure 4.4(b)). This can be attributed to the insufficient amount of emulsifier molecules, which failed to adequately cover the surface of PLA droplets, leading to surface flocculation and coalescence. Also, it is well known that ionic emulsifiers provide electrostatic stability to polymeric emulsions through electrostatic stability arising from a balance between repulsive and attractive forces creating a potential energy barrier force preventing polymer particles from approaching and colliding and finally coagulating. Therefore, coagulation observed at low concentrations can be due to the attraction forces mainly van der Waals forces between polymer particles overcoming the repulsive forces generated by the anionic emulsifier (Cheng et al., 2018). No coagulation was observed at concentrations above 0.5 wt.% indicating that the energy barrier resulting from the electrostatic combined with steric forces was higher than the van der Waals attractive forces which mostly prevented particles from coagulating. Many studies have reported the preparation of stable polymer /clay nanocomposites latexes using large amounts of anionic emulsifier like sodium dodecyl sulfate (SDS) up to 8 wt.%(Diaconu et al., 2008).

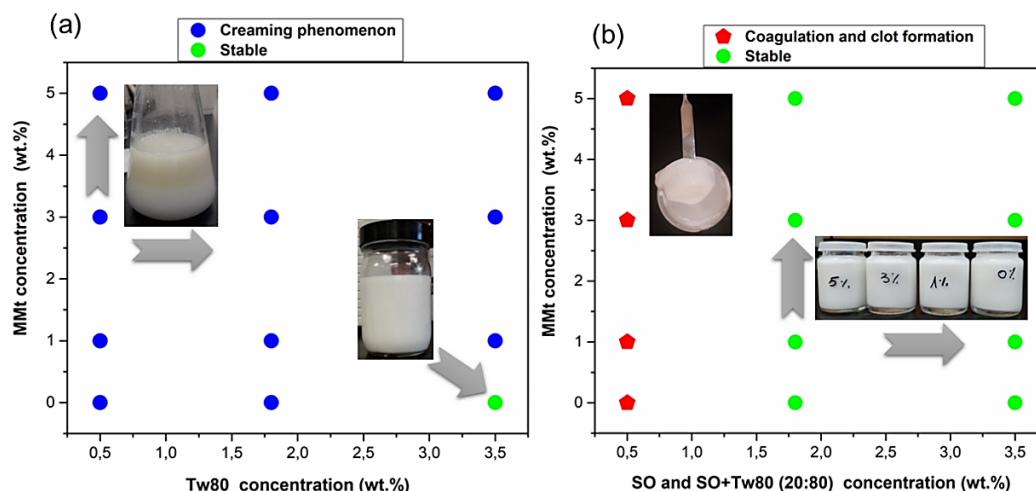


Figure 4.4 : Visual observations of the gravitational instability of PLA/MMt emulsions using (a) Tw80, (b) SO, and SO+Tw80 (20:80).

Overall, stable PLA emulsions for more than 5 months containing surface modified montmorillonite at different weight ratios (1, 3 and 5 wt.%), were successfully prepared using simple emulsion solvent evaporation method. The key factor in the preparation of this kind of emulsions with high solids content up to 13 % is the use of anionic emulsifier (sodium oleate) alone or in combination with non-ionic emulsifier (Tween80) resulting from the steric and the electrostatic stabilization mechanisms. On the other hand, the use of only Tw80 showed no interesting results especially when surface modified montmorillonite was added indicating that steric stabilization provided by Tw80 with HLB value of 15 was not sufficient to prepare this kind of emulsions.

4.6.2 Film formation, morphology, and thermal properties

The obtained results are shown in Figure 4.5. As we can observe in Figure 4.5 (a, a₁, a₂, a₃), no films were obtained using only sodium oleate as an emulsifier at all concentrations, the results showed fragmented discontinuous and wax-like materials. This can be attributed to the formation of biphasic domains in the polymeric matrix due to the incompatibility of sodium oleate and PLA resulting in incomplete coalescence even after 5 h of the drying process.

The distribution of the surfactants used to stabilize the emulsions is usually not homogenous and tend to migrate to the interfaces air – film and substrate- film by forming layers on the top or biphasic domains within the polymeric matrix which represents a serious challenge, since the behavior of the emulsifiers during the coalescence process can alter the final properties of the prepared films(Tabaniag et al., 2023). Which is demonstrated clearly in the obtained results, the behavior of SO and Tw80 was significantly different. In addition to the behavior, another important factor which need to be considered is the solubility of the emulsifiers in the polymer, more precisely the interdiffusion of these low molecular weight substances into a polymeric matrix, if the emulsifier has a high solubility with the polymer or used in low concentrations, it will facilitate the coalescence of the polymer particles due to its plasticizing effect and therefore a homogenous film will be formed(Ortega-Toro et al., 2014).

Therefore, emulsifier's solubility in the polymer is a crucial factor affecting the continuity and the homogeneity of the prepared films by affecting the degree of coalescence, low coalescence degree creates discontinuous, non-homogeneous films(Astete et al., 2009). On other hand, films were obtained in the case of samples prepared using only Tw80 or the mixture of SO and Tw80 (20:80) as we can observe in Figure 4.5 (b, b₁, b₂, b₃) and Figure 4.5 (c). It is suggested that Tw80 due to its high solubility and compatibility with PLA lead to a high coalescence degree and therefore homogeneous and continuous films were formed. PLA films shown in Figure 4.5 (b and c) were translucent. This result was not expected since the PLA used is amorphous. This can be attributed to the formation of thin layers on both sides of the film surfaces composed of the emulsifiers. Transparent films were obtained when small amounts of Tw80 were used(Abdenour et al., 2023b). Same observation for the formed films containing MMt presented in Figure 4.5 (b₁, b₂, b₃) opaque, homogenous, and continuous films were formed, and the degree of opacity increases by increasing MMt content.

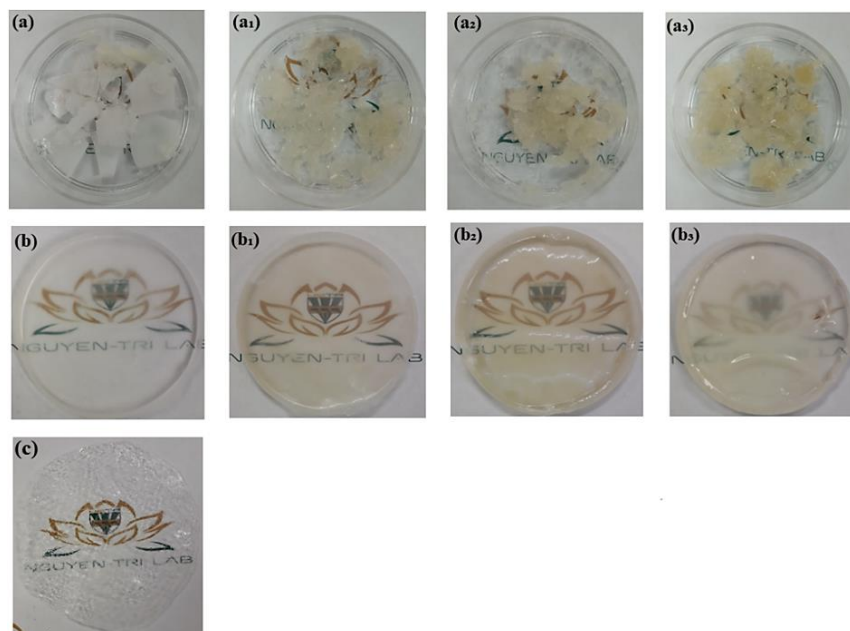


Figure 4.5 : Samples obtained after the drying process, using only SO as emulsifier (a) PLA, (a₁) PLA- 1 wt.% MMt, (a₂) PLA- 3 wt.% MMt, (a₃) PLA- 5wt.% MMt. Using SO+Tw80 (20:80) as emulsifiers (b) PLA, (b₁) PLA- 1 wt.% MMt, (b₂) PLA- 3 wt.% MMt, (b₃) PLA- 5wt.% MMt and using only Tw80 (c) PLA.

This part of our work is very important, since our goal is the application of the developed emulsions as paper coating formulations. The film formation process is similar to coating paper process where the drying part takes place after the coating and the goal at the end is the formation of a polymeric film recovering the microporous surface of the paper and thus modifying some properties of the paper like reducing its hydrophilicity and its high permeability. Results showed that emulsions prepared with only SO were not suitable for paper coating since there was no film formed for all formulations and at all concentrations. Similar results were obtained for the sample prepared using only Tw80 due to the lack of stability showed during storage. Films prepared with the mixture of SO+ Tw80 (20:80) will be further investigated since they provided interesting results.

The morphology studies of the prepared films were conducted using SEM coupled with EDX analyses, micrographs of the surfaces. The cross sections and EDX spectra are presented in Figure 4.6 and Figure 4.7. Firstly, the morphology of the surface modified montmorillonite was analyzed. As we can observe in Figure 4.6 a, the micrograph shows

many crumpled individual small flakes and expended surface attributed to the chemical intercalation using dimethyl dialkyl amine. The expansion property of the organo-modified clays allowed it to be used in organic compounds adsorption(C.-H. Zhou et al., 2012), improved its swellability in organic solvents(Yu et al., 2017), and showed a good compatibility with polymers compared to unmodified natural clays, due to the strong interfacial interactions between montmorillonite and polymers. This enhances significantly the thermomechanical and barrier properties of the final nanocomposites(Gardi & Mishaël, 2018; C. H. Zhou et al., 2019).

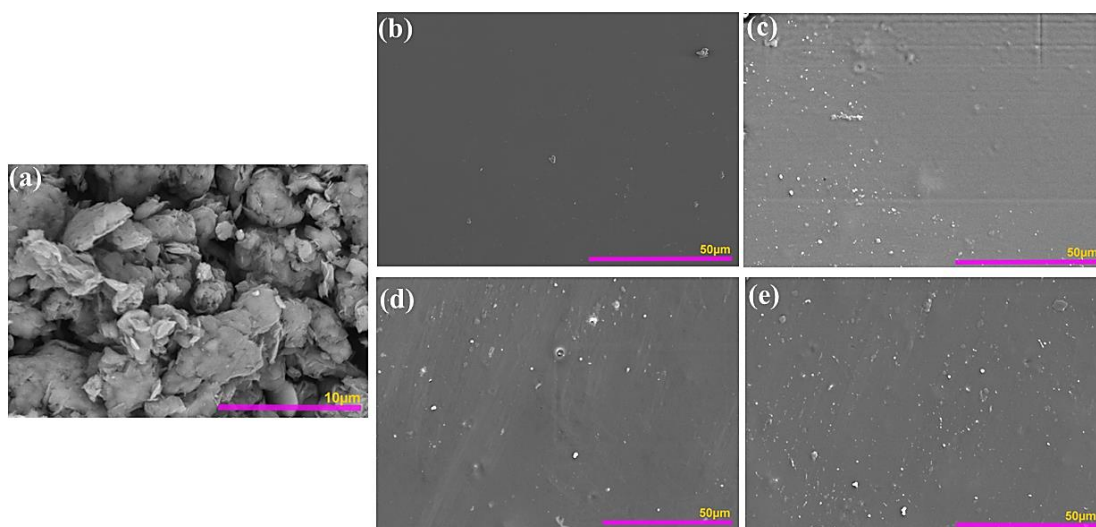


Figure 4.6 : SEM surface microstructure of (a) MMt powder, (b) PLA film, (c) PLA-1% MMt film, (d) PLA-3% MMt film, (e) PLA-5% MMt film.

To investigate the surface morphology of the prepared films, SEM analysis was conducted. It is important to emphasize that films with homogeneous and cohesive surfaces without cracks, pores and irregularities provide a major positive effect on mechanical and barrier properties of the coated paper. The SEM micrographs of the surfaces of all films are presented in Figure 4.6 (b, c, d, and e). PLA surface showed a smooth and continuous surface (see Figure 4.6(b)), however this surface becomes more rougher when MMt is introduced, which is attributed to the distribution of some large MMt tactoids on the surface of the films(As'habi et al., 2013) and this presence increases by increasing MMt concentration up to 5 wt.% as demonstrated in Figure 4.6 (c, d, e).The surface element

composition EDX results are presented in Figure 4.7. From the EDX spectrum of MMt Figure 4.7 (a₁) we can observe the presence of mainly four elements, carbon (C), oxygen (O), aluminum (Al), silicon (Si) and traces of magnesium (Mg), iron (Fe), chloride (Cl) and calcium (Ca). The presence of carbon is related to the organic cationic surfactant dimethyl dialkyl amine since the MMt contains 35 to 45 wt.% of the surfactant. The residual elements are the components of the montmorillonite, one unit of montmorillonite is composed of two tetrahedral sheets of silica (O—Si—O) and one octahedral of alumina (O—Al(Mg)—O)(Zhu et al., 2019). Figure 4.7 (b, c, d, and e) show the cross sections micrographs of PLA and PLA containing 1, 3 and 5 wt.% of MMt. Figure 4.7 (b) shows the cross section of PLA film. A continuous and relatively smooth surface related to the well assimilated PLA chains is observed which demonstrate the effectiveness of the drying process in producing a homogeneous and continuous films(Chow et al., 2018; Mohamad et al., 2020). However, in the case of PLA/MMt (1, 3 and 5 wt.%) nanocomposites morphological changes attributed to the randomly dispersed MMt particles are noticed, which generated rougher surfaces as the weight ratio of the nanofiller increased as shown in Figure 4.7 (d, e). The presence of some compact structures was also observed as aggregates inducing irregularities in the matrix. These results can be attributed to the weak interfacial adhesion between PLA matrix and the MMt particles. Moreover, the expansion ability and the intercalary degree of the organoclay combined with the preparation method are the main factors affecting the uniformity of its dispersion leading to an intercalated or exfoliated structures(Connolly et al., 2019; Villegas et al., 2019).

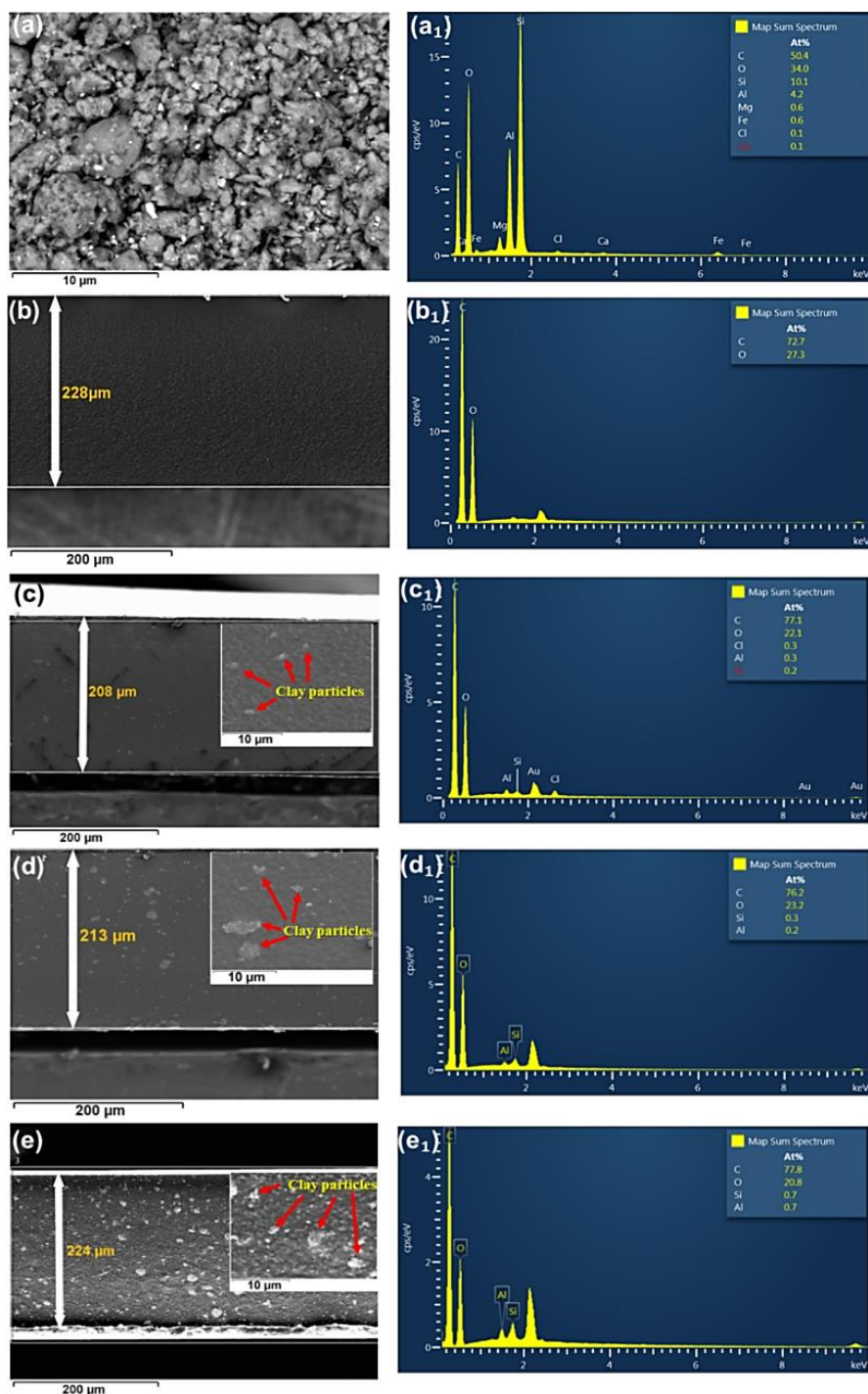


Figure 4.7 : Micrographs of (a) MMt surface, surface of the cross-sections of (b) PLA film, (c) PLA-1 wt.% MMt film, (d) PLA-3 wt.% MMt film and (e) PLA-5 wt.% MMt film EDX spectra of (a₁) MMt, (b₁) PLA film, (c₁) PLA-1 wt.% MMt film, (d₁) PLA-3 wt.% MMt film and (e₁) PLA-5 wt.% MMt film.

DSC results obtained during the 2nd heating run are presented in Figure 4.8 (a). All tested samples exhibited no melt pics during the heating run or crystallization phenomena during the cooling run. This can be attributed to the glassy amorphous structure of the samples implying that the structure of neat PLA remained amorphous. Meanwhile, the T_g of neat PLA granules without any treatment measured at 55.18 °C had undergone a major decrease in the case of PLA films prepared from the aqueous emulsion, the reduction was about 5 °C presenting an endothermic pic at 50.53 °C as shown in Figure 4.8 (b). This decrease in T_g is due to the plasticization effect induced by the emulsifiers. It is well established that T_g is much sensitive to the mobility of the polymer chains and to their local environment (Negrete-Herrera et al., 2007). Whereas, by adding amounts of MMt the reduction in T_g was slightly recovered (~ 6 °C) up to 56.25 °C higher than the T_g of neat PLA granules, this increase can be attributed to the restriction in the polymer's chains movement at the vicinity of the organoclay pallets as a consequence of bonding or adsorbing at the surface of the organoclay (Negrete-Herrera et al., 2007).

Negrete-Herrera et al., (2007) (Negrete-Herrera et al., 2007), reported in their study the effect of laponite as nanofiller on the thermal properties of latex films based on poly (styrene-co-n-butyl acrylate). The thermal analysis by DSC showed an increase in the T_g of the nanocomposites up to 12 °C compared to the unfilled latex. Also, Ozkoc and Kemaloglu., (2009) (Ozkoc & Kemaloglu, 2009) have reported the effect of organoclay (Cloisite 30B) added with different amounts (0 to 5 wt.%) to a plasticized PLA membrane. DSC results showed a decrease in the T_g of the plasticized PLA compared to the neat PLA, when Cloisite 30B was added a slight recovery in T_g of PLA nanocomposites of about 4 °C was recorded.

As shown in Figure 4.8(c), all samples exhibited a single-stage thermal degradation in the TGA thermograms. An initial weight loss below 10% occurred between 40 and 150 °C, corresponding to the evaporation of weakly and strongly bound water. This loss was minimal for neat, pre-dried PLA pellets ($\sim 2\%$), while films prepared from aqueous emulsions showed higher values (8–9%) due to residual moisture. PLA is well known for its low thermal stability demonstrating a rapid loss of molecular weight when exposed to

overheating treatment(Jamshidian et al., 2010), the thermal degradation of PLA depends on various factors like residence time, temperature, moisture and catalyst presence, chemical structure, molecular weights, etc(Q. Zhou & Xanthos, 2009). The second area, between 250 °C and 420 °C where more than 90 % of the sample's weights were lost due to depolymerization and full decomposition of PLA. During the thermal degradation of PLA, several reactions occur such as inter and intramolecular exchange of ester groups leading to the formation of cyclic oligomers and lactides, random main chains scissions, hydrolysis and oxidative degradation(Gao et al., 2011). Neat PLA pellets exhibited high thermal stability with the initial degradation temperature (T_i) recorded at 286 °C, whoever, this temperature is lower than the T_i exhibited by semicrystalline PLA which occurs mostly at 320 °C depending on the polymer grade. This result was expected since the PLA used in our study is amorphous with low molecular weight, it is well established that amorphous structures with random polymer chains arrangements provide an open molecular structure which tolerates oxygen penetration and thus thermal degradation by oxidative reaction occurs(Jamshidian et al., 2010; Wong & Lam, 2002). PLA film sample prepared from the PLA-emulsion, where the T_i has been reduced to 197 °C, same reduction behavior has been observed for samples containing surface modified montmorillonite (1, 3 and 5 wt.%) with a small increase when compared to unfilled PLA film as intended for the organoclay nanofillers used generally as to improve the thermostability of polymeric matrices, like for semicrystalline PLA(Chenni et al., 2018), poly(ϵ -caprolactone)(Pantoustier et al., 2002) and nylon-6(Kumaresan et al., 2020). The phyllosilicate organoclay increase the tortious pathway of the polymer matrix and thus delay the diffusion of the combustion by-products (Wei et al., 2013), the recorded T_i were 256 °C, 277 °C and 285 °C for PLA containing 1, 3 and 5 wt.% of MMt, respectively. Moreover, from the derivative thermogram analysis (DTG) presented in Figure 4.8(d) we can observe one degradation peak for all samples representing the maximum degradation temperature (T_{max}) at which the thermal degradation rate of the polymer reaches its maximum. The T_{max} has been reduced from 410 °C for neat PLA to 289 °C for PLA film, however a small increase was observed for the nanocomposites (PLA-MMt (1, 3 and 5 wt.%)) to 362 °C, 373 °C and 374 °C, respectively. Table 4.4 summarizes the thermogravimetric (TGA) and derivative thermogravimetric

(DTG) analysis results for neat PLA, PLA films, and PLA/MMt nanocomposites. The table presents key thermal parameters, including the onset degradation temperature (T_{onset}), the temperature at maximum degradation rate (T_{max}), total weight loss, and the residual char content at 800 °C for each sample. The data highlight how the incorporation of surfactants and varying concentrations of MMt affects the thermal behavior and char yield of the materials. The residual char content at the final temperature of 800 °C was 0.30% for neat PLA, while it increased to 0.88% for the PLA film due to the presence of surfactants. This value further rose in the nanocomposite samples, reaching up to 3.11%, which is attributed to the contribution of nanofillers. Additionally, the residual char progressively increased with higher MMt loading, from 1 wt.% to 5 wt.%. All relevant TGA and DTG data, including degradation temperatures, weight loss percentages, and char residues, are summarized in Table 4.4.

Table 4.4 : Thermal properties obtained by TGA/DTG analyses.

Samples	T_i (°C)	T_{max} (°C)	Weight loss at T_{max} (%)	Char residue (%) at 800 (°C)
Neat PLA	286	410	99.08	0.30
PLA	197	289	98.39	0.88
PLA-1% MMt	256	362	98.27	1.20
PLA-3% MMt	277	373	98.06	2.13
PLA-5% MMt	285	374	96.44	3.11

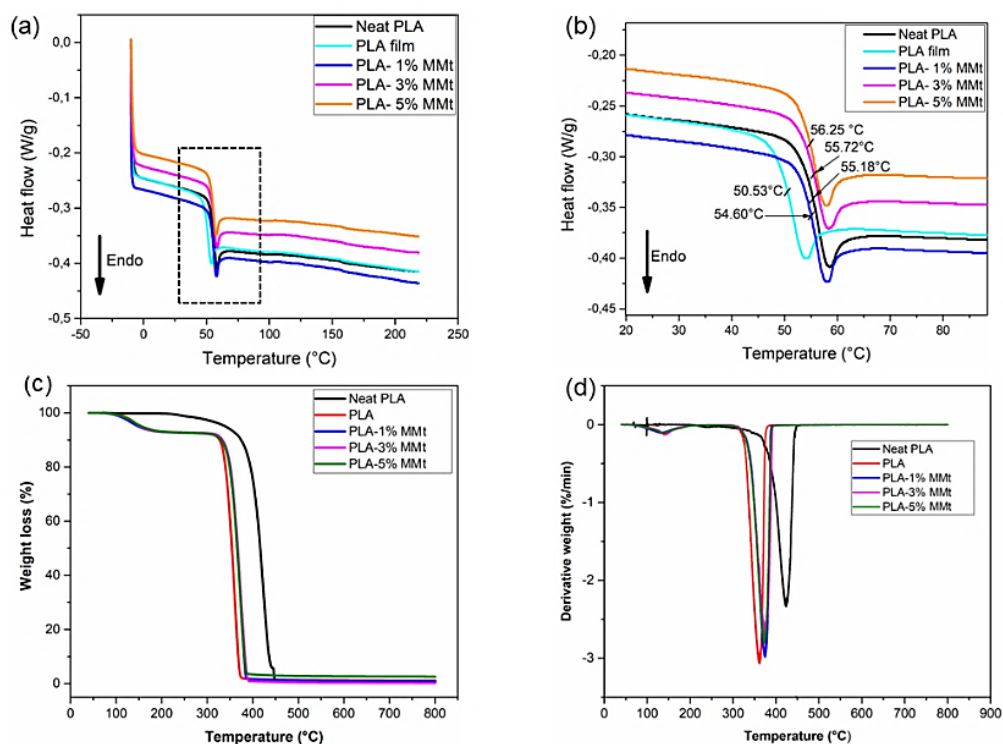


Figure 4.8 : (a) DSC thermograms of neat PLA granules, films formed from aqueous PLA and PLA-MMt (1, 3 and 5 wt.%) emulsions prepared using SO/Tw80 (20:80) formulation. (b) Zoom on the glass transition zone of all samples. (c) TGA results and (d) the derivative curves of TGA analysis (DTG).

Overall, the TGA/DTG results are in accordance with DSC results in which the surfactants used to prepare the aqueous dispersions acted like plasticizers and thus T_g , T_i and T_{max} have been reduced compared to the same characteristic temperatures of untreated PLA pellets. This behavior can be attributed to the disruption of the macromolecular structure induced by the surfactants, which increase the mobility and freedom of the PLA chains. Similar observations have been reported by Calambas Pulgarin et al. (Calambás Pulgarin et al., 2022) and Fonseca-García et al. (Fonseca-García et al., 2022). Furthermore, the use of a water-based process to prepare the PLA emulsions resulted in residual water content, which promoted and accelerated PLA degradation through hydrolysis, as previously noted by (Teixeira et al., 2021). However, adding small amounts of MMt have led to a recovery in the thermal stability by confining the mobility of PLA chains which is an inverse effect to surfactant effect and moreover due to the generated tortuous pathway in PLA matrix and

its fire-retardant properties, yet it is important to mention that in our case the surfactant effect was more dominant than the organoclay effect (Sermasantiwanit & Phattanasudee, 2012; Yilmaz et al., 2010).

4.6.3 Rheology measurements

The data show a similar rheological behavior for all tested samples as presented in Figure 4.9 (a). A non-Newtonian behavior with a shear-thinning flow was recorded for all tested samples, the recorded apparent viscosities (η) decreased by increasing shear rate ($\dot{\gamma}$) to achieve a constant value at high shear rates (630 s^{-1}). Thickened emulsions were much more viscous than the aqueous PLA emulsions. To better observe the data, Figure 4.9 (b, c, d, and e) demonstrate a binary comparison between thickened emulsions and aqueous emulsions without xanthan gum. These results were expected since xanthan gum in contact with water creates a three-dimensional network in form of weak microgel structure, moreover xanthan gum presents a second structure consisting on a five-fold helical structure combined with its high molecular weight which were the reasons why thickened emulsions showed high viscosities (Moffat et al., 2016) and in our case, it is more likely that the suspended PLA nanoparticles acted like fillers and reinforced the gel structure which contributed to the increase in the overall viscosity of the thickened samples (Krstonošić et al., 2015).

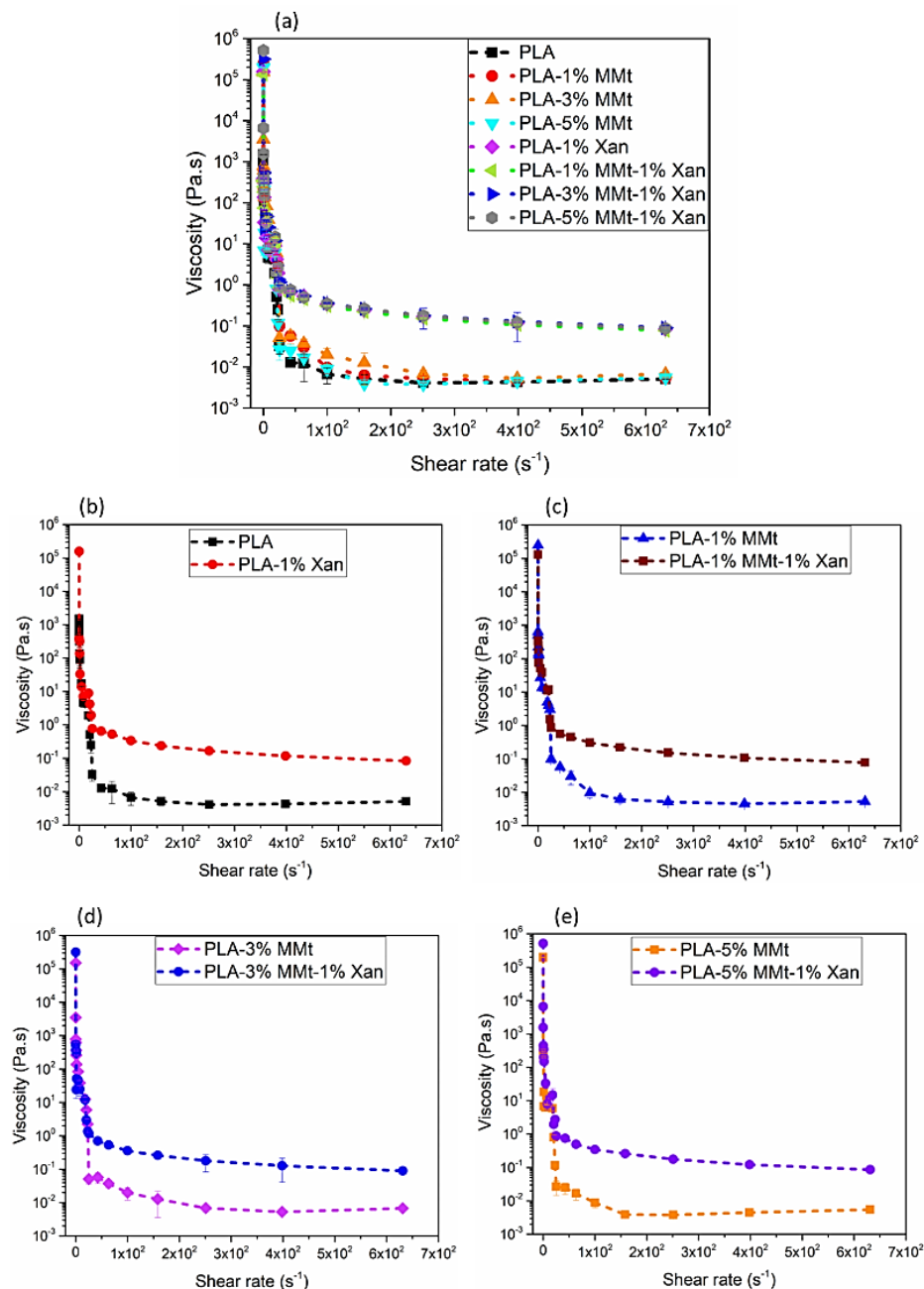


Figure 4.9: Viscosity versus shear rate plots of (a) all samples aqueous and thickened PLA emulsions, and binary comparison between thickened and aqueous emulsions (b) PLA and PLA thickened by 1 wt.% xanthan gum (Xan) (c) PLA-1wt.% MMt and PLA-1wt.% MMt thickened by 1 wt.% Xan (d) PLA-3wt.% MMt and PLA-3wt.% MMt thickened by 1 wt.% Xan and (e) PLA-5wt.% MMt and PLA-5wt.% MMt thickened by 1 wt.% Xan.

On the other hand, in the case of the aqueous PLA emulsions containing MMt at different weights 1, 3 and 5 wt.%, results in Figure 4.10 (a) indicated that samples containing MMt exhibit higher viscoelastic than neat PLA aqueous emulsion. The dilatant behavior presented in Figure 4.10 (b) may be attributed to the elastic response from the interfaces during the particle's collision (Kumar & Mandal, 2018). Organically modified clays are used to control the flow of organic systems like cosmetic creams, paints, etc... (Qi et al., 2023). To the best of our knowledge, rheological studies of polymer/organoclay water-based emulsions are not sufficiently studied. However, the use of natural hydrophilic clays as rheological additives for diverse aqueous fluids is well known, such as montmorillonite (Abdo & Haneef, 2013), sepiolite (Al-Malki et al., 2016) and palygorskite (Santanna et al., 2020). This increase in viscosity is attributed to the strong interactions between the clay layers generating a network structure. The formation of this structure through a gelation process is mainly due to a specific linkage between the positive edge and the negative surface of the parallel plates of clay (house of cards structure) or between the edges (ribbons structure) (Zhuang et al., 2019). However, it is a different mechanism for the organically modified clay. The most application that reported the use of organoclays as rheology additives is the oil-based drilling fluids, where the process is well defined. As reported by Zhuang et al., (2019) (Zhuang et al., 2019) and Silva et al., (2014) (Silva et al., 2014), excellent rheological properties were found when organoclay were added to the oil-based drilling fluids. These results were attributed to the swelling ability of organoclays when dispersed in the oil phase and the increase of the basal spacing creating exfoliated structure which promotes linkages like edge-surface and edge-edge types between the organoclays layers resulting in the formation of a gel as reported by Qi et al., (2023) (Qi et al., 2023), on polystyrene containing organically modified montmorillonite. In our work, these findings explain the structure modifications of MMt dispersed in ethyl acetate to prepare the organic phase. However, after the solvent evaporates, the PLA droplets containing MMt hardens and therefore the expansion and the swelling of the MMt particles were limited and leaving the interactions between the clay lamellae at the surface level of the PLA particles, thus the increase in the viscosity was not significant.

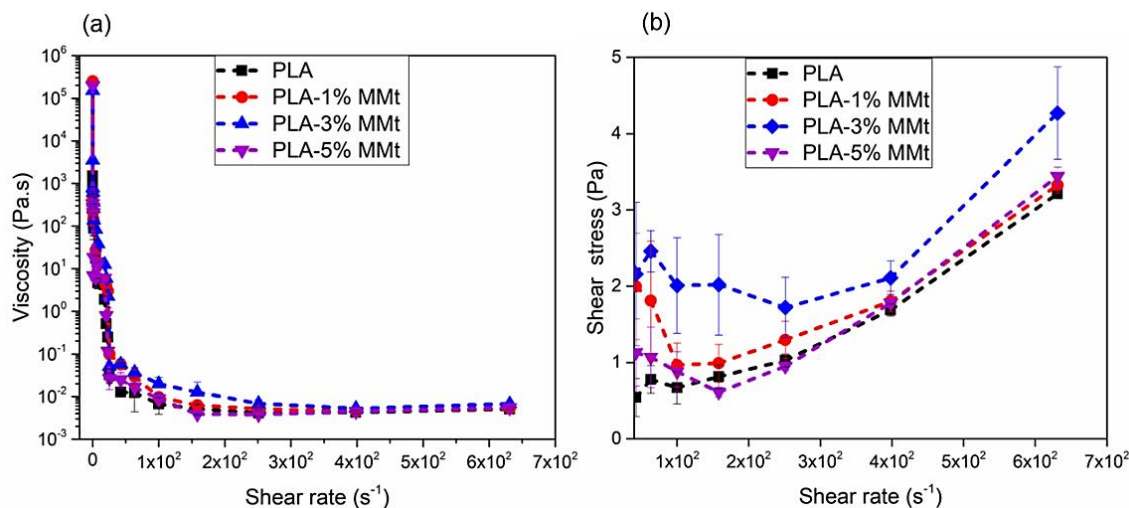


Figure 4.10 : (a) Viscosity versus shear rate plots and (b) shear stress versus shear rate plots of PLA aqueous emulsions containing 1, 3 and 5 wt.% of MMt.

4.7 Conclusion

Aqueous PLA emulsions filled with surface modified montmorillonite as a nanofiller were successfully produced using a simple emulsification-solvent diffusion method with the use of less harmful emulsifiers and solvent. To apply the chosen formulations as coatings for paper, xanthan gum was used as a food grade thickening agent. The developed emulsions showed high thermodynamic stability (up to 5 months at 23 ± 1 °C) due to the steric and electrostatic stabilization mechanisms with a film formation ability fulfilling the criteria for a thermoscelable coating's applications. The present work represents a successful use of the simple method emulsification-solvent evaporation to prepare biobased nanocomposites aqueous emulsions as a replacement to the mini-emulsions and the conventional polymerization emulsion method. The good promising results obtained in this work confirmed that aqueous biobased barrier coatings developed using low toxic solvent and food grade emulsifiers and thickening agent can be produced and applied as a substitute to the commercial non-biodegradable barrier coatings for packaging paper.

Acknowledgement

The authors would also like to acknowledge the participation of students and technicians in the current work of Dr. Vu Nhu Nang (UQTR, Canada), (Innofibre, Cégep de Trois-Rivières, Canada), and Kéziah Milette, Céline Leduc, Isabelle Boulan (I2E3, UQTR, Canada).

4.8 References

- Abdenour, C., Eesaee, M., Stuppa, C., Chabot, B., Barnabé, S., Bley, J., Tolnai, B., Guy, N., & Nguyen-Tri, P. (2023a). Water vapor and air barrier performance of sustainable paper coatings based on PLA and xanthan gum. *Materials Today Communications*, 36, 106626. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106626>
- Abdenour, C., Eesaee, M., Stuppa, C., Chabot, B., Barnabé, S., Bley, J., Tolnai, B., Guy, N., & Nguyen-Tri, P. (2023b). Water vapor and air barrier performance of sustainable paper coatings based on PLA and xanthan gum. *Materials Today Communications*, 36, 106626. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106626>
- Abdo, J., & Haneef, M. D. (2013). Clay nanoparticles modified drilling fluids for drilling of deep hydrocarbon wells. *Applied Clay Science*, 86, 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.10.017>
- Ahmed, J., & Varshney, S. K. (2011). Polylactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. *International Journal of Food Properties*, 14(1), 37–58. <https://doi.org/10.1080/10942910903125284>
- AL-MALKI, N., POURAFSHARY, P., AL-HADRAMI, H., & ABDO, J. (2016). Controlling bentonite-based drilling mud properties using sepiolite nanoparticles. *Petroleum Exploration and Development*, 43(4), 717–723. [https://doi.org/10.1016/S1876-3804\(16\)30084-2](https://doi.org/10.1016/S1876-3804(16)30084-2)
- Amin, K. F., Asrafuzzaman, Nahin, A. M., & Hoque, M. E. (2022). Polymer nanocomposites for adhesives and coatings. In *Advanced Polymer Nanocomposites* (pp. 235–265). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824492-0.00014-3>
- As'habi, L., Jafari, S. H., Khonakdar, H. A., Kretzschmar, B., Wagenknecht, U., & Heinrich, G. (2013). Effect of clay type and polymer matrix on microstructure and tensile properties of PLA/LLDPE/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 130(2), 749–758. <https://doi.org/10.1002/app.39209>

- Astete, C. E., Sabliov, C. M., Watanabe, F., & Biris, A. (2009). Ca²⁺ Cross-Linked Alginic Acid Nanoparticles for Solubilization of Lipophilic Natural Colorants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(16), 7505–7512. <https://doi.org/10.1021/jf900563a>
- Bagheri, S., Kalantari, M., Fozooni, S., & Hashemipour Rafsanjani, H. (2020). Synthesis of organic-inorganic hybrid nanocomposites based on the acrylate monomers and investigation of scratch resistance of these nanocomposites. *Polymer Composites*, 41(1), 142–160. <https://doi.org/10.1002/pc.25353>
- Belletti, G., Buoso, S., Ricci, L., Guillem-Ortiz, A., Aragón-Gutiérrez, A., Bortolini, O., & Bertoldo, M. (2021). Preparations of Poly(lactic acid) Dispersions in Water for Coating Applications. *Polymers*, 13(16), 2767. <https://doi.org/10.3390/polym13162767>
- Calambás Pulgarin, H. L., Caicedo, C., & López, E. F. (2022). Effect of surfactant content on rheological, thermal, morphological and surface properties of thermoplastic starch (TPS) and polylactic acid (PLA) blends. *Heliyon*, 8(10), e10833. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10833>
- Castillo-Pérez, R., Hernández-Vargas, M. L., Flores-Cedillo, O., & Campillo-Illanes, B. F. (2019). Effect on thermo-mechanical properties by *in-situ* emulsion polymerization of polymer/clay nanocomposites. *Polymer Composites*, 40(1), 263–276. <https://doi.org/10.1002/pc.24640>
- Chang, Y., Guo, K., Guo, L., Liu, X., Chen, G., Liu, H., Yang, H., & Chen, J. (2016). Ploy (lactic acid)/organo-modified montmorillonite nanocomposites for improved eletret properties. *Journal of Electrostatics*, 80, 17–21. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2016.01.001>
- Cheng, D., Ariaifar, S., Sheibat-Othman, N., Pohn, J., & McKenna, T. F. L. (2018). Particle Coagulation of Emulsion Polymers: A Review of Experimental and Modelling Studies. *Polymer Reviews*, 58(4), 717–759. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1405979>
- Chenni, A., Djidjelli, H., Boukerrou, A., Vega, J. J. M., Grohens, Y., & Saulnier, B. (2018). Ternary melt blend based on poly (lactic acid)/chitosan and cloisite 30B: A study of microstructural, thermo-mechanical and barrier properties. *Materials Testing*, 60(9), 825–832. <https://doi.org/10.3139/120.111219>
- Chow, W. S., Teoh, E. L., & Karger-Kocsis, J. (2018). Flame retarded poly(lactic acid): A review. *Express Polymer Letters*, 12(5), 396–417. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.34>
- Connolly, M., Zhang, Y., Brown, D. M., Ortuño, N., Jordá-Beneyto, M., Stone, V., Fernandes, T. F., & Johnston, H. J. (2019). Novel polylactic acid (PLA)-organoclay nanocomposite

- bio-packaging for the cosmetic industry; migration studies and in vitro assessment of the dermal toxicity of migration extracts. *Polymer Degradation and Stability*, 168, 108938. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.108938>
- Diaconu, G., Paulis, M., & Leiza, J. R. (2008). High Solids Content Waterborne Acrylic/Montmorillonite Nanocomposites by Miniemulsion Polymerization. *Macromolecular Reaction Engineering*, 2(1), 80–89. <https://doi.org/10.1002/mren.200700039>
- Fambri, L., Dorigato, A., & Pegoretti, A. (2020). Role of Surface-Treated Silica Nanoparticles on the Thermo-Mechanical Behavior of Poly(Lactide). *Applied Sciences*, 10(19), 6731. <https://doi.org/10.3390/app10196731>
- Feiz, S., & Navarchian, A. H. (2012). Emulsion polymerization of styrene: Simulation the effects of mixed ionic and non-ionic surfactant system in the presence of coagulation. *Chemical Engineering Science*, 69(1), 431–439. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.10.063>
- Fonseca-García, A., Osorio, B. H., Aguirre-Loredo, R. Y., Calambas, H. L., & Caicedo, C. (2022). Miscibility study of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends: Thermal and superficial properties. *Carbohydrate Polymers*, 293, 119744. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119744>
- Gao, H., Hu, S., Su, F., Zhang, J., & Tang, G. (2011). Mechanical, thermal, and biodegradability properties of PLA/modified starch blends. *Polymer Composites*, 32(12), 2093–2100. <https://doi.org/10.1002/pc.21241>
- Gardi, I., & Mishael, Y. G. (2018). Designing a regenerable stimuli-responsive grafted polymer-clay sorbent for filtration of water pollutants. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19(1), 588–598. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1499381>
- Given, P. S. (2009). Encapsulation of Flavors in Emulsions for Beverages. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(1), 43–47. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2008.01.007>
- Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5), 552–571. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>
- Kartaloğlu, N., & Delibaş, A. (2024). Laponite/magnetite nanoparticles including waterborne latexes and effect of conditions for stable composite latexes. *Polymer Composites*, 45(2), 1508–1523. <https://doi.org/10.1002/pc.27870>

- Krstonošić, V., Dokić, L., Nikolić, I., & Milanović, M. (2015). Influence of xanthan gum on oil-in-water emulsion characteristics stabilized by OSA starch. *Food Hydrocolloids*, 45, 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.10.024>
- Kumar, N., & Mandal, A. (2018). Surfactant Stabilized Oil-in-Water Nanoemulsion: Stability, Interfacial Tension, and Rheology Study for Enhanced Oil Recovery Application. *Energy & Fuels*, 32(6), 6452–6466. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00043>
- Kumaresan, S., Rokade, D. S., Marathe, Y. N., Ingole, P. G., Pawar, R. R., Pol, H. V., & Bajaj, H. C. (2020). Synthesis and characterization of nylon 6 polymer nanocomposite using organically modified Indian bentonite. *SN Applied Sciences*, 2(8), 1412. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2579-5>
- Leszczyńska, A., Njuguna, J., Pielichowski, K., & Banerjee, J. R. (2007). Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. *Thermochimica Acta*, 453(2), 75–96. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2006.11.002>
- Maindarkar, S. N., Bongers, P., & Henson, M. A. (2013). Predicting the effects of surfactant coverage on drop size distributions of homogenized emulsions. *Chemical Engineering Science*, 89, 102–114. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.12.001>
- Mičušík, M., Bonnefond, A., Reyes, Y., Bogner, A., Chazeau, L., Plummer, C., Paulis, M., & Leiza, J. R. (2010). Morphology of Polymer/Clay Latex Particles Synthesized by Miniemulsion Polymerization: Modeling and Experimental Results. *Macromolecular Reaction Engineering*, 4(6–7), 432–444. <https://doi.org/10.1002/mren.200900084>
- Mirzataheri, M., Mahdavian, A. R., & Atai, M. (2009). Nanocomposite particles with core-shell morphology IV: an efficient approach to the encapsulation of Cloisite 30B by poly(styrene-co-butyl acrylate) and preparation of its nanocomposite latex via miniemulsion polymerization. *Colloid and Polymer Science*, 287(6), 725–732. <https://doi.org/10.1007/s00396-009-2020-5>
- Moffat, J., Morris, V. J., Al-Assaf, S., & Gunning, A. P. (2016). Visualisation of xanthan conformation by atomic force microscopy. *Carbohydrate Polymers*, 148, 380–389. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.04.078>
- Mohamad, N., Mazlan, M. M., Tawakkal, I. S. M. A., Talib, R. A., Kian, L. K., Fouad, H., & Jawaid, M. (2020). Development of active agents filled polylactic acid films for food packaging application. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 1451–1457. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.209>
- Murariu, M., & Dubois, P. (2016). PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 107, 17–46. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.003>

- Negrete-Herrera, N., Putaux, J., David, L., Haas, F. De, & Bourgeat-Lami, E. (2007). Polymer/Laponite Composite Latexes: Particle Morphology, Film Microstructure, and Properties. *Macromolecular Rapid Communications*, 28(15), 1567–1573. <https://doi.org/10.1002/marc.200700212>
- Ortega-Toro, R., Jiménez, A., Talens, P., & Chiralt, A. (2014). Effect of the incorporation of surfactants on the physical properties of corn starch films. *Food Hydrocolloids*, 38, 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.11.011>
- Othman, S. H., Ling, H. N., Talib, R. A., Naim, M. N., Risyon, N. P., & Saifullah, Md. (2019). PLA/MMT and PLA/Halloysite Bio-Nanocomposite Films: Mechanical, Barrier, and Transparency. *Journal of Nano Research*, 59, 77–93. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.59.77>
- Ozkoc, G., & Kemaloglu, S. (2009). Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(4), 2481–2487. <https://doi.org/10.1002/app.30772>
- Panchal, B., Truong, T., Prakash, S., Bansal, N., & Bhandari, B. (2021). Influence of Emulsifiers and Dairy Ingredients on Manufacturing, Microstructure, and Physical Properties of Butter. *Foods*, 10(5), 1140. <https://doi.org/10.3390/foods10051140>
- Pantoustier, N., Lepoittevin, B., Alexandre, M., Dubois, P., Kubies, D., Calberg, C., & Jérôme, R. (2002). Biodegradable polyester layered silicate nanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone). *Polymer Engineering & Science*, 42(9), 1928–1937. <https://doi.org/10.1002/pen.11085>
- Picard, E., Espuche, E., & Fulchiron, R. (2011). Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties. *Applied Clay Science*, 53(1), 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.04.023>
- Pielichowski, K., & Pielichowska, K. (2018). *Polymer Nanocomposites* (pp. 431–485). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00003-6>
- Purnama, P., Jung, Y., & Kim, S. H. (2013). An Advanced Class of Bio-Hybrid Materials: Bionanocomposites of Inorganic Clays and Organic Stereocomplex Polylactides. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(3), 263–269. <https://doi.org/10.1002/mame.201200073>
- Qi, J., Yu, J., Shah, K. J., Shah, D. D., & You, Z. (2023). Applicability of Clay/Organic Clay to Environmental Pollutants: Green Way—An Overview. *Applied Sciences*, 13(16), 9395. <https://doi.org/10.3390/app13169395>

- Riebesehl, B. U. (2015). Drug Delivery with Organic Solvents or Colloidal Dispersed Systems. In *The Practice of Medicinal Chemistry* (pp. 699–722). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-417205-0.00029-8>
- Roldan-Cruz, C., Vernon-Carter, E. J., & Alvarez-Ramirez, J. (2016). Assessing the stability of Tween 80-based O/W emulsions with cyclic voltammetry and electrical impedance spectroscopy. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 511, 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.074>
- Santanna, V. C., Silva, S. L., Silva, R. P., & Castro Dantas, T. N. (2020). Use of palygorskite as a viscosity enhancer in salted water-based muds: effect of concentration of palygorskite and salt. *Clay Minerals*, 55(1), 48–52. <https://doi.org/10.1180/clm.2020.7>
- Sermantiwanit, K., & Phattananudee, S. (2012). Preparation of bio-based nanocomposite emulsions: Effect of clay type. *Progress in Organic Coatings*, 74(4), 660–666.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.09.033>
- Silva, I. A., Sousa, F. K. A., Menezes, R. R., Neves, G. A., Santana, L. N. L., & Ferreira, H. C. (2014). Modification of bentonites with nonionic surfactants for use in organic-based drilling fluids. *Applied Clay Science*, 95, 371–377.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.021>
- Sun, Q., Deng, Y., & Wang, Z. L. (2004). Synthesis and Characterization of Polystyrene-Encapsulated Laponite Composites via Miniemulsion Polymerization. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(3), 288–295. <https://doi.org/10.1002/mame.200300219>
- Swetha, T. A., Ananthi, V., Bora, A., Sengottuvelan, N., Ponnuchamy, K., Muthusamy, G., & Arun, A. (2023). A review on biodegradable polylactic acid (PLA) production from fermentative food waste - Its applications and degradation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 234, 123703. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123703>
- Tabaniag, J. S. U., Abad, M. Q. D., Morcelos, C. J. R., Geraldino, G. V. B., Alvarado, J. L. M., & Lopez, E. C. R. (2023). Stabilization of oil/water emulsions using soybean lecithin as a biobased surfactant for enhanced oil recovery. *Journal of Engineering and Applied Science*, 70(1), 154. <https://doi.org/10.1186/s44147-023-00322-5>
- Tadros, T., Izquierdo, P., Esquena, J., & Solans, C. (2004). Formation and stability of nano-emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 108–109, 303–318.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2003.10.023>
- Teixeira, S., Eblagon, K. M., Miranda, F., R. Pereira, M. F., & Figueiredo, J. L. (2021). Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications. *C*, 7(2), 42. <https://doi.org/10.3390/c7020042>

- Tofighy, M. A., & Mohammadi, T. (2020). Carbon nanotubes-polymer nanocomposite membranes for pervaporation. In *Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation* (pp. 105–133). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816785-4.00005-7>
- Tong, Z., & Deng, Y. (2006). Synthesis of Water-Based Polystyrene–Nanoclay Composite Suspension via Miniemulsion Polymerization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(8), 2641–2645. <https://doi.org/10.1021/ie0509600>
- Villegas, C., Arrieta, M. P., Rojas, A., Torres, A., Faba, S., Toledo, M. J., Gutierrez, M. A., Zavalla, E., Romero, J., Galotto, M. J., & Valenzuela, X. (2019). PLA/organoclay bionanocomposites impregnated with thymol and cinnamaldehyde by supercritical impregnation for active and sustainable food packaging. *Composites Part B: Engineering*, 176, 107336. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107336>
- Wang, X., Su, Q., Shan, J., & Zheng, J. (2016). The effect of clay modification on the mechanical properties of poly(methyl methacrylate)/organomodified montmorillonite nanocomposites prepared by *in situ* suspension polymerization. *Polymer Composites*, 37(6), 1705–1714. <https://doi.org/10.1002/pc.23343>
- Wei, P., Bocchini, S., & Camino, G. (2013). Nanocomposites combustion peculiarities. A case history: Polylactide-clays. *European Polymer Journal*, 49(4), 932–939. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.11.010>
- Wong, A. C.-Y., & Lam, F. (2002). Study of selected thermal characteristics of polypropylene/polyethylene binary blends using DSC and TGA. *Polymer Testing*, 21(6), 691–696. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00144-1](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00144-1)
- Wu, D., Wu, L., Wu, L., Xu, B., Zhang, Y., & Zhang, M. (2007). Nonisothermal cold crystallization behavior and kinetics of polylactide/clay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(9), 1100–1113. <https://doi.org/10.1002/polb.21154>
- Wu, S., Wang, G., Lu, Z., Li, Y., Zhou, X., Chen, L., Cao, J., & Zhang, L. (2016). Effects of glycerol monostearate and Tween 80 on the physical properties and stability of recombined low-fat dairy cream. *Dairy Science & Technology*, 96(3), 377–390. <https://doi.org/10.1007/s13594-015-0274-x>
- Wu, Y., Zhang, J., & Zhao, H. (2009a). Functional colloidal particles stabilized by layered silicate with hydrophilic face and hydrophobic polymer brushes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(6), 1535–1543. <https://doi.org/10.1002/pola.23256>

- Wu, Y., Zhang, J., & Zhao, H. (2009b). Functional colloidal particles stabilized by layered silicate with hydrophilic face and hydrophobic polymer brushes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(6), 1535–1543. <https://doi.org/10.1002/pola.23256>
- Wu, Z., Wu, J., Zhang, R., Yuan, S., Lu, Q., & Yu, Y. (2018). Colloid properties of hydrophobic modified alginate: Surface tension, ζ -potential, viscosity and emulsification. *Carbohydrate Polymers*, 181, 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.052>
- Yilmaz, O., Cheaburu, C. N., Durraccio, D., Gulumser, G., & Vasile, C. (2010). Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types. *Applied Clay Science*, 49(3), 288–297. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.007>
- Yu, W. H., Zhu, T. T., Tong, D. S., Wang, M., Wu, Q. Q., & Zhou, C. H. (2017). Preparation of Organo-Montmorillonites and the Relationship Between Microstructure and Swellability. *Clays and Clay Minerals*, 65(6), 417–430. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2017.064068>
- Zhang, R., & McClements, D. J. (2016). Enhancing nutraceutical bioavailability by controlling the composition and structure of gastrointestinal contents: Emulsion-based delivery and excipient systems. *Food Structure*, 10, 21–36. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2016.07.006>
- Zhang, S., Zhang, Q., Shang, J., Mao, Z., & Yang, C. (2021). Measurement methods of particle size distribution in emulsion polymerization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 39, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.03.007>
- Zhou, C. H., Cun Jun, L., Gates, W. P., Zhu, T. T., & Wei Hua, Y. (2019). Co-intercalation of organic cations/amide molecules into montmorillonite with tunable hydrophobicity and swellability. *Applied Clay Science*, 179, 105157. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105157>
- Zhou, C.-H., Zhang, D., Tong, D.-S., Wu, L.-M., Yu, W.-H., & Ismadji, S. (2012). Paper-like composites of cellulose acetate–organo-montmorillonite for removal of hazardous anionic dye in water. *Chemical Engineering Journal*, 209, 223–234. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.107>
- Zhou, Q., & Xanthos, M. (2009). Nanosize and microsize clay effects on the kinetics of the thermal degradation of polylactides. *Polymer Degradation and Stability*, 94(3), 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.12.009>

- Zhu, T. T., Zhou, C. H., Kabwe, F. B., Wu, Q. Q., Li, C. S., & Zhang, J. R. (2019). Exfoliation of montmorillonite and related properties of clay/polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*, 169, 48–66. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.006>
- Zhuang, G., Zhang, Z., & Jaber, M. (2019). Organoclays used as colloidal and rheological additives in oil-based drilling fluids: An overview. *Applied Clay Science*, 177, 63–81. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.05.006>

Chapitre 5 - ARTICLE 3 : Amélioration des performances barrières à l'eau et à l'air du papier couché de nanocomposites acide polylactique/argile organique

5.1 Avant-propos

Ce travail s'inscrit dans la continuité des recherches menées dans l'article 2. Les formulations mises au point ont été appliquées en tant que couches de revêtement sur du papier Kruger à l'aide d'une coucheuse de laboratoire. Les performances barrières des papiers couchés ont ensuite été évaluées, notamment leur perméabilité à la vapeur d'eau, à l'air ainsi que leur résistance à l'eau. Par ailleurs, l'étude a également porté sur la relation entre la structure morphologique et topographique des papiers revêtus et leurs propriétés barrières.

Cet article a été publié le 19 février 2025 dans la revue Polymer Engineering and Science, volume 65, No2. <https://doi.org/10.1002/pen.27134>

- **Les auteurs et leurs coordonnées correspondantes sont dans l'ordre :**

Abdenour CHENNI, étudiant au doctorat en sciences et génie des matériaux lignocellulosiques.

Laboratoire des Matériaux Avancés pour l'Energie et l'Environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Institut d'Innovations en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : abdenour.chenni@uqtr.ca.

Mostafa Eesae, Post- doctorant

Laboratoire des Matériaux Avancés pour l'Energie et l'Environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Institut d'Innovations en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Mostafa.Eesae@uqtr.ca.

Bruno Chabot, Professeur

Institut d'Innovations en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Bruno.Chabot@uqtr.ca

Simon Barnabé, Professeur

Institut d'Innovations en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Simon.Barnabé@uqtr.ca

Julien Bley, Ingénieur

Innofibre - 3351, Boulevard des Forges, Trois-Rivières, QC G9A 5E6, Canada.

Courriel : julien.bley@cegeptr.qc.ca

Balazs Tolnai, Recherche et développement

Kruger Inc., 3285 rue Bedford, Montréal, Québec H3S 1G5, Canada.

Courriel: Balazs.Tolnai@kruger.ca

Guy Njamen, Recherche et développement

Kruger Inc., 3285 rue Bedford, Montréal, Québec H3S 1G5, Canada.

Courriel: Guy.Njamen@kruger.ca

Phuong Nguyen-Tri, Professeur

Laboratoire des Matériaux Avancés pour l'Energie et l'Environnement, Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Institut d'Innovations en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3), Université du Québec à Trois-Rivières, ville de Trois-Rivières, Québec, Canada, G9A 5H7.

Courriel : Phuong.nguyen-tri@uqtr.ca.

Contributions des auteurs : Abdenour Chenni est l'auteur principal de cet article et a effectué les expériences scientifiques et la rédaction. Pr. Phuong Nguyen-Tri, Pr. Simon Barnabé. Pr. Bruno Chabot, Mostafa Eesaee, Julien Bley, Balazs Tolnai et Njamin Guy ont aidé à la rédaction et à la correction de l'article.

5.2 Résumé

Des dispersions aqueuses biosourcées à base d'acide polylactique (PLA) et de montmorillonite organiquement modifiée (MMt), épaissies à l'aide de gomme xanthane, ont été élaborées et utilisées comme formulations de couchage pour papier. Issues de nos travaux antérieurs et légèrement optimisées, ces dispersions présentaient une teneur en matières solides comprise entre 17 et 18.50 % m/m. L'incorporation de MMt a entraîné une légère augmentation de la taille moyenne des particules, passant de 189 à 215 nm. L'ajout de gomme xanthane a permis d'ajuster la viscosité apparente des formulations à des niveaux compatibles avec l'application par coucheuse à barre, tout en maintenant des valeurs de pH neutres favorables aux interactions avec la surface du papier. Les micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage en mode MCL ont révélé que les microporosités et irrégularités de surface du papier étaient entièrement comblées par les revêtements, assurant des surfaces plus lisses et homogènes. La présence et la bonne dispersion des nanoparticules de MMt dans la matrice PLA ont été confirmées par les analyses en MEB-DES. En termes de performance, le papier ainsi traité a montré une amélioration remarquable de ses propriétés barrières. La perméabilité à l'air est passée de 64 mL/min à 0 mL/min, le taux de transmission de vapeur d'eau (WVTR) a été réduit d'un facteur de neuf et la capacité d'absorption d'eau a diminué d'un facteur de quatorze. Les formulations contenant 3 et 5 % m/m de MMt ont offert les meilleures résistances à la vapeur d'eau, à l'air et à l'humidité, tandis qu'aucune amélioration significative n'a été notée pour la formulation à 1 % m/m de MMt par rapport au PLA seul. Enfin, les mesures de l'angle de contact ont montré une légère baisse de l'hydrophobicité du papier après couchage avec du PLA pur et du PLA-1 % MMt, probablement en raison de la présence de composants polaires et hydrophiles dans les formulations. Cependant, cette diminution de

l'hydrophobie a été corrigée avec l'ajout de 3 à 5 % de MMT, rétablissant les propriétés hydrophobes initiales du papier de base.

Mots clés : Couchages nanocomposites, Papier couché, Propriétés barrières, WVTR, Résistance à l'eau.

5.3 Abstract

Paper packaging coated with synthetic materials raises major environmental and health concerns. As a response, new promising approaches consist of using sustainable coatings based on nano-biocomposites. In this work, polylactic acid (PLA)/organoclays (OC) aqueous dispersions thickened by xanthan gum were applied on paper using bar coating technique. Morphological and topographical analyses using scanning electron microscopy and laser confocal microscopy (SEM-LCM) showed a smooth polymeric layer covering completely the fibrous and porous surface of the paper, resulting in a substantial improvement in the barrier properties. Water vapor transmission rates (WVTR) and water absorptivity had undergone a major decrease when coatings containing 3 and 5 wt.% OC were used, while no significant difference was observed between the 1 wt.% OC formulation and pure PLA. Moreover, coated paper showed no air porosity with 0 mL/min values recorded for all samples, thus confirming the morphology observations of the surfaces and cross-sections. Additionally, the contact angle measurements indicated a slight decrease in the hydrophobicity of the base paper when coated with PLA and 1 wt.% OC. However, this reduction was reversed with the addition of 3 and 5 wt.% OC, restoring the hydrophobicity.

KEYWORDS: Acid polylactic Organoclays, Nanocomposite coatings, Coated paper, Barrier properties, WVTR, Water resistance

Highlights:

- PLA/organoclay coatings sealed and covered completely the paper's surface.
- Water resistance of the base paper had a major improvement due to the coatings.
- The porous surface of the paper was successfully sealed leading to no air porosity.
- Adding 3 and 5wt.% organoclay resulted in excellent barrier performances.
- PLA/organoclay coatings have the potential to replace synthetic paper coatings.

5.4 Introduction

Nowadays, growing environmental concerns about non-biodegradable plastic waste, particularly the formation of microplastics, have significantly shifted interest toward more sustainable, biobased packaging materials, such as paper packaging (Yadav et al., 2024). Paper-based packaging, as a promising alternative to plastic materials, has seen increasing demand in the pharmaceutical, electronics, and food industries (Hamdani et al., 2020). As a packaging material, paper offers valuable properties such as biodegradability, lightweight, low cost, and repulpability (Parvathy & Sahoo, 2021). However, these properties alone do not fully meet the requirements for packaging applications (Kumar et al., 2023). This explains the widespread use of synthetic non-biodegradable polymers as coating materials for paper, as they provide enhanced barrier and thermal sealing properties, helping to maintain the products' ideal physicochemical state during long term storage (Kansal et al., 2020). Polymer nanocomposites have gained significant interest and are increasingly used in the packaging industry for their excellent performances as paper coatings (Ghosh & Das, 2024; Nguyen-Tri et al., 2019). However, their low repulpability, due to the difficulty of separating the coatings from the base paper or paperboard to recover the pulp, has compromised the recyclability of the paper. As a result, these materials often end up in landfills, where they pollute the soil for extended periods or leak into water systems, breaking down into microplastics that harm ecosystems (Zeng et al., 2020a).

Biodegradable polymers have been the focus of scientific research as a potential to replace non-biodegradable coatings, as they do not generate microplastics upon disposal (Madhavan Nampoothiri et al., 2010). Some examples of natural polymers like cellulose nanofibers (Yi et al., 2022) (Djafari Petroudy et al., 2021), starch (Du et al., 2011),

proteins (Gastaldi et al., 2007), and chitosan (Chenni et al., 2021; Polinarski et al., 2024; Tanpichai et al., 2022), or biodegradable aliphatic polyesters like polyhydroxy butyrate (PHB) (Eesaee et al., 2022; Ghassemi et al., 2024; Ladhari et al., 2024; Lim et al., 2024), polylactic acid (PLA) (Abdenour et al., 2023a; Abdenour, Phuong, et al., 2024; Chenni et al., 2018), (Tri et al., 2013) polyhydroxybutyrate valerate (PHB-V) (Hernández-García et al., 2022) and poly(ϵ -caprolactone) (PCL) (Lo Faro et al., 2023) have already been tested as biobased coatings and showed promising results. Among the polymers listed, PLA is emerging as a potential candidate to replace synthetic polymers; it is classified by the US Food and Drug Administration (FDA) as a safe, non-toxic polymer for food packaging applications (Jamshidian et al., 2010). PLA has good water vapor and air barrier properties, high resistance to water, and good thermal stability. However, it shows a lack of oxygen barrier and mechanical properties, which incited more focus on developing PLA-based nanocomposites using natural or organic modified nanoparticles, such as natural Montmorillonite (Pasha et al., 2023), cellulose nanofibers (Keeratipinit et al., 2024), or organoclays (Zhang et al., 2023) . It is proven that adding impermeable nanofillers like organo-montmorillonites (OMMt) to a polylactide matrix significantly reduced its oxygen permeability up to 79 % using 6 wt.% OMMt compared to neat PLA as reported by Fenfen Li et al. (Li et al., 2020). Rhim et al. (Rhim & Kim, 2009) also reported a reduction of about 67 % in water vapor permeability when 13 wt.% of Cloisite 20A was added to a polylactide matrix. These materials can be applied as coatings for paper in molten state using extrusion-lamination coating methods (Khlewee et al., 2022) or as aqueous dispersions via rod, curtain, immersion, size press, and dip coating methods (Rastogi & Samyn, 2015). The latter approach is considered the most favorable method due to its eco-friendly nature, use of less harmful solvents, lower cost, reduced material requirements compared to the extrusion method, and greater time and energy efficiency. Additionally, it offers higher surface coverage, making it well-suited for large-scale production (Zeng et al., 2020b) .

Building on the previous work, where biobased coating formulations were developed using aqueous dispersions of PLA with surface-modified montmorillonite (OC) and xanthan gum

as a thickener (Abdenour, Nguyen-Tri, et al., 2024), this study introduces several modifications to these formulations. The primary objective is to enhance the barrier properties of coated paper, focusing on water vapor permeability, air permeability, and water absorptivity. Additionally, this work aims to explore the relationship between the surface morphology and topography of the coatings and their barrier performance. This approach seeks to advance the potential of these biobased coatings as sustainable alternatives for paper packaging applications, addressing key challenges in the field.

5.5 Materials and Methods

5.5.1 Materials

The barrier coatings used in this study were developed following an emulsification-solvent evaporation method, as used in the previous work (Abdenour, Nguyen-Tri, et al., 2024), with modifications such as increasing the organic-to-aqueous volume ratio from 1.14 to 2.25. This adjustment raised the theoretically solid content of the coating formulations to $\geq 20\%$ and allowed for a clearer identification of their compositional properties. Table 5.1 summarizes all the properties.

Table 5.1 : Composition and properties of the water-based PLA/nanoclay dispersions

Surfactants		SO/Tw80 (20:80) 3.5 wt.%				
Properties	Particle size (nm)	PDI ^b	Zeta potential (mV)	Experimental solid content (wt.%)	Viscosity ^c (mPa.s)	pH
PLA	189	0.014	-61	17.15 ± 1.00	52 ± 1.00	7.08
PLA/OC ^a 1%	193	0.039	-49	17.80 ± 0.50	90 ± 2.00	7.13
PLA/OC 3%	208	0.058	-43	18.05 ± 1.00	116.50 ± 2.00	7.32
PLA/OC 5%	215	0.108	-40	18.50±1.00	123.60 ± 2.00	7.56

^aWeight ratio of surface modified montmorillonite to PLA.

^bPolydispersity index.

^cvalues taken at a shear rate of 120 s⁻¹ and room temperature 23 ± 1 °C.

The biobased polymer used in this study was polylactic acid (PLA) grade LX 975 supplied by *Total-Corbion-PLA*. This grade is an amorphous pellet containing 88 % of L-isomer with high viscosity suitable for use as a heat-seal layer in film applications or as a low-melting component. It has a density of 1.24 g/cm³, a melt flow index of 10 g/10 min (ISO 1133-A (210 °C / 2.16 kg)), and a glass transition temperature of 60 °C. Nanoclay, surface modified used as a nanofiller in the preparation of the water-based PLA/OC composite dispersions, containing 35 to 45 wt.% dimethyl dialkyl (C14-C18) amine and its particle size is ≤ 20 μ m was purchased from Sigma-Aldrich. Polysorbate 80 (Tw80) was purchased from Fisher BioReagents as a non-ionic surfactant with a density of 1.06 g/cm³. Sodium Oleate (SO) $\geq 97\%$ used as an anionic surfactant was purchased from TCI America. Xanthan gum used as a thickening agent, is a white crystalline powder with a molecular weight of 241.112 g/mol, was purchased from TCI America. The base paper used for coating was supplied by Kruger Inc., with a grammage of 54 ± 2 g/m².

5.5.2 Methods

5.5.2.1 Preparation of the coating formulations

Coating formulations in their current state, as reported in Table 5.1, are not directly applicable on paper due to their low apparent viscosities. This typically results in poor spreading on the paper's surface with fiber disintegration caused by the high-water content. To address this, it was necessary to increase the apparent viscosities prior to coating. To reach this goal, 1 wt.% of a biobased thickening agent, Xanthan gum (XG), was added to all samples. To prevent the formation of air bubbles, the mixture was vigorously agitated under vacuum for 2 h. Finally, the samples were stored in a cold storage room at 4°C to prevent microbial degradation of xanthan gum. The principal properties of these formulations are summarized in Table 5.2.

Table 5.2 : Composition and properties of the thickened water-based emulsions.

Components	SO/Tw80 (20:80)/XG			
Properties	Viscosity ^a (mPa.s)	Solid content (wt.%)	Zeta potential (mV)	pH
PLA	420 ± 12.00	18.40 ± 1.50	-58	7.28
PLA/OC 1%	487 ± 8.00	21.40 ± 2.00	-47	7.45
PLA/OC 3%	516 ± 14.00	22.30 ± 2.00	-41	7.80
PLA/OC 5%	578 ± 21.00	20.00 ± 0.50	-40	8.10

Abbreviations: OC, organoclays; PLA, polylactic acid; SO, sodium oleate; Tw80, polysorbate 80; XG, Xanthan Gum.

^a Values taken at a shear rate of 120 s⁻¹ and room temperature 23±1 °C.

5.5.2.2 Paper coating

Before coating, the thickened emulsions were left at room temperature of 23 ± 1 °C with mixing for 3 h to reach the room temperature and regain the initial viscosities. The paper coating was then performed on a laboratory scale using a K-control Coater (RK Print Coat Instruments Ltd). A single layer was applied on the top of the paper with a tightly wound meter bar (number 4), which allows a wet film deposit of 40 µm at a coating speed of 5 m/min. The coating area measured 190 × 250 mm. After coating, the coated papers were dried in a vacuum oven at 150°C for 10 min, then conditioned in a humidity-controlled room at 23 ± 1 °C and 50 ± 2 % relative humidity (RH).

5.5.3 Characterization methods

5.5.3.1 SEM and EDX analysis

The surface and cross-sections of the coated paper were examined using a Hitachi VP-SEM SU1510 scanning electron microscope (SEM). For SEM-EDX analyses, the samples were first cut into small pieces and then coated with a thin layer of gold using a sputtering technique. A 15 kV accelerating voltage was used to scan the samples. Additionally, an energy dispersive spectrometer (Oxford X-max 20 mm²) coupled with the SEM was employed to provide elemental identification and quantitative compositional data, with

particular attention given to the presence and dispersion of OC on the surface and within the cross-section of the coatings. Scans were then taken at a 5 kV accelerating voltage.

5.5.3.2 Laser confocal microscopy (LCM)

To evaluate the surface roughness and topography analysis of uncoated and coated paper, a laser confocal microscope (VK-X1000 3D laser confocal microscope) was used. This instrument provides high-resolution 3D images to evaluate and describe diverse surfaces and the non-contact profile, roughness, and film thickness measurements. To conduct the tests, small and flat samples were cut and then inspected at room temperature of 23 ± 1 °C, without prior treatment.

5.5.3.3 Water vapor permeability (WVP)

Water vapor permeability (WVP) of coated paper samples was carried out using the "cups method" as described in the Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI) test T 448 om-97(Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1997) at room temperature 23 ± 1 °C and 50 ± 2 % relative humidity. The water vapor transmission rate (WVTR) and was then determined using equations (1 and 2):

$$WVTR = \frac{(24 \times m)}{(t \times s)} \quad \text{Eq. (1)}$$

WVTR: ($\text{g} / \text{m}^2 \times \text{day}$); m: weight gain in grams (g) over time; t: time gap for weight gain measurements in hours (h); and s: sample's exposed testing area (m^2).

$$WVP = \frac{(WVTR \times e)}{\Delta P} \quad \text{Eq. (2)}$$

WVP: ($\text{g} \times \mu\text{m} / \text{m}^2 \times \text{day} \times \text{Pa}$); Thickness (e) in (μm) measured at 10 locations; ΔP : water vapor partial pressure difference (Pa). Based on the atmospheric conditions with a temperature of 23 ± 1 °C and relative humidity of 50 ± 2 %, The experimental ΔP is 1.4×10^3 Pa. Three samples from each formulation were tested.

5.5.3.4 Air permeability

The air permeability of the samples was measured according to ISO 5636-5:2013(International Organization for Standardization, 2013) standard specifying the Gurley method. Using Labtech Air Porosity Apparatus (Hagerty Technologies), the air flow transmitting through sections of the samples was measured in (mL/min). Samples were first cut into 70×130 mm rectangles. The test was conducted in a relative humidity of 50 ± 2 % and a temperature of 23 ± 1 °C. These measurements are a good indicator about the presence of pinholes, cracks or micropores at the surface of the coatings.

5.5.3.5 Cobb Test

The water absorptiveness of the uncoated and coated paper was measured according to TAPPI T 441-om 09(Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2009) method. A Cobb sizing tester (Gurley Precision Instruments, USA) was used. Five samples of each formulation were used for the test, which was cut into 12.5×12.5 cm squares, the testing area surface was 100 cm². All samples were weighed before the test to the nearest 0.01 g. To calculate the weight of absorbed water, we used Equation (3):

$$\text{Weight of water } \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right) = [\text{Final weight (g)} - \text{Conditionned weight (g)}] \times 100 \text{ (m}^{-2}\text{)} \quad \text{Eq. (3)}$$

5.5.3.6 Contact angle (θ)

The contact angle measurements were determined using an FTA4000 Microdrop® (First Ten Ångströms). 5 measurements were made for each sample. The device enables the deposition of tiny droplets (around picoliter volume) with a capacity to take 300 images in less than 5 s. The data concerning the geometry of the droplet for each image was determined using FTA32 Video software. The liquid tested was water.

5.5.4 Results and discussion

5.5.4.1 Morphology and topography analysis

The morphology and topography of the coating's surface are considered as major factors affecting directly the barrier properties of the coated paper and as great indicators of the coating's quality (Abdenour et al., 2023b; Fillat et al., 2023). Figure 5.1 shows SEM micrographs of the uncoated paper's surface (A) and the surface of the base paper coated with PLA (B), PLA-1 wt.% OC (C), PLA-3 wt.% OC (D) and PLA-5 wt.% OC (E). The surface of the base paper showed irregularities due to its fibrous structure composed of interlaced cellulosic fibers and various pores of different sizes that act as pathways for permeants like air, water vapor, and fluids. However, by applying a barrier coating with coat weights of about 15 g/m², the surface of the paper was fully covered, with no visible cellulose fibers, and flat smooth polymeric films perfectly sealed the pores, as can be observed in Figure 5.1 (B, C, D, and E). Figure 5.1 (B) shows SEM micrograph of paper coated with only PLA, the surface was completely covered with PLA film, with some remaining particles visible on the surface which can be attributed to the presence of some impurities. The presence of OC nanoparticles can be observed in Figure 5.1 (C, D, and E), with a progressively more phase appearance at the higher organoclay concentrations (3 and 5 wt.%). This can be attributed to the platelet morphology of OC nanoparticles which cause random orientation by positioning perpendicularly or embedded horizontally to the surface (Samyn et al., 2020). Moreover, the OC nanoparticles dispersion at the surface show disconnected small cavities or microvoids as seen in Figure 5.1 (E) this can be attributed to the air bubbles resulting from water evaporation during the film formation process, same observations were reported by Giada Belletti et al. (Belletti et al., 2024).

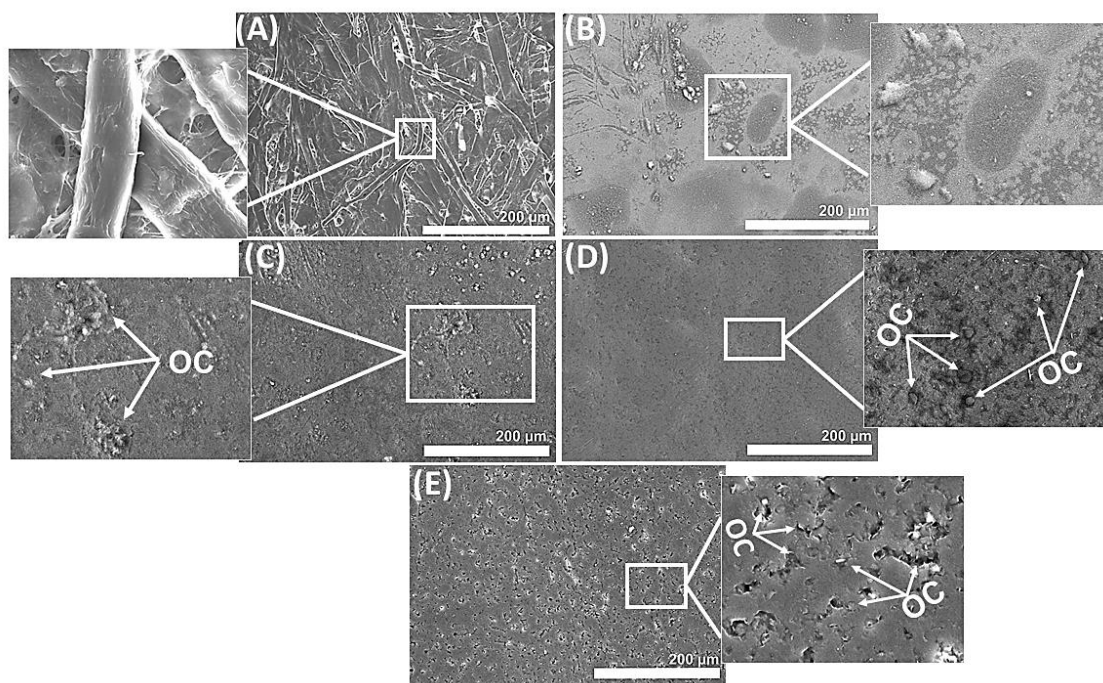


Figure 5.1: SEM micrographs at $\times 250$ magnification and $\times 1500$ for zoomed areas of the base paper surface (A), paper surface coated with PLA (B), PLA-1 wt.% OC (C), PLA-3 wt.% OC (D) and PLA-5 wt.% OC (E).

To further confirm the presence of OC nanoparticles, EDX maps for the uncoated and coated paper cross-sections related to the elements C, O, Si, and Al are presented in Figure 5.2(A, B, C, D, and E). EDX mapping for the base paper and paper coated with only PLA are presented in Figure 5.2(A and B), showing the presence of only two elements, Carbon, and Oxygen, with high content (wt.%), especially the Carbon content, which was expected since cellulose and PLA coating with some remaining surfactants share a similar chemical composition characterized essentially by Carbon atoms linked by covalent bonds to oxygen atom (Abdenour, Nguyen-Tri, et al., 2024; Aziz et al., 2022). Figure 5.2 (B, C, and D) shows EDX maps of the cross-sections of paper coated with PLA-OC (1, 3, and 5%), since Si and Al are the main components of clay minerals (Sun et al., 2016). From the results it can be observed that Si and Al content increases significantly by increasing OC concentration for samples with 3 to 5 wt.% OC nanoparticles, as shown in Figure 2 (D and E). Moreover, an intense carbon content can be observed due to the presence of 35 to 45

wt. % of dimethyl dialkyl (C14-C18) amine used for the organo-modification of the montmorillonite.

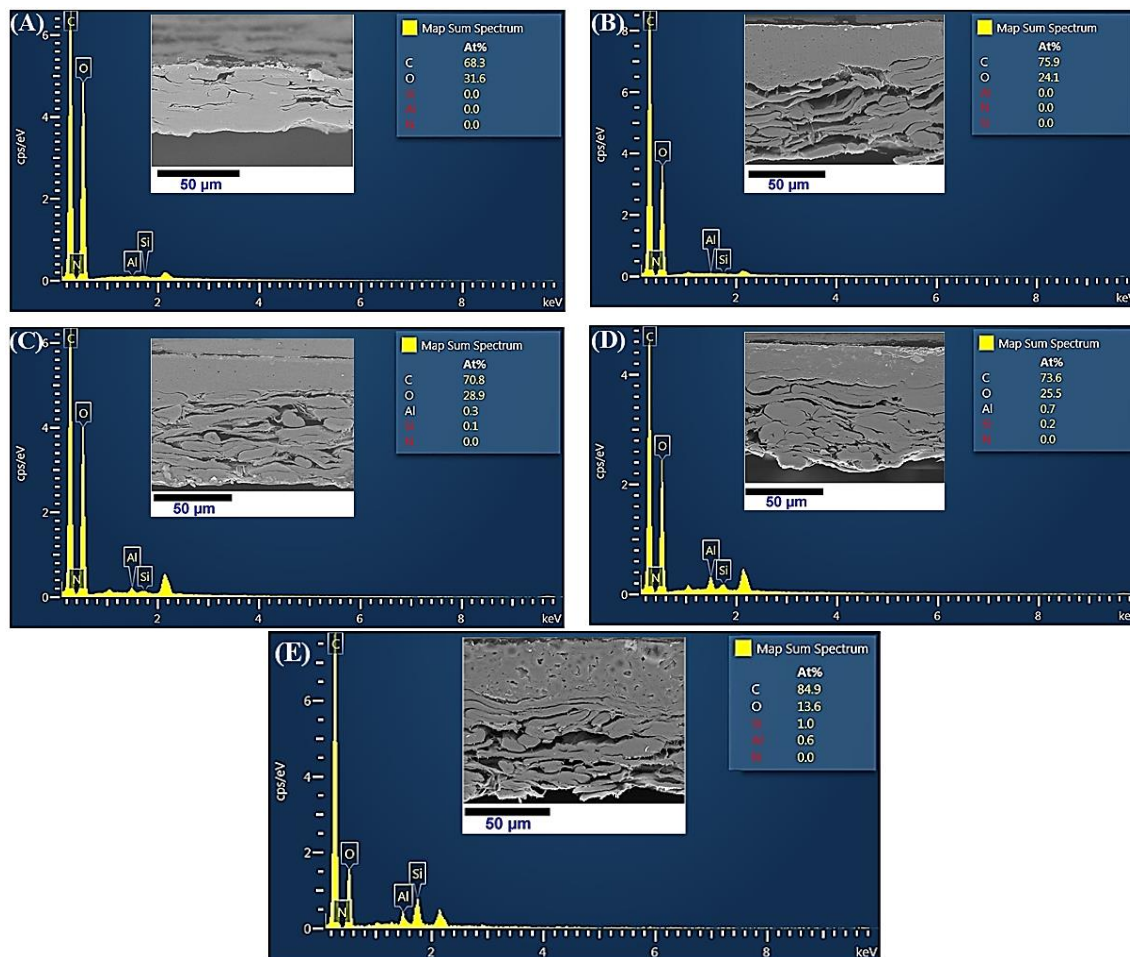


Figure 5.2 : EDX elemental mapping of cross-sections of (A) uncoated paper. Paper coated with (B) PLA, (C) PLA-1wt.% OC, (D) PLA-3wt.% OC, (E) PLA-5wt.% OC.

On the other hand, the thickness (e) of the coatings was $30 < e < 45 \mu\text{m}$ as shown in Figure 5.3 (B, C, D, and E), which increased the total thickness of the base paper from $54 \mu\text{m}$ to $84\text{--}92 \mu\text{m}$, compared to results of our previous study (Abdenour et al., 2023a). The coatings' thickness was $\sim 15 \mu\text{m}$ due to the use of barrier coatings with low solid content (4 wt.%). These results demonstrate that the coatings' solid content directly affects the coated paper's thickness. Meanwhile, it is well established that thickness and the total basis weight

are significantly important properties affecting the overall barrier properties of the coated paper (Nair et al., 2021).

No large voids were observed, confirming a complete formation of single-phase polymeric films. In addition, more OC nanoparticles were observed in micrographs Figure 5.3 (D and E) due to the high concentrations used in these formulations. The nanoparticles were randomly dispersed, and some microscale domains were created, moreover some disconnected micro-voids were observed resulting from water evaporation during the drying process as seen more specifically in Figure 5.3 (E) and Figure 5.1 (E). However, it is important to mention that these microdomains did not cause any large agglomerations or discontinuous coating films due to the compatibility between the organoclay and PLA, as demonstrated in our previous work (Abdenour, Nguyen-Tri, et al., 2024).

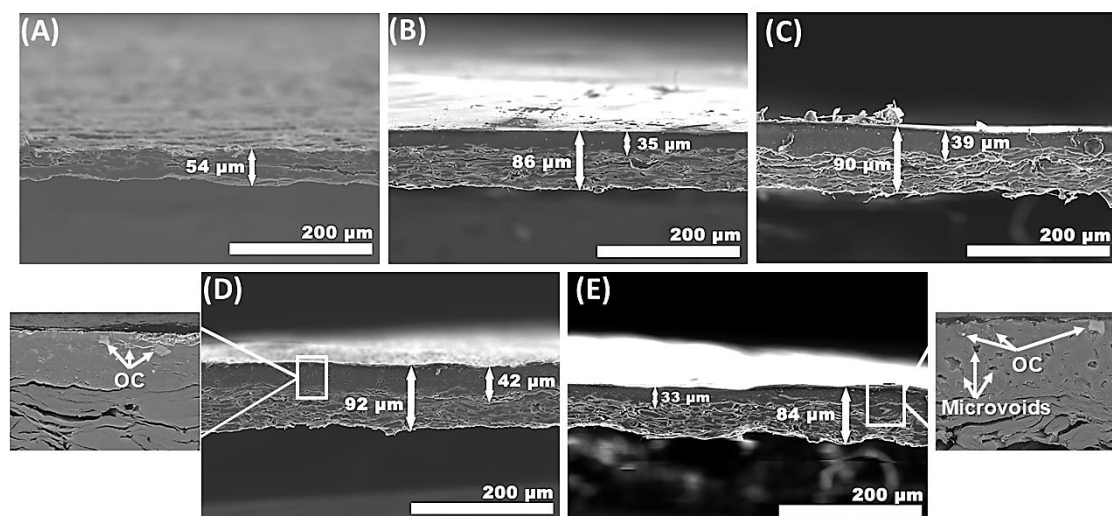


Figure 5.3 : SEM micrographics at $\times 250$ magnification and $\times 1500$ for zoomed areas of cross-sections of (A) uncoated paper. Paper coated with (B) PLA, (C) PLA-1wt.% OC, (D) PLA-3wt.% OC, (E) PLA-5wt.% OC.

To study the topography of the coated paper surfaces, a confocal laser scanning microscopy (CLSM) with 3D topographical images was used, as shown in Figure 5.4 (A, B, C, D, and E).

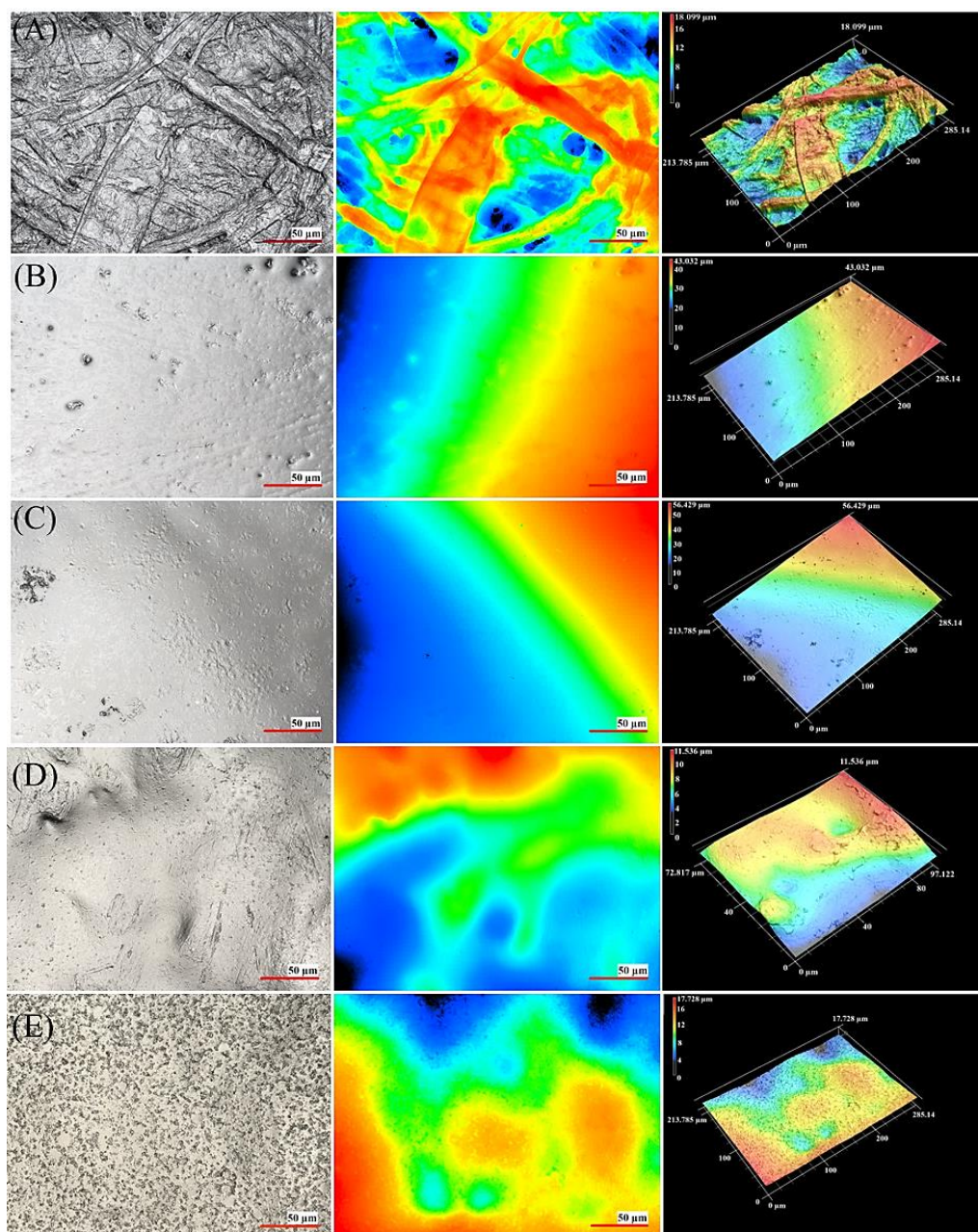


Figure 5.4 : CLSM images with 3-dimension profiler of (A) base paper; Paper coated with (B) PLA, (C) PLA-1wt.% OC, (D) PLA-3wt.% OC and (E) PLA-5 wt.% OC.

The depth is color-coded in these images, with the highest points indicated by red and the lowest points indicated by black. The recorded images align with previous SEM observations, clearly revealing the porous and fibrous structure of the base paper Figure 5.4 (A) with a measured roughness of $9.04 \pm 0.5 \mu\text{m}$. In contrast, for the coated paper with only PLA, a smooth continuous film effectively sealed the fibrous structure and pores, reducing the surface roughness to $6.13 \pm 1.32 \mu\text{m}$. These findings are consistent with our previous study (Abdenour et al., 2023a). Meanwhile, in the case of coatings containing OC nanoparticles Figure 5.4 (C, D, and E) random dispersion of the nanoparticles on the surface of the coatings were observed indicating a nanostructured surface, leading to a slightly progressive increase in the roughness from $7.86 \pm 1.2 \mu\text{m}$ for 1 wt.% to $8.12 \pm 1.60 \mu\text{m}$ and $8.90 \pm 0.80 \mu\text{m}$ related to the rise in OC content to 3 and 5 wt.%, respectively, as shown in Figure 5.4 (D and E). However, the overall roughness of paper coated with PLA-OC (1, 3, and 5 wt.%) is still inferior to the base paper. This can be due to the PLA matrix's smoothness with no dense stacking nanoparticles at the surface (Samyn et al., 2010). The increase in the roughness does not affect the coatings' quality since the paper's fibrous surface was completely covered.

5.5.4.1.1 Barrier properties

Air permeability can negatively impact the quality of the packaged products. In food packaging, it can promote the growth of microorganisms, degrading food quality, while in other applications, it can accelerate corrosion through reactions between oxygen and moisture in the air (Abdenour et al., 2023b; Abdenour, Phuong, et al., 2024). The Gurley porosity test was conducted to assess the air permeability through the base and coated paper, and the results are summarized in Table 5.3. The overall results confirmed the morphological and topographical observations previously made, where coating has led to a complete reduction of air porosity from $64 \pm 1.18 \text{ (mL/min)}$ of the base paper to 0 (mL/min) for the coated paper.

The water vapor transmission rates (WVTR) values of the base and the coated paper are presented in Figure 5.5 (A, B). A substantial improvement in water vapor barrier properties was observed with the application of PLA and PLA-OC (1, 3, and 5 wt.%) coatings,

indicating that these coatings were highly effective in improving the barrier properties of the base paper. We can also see that after 24 h of exposure, high rates of water vapor transmission and permeability values were recorded (see Table 5.3); the highest values were recorded for the base paper 536.64 ± 15 ($\text{g}/\text{m}^2 \times \text{day}$) and 22.61 ± 0.25 ($\text{g} \times \mu\text{m}/\text{m}^2 \times \text{day} \times \text{Pa}$), respectively. This was expected since the paper displays a porous structure with hydrophilic nature. However, the WVTR and WVP values had significantly dropped to the lowest values in the case of paper coated with PLA and PLA-OC (1, 3 and 5 wt.%). Interestingly, the WVTR recorded values can be compared to paper single-coated with Polyvinyl alcohol (PVA), known for its best barrier properties, as reported by Zhenghui Shen et al. (Shen et al., 2021). Moreover, these results are significantly better than those reported in our previous work for PLA coatings (Abdenour et al., 2023b). This can be due to the increase in the solid content of the formulations leading to an increase in the coating thickness; thus, the barrier performance was enhanced.

On the other hand, some differences were observed by comparing the barrier performance of paper coated with only PLA and PLA-OC (1, 3, and 5 %), as presented in Figure 5.5 (B). The addition of OC nanoparticles resulted in a slight reduction in both WVTR and WVP, with the most pronounced improvement at 5 wt.% OC. This can be attributed to the increase in the tortuosity effect by the nanosized platelets of OC (Wolf et al., 2018). The hydrophobic nature of the nanosized organoclay in the PLA-based coatings further hinders the penetration of water vapor molecules by increasing the complexity of their pathways. Incorporating nano clay into polymer-based coatings has proven to be an effective strategy for improving the overall barrier properties of coated paper, provided that a sufficient quantity of nano-clay is used (Nguyen & Baird, 2006; Shen et al., 2021).

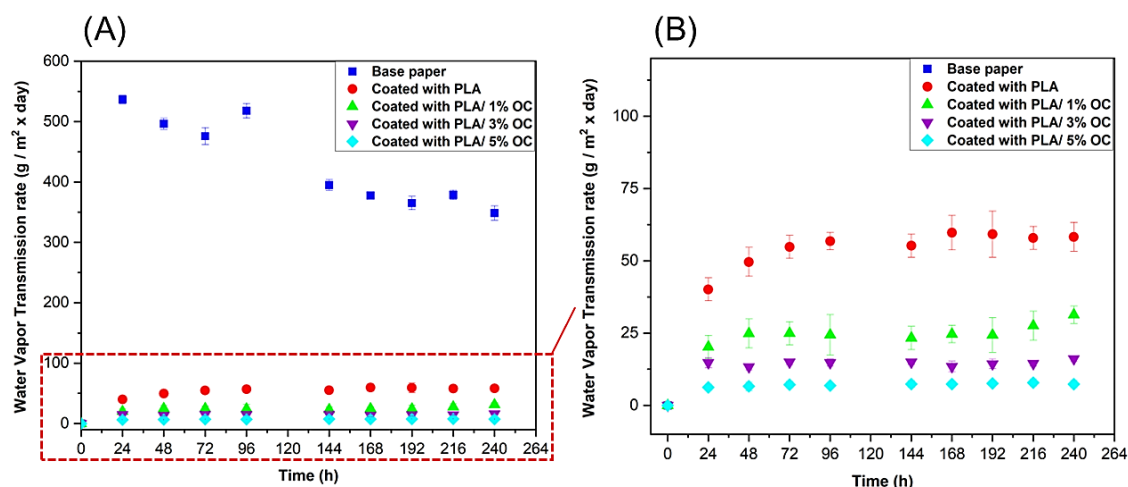


Figure 5.5 :WVTR graphs of (A) the base paper and the coated paper, (B) zoom on the zone of paper coated with PLA and PLA-OC (1, 3 and 5 wt.%).

Table 5.3 : WVTR, WVP and air porosity results for the base and the coated paper.

Samples	Thickness ^a (μm)	Grammage (g/m^2)	WVTR ($\text{g}/\text{m}^2 \times \text{day}$)	WVP ($\text{g} \times \mu\text{m} / \text{m}^2 \times \text{day} \times \text{Pa}$)	Air permeability (mL/min)
Base paper	59 ± 1.00	54 ± 2.00	536.64 ± 15.00	22.61 ± 0.25	64 ± 1.00
PLA	88 ± 0.50	72.40 ± 1.00	40.12 ± 2.00	2.52 ± 0.10	0
PLA/ 1% OC	90 ± 1.00	70.30 ± 1.50	20.22 ± 1.50	1.29 ± 0.30	0
PLA/ 3% OC	91 ± 2.00	71.78 ± 3.00	14.76 ± 2.40	0.96 ± 0.15	0
PLA/ 5% OC	89 ± 1.50	72.45 ± 2.50	6.70 ± 1.00	0.43 ± 0.10	0

^a Thickness measurement was conducted using a micrometer

Another important barrier property related to water permeability is water absorptiveness and resistance, measured by the Cobb test and water angle contact. For paper packaging materials, water resistance is a crucial property since the presence of water will not only

harm the quality of the packaged products but also will affect negatively the mechanical and physical form stability of the packages due to the intrinsic hygroscopicity of paper caused by its abundant hydroxyl groups(Qin et al., 2020).

The Cobb test and water contact angle (θ) results are shown in Figure 5.6. The Cobb values represent the quantity of water absorbed during a period of exposure; in this case, it was 120 s. The lowest Cobb values indicate high water resistance. From the results coated paper showed lower Cobb values $2.93 \pm 1.20 \text{ g/m}^2$ for PLA coatings, $3.85 \pm 0.80 \text{ g/m}^2$ for PLA-1%OC coatings, $3.10 \pm 0.40 \text{ g/m}^2$ PLA-3%OC coatings and $2.25 \pm 0.90 \text{ g/m}^2$ for PLA-5%OC coatings compared to the base paper with high Cobb value $31.70 \pm 2.60 \text{ g/m}^2$. This was expected since the coatings covered the paper pores and thus blocked pathways for water (Shen et al., 2021). PLA-OC nanoparticles showed more resistance to water absorption than paper coated with only PLA. This can be related to a second effect besides the effect of sealing and reducing the number of pores provided by PLA coatings, which is the synergic effect of the hydrophobic nature of the organoclay, and PLA had improved the repulsive effect towards water (Naderi-Samani et al., 2017). These results prove that modifying the base paper's characteristics can significantly enhance its water resistance properties.

Meanwhile, images and the values of water contact angle analyses are presented in Figure 5.6. The results clearly showed a decrease in the contact angle (θ) values from 93° for the base paper indicating a hydrophobic characteristic to 88° and 86° slightly hydrophilic for paper coated with PLA and PLA-1wt.% formulations. This reduction can be attributed to the direct contact of the water droplet with polar and hydrophilic components of these formulations at the paper's surface(Naderi-Samani et al., 2017), like xanthan gum, Tween 80, and sodium oleate, overcoming the hydrophobic nature of PLA. This reduction was recovered with PLA-OC (3 and 5 wt.%) to 90° and 94° coatings, suggesting that the hydrophobic nature of OC organoclay and PLA overcome the presence of hydrophilic xanthan gum and surfactants. However, it should be emphasized that the best representation of a coated paper with high water resistance is low Cobb test values instead of high-water contact angle (θ)(Hu et al., 2009).

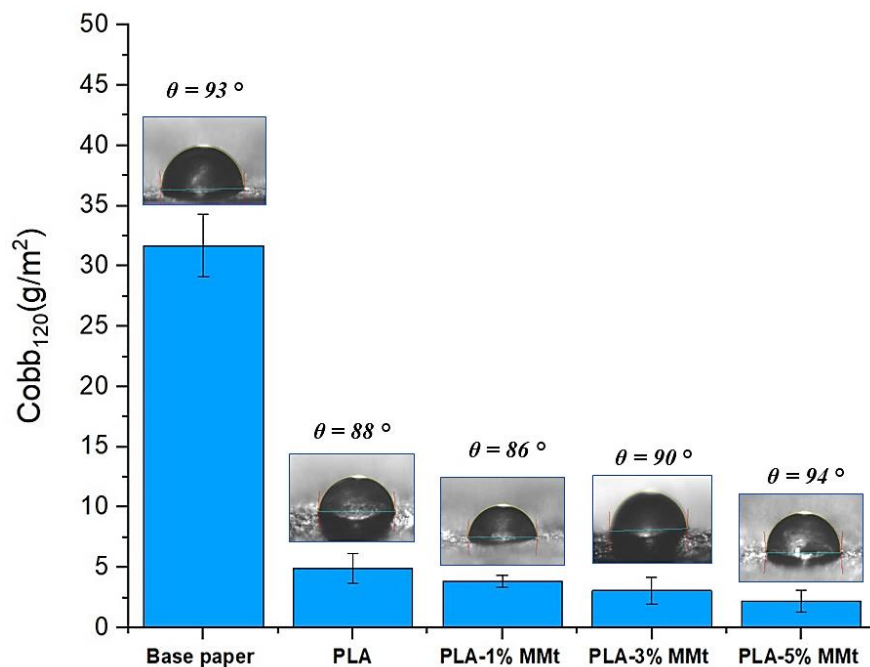


Figure 5.6 : Cobb120 test and water contact angle (θ) values for base and coated paper

5.6 Conclusion

In this study, successfully modified the surface of paper using a laboratory rod-coating method with sustainable, water-based PLA nanocomposites. The surface morphology and topography of the coated paper surfaces showed a complete coverage of the fibrous and porous surface of the base paper with the organoclay nanoparticles embedded in the coatings. The coated paper exhibited major enhancement in barrier properties: a complete reduction in air permeability (from 64 mL/min to 0 mL/min), a 92.50 % decrease in water vapor transmission rate (WVTR) with PLA coatings to 98.75% when PLA/5%OC coatings were used, and a 93% reduction in water absorptiveness. Formulations containing 3 to 5 wt.% of OC nanoparticles showed the best results which can be compared to the barrier properties of classical non-biodegradable barrier coatings used for packaging. These results highlight the potential of PLA/OC-based coatings as a viable, eco-friendly alternative for paper packaging applications. This work extends the previous research (Abdenour, Nguyen-Tri, et al., 2024), showing that biobased coatings can serve as an effective

replacement for non-biodegradable packaging materials, offering promising future opportunities in sustainable packaging solutions.

Credit authorship contribution statement

All the authors have read and approved the final version of the manuscript.

Declaration of Competing Interest

The authors have no financial or non-financial interests to disclose.

Acknowledgments

The authors would like to thank The Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), College and Community Innovation Grant Program, Consortium de recherche et innovations en bioprocédés industriels au Québec (CRIBIQ), and Kruger inc., (Quebec, Canada), for the financial support. We would also like to acknowledge the contribution of all the staff at I2E3 (Université de Québec à Trois-Rivières, Canada) and Innofibre (Cégep de Trois-Rivières, Canada), and Pham Thi Thanh Ha for their availability and help throughout the project.

5.7 References

- Abdenour, C., Eesaee, M., Stuppa, C., Chabot, B., Barnabé, S., Bley, J., Tolnai, B., Guy, N., & Nguyen-Tri, P. (2023a). Water vapor and air barrier performance of sustainable paper coatings based on PLA and xanthan gum. *Materials Today Communications*, 36, 106626. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106626>
- Abdenour, C., Eesaee, M., Stuppa, C., Chabot, B., Barnabé, S., Bley, J., Tolnai, B., Guy, N., & Nguyen-Tri, P. (2023b). Water vapor and air barrier performance of sustainable paper coatings based on PLA and xanthan gum. *Materials Today Communications*, 36, 106626. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106626>
- Abdenour, C., Nguyen-Tri, P., Chabot, B., Barnabé, S., Bley, J., Tolnai, B., Guy, N., & Eesaee, M. (2024). New stable waterborne amorphous polylactic acid/organoclay nanocomposites prepared using emulsification solvent evaporation method. *Polymer Composites*, 1–20. <https://doi.org/10.1002/pc.28681>
- Abdenour, C., Phuong, N. T., Chabot, B., Barnabé, S., Bley, J., Tolnai, B., Guy, N., & Eesaee, M. (2024). New stable waterborne amorphous polylactic acid/organoclay nanocomposites prepared using emulsification solvent evaporation method. *Polymer Composites*. <https://doi.org/10.1002/pc.28681>
- Aziz, T., Farid, A., Haq, F., Kiran, M., Ullah, A., Zhang, K., Li, C., Ghazanfar, S., Sun, H., Ullah, R., Ali, A., Muzammal, M., Shah, M., Akhtar, N., Selim, S., Hagagy, N., Samy, M., & Al Jaouni, S. K. (2022). A Review on the Modification of Cellulose and Its Applications. *Polymers*, 14(15), 3206. <https://doi.org/10.3390/polym14153206>
- Belletti, G., Ronconi, G., Mazzanti, V., Buratti, E., Marchi, L., Sotgiu, G., Calosi, M., Mollica, F., & Bertoldo, M. (2024). Morphology and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol)/Poly(lactic acid) Blend Films Prepared from Aqueous Dispersions. *Macromolecular Materials and Engineering*, 309(1). <https://doi.org/10.1002/mame.202300237>
- Chenni, A., Bezzi, T., Djidjelli, H., Boukerrou, A., & Kecha, M. (2021). Soft chemical processing approach for the valorization of seafood waste by-products as a source of bioactive polymers. *Materials Testing*, 63(2), 190–199. <https://doi.org/10.1515/mt-2020-0026>
- Chenni, A., Djidjelli, H., Boukerrou, A., Vega, J. J. M., Grohens, Y., & Saulnier, B. (2018). Ternary melt blend based on poly (lactic acid)/chitosan and cloisite 30B: A study of micro-structural, thermo-mechanical and barrier properties. *Materialprüfung/Materials Testing*, 60(9). <https://doi.org/10.3139/120.111219>

- Djafari Petroudy, S. R., Chabot, B., Loranger, E., Naebe, M., Shojaeiarani, J., Gharehkhani, S., Ahvazi, B., Hu, J., & Thomas, S. (2021). Recent Advances in Cellulose Nanofibers Preparation through Energy-Efficient Approaches: A Review. *Energies*, 14(20), 6792. <https://doi.org/10.3390/en14206792>
- Du, Y., Zang, Y.-H., & Du, J. (2011). Effects of Starch on Latex Migration and on Paper Coating Properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50(16), 9781–9786. <https://doi.org/10.1021/ie200807w>
- Eesaee, M., Ghassemi, P., Nguyen, D. D., Thomas, S., Elkoun, S., & Nguyen-Tri, P. (2022). Morphology and crystallization behaviour of polyhydroxyalkanoates-based blends and composites: A review. *Biochemical Engineering Journal*, 187, 108588. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108588>
- Fillat, Ú., Vergara, P., Villar, J. C., & Gómez, N. (2023). Structural properties of coated papers with cellulosic nanofibres using different metering systems and drying technologies. *Progress in Organic Coatings*, 179, 107543. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107543>
- Gastaldi, E., Chaliier, P., Guillemain, A., & Gontard, N. (2007). Microstructure of protein-coated paper as affected by physico-chemical properties of coating solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1–3), 301–310. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.079>
- Ghassemi, P., Eesaee, M., Sollogoub, C., & Nguyen-Tri, P. (2024). Effect of poly(lactic acid) molecular weight and composition on the morphology and crystallization behavior of polyhydroxybutyrate/poly(lactic acid) blends. *Polymer Engineering & Science*, 64(8), 3543–3559. <https://doi.org/10.1002/pen.26780>
- Ghosh, S. K., & Das, N. C. (2024). Recent Advances in Nanoclay- and Graphene-Based Thermoplastic Nanocomposites for Packaging Applications. *Packaging Technology and Science*, 37(6), 503–531. <https://doi.org/10.1002/pts.2804>
- Hamdani, S. S., Li, Z., Rabnawaz, M., Kamdem, D. P., & Khan, B. A. (2020). Chitosan –Graft –Poly(dimethylsiloxane)/Zein Coatings for the Fabrication of Environmentally Friendly Oil- and Water-Resistant Paper. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(13), 5147–5155. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07397>
- Hernández-García, E., Freitas, P. A. V., Zomeño, P., González-Martínez, C., & Torres-Giner, S. (2022). Multilayer Sheets Based on Double Coatings of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) on Paper Substrate for Sustainable Food Packaging Applications. *Applied Sciences*, 13(1), 179. <https://doi.org/10.3390/app13010179>

- Hu, Z., Zen, X., Gong, J., & Deng, Y. (2009). Water resistance improvement of paper by superhydrophobic modification with micro-sized CaCO₃ and fatty acid coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 351(1–3), 65–70. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.09.036>
- International Organization for Standardization. (2013). *ISO 5636-5:2013 – Paper and board — Determination of air permeance (medium range) — Part 5: Gurley method*.
- Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5), 552–571. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>
- Kansal, D., Hamdani, S. S., Ping, R., Sirinakbumrung, N., & Rabnawaz, M. (2020). Food-Safe Chitosan–Zein Dual-Layer Coating for Water- and Oil-Repellent Paper Substrates. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(17), 6887–6897. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02216>
- Keeratipinit, K., Wijaranakul, P., Wanmolee, W., & Hararak, B. (2024). Preparation of High-Toughness Cellulose Nanofiber/Poly(lactic acid) Bionanocomposite Films via Gel-like Cellulose Nanofibers. *ACS Omega*, 9(24), 26159–26167. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c01594>
- Khlewee, M., Al-Gharrawi, M., & Bousfield, D. (2022). Modeling the penetration of polymer into paper during extrusion coating. *Journal of Coatings Technology and Research*, 19(1), 25–34. <https://doi.org/10.1007/s11998-021-00487-9>
- Kumar, V., Khan, A., & Rabnawaz, M. (2023). A plant oil-based eco-friendly approach for paper coatings and their packaging applications. *Progress in Organic Coatings*, 176, 107386. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107386>
- Ladhari, S., Vu, N., Boisvert, C., Polinarski, M. A., Venne, C., Saidi, A., Barnabe, S., & Nguyen-Tri, P. (2024). Biodegradable polyhydroxybutyrate microfiber membranes decorated with photoactive Ag-TiO₂ nanoparticles for enhanced antibacterial and anti-biofouling activities. *Journal of Applied Polymer Science*, 141(29). <https://doi.org/10.1002/app.55660>
- Li, F., Zhang, C., & Weng, Y. (2020). Improvement of the Gas Barrier Properties of PLA/OMMT Films by Regulating the Interlayer Spacing of OMMT and the Crystallinity of PLA. *ACS Omega*, 5(30), 18675–18684. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01405>

- Lim, D. G., Lee, Y. J., Lee, J. M., Kim, J. H., Lee, T. J., & Kim, H. J. (2024). Effect of polyhydroxybutyrate and ethyl cellulose for barrier coating of kraft paper. *BioResources*, 19(1), 1618–1632. <https://doi.org/10.15376/biores.19.1.1618-1632>
- Lo Faro, E., Bonofiglio, A., Barbi, S., Montorsi, M., & Fava, P. (2023). Polycaprolactone/Starch/Agar Coatings for Food-Packaging Paper: Statistical Correlation of the Formulations' Effect on Diffusion, Grease Resistance, and Mechanical Properties. *Polymers*, 15(19), 3921. <https://doi.org/10.3390/polym15193921>
- Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101(22), 8493–8501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
- Naderi-Samani, H., Loghman-Estarki, M. R., Razavi, R. S., & Ramazani, M. (2017). The Effects of organoclay on the morphology, thermal stability, transparence and hydrophobicity properties of polyamide – imide/nanoclay nanocomposite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 112, 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.07.012>
- Nair, A., Kansal, D., Khan, A., & Rabnawaz, M. (2021). Oil- and <scp>water-resistant</scp> paper substrate using blends of <scp> chitosan- graft -polydimethylsiloxane </scp> and poly(vinyl alcohol). *Journal of Applied Polymer Science*, 138(21). <https://doi.org/10.1002/app.50494>
- Nguyen, Q. T., & Baird, D. G. (2006). Preparation of polymer–clay nanocomposites and their properties. *Advances in Polymer Technology*, 25(4), 270–285. <https://doi.org/10.1002/adv.20079>
- Nguyen-Tri, P., Tran, H. N., Plamondon, C. O., Tuduri, L., Vo, D.-V. N., Nanda, S., Mishra, A., Chao, H.-P., & Bajpai, A. K. (2019). Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review. *Progress in Organic Coatings*, 132, 235–256. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.03.042>
- Parvathy, P. A., & Sahoo, S. K. (2021). Hydrophobic, moisture resistant and biorenewable paper coating derived from castor oil based epoxy methyl ricinoleate with repulpable potential. *Progress in Organic Coatings*, 158, 106347. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106347>
- Pasha, H. Y., Mohtasebi, S. S., Tajeddin, B., Taherimehr, M., Tabatabaeekoloor, R., Firouz, M. S., & Javadi, A. (2023). The Effect of a New Bionanocomposite Packaging Film on Postharvest Quality of Strawberry at Modified Atmosphere Condition. *Food and Bioprocess Technology*, 16(6), 1246–1257. <https://doi.org/10.1007/s11947-022-02968-0>

- Polinarski, M. A., Vu, N.-N., Ladhari, S., Boisvert, C., Barnabé, S., Wenzel, J. B., Alves, H. J., & Nguyen-Tri, P. (2024). In-situ growth of Ag nanoparticles embedded in chitosan coating for potent antimicrobial activity. *Materials Today Communications*, 40, 109987. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.109987>
- Qin, C., Wang, W., Li, W., & Zhang, S. (2020). Reactive Water Vapor Barrier Coatings Derived from Cellulose Undecenoyl Esters for Paper Packaging. *Coatings*, 10(11), 1032. <https://doi.org/10.3390/coatings10111032>
- Rastogi, V., & Samyn, P. (2015). Bio-Based Coatings for Paper Applications. *Coatings*, 5(4), 887–930. <https://doi.org/10.3390/coatings5040887>
- Rhim, J. -W., & Kim, J. -H. (2009). Properties of Poly(lactide)-Coated Paperboard for the Use of 1-Way Paper Cup. *Journal of Food Science*, 74(2). <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01073.x>
- Samyn, P., Deconinck, M., Schoukens, G., Stanssens, D., Vonck, L., & Van den Abbeele, H. (2010). Modifications of paper and paperboard surfaces with a nanostructured polymer coating. *Progress in Organic Coatings*, 69(4), 442–454. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.08.008>
- Samyn, P., Driessen, F., & Stanssens, D. (2020). Natural Rubber Composites for Paper Coating Applications. *2nd Coatings and Interfaces Web Conference (CIWC-2 2020)*, 29. <https://doi.org/10.3390/CIWC2020-06832>
- Shen, Z., Rajabi-Abhari, A., Oh, K., Yang, G., Youn, H. J., & Lee, H. L. (2021). Improving the Barrier Properties of Packaging Paper by Polyvinyl Alcohol Based Polymer Coating—Effect of the Base Paper and Nanoclay. *Polymers*, 13(8), 1334. <https://doi.org/10.3390/polym13081334>
- Sun, J., Zhuang, G., Wu, S., & Zhang, Z. (2016). Structure and performance of anionic–cationic-organo-montmorillonite in different organic solvents. *RSC Advances*, 6(60), 54747–54753. <https://doi.org/10.1039/C6RA05364E>
- Tanpichai, S., Srimarut, Y., Woraprayote, W., & Malila, Y. (2022). Chitosan coating for the preparation of multilayer coated paper for food-contact packaging: Wettability, mechanical properties, and overall migration. *International Journal of Biological Macromolecules*, 213, 534–545. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.193>
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (1997). *TAPPI T 448 om-97: Water vapor transmission rate of paper and paperboard at high temperature and humidity*.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (2009). *TAPPI T 441 om-09: Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper and paperboard (Cobb test)*.

- Tri, P. N., Domenek, S., Guinault, A., & Sollogoub, C. (2013). Crystallization behavior of poly(lactide)/poly(β -hydroxybutyrate)/talc composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(6), 3355–3365. <https://doi.org/10.1002/app.39056>
- Wolf, C., Angellier-Coussy, H., Gontard, N., Doghieri, F., & Guillard, V. (2018). How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: A review. *Journal of Membrane Science*, 556, 393–418. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.085>
- Yadav, S., Khan, A., Hamdani, S. S., & Rabnawaz, M. (2024). Degradable Polymeric Waxes for Paper Coating Applications. *ACS Applied Polymer Materials*, 6(6), 3263–3272. <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c03072>
- Yi, K., Fu, S., Zhang, H., Zhang, H., Wang, Y., & Huang, Y. (2022). Cellulose nanofibrils/polydimethylsiloxane double-layer coating for fabrication of high barrier and excellent water- and oil-resistance paper. *Progress in Organic Coatings*, 172, 107123. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107123>
- Zeng, K., Gu, J., & Cao, C. (2020a). Facile Approach for Ecofriendly, Low-Cost, and Water-Resistant Paper Coatings via Palm Kernel Oil. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(16), 18987–18996. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c00067>
- Zeng, K., Gu, J., & Cao, C. (2020b). Facile Approach for Ecofriendly, Low-Cost, and Water-Resistant Paper Coatings via Palm Kernel Oil. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(16), 18987–18996. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c00067>
- Zhang, X., Muiruri, J. K., Yeo, J. C. C., Lin, T. T., Vijayakumar, R., Lee, C., Toh, J. P. W., Thitsartarn, W., & Li, Z. (2023). Incorporating organoclays into sustainable starch/polylactide biocomposites for enhanced mechanical and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 140(39). <https://doi.org/10.1002/app.54458>

Chapitre 6 - Résultats supplémentaires

6.1 Avant-propos

Ce chapitre résume des résultats des analyses non incluses dans nos articles de recherche.

6.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le spectre IR du PLA-LX975 pur est présenté à la Figure 6.1 (a). D'après les résultats on peut confirmer la structure de l'acide polylactique (PLA) avec ces pics d'absorption caractéristiques, une forte bande à 1748 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation du carbonyle amorphe —C=O (M. Zhang & Thomas, 2011). D'autre part, la vibration carbonyle du PLA cristallin est généralement enregistrée à 1755 cm^{-1} (L. Zhang et al., 1996) et n'a pas été enregistrée dans le spectre ce qui confirme la nature amorphe du PLA-LX975. Les bandes à 2995 et 2945 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique du —CH (Bigg, 2005), La bande —CH_3 enregistrée à 1452 cm^{-1} , les déformations —CH— incluant la courbure symétrique et asymétrique ont été enregistrées à 1381 cm^{-1} (Bigg, 2005). La bande à 1181 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la bande —C—O— dans le groupe —CH—O— , le mode asymétrique —O—C à 1082 cm^{-1} et la courbure —OH ont la bande à 1043 cm^{-1} , les pics peuvent être observés à 867 cm^{-1} et 755 cm^{-1} qui peuvent être attribués aux vibrations caractéristiques du squelette hélicoïdal avec des modes de bascule CH_3 qui correspondent aux résultats reportés par Hwang et al., (2012) (Hwang et al., 2012). Le spectre infrarouge de la montmorillonite organiquement modifiée est présenté dans la Figure 6.1(b), la bande d'absorption à 3658 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes Al—OH entre les feuillets tétraédriques et octaédriques, tandis que deux pics d'absorption vers 2922 et 2850 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation de la liaison C—H asymétrique et symétrique. L'absence d'une bande large vers 3429 cm^{-1} et un pic d'absorption vers 1636 cm^{-1} attribuées à l'élongation des hydroxyles et aux vibrations de flexion des molécules H—O—H , respectivement liés à des molécules d'eau libres et intercalées dans les feuillets de la montmorillonite, est dû probablement au séchage qu'a subi l'échantillon avant l'analyse (Madejová, 2003). La bande d'absorption à 970 cm^{-1} est due à l'élongation du —Si—OH terminal à la surface des

particules de silice (Capozzi et al., 1994). De plus, une grande bande à 1004 cm^{-1} et des petites bandes à 914 et 797 cm^{-1} sont affectées à l'élongation Si–O et à des vibrations de flexion des groupements hydroxyles dans les liaisons Al–Al–OH et Al–Mg–OH (présent sur les bords des lamelles d'argile) respectivement. Une vibration d'étirement symétrique Si–O–Si à 1114 cm^{-1} , et le mode d'élongation symétrique Si–O–Si observé à 886 cm^{-1} (Wang et al., 2007). Ces résultats indiquent que la modification de l'argile n'a pas modifiée la structure inhérente de l'argile.

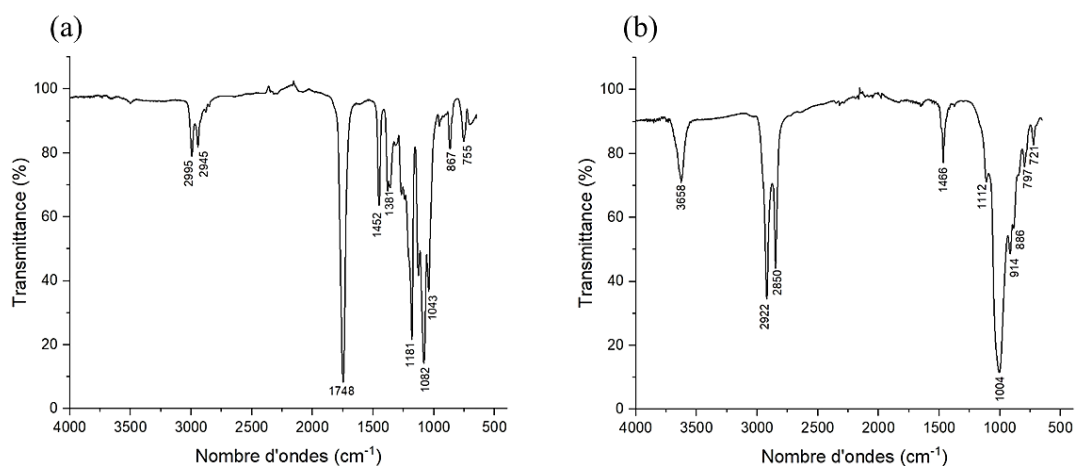


Figure 6.1 : Spectres infrarouge de (a) PLA-LX 975 Luminy®, et (b) Montmorillonite organiquement modifiée.

Le temps d'écoulement de la solution PLA à différentes concentrations a été enregistré, en moyenne quatre mesures pour chaque concentration ont été réalisées. Le Tableau 6.1 résume les différentes mesures et viscosités calculées.

Tableau 6.1: Valeurs expérimentales de η_{red} and η_{inh} en acétate d'éthyle à 25°C

Échantillons	Concentrations des solutions PLA (g/dL)	Temps d'écoulement (s)	Viscosité réduite η_{red} (dL/g)	Écart type	Viscosité inhérente η_{inh} (dL/g)	Écart type
S0^a	0	17	-	-	-	-
S1	0.1	19	0.67	0.035	0.65	0.052
S2	0.3	22	0.80	0.047	0.61	0.041
S3	0.8	32	0.92	0.082	0.56	0.039
S4	1	38	1.24	0.063	0.41	0.054
S5	1.8	63	1.48	0.054	0.33	0.062
S6	2	80	1.82	0.048	0.21	0.043

^a Solvant acétate d'éthyle

Pour déterminer la viscosité intrinsèque, les tracés de Huggins et Kraemer (Figure 6.2) ont été extrapolés à une dilution infinie. D'après le graphique, l'interaction des extrapolations des viscosités réduites et inhérentes vers les concentrations les plus faibles (C tend vers 0), nous a permis de déterminer la valeur de la viscosité intrinsèque $\eta_{\text{int}} = 0.68$ dL/g.

En utilisant l'équation de Mark-Houwink Sakurada, le poids moléculaire viscosimétrique moyen a été calculé $\overline{M}_v = 91.064$ kDa. Ces résultats indiquent que le PLA-LX975 a une masse moléculaire moyenne comparer aux masses moléculaires faibles ($\overline{M}_v = 10 \sim 20$ kDa) rapportées par R.D Kohn et al., (2003) (Köhn et al., 2003) et des poids moléculaires plus élevés jusqu'à 680 kDas rapportés par S-H Hyon et al., (1997) (Hyon et al., 1997). Le poids moléculaire du PLA dépend du choix de monomère (acide lactique ou bien des lactides) et du processus de production, il est bien rapporté que la polymérisation par condensation d'acide lactique conduit à produire un PLA de faible poids moléculaire (1~5kDa) et la polymérisation par ouverture de cycle des lactides est la méthode utilisée pour obtenir des polymères polylactides de haut poids moléculaire pour des applications commerciales (Bigg, 2005). Le PLA peut donc être fabriqué avec une large gamme de poids moléculaires. Il peut être transformé en polymère dont le poids moléculaire varie de quelques milliers à plus d'un million (Hyon et al., 1997).

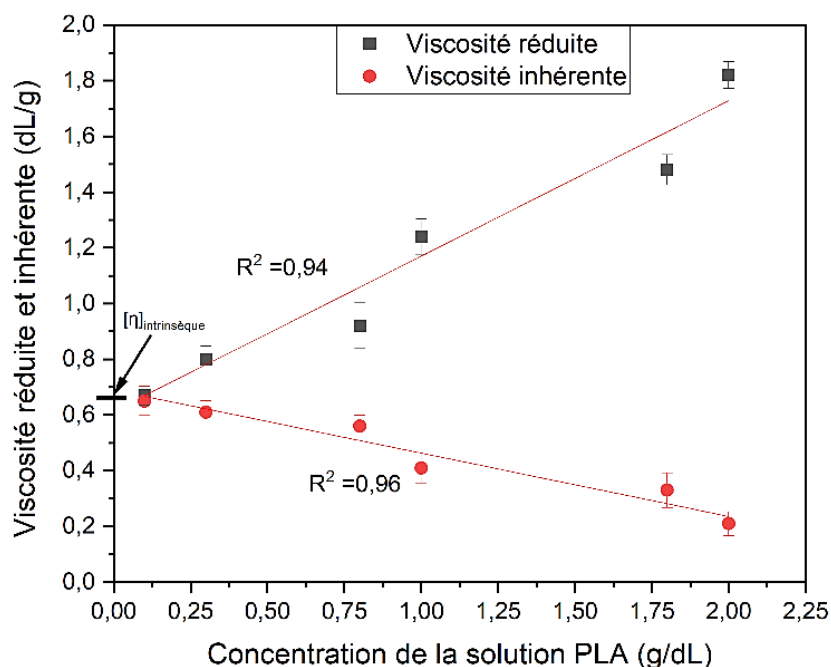


Figure 6.2 : Les droites de Huggins et Kraemer pour déterminer la viscosité intrinsèque (η_{int}) du PLA dans l'acétate d'éthyle.

6.3 Test de repulpabilité

Les résultats du test de repulpabilité sont résumés dans le Tableau 6.2, d'après les résultats obtenus on observe que le papier Kruger utilisé comme substrat est repulpable avec un taux de récupération de la pâte à papier $\sim 100\%$. Cela était prévu sachant que le papier Kruger constitué de fibres cellulosique n'a pas été traité avant l'analyse. Ce taux de repulpabilité diminue dans le cas du papier couché montrant des taux $\sim 80\%$ pour toutes les formulations. Durant la trituration on a observé que les solutions sont transformées en solutions laiteuses qui est la forme initiale de ces formulations de couchage en quelques minutes à $52 \pm 5^\circ\text{C}$. Ce comportement révèle un processus d'hydrolyse efficace et rapide et démontre aussi la susceptibilité de nos couchages à la solubilisation complète sous conditions douces permettant ainsi une séparation ou un détachement de ces couchages et la récupération de la pâte à papier. Cependant des mousses sont formées durant la trituration comme présenté dans la Figure 6.3. Ces mousses piègent une partie des fibres de papier, représentant environ 20% dans notre cas. La repulpabilité est fortement influencée par la nature chimique des formulations de couchage utilisées. Ici, la présence

d'émulsifiants tels que le Tween 80 et l'oléate de sodium, en concentrations élevées, a favorisé la formation de mousses, ce qui a compromis la récupération complète de la pâte à papier.

Le papier et/ou carton ondulé sont considérés comme repulpables si le rendement en pâte à papier récupérés est supérieur à 80 % du poids total ou à 85 % du poids sec, dont le pourcentage maximum de rejet correspond à 20 ou 15 %. Au regard de nos résultats, il apparaît que les taux de repulpabilité obtenus restent globalement acceptables, bien qu'ils traduisent une recyclabilité limitée. Toutefois, comme mentionné précédemment, cette diminution des taux de repulpabilité est principalement attribuable à la formation de mousse, et non à un mauvais détachement des couches de revêtement de la pâte de papier. De même, la méthode ISO 5263-1:2004 considère qu'un taux de repulpabilité $< 79\%$ n'est pas acceptable et donc n'est pas repulpable, entre 80-89 % acceptable mais d'une mauvaise repulpabilité et $> 90\%$ est considéré comme repulpable (International Organization for Standardization, 2004).

Tableau 6.2 : Résultats de la repulpabilité

Échantillons	1^{ère} repulpabilité (%)	2^{ème} repulpabilité (%)	Moyenne (%)
Papier de base	99.90	99.97	99.94
PLA	78.90	77.83	78.37
PLA / 1 wt.% MMt	80.80	80.57	80.69
PLA / 3 wt.% MMt	80	81.33	80.67
PLA / 5 wt.% MMt	81.80	83.48	82.64



Figure 6.3 : Résultats après trituration

6.4 Perméabilité à l'oxygène (O₂)

Les emballages présentant une perméabilité élevée à l'O₂ peuvent entraîner à la fois une perte économique (en raison de la qualité réduite du produit) et un danger pour la santé humaine (en raison de la détérioration microbienne). A cet effet, différentes approches telles que le mélange de différents polymères(Ilyas et al., 2022), revêtements multicouches(Chang et al., 2021), polymères réticulés(Sheng et al., 2021), nanocomposites (Phothisarattana et al., 2022), nanofeuilles(Xu et al., 2021), microcristaux(Paul et al., 2021), nanofibres(Sánchez-Gutiérrez et al., 2021), etc., ont été testés pour concevoir des matériaux d'emballage dotés de propriétés barrière à l'oxygène élevées.

Un faible taux de transmission de l'oxygène (OTR) est une propriété essentielle pour les matériaux pour emballage alimentaire, car l'oxygène facilite les réactions d'oxydation dans les aliments et peut entraîner une réduction de la durée de conservation des aliments emballés(Kerry et al., 2006). Des odeurs, des saveurs désagréables et des changements de couleur peuvent également se développer lorsque l'oxygène pénètre dans les aliments emballés. Par exemple, le lait peut devenir aigre à cause de l'oxydation des lipides(Moyssiadi et al., 2004). Par exemple, les produits alimentaires sensibles peuvent être protégés avec un seul film polymère recouvert d'une couche inorganique, atteignant des valeurs OTR de 10^{-2} (cm³/m²×24h×bar). Les appareils électroniques flexibles tels que les écrans à diodes électroluminescentes organiques (OLED) et les OPV nécessitent des

multicouches plus complexe comme barrière de perméation pour atteindre des valeurs de perméation ultra faibles de 10^{-5} ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h} \times \text{bar}$) (OTR)(Charton et al., 2006; Park et al., 2011).

Concernant nos résultats, le papier couché préparé dans les chapitres précédant de cette thèse ont des valeurs d'OTR très élevés dépassant la limite de mesure de la machine ce qui explique l'absence des mesures de la perméabilité à l'oxygène dans ces chapitres. Par contre, grâce à ses bonnes propriétés barrières à l'air et à l'humidité et à sa nature biosourcée et biodégradable, le papier couché au PLA amorphe peut être utilisé pour : Emballages de produits secs (biscuits, céréales, pâtes), sacs et sachets alimentaires compostables, revêtements intérieurs pour boîtes alimentaires (confiseries, thés, chocolats).

Cependant, en augmentant le nombre de couches à 3 ce qui donne des épaisseurs $\sim 100\mu\text{m}$ et des grammages de 79 à 84 g/m^2 , les mesures ont montré des valeurs d'OTR variants de 2452.32 à 1482.54 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h}$), même si une réduction de l'OTR est observée, les valeurs ne sont pas suffisamment faibles pour être considérées comme une « barrière élevée à l'oxygène ». Par exemple, un film d'alcool éthylène-vinyle, matériau synthétique fréquemment utilisé dans les applications d'emballage, a une OTR de 8.14 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h}$) pour un couchage d'une épaisseur de 27 μm (Idris et al., 2021). D'autre polymères synthétiques utilisés dans le couchage de l'emballage alimentaire, ont des OTR de 70 - 550 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h}$) pour le PEBD(Müller et al., 2022), 93 - 300 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h}$) pour le PP(dos Santos Lima et al., 2024) et 2- 20 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h}$) pour le PET(Fadel et al., 2020). Des thermoplastiques biodégradables (des multicouches de mélanges PLA, PBAT et PBS) ont été utilisés pour couler du carton à base de nano-cellulose (microfibres de cellulose ou nanofibres de carboxyméthyle cellulose) à l'aide du couchage par extrusion. Dans ce travail, il a été observé que l'OTR du carton couché a été de 0.81 à 0.31 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h}$)(Koppolu et al., 2023).

Les faibles valeurs obtenues dans notre travail peuvent-être expliquées par le faible effet barrière de nos couchages contre les molécules d'oxygène qui sont dotées d'une faible

taille moléculaire en les comparant à d'autres molécules perméantes. De plus le polymère utilisé dans nos travaux, le PLA-LX975, est un polymère amorphe d'une très faible tortuosité, ce qui nécessite des épaisseurs de couchages et une tortuosité beaucoup plus élevée et un calandrage de finition pour atteindre nos objectifs en termes de propriétés barrière à l'oxygène. Toutefois, il est important de mentionner que cet intervalle d'OTR ($100 < \text{OTR} < 10000 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \times 24\text{h}$) est favorable pour des applications d'emballage des produits de la boulangerie (Trinh et al., 2023).

6.5 Références

- Bigg, D. M. (2005). Polylactide copolymers: Effect of copolymer ratio and end capping on their properties. *Advances in Polymer Technology*, 24(2), 69–82. <https://doi.org/10.1002/adv.20032>
- Capozzi, C. A., Condrate, R. A., Pye, L. D., & Hapanowicz, R. P. (1994). Vibrational spectral/structural changes from the hydrolysis/polycondensation of methyl-modified silicates. IV. IR spectral comparisons from the tetramethoxysilane/methyltrimethoxysilane / diethoxydimethylsilane system. *Materials Letters*, 18(5–6), 349–352. [https://doi.org/10.1016/0167-577X\(94\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0167-577X(94)90021-3)
- Chang, C. C., Trinh, B. M., & Mekonnen, T. H. (2021). Robust multiphase and multilayer starch/polymer (TPS/PBAT) film with simultaneous oxygen/moisture barrier properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 593, 290–303. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.010>
- Charton, C., Schiller, N., Fahland, M., Holländer, A., Wedel, A., & Noller, K. (2006). Development of high barrier films on flexible polymer substrates. *Thin Solid Films*, 502(1–2), 99–103. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.253>
- dos Santos Lima, K. T., de Matos Fonseca, J., Monteiro, A. R., & Valencia, G. A. (2024). Progress in Biopolymer Coatings for Achieving Sustainable Paper and Paperboard Packaging for Food Applications: A Brief Review. *Packaging Technology and Science*. <https://doi.org/10.1002/pts.2861>
- Fadel, M. A., Kamel, N. A., Darwish, M. M., El-Messieh, S. L. A., Abd-EL-Nour, K. N., & Khalil, W. A. (2020). Preparation and characterization of polyethylene terephthalate–chamomile oil blends with enhanced hydrophilicity and anticoagulant properties. *Progress in Biomaterials*, 9(3), 97–106. <https://doi.org/10.1007/s40204-020-00133-4>
- Hwang, S. W., Shim, J. K., Selke, S. E., Soto-Valdez, H., Matuana, L., Rubino, M., & Auras, R. (2012). Poly(L-lactic acid) with added α -tocopherol and resveratrol:

- optical, physical, thermal and mechanical properties. *Polymer International*, 61(3), 418–425. <https://doi.org/10.1002/pi.3232>
- Hyon, S.-H., Jamshidi, K., & Ikada, Y. (1997). Synthesis of polylactides with different molecular weights. *Biomaterials*, 18(22), 1503–1508. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00076-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00076-8)
- Idris, A., Muntean, A., Mesic, B., Lestelius, M., & Javed, A. (2021). Oxygen Barrier Performance of Poly(vinyl alcohol) Coating Films with Different Induced Crystallinity and Model Predictions. *Coatings*, 11(10), 1253. <https://doi.org/10.3390/coatings11101253>
- Ilyas, R. A., Azmi, A., Nurazzi, N. M., Atiqah, A., Atikah, M. S. N., Ibrahim, R., Norraahim, M. N. F., Asyraf, M. R. M., Sharma, S., Punia, S., Syafri, E., Sari, N. H., Asrofi, M., & Sapuan, S. M. (2022). Oxygen permeability properties of nanocellulose reinforced biopolymer nanocomposites. *Materials Today: Proceedings*, 52, 2414–2419. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.420>
- International Organization for Standardization. (2004). *ISO 5263-1:2004 – Pulps — Laboratory wet disintegration — Part 1: Chemical pulps*.
- Kerry, J. P., O’Grady, M. N., & Hogan, S. A. (2006). Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. *Meat Science*, 74(1), 113–130. <https://doi.org/10.1016/j.meatsci.2006.04.024>
- Köhn, R. D., Pan, Z., Sun, J., & Liang, C. (2003). Ring-opening polymerization of d,l-lactide with bis(trimethyl triazacyclohexane) praseodymium triflate. *Catalysis Communications*, 4(1), 33–37. [https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(02\)00244-3](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(02)00244-3)
- Koppolu, R., Lahti, J., Abitbol, T., Aulin, C., Kuusipalo, J., & Toivakka, M. (2023). Tailoring the performance of nanocellulose-based multilayer-barrier paperboard using biodegradable-thermoplastics, pigments, and plasticizers. *Cellulose*, 30(11), 6945–6958. <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05281-x>
- Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
- Moyssiadi, T., Badeka, A., Kondyli, E., Vakirtzi, T., Savvaidis, I., & Kontominas, M. G. (2004). Effect of light transmittance and oxygen permeability of various packaging materials on keeping quality of low fat pasteurized milk: chemical and sensorial aspects. *International Dairy Journal*, 14(5), 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2003.09.001>

- Müller, L., Zanghelini, G., Laroque, D. A., Laurindo, J. B., Valencia, G. A., Costa, C., & Carciofi, B. A. M. (2022). Cold Atmospheric Plasma for Producing Antibacterial Bilayer Films of Lldpe/Cassava Starch Added of ZnO-Nanoparticles. *SSRN Electronic Journal*. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4122141>
- Park, J.-S., Chae, H., Chung, H. K., & Lee, S. I. (2011). Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review. *Semiconductor Science and Technology*, 26(3), 034001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/26/3/034001>
- Paul, U. C., Fragouli, D., Bayer, I. S., Zych, A., & Athanassiou, A. (2021). Effect of Green Plasticizer on the Performance of Microcrystalline Cellulose/Poly(lactic Acid) Biocomposites. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(6), 3071–3081. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c00281>
- Phothisarattana, D., Wongphan, P., Promhuad, K., Promsorn, J., & Harnkarnsujarit, N. (2022). Blown film extrusion of PBAT/TPS/ZnO nanocomposites for shelf-life extension of meat packaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 214, 112472. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2022.112472>
- Sánchez-Gutiérrez, M., Bascón-Villegas, I., Espinosa, E., Carrasco, E., Pérez-Rodríguez, F., & Rodríguez, A. (2021). Cellulose Nanofibers from Olive Tree Pruning as Food Packaging Additive of a Biodegradable Film. *Foods*, 10(7), 1584. <https://doi.org/10.3390/foods10071584>
- Sheng, W., Chen, Y., Mao, H., Li, Y., Xiao, X., Wang, C., Ye, Y., & Liu, W. (2021). Rational design of <scp>vapor-deposited self-crosslinking</scp> polymer for transparent flexible oxygen barrier coatings. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(21). <https://doi.org/10.1002/app.50505>
- Trinh, B. M., Chang, B. P., & Mekonnen, T. H. (2023). The barrier properties of sustainable multiphase and multicomponent packaging materials: A review. *Progress in Materials Science*, 133, 101071. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101071>
- Wang, S.-F., Lin, M.-L., Shieh, Y.-N., Wang, Y.-R., & Wang, S.-J. (2007). Organic modification of synthesized clay-magadiite. *Ceramics International*, 33(4), 681–685. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.12.005>
- Xu, P.-P., Yang, S., Gao, X.-R., Chen, S.-P., Xu, L., Zhong, G.-J., Huang, H.-D., & Li, Z.-M. (2021). Constructing robust chain entanglement network, well-defined nanosized crystals and highly aligned graphene oxide nanosheets: Towards strong, ductile and high barrier Poly(lactic acid) nanocomposite films for green packaging. *Composites Part B: Engineering*, 222, 109048. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109048>

- Zhang, L., Xiong, C., & Deng, X. (1996). Miscibility, crystallization and morphology of poly(β -hydroxybutyrate)/poly(d,l-lactide) blends. *Polymer*, 37(2), 235–241. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81093-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81093-7)
- Zhang, M., & Thomas, N. L. (2011). Blending polylactic acid with polyhydroxybutyrate: The effect on thermal, mechanical, and biodegradation properties. *Advances in Polymer Technology*, 30(2), 67–79. <https://doi.org/10.1002/adv.20235>

Chapitre 7 - CONCLUSION GÉNÉRALE

Le développement et l'application des formulations biosourcées à base de dispersions aqueuses d'un biopolymère (PLA) comme couchages de papier pour des applications en emballage a été bien détaillée dans ce travail. Cela comprend l'effet des différents paramètres et composants sur le développement et la stabilité de ces dispersions, suivi par leur préparation pour le couchage du papier en utilisant un agent épaississant de grade alimentaire comme régulateur de viscosité et finalement l'application de ces formulations développées comme couchage à l'aide d'une coucheuse de laboratoire à barre :

- Dans le développement des dispersions aqueuses de PLA ou de nano-composites PLA-Montmorillonite organiquement modifiée, les produits et paramètres utilisés sont d'une importance cruciale influençant la stabilité et la qualité des émulsions préparées. En termes de produits, la nature amorphe du PLA-LX975 nous a permis d'utiliser un solvant organique moins toxique qui est l'acétate d'éthyle, comparé à un PLA semi-cristallin soluble seulement dans des solvants toxiques tels que le Chloroforme, Tetrahydrofurane (THF) ou le Dichlorométhane. De plus une autre particularité de l'acétate d'éthyle est sa miscibilité partielle (~ 8%) avec l'eau par rapport à d'autres solvants organiques, cela facilite significativement la dispersion de la phase organique dans la phase aqueuse. D'autres composants importants sont les émulsifiants, leur nature ionique ou non-ionique a démontré son effet significatif sur la stabilité des émulsions préparées avec des résultats très intéressants lorsque des émulsifiants ioniques (anionique ou cationique) sont utilisés seuls ou en combinaison avec une faible quantité d'émulsifiants non-ioniques, créant ainsi un mécanisme de stabilisation électrostatique et stérique. Ce mécanisme de répulsion a conduit à la stabilisation des émulsions préparées pour de longues périodes de stockage. Concernant les paramètres importants, on a en premier lieu la densité de la phase organique qui est liée à la concentration de la solution PLA, les résultats ont montré que plus la phase organique est dense plus il est difficile de préparer des émulsions stables. D'autres paramètres essentiels incluent les procédés de dispersion, tels que l'agitation mécanique et le traitement par ultrasons, dont l'amplitude et la durée influencent directement la taille

finale des particules. Par ailleurs, la concentration des émulsifiants ioniques joue un rôle déterminant en affectant le potentiel zêta (ζ), et donc la force de répulsion électrostatique qui assure la stabilité des émulsions. En effet, une bonne stabilité est maintenue lorsque les valeurs du potentiel zêta dépassent les seuils critiques de ± 30 mV. Les dispersions aqueuses développées présentes de très faibles viscosité apparente dû au contenu élevé en eau. Cela ne permet pas leurs applications directes sur la surface du papier. Pour se faire, il a été nécessaire d'ajouter un régulateur de viscosité. Pour notre étude un agent épaississant de grade alimentaire qui est la gomme de xanthane, a démontré que seulement une quantité de 1 %m/m est suffisante pour augmenter la viscosité apparente. De plus un comportement d'amincissement a été démontré grâce à l'étude rhéologique de ces formulations, ce qui est adapté au couchage à barre. D'autre part l'utilisation de la gomme de xanthane dans le couchage de papier représente une nouveauté dans le domaine de l'emballage et vient renforcer l'aspect biodégradable et durable du papier emballage.

- Finalement, le couchage du papier a été réalisé au laboratoire à l'aide d'une coucheuse à barre suivi par un séchage sous-vide. Les barres de la coucheuse sont numérotées de 0 à 5 représentant une épaisseur humide spécifique qui influence le grammage du couchage sec après séchage et donc du nouveau grammage du papier couché, cette étape du travail a été très importante car un bon couchage homogène permet d'avoir des propriétés barrières et des structures morphologique et topographique homogènes sur toute la surface du papier couché. Cela a été vérifié et démontré en analysant des échantillons coupés à partir de différents endroits du papier couché. Le traitement de la surface du papier de base a permis la modification de sa structure fibreuse et poreuse en couvrant ces irrégularités avec une couche épaisse permettant ainsi d'influencer la tortuosité des perméants (Air, vapeur d'eau et O_2) et donc d'influencer les propriétés barrières du papier de base. Les propriétés barrières du papier de base ont été significativement améliorées avec une réduction de la perméabilité à la vapeur d'eau, à l'air et une augmentation de la résistance à l'eau confirmant que les couchages développés ont une performance barrière adaptée aux applications dans le domaine de l'emballage beaucoup plus dans le cas des couchages à base de nano-composites PLA-

Montmorillonite organiquement modifiée. Cependant il est important de signaler que la perméabilité à l'oxygène reste encore élevée par rapport aux niveaux de perméabilités de notre objectif au départ. Cela peut être amélioré avec des multicouches pour renforcer l'effet barrière à l'oxygène. Des essais avec 3 couches ont été réalisés et ont démontrés des résultats intéressants qui reste à développer.

En conclusion, cette thèse a permis d'étudier en profondeur les effets des couchages biosourcés développés et leur composition sur les propriétés barrières du papier de base pour des applications en emballage. Toutefois, il reste encore des perspectives passionnantes à explorer pour mieux comprendre la complexité de l'augmentation du contenu en matière solide de ces formulations en augmentant la concentration en PLA ainsi qu'un couchage à multicouches, ce qui permettra d'ouvrir la voie à de nouvelles avancées dans le domaine de l'emballage à papier 100% biosourcés, recyclable et biodégradable.

Perspectives

- Remplacer les émulsifiants utilisés dans ces travaux par d'autres non-moussants pour améliorer les taux de repulpabilité à des niveaux acceptables (> 90 %). Ou ajouter une étape de pré ou post-trituration, en s'inspirant des techniques de désencrage utilisées dans l'industrie du recyclage de papier, comme la flottation ou le lavage de la pâte.
- Augmenter le contenu en matière solide des dispersions aqueuses de PLA à des concentrations très élevées 25 – 40 % similaires à celles synthétiques commercialisées à l'aide de nouvelles méthodes de préparation tels que la mini-émulsion ou la polymérisation in-situ. Ces concentrations élevées permettent un excellent couchage épais de la surface du papier sans avoir besoin d'ajouter un agent épaississant hydrophile garantissant ainsi une performance barrière avancée avec un caractère hydrophobe résistant à l'eau.
- Ajouter le '**Curing**' comme traitement pour supprimer les cavités ou micropores au niveau des couchages à des températures 100-120 °C; de plus le calandrage à la température de pièce ou à 60 °C (T_g) comme une méthode de finition et d'homogénéisation de la surface du papier couché.
- Étude de la compostabilité dans des conditions industrielles du papier couché.