



**HAL**  
open science

# Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire

Andréa Stanojlovic Davidovic

► **To cite this version:**

Andréa Stanojlovic Davidovic. Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire. Mécanique [physics.med-ph]. Université du Sud Toulon Var, 2006. Français. NNT: . tel-00185801

**HAL Id: tel-00185801**

**<https://theses.hal.science/tel-00185801>**

Submitted on 7 Nov 2007

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

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

# Université du Sud Toulon-Var

## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de DOCTORAT

*Spécialité* : Physicochimie des Polymères

*Discipline* : Science des Matériaux

*Ecole doctorale* : Ecole doctorale de l'Université du Sud Toulon-Var

# Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire

par

**Andréa STANOJLOVIC-DAVIDOVIC**

Soutenue le 14 décembre 2006 à Alès devant le Jury composé de :

M. Luc Averous, Professeur, Ecole Européenne de Chimie, Polymères, Matériaux, Strasbourg.....Rapporteur  
M. Philippe Baldet-Dupy, Directeur Recherche et Développement, Société VITEMBAL, Remoulins.....Invité  
M. Jean-Charles Bénézet, Maître Assistant, Ecole des Mines d'Alès.....Examineur  
Mme Anne Bergeret, Professeur, Ecole des Mines d'Alès.....Directrice de Thèse  
M. Hilaire Bewa, Ingénieur ADEME, Angers.....Invité  
M. Alain Crespy, Professeur, Université du Sud Toulon-Var.....Directeur de Thèse  
M. Laurent Ferry, Maître Assistant, Ecole des Mines d'Alès.....Examineur  
Mme Patricia Krawczak, Professeur, Ecole des Mines de Douai..... Rapporteur

**Travaux menés au Centre des Matériaux de Grande Diffusion**  
**de l'Ecole des Mines d'Alès**



## RESUME

Dans un contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure, la mise au point de matériaux biodégradables, représente un enjeu majeur qui offre une alternative aux polymères synthétiques. L'objectif de cette thèse est donc de développer un système multicouche biodégradable susceptible de se substituer au polystyrène expansé dans le domaine de la barquette alimentaire. Ce multicouche est constitué de deux films de polycaprolactone en tant que couches externes et d'une âme en amidon de pomme de terre. Cet amidon a été expansé et renforcé par des fibres naturelles (chanvre, cellulose, paille de blé, linter de coton). L'influence d'agents de nucléation dans les formulations a été analysée. Après optimisation des conditions de mise en œuvre par extrusion et laminage-couchage, la tenue mécanique du produit, ainsi que sa résistance à l'eau, sa microstructure (taille des cellules, épaisseur des parois) et sa biodégradabilité ont été déterminées et optimisées.

**Mots-clés :** amidon expansé, fibres naturelles, chanvre, cellulose, linter de coton, paille de blé, polycaprolactone, multicouche, biocomposite, extrusion, biodégradation, emballage alimentaire

## ABSTRACT

Within the framework of sustainable growth, the use of biodegradable polymers as an alternative to synthetic polymers seems to be the best solution that could resolve waste disposal problems. The aim of this work was to develop a fully biodegradable multilayered composite that can be a good candidate to substitute expanded polystyrene actually used as a food tray in packaging industries. Polycaprolactone was used as external layers. The core was made of potato starch foam reinforced by natural fibres (hemp, cellulose, wheat straw, cotton linter). The influence of nucleating agents in the different formulations was studied. The processing conditions (extrusion, calendering) were optimized. The mechanical properties, as well as the water sensitivity, the microstructure (cell size, wall thickness) and the biodegradability were determined and optimized.

**Keywords :** starch foam, natural fibres, hemp, cellulose, cotton linter, wheat straw, polycaprolactone, multilayer, biocomposite, extrusion, biodegradation, food packaging



## **REMERCIEMENTS**

Je tiens à exprimer tout d'abord mes remerciements aux membres de jury.

Merci à Madame Patricia Krawczak et Monsieur Luc Averous d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Madame Patricia Krawczak m'a également fait l'honneur d'accepté de présider le jury cette thèse.

Merci également à Monsieur Hilaire Bewa et Monsieur Philippe Baldet-Dupy d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Cette thèse a été réalisée au sein de Centre des Matériaux de Grande Diffusion de l'Ecole des Mines d'Alès.

Je remercie tout particulièrement la directrice de cette thèse Professeur Anne Bergeret pour la confiance qu'elle m'a accordée, son soutien et ses conseils tout au long de cette recherche.

Un grand merci à mes encadrants : Jean-Charles Bénézet et Laurent Ferry. Ce travail fut d'autant plus agréable grâce à leur gentillesse, leur grande disponibilité et leurs encouragements.

Merci également à Monsieur Luc Averous pour ses précieux conseils en début et tout au long de cette recherche.

Je remercie Monsieur Philippe Baldet-Dupy pour sa collaboration à ce travail de recherche et ses conseils.

J'aimerais remercier en particulier Monsieur Jean-Régis Degorce-Dumas de m'avoir fait partager ses connaissances dans le domaine de la biodégradation.

Je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire, en particulier les techniciens : Sylvain Buonomo, Jean-Marie Taulemesse et Marc Longerey pour leur aide et leur patience. Je n'oublie pas les amis, thesards : Vero, Joël...

Le dernier et non le moindre des mercis, je le dis à Monsieur Alain Crespy, mon directeur de thèse. Les mots me manquent pour vous remercier.

Et enfin, une pensée pour mon frère Ivan, mon fils Caslav et mon époux Dusko et je termine par un grand remerciement à mes parents Milos et Jasmina, auxquels je dédie ce mémoire.



# Table des matières

<b>Chapitre 1. Méthodologie de l'étude.....</b>	<b>- 11 -</b>
1.1 Introduction .....	- 11 -
1.2 Contexte industriel de l'étude .....	- 13 -
1.3 Méthodologie adoptée pour le projet .....	- 15 -
<b>Chapitre 2. Etude bibliographique .....</b>	<b>- 17 -</b>
2.1 Les polymères biodégradables .....	- 17 -
2.1.1 Généralités.....	- 17 -
2.1.2 Les polyesters biodégradables.....	- 20 -
2.1.3 Les agro polymères: cas de l'amidon.....	- 26 -
2.1.3.1 Structure de base et propriétés .....	- 27 -
2.1.3.2 Transformations physiques de l'amidon .....	- 32 -
2.1.3.3 Amidons modifiés .....	- 34 -
2.2 Les fibres naturelles .....	- 37 -
2.2.1 Structure et propriétés .....	- 37 -
2.2.2 Utilisations des fibres végétales .....	- 42 -
2.3 Les matériaux à base d'amidon.....	- 43 -
2.3.1 Amidon expansé.....	- 45 -
2.3.1.1 Matériaux alvéolaires (mousses) et/ou expansés .....	- 45 -
2.3.1.1.1 Structure alvéolaire et propriétés.....	- 46 -
2.3.1.1.2 Agents nucléants et porogènes .....	- 48 -
2.3.1.2 Procédés de mise en forme.....	- 50 -
2.3.1.2.1 Procédés de cuisson-extrusion .....	- 50 -

2.3.1.2.2 Procédé de moulage .....	- 56 -
2.3.1.3 Propriétés de l'amidon expansé.....	- 56 -
2.3.1.3.1 Composites d'amidon expansé renforcé par des fibres naturelles .....	- 56 -
2.3.1.3.2 Les mélanges amidon expansé/polyesters biodégradables.....	- 61 -
2.3.1.3.3 Autres composites à base d'amidon expansé .....	- 63 -
2.3.2 Amidon plastifié.....	- 64 -
2.4 La biodégradation.....	- 65 -
2.4.1 Généralités.....	- 65 -
2.4.2 Méthodes de mesure de la biodégradabilité .....	- 68 -
2.4.2.1 Tests de biodégradation en milieu aqueux .....	- 69 -
2.4.2.2 Tests de biodégradation en milieu solide .....	- 70 -
2.5 Conclusion.....	- 71 -
<b>Chapitre 3. Matériaux et systèmes étudiés et optimisation de leur mise en forme.....</b>	<b>- 73 -</b>
3.1 Les matériaux et systèmes étudiés .....	- 73 -
3.1.1 Les différents constituants des composites .....	- 73 -
3.1.1.1 Amidon.....	- 73 -
3.1.1.2 Polyesters .....	- 74 -
3.1.1.3 Fibres naturelles .....	- 74 -
3.1.1.4 Agents nucléants/porogènes .....	- 74 -
3.1.2 Le système de couche interne.....	- 75 -
3.1.3 Le système multicouche .....	- 76 -
3.2 Optimisation des procédés de mise en œuvre des matériaux et systèmes étudiés .....	- 76 -
3.2.1 Présentation générale des procédés de mise en oeuvre .....	- 77 -
3.2.1.1 Extrusion bivis.....	- 77 -
3.2.1.2 Extrusion monovis.....	- 79 -
3.2.1.3 Laminage couchage.....	- 81 -
3.2.2 Mise en œuvre de l'amidon expansé et de la couche interne .....	- 82 -
3.2.2.1 Par extrusion bivis .....	- 82 -
3.2.2.2 Par extrusion monovis .....	- 85 -
3.2.3 Mise en œuvre du système multicouche .....	- 86 -
3.3 Conclusion.....	- 88 -

<b>Chapitre 4. Techniques expérimentales.....</b>	<b>- 89 -</b>
4.1 Caractérisations physico-chimiques.....	- 89 -
4.1.1 Masse volumique.....	- 89 -
4.1.2 Indice d'expansion .....	- 89 -
4.1.3 Absorption d'eau .....	- 90 -
4.1.4 Absorption du liquide.....	- 91 -
4.2 Caractérisations mécaniques .....	- 92 -
4.2.1 Essais de flexion.....	- 92 -
4.2.2 Résistance au choc Charpy.....	- 94 -
4.3 Caractérisations morphologiques .....	- 95 -
4.3.1 Caractéristiques morphologiques des fibres.....	- 95 -
4.3.1.1 Longueurs des fibres brutes.....	- 95 -
4.3.1.2 Longueur des fibres après mise en œuvre .....	- 96 -
4.3.2 Microstructure du composite.....	- 98 -
4.3.2.1 Taille de cellules.....	- 98 -
4.3.2.2 Taux de cellules ouvertes .....	- 101 -
4.4 Evaluation de la biodégradabilité.....	- 102 -
4.4.1 Méthode par détermination de la demande en oxygène.....	- 102 -
4.4.2 Simulation d'enfouissement dans le sol avec du terreau inoculé avec des boues activées de station de traitement des eaux usées.....	- 104 -
<b>Chapitre 5. Etude de la couche interne.....</b>	<b>- 105 -</b>
5.1 Propriétés physico-chimiques .....	- 105 -
5.1.1 Masse volumique et indice d'expansion .....	- 105 -
5.1.2 Absorption d'eau .....	- 110 -
5.2 Propriétés mécaniques en flexion.....	- 114 -
5.2.1 Influence du taux de fibres .....	- 114 -
5.2.2 Influence la nature des fibres .....	- 119 -
5.3 Propriétés morphologiques.....	- 126 -
5.3.1 Géométrie des fibres.....	- 126 -
5.3.2 Microstructure des composites.....	- 133 -
5.3.2.1 Taille des cellules.....	- 133 -

5.3.2.1.1 Couches du PSE .....	- 133 -
5.3.2.1.2 Couche interne en amidon expansé renforcé par des fibres .....	- 135 -
5.3.2.2 Taux de cellules ouvertes .....	- 142 -
5.4 Conclusion.....	- 143 -
<b>Chapitre 6. Etude du système multicouche.....</b>	<b>- 145 -</b>
6.1 Propriétés physico-chimiques .....	- 145 -
6.1.1 Masse volumique.....	- 145 -
6.1.2 Absorption du liquide.....	- 147 -
6.2 Propriétés mécaniques.....	- 155 -
6.2.1 Flexion.....	- 155 -
6.2.2 Résistance au choc Charpy.....	- 159 -
6.3 Estimations qualitatives de l'adhérence .....	- 160 -
6.4 Biodégradabilité .....	- 160 -
6.4.1 Méthode par détermination de la demande en oxygène.....	- 160 -
6.4.1.1 Tests de reproductibilité.....	- 161 -
6.4.1.2 Comparaison amidon natif/amidon expansé .....	- 165 -
6.4.1.3 Influence de la nature des fibres sur la biodégradabilité.....	- 167 -
6.4.1.4 Influence de la couche externe sur la biodégradabilité .....	- 168 -
6.4.1.5 Mesures du taux de biodégradation des biocomposites .....	- 169 -
6.4.2 Simulation d'enfouissement dans le sol avec du terreau inoculé avec des boues activées de station de traitement des eaux usées.....	- 173 -
6.4.2.1 Colonisation des composites par des champignons .....	- 173 -
6.4.2.2 Dégradation de la surface des composites.....	- 179 -
6.5 Conclusion.....	- 182 -
<b>Chapitre 7. Conclusion générale .....</b>	<b>- 183 -</b>

## Introduction Générale

Dans un contexte international où le développement durable apparaît comme une priorité majeure, la mise au point de matériaux biodégradables, fabriqués à partir d'agroressources, représente un enjeu majeur qui offre une alternative aux polymères synthétiques issus de la pétrochimie. Dans le domaine de l'emballage, cette perspective est d'autant plus attractive que les produits ont un cycle de vie souvent court et se retrouvent en grande quantité dans les ordures ménagères. Depuis 1975, la production d'ordures ménagères par habitant a quasiment doublé passant de 217 kg à 373 kg par an en 2004 [1]. De plus, la réutilisation de matières plastiques en tant qu'emballage alimentaire n'est pas sans risque pour le consommateur.

Sous l'impulsion de grands groupes industriels, engagés dans la voie du « biodégradable » (Novamont, Cargill Dow, Monsanto,...), la production des matériaux biodégradables a connu une croissance importante durant les années 90. Les perspectives affichées du marché des matériaux biodégradables sont égales à près de 200 000 t en 2006. Certains experts estiment que la demande en plastique biodégradable pourrait s'accroître de 30% au cours de la prochaine décennie et prendre une part non négligeable (10 à 20%) du marché actuel des plastiques synthétiques. Néanmoins, le coût de ces nouveaux produits et l'absence de législation internationale visant à promouvoir ces matériaux empêchent un développement plus rapide. Si la recherche sur les polymères biodégradables a considérablement progressé au cours de cette dernière décennie, on trouve encore peu d'emballages alimentaires biodégradables sur le marché. On peut citer les barquettes à base d'amidon expansé et de cellulose développées par Apack AG ou Earthshell Corp. ou encore les barquettes à base d'acide polylactique (PLA) fabriquées par les sociétés Vitmbal et Autobar-Packaging. Le marché potentiel reste donc très important pour peu que l'on développe des formulations et des procédés permettant de concurrencer les fonctionnalités et les coûts des produits en matière plastique.

Ce projet a pour objectif de développer un matériau biodégradable susceptible de se substituer au polystyrène expansé (PSE) dans le domaine de l'emballage alimentaire (barquette). La barquette alimentaire est un emballage d'une grande technicité qui permet d'assurer un certain nombre de fonctionnalités parmi lesquelles la protection mécanique et microbiologique des aliments, l'absorption de liquides (exsudats de viande, de poissons, jus de fruits, ...), des propriétés d'aspect attractives ou encore l'information du client. Le matériau mis au point devra répondre au même cahier des charges et de plus être biodégradable.

Afin d'assurer les différentes fonctionnalités mentionnées ci-dessus, la démarche adoptée consiste à associer différents types d'agromatériaux. L'absorption de liquide, qui est une fonction importante lorsqu'on conditionne des produits alimentaires, sera assurée par un polymère hydrophile. Le biopolymère retenu est l'amidon en raison de sa disponibilité, sa compétitivité et des nombreux travaux dont il a fait l'objet.

Une fois imbibé de liquide, l'amidon possède des propriétés mécaniques assez médiocres. Afin de préserver la tenue mécanique du produit, des renforts seront incorporés dans l'amidon. Il s'agira de fibres végétales. L'enjeu consistera à trouver une formulation permettant d'obtenir un compromis absorption-tenue mécanique. Pour ceci, on agira sur la nature des renforts et sur l'interface amidon-renfort.

Les propriétés d'aspect des barquettes concernent des aspects psychosensoriels relevant du toucher et de la vue. Le toucher du produit doit rester sec et lisse. Pour assurer cette fonctionnalité, un polyester hydrophobe biodégradable sera utilisé pour les parties en contact avec l'aliment ou le client.

La nécessité d'associer biopolymère hydrophile et polyester hydrophobe pour assurer des fonctionnalités antagonistes nous a conduit à imaginer la fabrication d'un système multicouche (hydrophobe / hydrophile / hydrophobe).

Ce système multicouche est constitué :

- d'une couche interne d'amidon expansé renforcé par des fibres naturelles,
- de deux couches extérieures en polyester biodégradable.

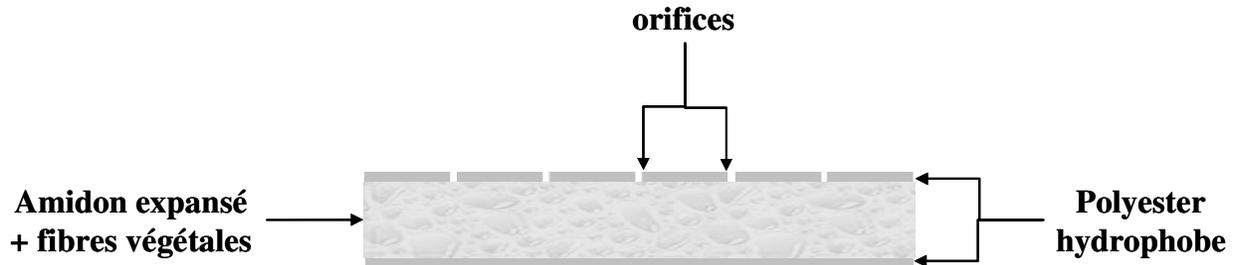


Figure 1. Système multicouche

L'un des enjeux importants du projet consiste à mettre au point les conditions permettant l'association de ces couches. Ceci implique à la fois le développement d'un procédé de transformation adapté mais également celui de nouvelles formulations permettant d'obtenir une bonne adhésion entre couches. L'évaluation des performances de la structure obtenue se fera à travers la caractérisation de ses propriétés fonctionnelles : propriétés mécaniques, interactions avec les liquides et biodégradabilité.

L'impact environnemental du projet pourra être ressenti à différents niveaux :

- En amont, la substitution de polymères synthétiques par des polymères issus des agroressources contribue à préserver les ressources fossiles et à limiter la production de gaz à effet de serre.
- En aval, toutes les matières premières retenues étant connues pour être aisément compostables, elles permettront de valoriser le produit en fin de vie en tant qu'apport de carbone dans le sol.
- Le projet a également un impact environnemental sur le site de production puisque, d'une part, il résoudra les problèmes liés aux déchets de PSE découlant de la découpe des barquettes, et d'autre part, il limitera les risques associés à l'utilisation du butane comme gaz d'expansion dans le PSE.

Ce projet répond à la volonté clairement identifiée de développer un emballage biodégradable multifonctionnel susceptible de se substituer au PSE dans le domaine de la barquette alimentaire. Son originalité réside à la fois dans le développement de nouvelles formulations de biocomposites mais également dans la mise au point de procédés de transformation permettant d'obtenir des fonctionnalités contrôlées.

Ce manuscrit se décompose en 6 chapitres :

Méthodologie de l'étude : La méthodologie de l'étude détaille la démarche adoptée pour le projet.

Une étude bibliographique : L'étude bibliographique a permis de choisir les différents constituants qui seront utilisés dans les systèmes multicouches et la façon de caractériser les différentes couches, afin de choisir le système qui répond au mieux aux fonctionnalités demandées.

Les procédés de mise en forme : La couche interne d'amidon expansé a été obtenue par extrusion d'amidon en présence d'agents nucléants et porogènes. La couche interne renforcée a été obtenue par le même procédé en incorporant les fibres végétales lors du processus d'extrusion. A partir de la couche interne, le système multicouche avec les couches extérieures en polyester a été mis en forme par laminage couchage.

Les techniques expérimentales : Les produits ont été caractérisés selon certaines méthodes issues de l'étude bibliographique. La barquette alimentaire en polystyrène expansé a été également caractérisée de la même façon que les formulations biodégradables.

L'étude de la couche interne : Les différentes formulations d'amidon expansé contenant différents types des renforts: fibres de paille de blé, fibres de chanvre, fibres de linter de coton et fibres de cellulose ont été étudié.

L'étude du système multicouche : Les différentes formulations de système multicouche contenant la couche interne et un polyester biodégradable (PCL) comme couche extérieure ont été étudié.

# Chapitre 1. Méthodologie de l'étude

## 1.1 Introduction

A l'heure actuelle les matériaux polymères synthétiques sont présents dans tous les domaines d'application (automobile, emballage, bâtiment, cosmétique...). Leur polyvalence et leurs qualités nombreuses ainsi que des coûts de matière première limités ont permis l'essor exceptionnel de ces matériaux. La production des matières plastiques s'est élevée à près de 6,7 millions de tonnes en France et à 169 millions de tonnes dans le monde en 2003 [2]. Une partie considérable de ces polymères synthétiques dont 36% en Europe est destiné au secteur de l'emballage. Ces matières plastiques sont utilisées sur une période de temps très réduit et génèrent rapidement un volume de déchets important. Malgré un développement considérable des filières de gestion des déchets, leur traitement et leur élimination posent encore des nombreux problèmes.

Plusieurs types de valorisation des déchets de matières plastiques sont envisagés [3]:

La valorisation matière par recyclage ou régénération : Le recyclage mécanique permet la réutilisation réversible de la matière plastique issue de déchets. Après nettoyage, la matière est broyée puis refondue, pour la même utilisation. Toutefois des produits recyclés présentent une qualité inférieure à celle des produits de départ.

La valorisation énergétique : Les déchets plastiques possèdent un pouvoir calorifique important et peuvent donc être valorisés par incinération avec récupération d'énergie. Cette valorisation peut présenter certains inconvénients comme par exemple la génération de polluants dans les fumées.

La valorisation chimique : Cette valorisation, consiste à décomposer les macromolécules constitutives des polymères en matières premières réutilisables. Différents procédés peuvent être utilisés : le craquage, la thermolyse, la pyrolyse, la dépolymérisation, la solvolyse. Cette technique reste peu développée aujourd'hui.

La biodégradation [4]: Cette voie consiste à dégrader des matières plastiques une fois leur fonction remplie et ne s'applique qu'à une gamme particulière de matières : les polymères biodégradables.

Cette voie qui implique l'utilisation des polymères biodégradables intéresse de plus en plus les industriels, plus particulièrement l'industrie de l'emballage à cause de la durée de vie très courte et des exigences spécifiques liées au cahier des charges de ces produits.

Suite au sommet de Stockholm de 1972 concernant l'éco-conception qui a mis en avant le concept d'éco-développement et suite aux conférences de Kyoto et de Buenos Aires sur l'effet de serre, mais aussi à l'épuisement inévitable des ressources fossiles, un contexte favorable s'est ouvert aux nouvelles valorisations des agroressources.

De plus, la directive Européenne 94/62/CEE relative aux emballages et déchets d'emballage a été mise en place en 1994 [5]. Elle impose une valorisation globale de l'ensemble des déchets d'emballage. Les exigences essentielles de la directive comprennent la fabrication et la composition, le caractère réutilisable et le caractère valorisable de l'emballage. Cette dernière porte sur la valorisation énergétique et la valorisation par compostage et biodégradation.

L'une des solutions les plus intéressante pour les industries d'emballages est le développement des composites à base de polymères biodégradables susceptibles de remplacer les polymères synthétiques utilisés actuellement dans la production d'emballage. Le projet de développement de biocomposites multicouches pour l'emballage alimentaire a été mené dans cet esprit.

Les aspects environnementaux de ce projet sont essentiellement connectés aux matières premières utilisées issues d'agroressources. Différentes matières premières seront impliquées dans la fabrication des biocomposites multicouches.

Pour la couche absorbante, la matière première envisagée est l'amidon de pomme de terre : ce choix se justifie par sa grande production en Europe et, plus particulièrement, en France. Le renfort mécanique des barquettes sera assuré par l'incorporation de renforts fibreux dans les couches. Il s'agit d'étudier l'intérêt de fibres issues de l'industrie agricole (fibre de chanvre, ...). Ces fibres pourraient être utilisées de préférence aux fibres de cellulose, issues du bois et déjà utilisées dans l'industrie papetière, notamment. Le choix des fibres devrait permettre également de contrôler l'absorption de liquide dans la couche à base d'amidon. Les couches extérieures du produit seront réalisées à base de biopolyesters.

Les bioplastiques à base d'amidon, cellulose ou de protéines existent mais coûtent aujourd'hui deux à trois fois plus chers que leurs concurrents d'origine pétrolière. Ce surcoût devrait se réduire avec les progrès technologiques, le développement du marché et la hausse du prix du pétrole.

## **1.2 Contexte industriel de l'étude**

Les débouchés des biocomposites multicouches développés dans ce projet se situent dans le domaine de l'emballage alimentaire et plus particulièrement celui des barquettes. Le marché français des barquettes alimentaires a augmenté de 33% entre 1997 et 2001, pour s'élever à 11,3 milliards de barquettes. Les barquettes alimentaires en plastique représentaient 84% du marché des barquettes alimentaires en 2001.

Comme on le constate à travers ces chiffres, il s'agit d'un secteur d'activités très dynamique où les matières plastiques représentent la part principale du marché. Ceci s'explique par le fait que ce type de matériaux permet aisément de répondre au cahier des charges de l'emballage alimentaire. La multitude de variétés de polymères, leurs propriétés spécifiques et leur facilité de mise en forme ont conduit les producteurs à faire du "sur mesure" en développant des systèmes "emballage-aliment".

L'objectif industriel de ce projet est de développer un produit biodégradable capable de se substituer aux barquettes en polystyrène expansé utilisées actuellement dans l'emballage de la viande, du poisson ou des fruits. Pour ce faire, le produit devra intégrer les mêmes fonctionnalités que les barquettes en PSE et présenter une plus-value apportée par sa biodégradabilité. Cet objectif implique de développer un produit assurant une protection mécanique des aliments, une protection microbiologique grâce aux propriétés de barrière aux gaz ainsi que l'absorption des exsudats provenant des aliments (jus de viande ou de fruits). Enfin le produit doit pouvoir s'adapter à des designs différents en particulier en termes de forme et de couleur afin de satisfaire les demandes des clients. Par ailleurs, afin de maintenir un prix de revient concurrentiel des barquettes, il sera intéressant que le produit puisse être mis en forme sur les chaînes de production existantes utilisant l'extrusion et le thermoformage.

Le marché de l'emballage alimentaire ne peut logiquement pas occulter une voie de développement dans le domaine des produits biodégradables, dans la mesure où l'on peut transposer des techniques plasturgistes et leurs avantages de procédés en continu tout en nécessitant la mise en œuvre de moins de matière première et moins d'énergie.

Il existe en effet déjà des barquettes biodégradables sur le marché (Société APACK), mais le fabricant rencontre de gros problèmes de capacité de par la lourdeur du procédé mis en œuvre. En effet, lorsqu'on s'intéresse au marché européen de l'emballage alimentaire (10 milliards de barquettes par an), il est impératif de considérer le volume de fabrication qu'un procédé peut permettre, pour envisager l'introduction rentable d'un nouveau produit.

Il apparaît enfin parfaitement réaliste d'envisager un transfert complet du polystyrène vers un produit issu de ressources renouvelables, si les développements futurs permettent d'allier la biodégradabilité avec les qualités des emballages actuellement requises (absorption des exsudats, durée de conservation prolongée...).

### 1.3 Méthodologie adoptée pour le projet

Le design et la fabrication d'emballages alimentaires impliquent de prendre en compte de nombreuses caractéristiques des matériaux telles que leur masse volumique, leurs propriétés mécaniques, leur résistance à différentes agressions (eau, UV, acides ...), leur transparence, leur processabilité, leur capacité à être imprimés, leur disponibilité, leur coût. L'évaluation des potentialités des agroressources dans l'emballage alimentaire repose sur les mêmes critères auxquels s'ajoute la compostabilité ou la biodégradabilité.

L'obtention des fonctionnalités requises par l'emballage alimentaire repose sur une formulation appropriée des différentes couches composites. L'étude des compositions des différentes couches de composites a été effectuée en relation avec les fonctionnalités attendues : mécanique, absorbante et aspect visuel.

Le procédé de transformation choisi pour associer les différentes couches du produit combine les opérations d'extrusion et de calandrage, il s'agit de laminage-couchage. Ce procédé a été retenu car il correspond aux techniques actuellement utilisées dans la fabrication des barquettes en PSE. Les produits mis en forme sont testés mécaniquement et chimiquement en utilisant des éprouvettes normalisées, de façon à évaluer si les produits industriels (barquettes) répondent au cahier des charges défini.

La masse volumique du produit est évaluée dans un premier temps. Pour répondre au cahier de charge le produit élaboré doit être léger.

Le comportement mécanique est évalué dans un second temps, à partir de 2 tests normalisés :

- le comportement en flexion : qui a permis de déterminer le module d'Young, la contrainte et l'allongement à rupture,
- la résistance au choc Charpy : qui donne des informations sur la résilience des matériaux.

Le comportement mécanique en flexion est évalué sur des produits après conditionnement à des atmosphères d'humidité relative différentes et après la conservation en contact avec des liquides. Ceci a permis une estimation de comportement mécanique de la barquette au cours de l'utilisation. Les mesures de la résilience vont permettre l'évaluation de la résistance des barquettes lors du filmage.

Le suivi des propriétés d'interaction solide/liquide est réalisé tout au long du process de fabrication du biomatériau : tout d'abord sur les produits issus de l'opération d'extrusion et ensuite issus du laminage couchage. Les caractères hydrophobe de la couche extérieure (afin de conserver une tenue mécanique) et hydrophile des constituants devant absorber le liquide sont recherchés et mesurés.

La biodégradabilité des produits est évaluée dans un troisième temps, à partir de deux types de tests :

- des mesures du suivi de consommation d'oxygène au cours de la dégradation du matériau,
- des mesures en composts de la dégradation des échantillons.

Puisque les matières premières utilisées pour la mise en œuvre du produit sont biodégradables, le taux et la cinétique de biodégradation des produits sont déterminés. Ceci permet une estimation de temps nécessaire pour l'élimination complète du produit final et donc sa gestion en tant que déchet.

Pour faciliter les utilisations de matériaux élaborés, il est nécessaire de comprendre et éventuellement prédire leur comportement. Etant donné que leurs propriétés sont principalement déterminées par leur microstructure, l'étude permettant de relier leur structure avec leurs propriétés a été menée tout au long de projet.

## **Chapitre 2. Etude bibliographique**

### **2.1 Les polymères biodégradables**

#### **2.1.1 Généralités**

Au cours des deux dernières décennies, une forte croissance de la production et du développement des plastiques biodégradables a été observée. Les contraintes environnementales et les nouvelles réglementations concernant le recyclage de déchets plastiques ont poussé les industriels à développer des nouveaux matériaux issus de ressources renouvelables. Mais avant de remplacer un polymère synthétique par un polymère biodégradable, il est nécessaire de connaître et de comprendre les mécanismes intervenant au cours des processus de biodégradation et d'envisager les voies de valorisation. Jusqu'à une époque récente, il n'existait aucune norme scientifique permettant de définir les produits biodégradables et compostables. Aujourd'hui, des groupes de normalisation ont établi des modèles d'évaluation qui permettent d'estimer la biodégradabilité et la compostabilité [6].

La norme de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) D-5488-94d définit un matériau biodégradable comme un matériau susceptible de subir une dégradation par action enzymatique des microorganismes en dioxyde de carbone, méthane, eau, composés inorganiques ou la biomasse. Cette dégradation peut être mesurée par des tests standards sur une période de temps définie. Si la biodégradabilité est mesurée dans les conditions de compost (humidité relative, température et oxygénation contrôlés), on parle alors de compostabilité [7].

La norme européenne EN 13432:2000 est similaire à celle de l'ASTM mais les conditions du compost définies par ces deux normes sont différentes [7].

Malgré l'absence d'une législation internationale concernant la biodégradabilité et la compostabilité, l'établissement de normes a permis la certification puis la commercialisation des matériaux biodégradables. Les produits disponibles sont déjà nombreux. Le tableau 2.1 regroupe les principaux matériaux biodégradables commerciaux [8, 9, 10, 11].

<b>Matériau</b>	<b>Producteur</b>	<b>Composition</b>
<i>Mater-Bi</i>	Novamont S.p.A (Italie)	Amidon de maïs
<i>Solanyl</i>	Rodenburg Biopolymers (Pays-Bas)	PLA à base de féculé de pomme de terre
<i>NatureWorks</i>	Cargill (USA)	PLA à partir de maïs
<i>Lacea</i>	Mitsui Chemicals (Japon)	PLA
<i>Biomer</i>	Biomer (Allemagne)	PHB, PLA
<i>Biocycle</i>	PHB Industrial (Brésil)	PHB
<i>Biopol</i>	Metabolix Inc (USA)	PHB-PHV (polyhydroxybutyrate, polyhydroxyvalérate)
<i>CAPA</i>	Solvay Interlox (Belgique)	Polycaprolactone (obtenu par transformation d'huile végétale)
<i>Eastar Bio*</i>	Novamont S.p.A (Italie)	Butanediol, acide adipique, acide téréphtalique, acide gras
<i>Bionolle</i>	Showa Denko (Japon)	Butanediol, acide adipique, acide succinique, acides gras
<i>Ecoflex</i>	BASF (Allemagne)	Butanediol, acide adipique, acide téréphtalique, acides gras
<i>Ecovio</i>	BASF (Allemagne)	PLA+Ecoflex
<i>Bio Par</i>	BIOP Polymer Technologies AG (Allemagne)	Amidon de pomme de terre+Ecoflex
<i>Natureflex</i>	UCB (Allemagne)	Cellulose
<i>Bioceta</i>	Mazzucchelli (Italie)	Diacétate de cellulose

**Tableau 2.1.** Matériaux biodégradables commerciaux (\*commercialisé par Eastman Chemicals).

Parmi les polymères biodégradables, il est possible de distinguer deux grandes familles : les polyesters biodégradables et les agro-polymères (fig. 2.1) [7]. Dans la famille des polyesters, on retrouve les polyesters qui sont soit produits par des microorganismes, soit issus de monomères bio-dérivés ou de la pétrochimie. Les agro-polymères sont en général directement extraits de la biomasse. Ce sont des polysaccharides comme l'amidon, la cellulose ou des protéines comprenant la caséine ou le gluten. Tous ces types de polymères (à part les polyesters issus de la pétrochimie) proviennent des ressources renouvelables.

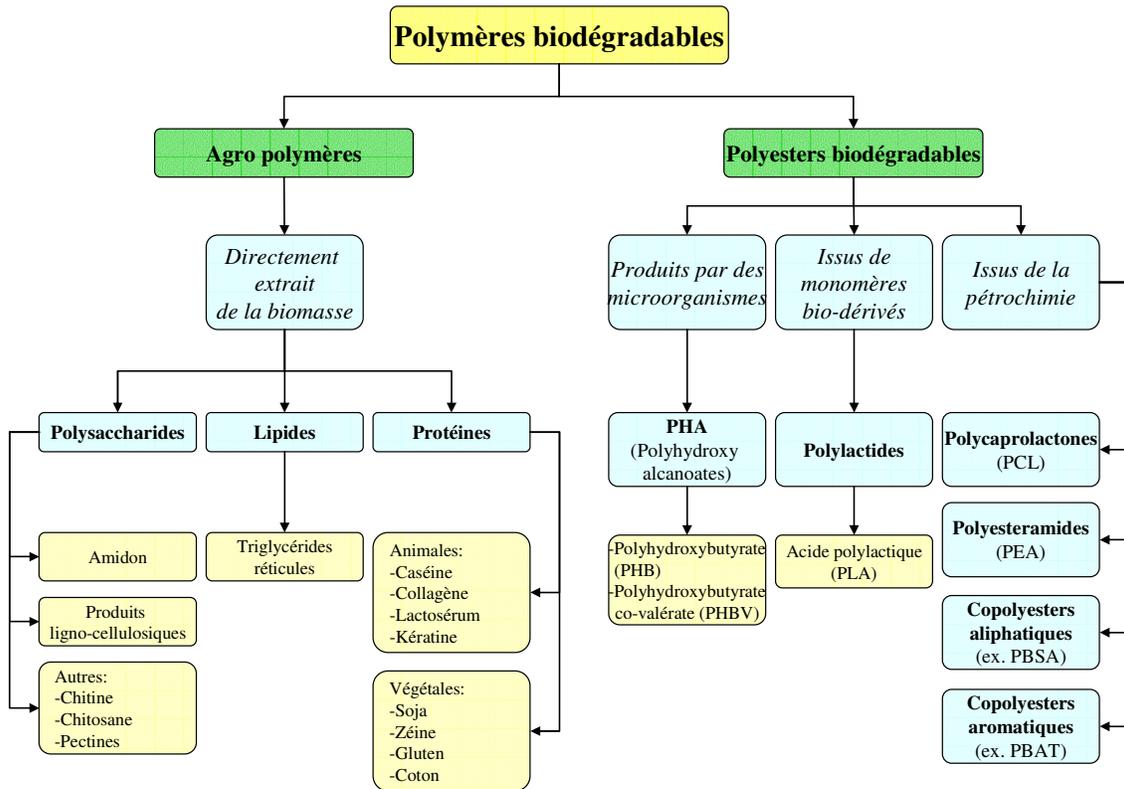


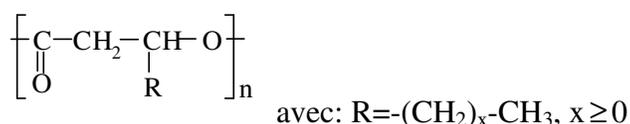
Figure 2.1. Classification de polymères biodégradables [7]

## 2.1.2 Les polyesters biodégradables

### Les polyesters produits par des microorganismes

Les polyhydroxyalcanoates (PHAs) sont produits sous formes de granules par plus de 200 bactéries, qui les utilisent comme source de carbone et d'énergie.

Les caractéristiques mécaniques de ces polymères dépendent de la structure chimique des monomères qui les composent. De manière générale, les PHAs dont les monomères possèdent de courtes chaînes latérales ou pendantes sont plutôt rigides, tandis que ceux qui comportent des monomères à chaînes moyennes ont une consistance plus souple (fig. 2.2).



**Figure 2.2.** Structure de poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate).

Le polyhydroxybutyrate (PHB) est un polymère cristallin (80%). Sa haute température de fusion (173-180°C) présente un avantage par rapport aux autres polyesters biodégradables, mais il est difficile à mettre en œuvre. Pour faciliter cette mise en œuvre, il est plastifié par l'ester citrique.

La bactérie *Alcaligenes eutrophus* permet de produire aujourd'hui des centaines de tonnes de copolymère PHBV [7], commercialisé par la société Metabolix, sous l'appellation Biopol©. Même si les bactéries arrivent à produire par fermentation des quantités de PHAs représentant jusqu'à 80-90 % de leur poids sec, le coût de production de ce plastique biodégradable est élevé : 14-22 \$CAN/kg. Le groupe Archer Daniels Midland et la société Metabolix annoncent la construction de la première usine de capacité 50000t/an de PHAs dont la production sera commercialisée. Les chercheurs de Natural Energy Institut à Honolulu ont synthétisé le PHB en extrayant les acides relâchés par la décomposition des déchets alimentaires [12].

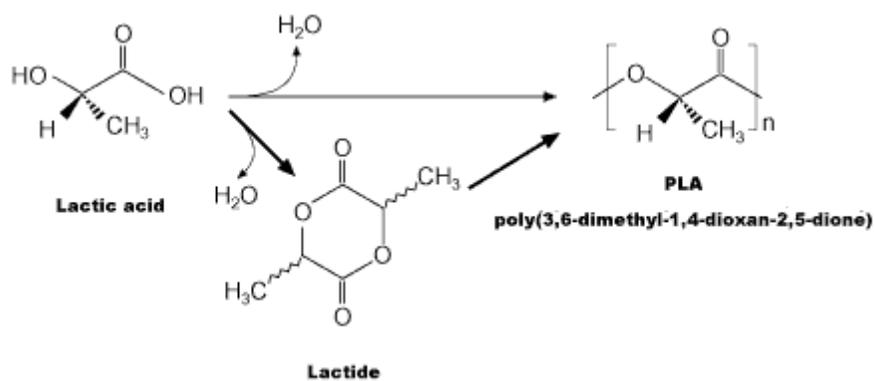
	<b>PHBV</b>	<b>PLA</b>	<b>PCL</b>	<b>PBSA</b>	<b>PBAT</b>
<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,25	1,25	1,11	1,25	1,21
<b>Transition vitreuse (°C)</b>	5	60	-60	-45-(-10)	-30
<b>Fusion (°C)</b>	153	130-195	58-61	90-120	110-115
<b>Cristallinité (%)</b>	51	0-1	67	41	20-35
<b>Biodégradation*, minéralisation (%)</b>	100	100	100	90	100
<b>Module d'Young (MPa)</b>	900	2050	190	249	52
<b>Résistance (MPa)</b>	25	45	33	19	9
<b>Allongement à la rupture (%)</b>	15	9	800-1100	800	700

**Tableau 2.2.** Propriétés des polyesters biodégradables (\*mesurés après 60 jours dans des conditions de compost selon ASTM 5336) [7]

### Les polyesters issus de monomères bio-dérivés

L'acide polylactique (PLA) est un polyester que l'on obtient par polycondensation de l'acide lactique. Cet acide est extrait de sucres de maïs par fermentation bactérienne en passant par un intermédiaire cyclique (lactide) (fig. 2.3).

Le PLA est biodégradable et biocompatible. Il a été largement utilisé pour des applications dans le domaine biomédical [13]. Grâce à ses propriétés proches de celles des plastiques conventionnels, tels que le polypropylène ou le polyéthylène et grâce à son coût relativement faible (2,44 euros/kg en 2004), le domaine d'utilisation du PLA est aujourd'hui plus large.



**Figure 2.3.** Structure d'acide polylactique

Les sociétés leaders de la chimie mondiale, Cargill et Dow, associés pour l'occasion (depuis 1997), ont démarré la commercialisation du PLA en 2002, sous le nom de Nature Works ©. En 1999, la production mondiale de plastique biodégradable n'était que de 14 000 tonnes. La société Cargill a racheté la part de Dow Chemical Company en 2005 et possède la capacité de production de 140 000 tonnes par an de PLA [14]. Les compagnies Mitsui Chemical (Japon) et plus récemment Galactic S.A (Belgique) et Treophan GmbH (Allemagne) produisent également le PLA sous les noms commerciaux de Lacea ©, Galactic © et Biophan ©.

L'acide lactique, possédant un carbone asymétrique, est optiquement actif. Dans la nature, on le retrouve sous sa forme énantiomère L (lévogyre), tandis que la forme D (dextrogyre) peut être obtenue par synthèse chimique ou biologique [15] (fig. 2.4). Le plus souvent, le PLA est synthétisé sous forme de copolymère [D, L]. Les propriétés de ce copolymère, notamment la cristallinité, dépendent du rapport des deux énantiomères.

Le PLA se décompose en 20 à 40 jours dans les conditions de compostage (température et taux d'humidité élevés) en subissant d'abord une réaction d'hydrolyse puis une décomposition microbienne [15] ou en 4 à 5 ans s'il est enterré dans le sol.

Le PLA [16] est un polymère linéaire qui peut être soit amorphe, soit semi-cristallin et qui dans les deux cas se dégrade rapidement en présence d'humidité, à  $T=50-70^{\circ}\text{C}$ . La température de transition vitreuse est de l'ordre de  $60^{\circ}\text{C}$  et sa température de fusion varie entre  $130$  et  $195^{\circ}\text{C}$ . La masse volumique du PLA est de l'ordre de  $1,25 \text{ g/cm}^3$  (tableau 2.2).

Fang et al. [17] ont montré que le PLA peut former des films transparents qui ont une bonne rigidité et sont perméables à la vapeur d'eau. Ces polymères peuvent constituer aussi une barrière pour les odeurs.

Ces auteurs ont montré l'amélioration des propriétés mécaniques lorsque l'on passe du PLA semi-cristallin (95% L-lactide) au PLA amorphe (85% L-lactide).

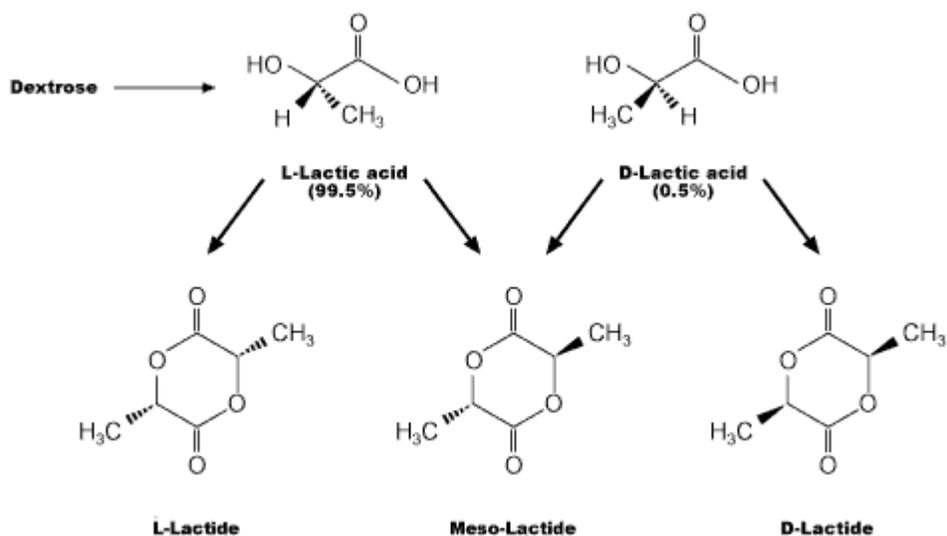


Figure 2.4. Structure d'acide polylactique

### Les polyesters issus de la pétrochimie

Le polycaprolactone (PCL) est un polyester synthétique biodégradable. C'est un polymère linéaire obtenu à partir du monomère  $\epsilon$ -caprolactone en présence d'alcool. Les masses molaires de ces polymères varient de 20000 jusqu'à 100000 g/mol, en général.

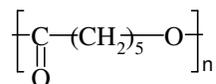


Figure 2.5. Structure du polycaprolactone

Le PCL est commercialisé par les sociétés Solvay Interlox (U.K.), Diacel (Japon) et Dow/Union Carbide (USA) sous le nom de CAPA©, Celgren © et Tone ©. Il est principalement utilisé comme plastifiant et dans les domaines de l'emballage, des adhésifs, de la libération contrôlée de principes actifs....

Le PCL est hydrophobe, partiellement cristallin (67%) et sa masse volumique est de l'ordre de 1,11 g/cm<sup>3</sup>. La température de transition vitreuse est de l'ordre de -60°C et sa température de fusion varie entre 58 et 61°C [15]. La température de fusion relativement peu élevée, limite l'utilisation du PCL. Il est alors souvent mélangé avec d'autres polymères [18] ou modifié [7].

L'avantage principal de ce polyester réside dans sa « flexibilité ». Sa déformation à la rupture peut atteindre 1100%, tandis que sa résistance mécanique est de 33 MPa (tableau 2.2) [19].

Ce polyester n'est pas compatible avec l'amidon. La faible adhésion entre le PCL et l'amidon peut être améliorée par l'introduction de blocs de polyéther dans la chaîne du PCL [20]. La littérature révèle également différents agents de compatibilisation pour des mélanges d'amidon avec du PCL, tels que l'anhydride pyromellettique [21] ou maléique [22].

La décomposition de ce polyester est plus longue que celle du PLA [13]. Le PCL est consommé lentement par des microorganismes au cours de la biodégradation. En présence d'amidon, ce polyester se décompose plus rapidement [7].

Dans les conditions de compost (similaires à celles proposées par la norme ASTM D 5338-1992), la biodégradation du PCL est de l'ordre de 65% après 23 jours alors qu'elle est supérieure à 65% après 14 jours dans le cas de mélanges PCL/amidon (90/10, 70/30, 50/50) [21]. Certains auteurs expliquent que la biodégradation des mélanges PCL/amidon démarre par la consommation d'amidon. Elle est suivie ensuite par la consommation des deux composants du mélange [20].

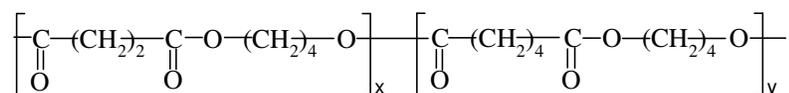
Les tests de biodégradation en milieu liquide (selon la norme ISO 14851) menés pour le PCL et le mélange amidon/PCL (Mater Bi©) montrent des résultats variables. D'une part, Massardier-Nageotte et al. [23] montrent une meilleure biodégradabilité pour le Mater-Bi© par rapport au PCL mais d'autre part, Mezzanotte et al. [24] ont observé une meilleure biodégradabilité du PCL. Dans les deux cas, les auteurs ont observé une biodégradation importante durant les premières 28 jours. Après cette période, elle devient faible.

Le polybutylène succinate co-adipate (PBSA) et le polybutylène adipate co-téréphtalate (PBAT) ont des structures chimiques similaires. Ils sont synthétisés par réaction de polycondensation de glycols et d'acides dicarboxyliques aliphatiques ou aromatiques.

Le PBSA (fig. 2.6) est commercialisé sous le nom de Bionolle © par la société Showa Highpolymer (Japon) [25]. C'est un copolyester aliphatique, semi-cristallin possédant une température de fusion de l'ordre de 90 à 120°C (tableau 2.2). Il peut être mis en forme par extrusion comme les polymères thermoplastiques synthétiques. Sa température de transition vitreuse est de l'ordre de -45 à -10°C et sa masse volumique est égale à 1,25 g/cm<sup>3</sup> [26]. La masse molaire du PBSA peut varier de 10 000 à 100 000 g/mol.

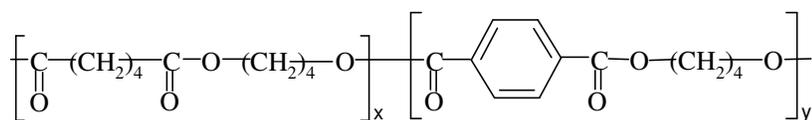
La haute résistance chimique et thermique et la biodégradabilité du PBSA sont les propriétés qui favorisent son utilisation dans un large domaine d'applications. Malgré ceci, la production de ce polyester est limitée par son coût élevé.

Dans les conditions de compostage, le PBSA sous forme de film, peut être dégradé en 2 mois [27] tandis que le mélange PBSA/amidon peut être complètement dégradé en 45 jours [28].



**Figure 2.6.** Structure de polybutylène succinate co-adipate

Le PBAT (fig. 2.7) commercialisé sous le nom d'Eastarbio © par Eastman Chemicals (le brevet racheté par Novamont en 2004) est un copolyester de masse volumique égale à 1,21 g/cm<sup>3</sup>. Sa température de transition vitreuse est de l'ordre de 30°C et sa température de fusion de l'ordre de 110 à 115°C (tableau 2.2) [29].



**Figure 2.7.** Structure du polybutylène adipate co-téréphtalate

Le PBAT est un copolyester obtenu par réaction de condensation du butane-1,4-diol, d'acide adipique et d'acide téréphtalique. Les applications de ce polyester sont diverses. Possédant une masse volumique faible, une bonne résistance à l'humidité, à l'étirement et au choc, il convient pour des applications comme l'emballage rigide dans l'alimentaire ou encore pour les produits de beauté [30]. Tandis que les polyesters aromatiques comme le polyéthylène téréphtalate (PET) ne sont pas biodégradables, les copolyesters aliphatique-aromatique qui contiennent de faibles quantités de fractions aromatiques, sont capables de se décomposer. La décomposition du PBAT dépend alors de la quantité de fonctions esters aromatiques. Au dessus de 60% molaire d'acide téréphtalique, la décomposition du PBAT dans des conditions de compost devient difficile [31].

En général, les biopolyesters présentent des propriétés semblables, voire supérieures, à celles des plastiques traditionnels. Ainsi, par copolymérisation de deux polyesters biodégradables leurs propriétés peuvent être modulées en vue des différentes applications. De plus, ces matériaux sont capables de se dégrader après leur utilisation. L'inconvénient principal de ces matériaux réside dans leur coût important. Afin de réduire leur coût, il existe aujourd'hui de nombreux travaux portant sur le développement de nouveaux procédés de mise en œuvre. De même, il semble intéressant de combiner ces biopolyesters au sein de mélanges ou des composites avec d'autres polymères biodégradables, qui ont un coût inférieur. C'est pour cette raison que ces biopolyesters sont souvent mélangés avec de l'amidon [27] ou renforcés par des fibres végétales [32, 33].

### 2.1.3 Les agro polymères: cas de l'amidon

L'amidon est un sucre polyoside de formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Issu de la photosynthèse, l'amidon, qui constitue la réserve en sucre des végétaux, se présente sous forme de grains de taille variable (1 à 200  $\mu m$ ) et donne dans l'eau une solution colloïdale.

C'est un de constituants les plus importants des aliments en raison de son pouvoir gélifiant, viscosifiant et fixateur d'eau.

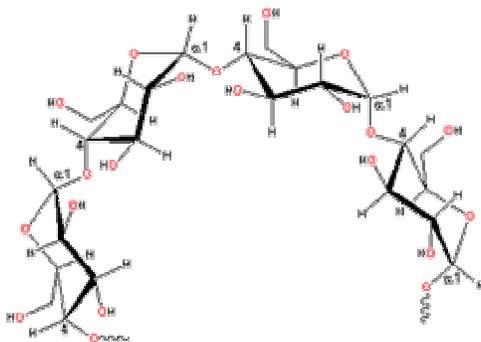
Des substances non glucidiques se trouvent présentes dans les amidons quel que soit le degré de purification. Ce sont essentiellement des lipides (0,5% de la matière sèche), des protéines (0,2%) et des matières minérales (0,2%).

Les principales sources d'amidon sont le maïs, la pomme de terre, le blé, le manioc et le riz [34]. La fabrication d'amidon commence par la séparation des constituants de la plante: l'amidon, la protéine, l'enveloppe cellulosique, les fractions solubles... Cette première phase fait intervenir une série d'étapes simples de séparation physique des constituants: broyage, tamisage, centrifugation... A noter toutefois que les procédés de fabrication sont spécifiques à chaque plante et que les outils industriels sont dédiés à une matière première (blé, maïs ou pomme de terre en Europe). Dans un deuxième temps, l'amidon ainsi extrait sous sa forme la plus pure sera valorisé après séchage en tant qu'amidon natif ou bien sera transformé afin d'améliorer ses performances (amidons modifiés) ou sera utilisé pour la production des sirops de glucose.

### 2.1.3.1 Structure de base et propriétés

La composition chimique de l'amidon varie suivant son origine végétale, mais tous les amidons sont constitués d' $\alpha$ -D-glycopyranose en chaînes linéaires avec la liaison  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) dans l'amylose, ou en chaînes ramifiées (environ 5% de ramifications) par la liaison  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 6) sur des chaînes  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4) dans l'amylopectine.

L'amylose est le constituant le moins abondant, sa molécule est la plus simple et la plus petite. Les motifs de glucose présentent des enchaînements de type  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4). Les chaînes macromoléculaires obtenues ont des masses moléculaires égales à  $10^5$ - $10^6$  g/mol et des degrés de polymérisation (DPn) de 300-5000 [35]. Les unités glycosidiques sont organisées selon une forme hélicoïdale, avec six unités par tour d'hélice (fig. 2.8). Cette structure permet de réaliser des complexes avec différentes petites molécules notamment avec l'iode. Dans ce cas, il y a formation d'un complexe de couleur bleu foncé.



**Figure 2.8.** Structure de l'amylose

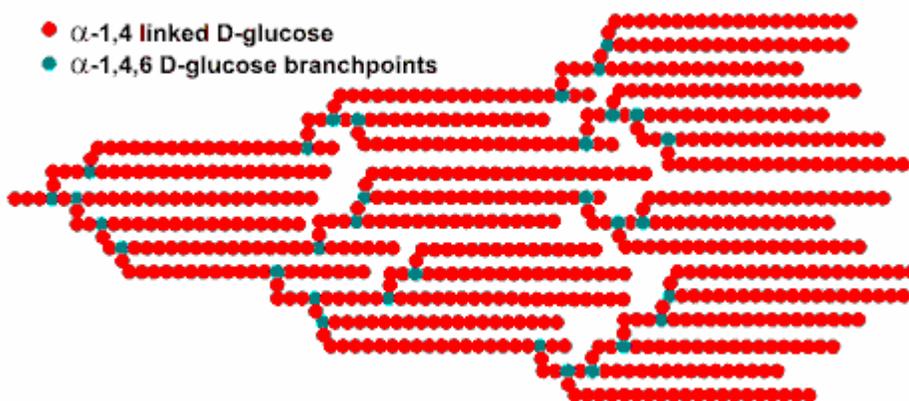
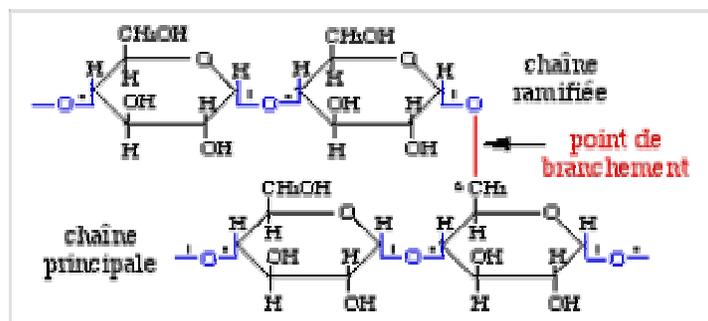


Figure 2.9. Structure de l'amylopectine

L'amylopectine est beaucoup plus abondant que l'amylose. Il a la même structure que l'amylose, sauf que la molécule a un aspect buissonnant du fait de ramifications qui se branchent sur une fonction  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , approximativement tous les 25 motifs (fig. 2.9). La masse moléculaire est beaucoup plus élevée:  $10^7$ - $10^9$  g/mol et le degré de polymérisation varie entre 9600 et 15900 [35]. Les chaînes latérales possèdent la même structure que les chaînes principales.

Tous les amidons sont constitués par ces deux macromolécules. Le rapport amylose/amylopectine, ainsi que la quantité d'eau qu'ils contiennent, varient avec l'origine de l'amidon (tableau 2.3). Les autres propriétés de l'amidon varient également suivant son origine.

Tous les types d'amidon commerciaux contiennent environ 0,2-0,6% de protéines résiduelles, sauf l'amidon de pomme de terre qui en contient, en général, 0,05%.

Ces pourcentages dépendent des procédés d'obtention de l'amidon à partir des végétaux.

A mesure que la plante grandit, les molécules d'amylose et d'amylopectine, se déposent en couches successives autour d'un hile central pour former un grain compact [36]. Les molécules voisines d'amylose et les ramifications extérieures de l'amylopectine peuvent s'associer par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. D'une manière parallèle, elles constituent des faisceaux cristallins orientés radialement, connus sous le nom de micelles. Celles-ci sont séparées par des régions amorphes non organisées (fig. 2.10) [37, 38]. Cependant, il n'existe pas dans le grain d'amidon de limite bien marquée entre la phase cristalline et la phase amorphe. Les molécules passent alternativement de l'une à l'autre de ces deux phases. Ainsi, les granules d'amidon se présentent sous la forme d'un réseau tridimensionnel composé de microcristallites réticulant des régions amorphes au sein desquelles l'essentiel de l'eau est localisée.

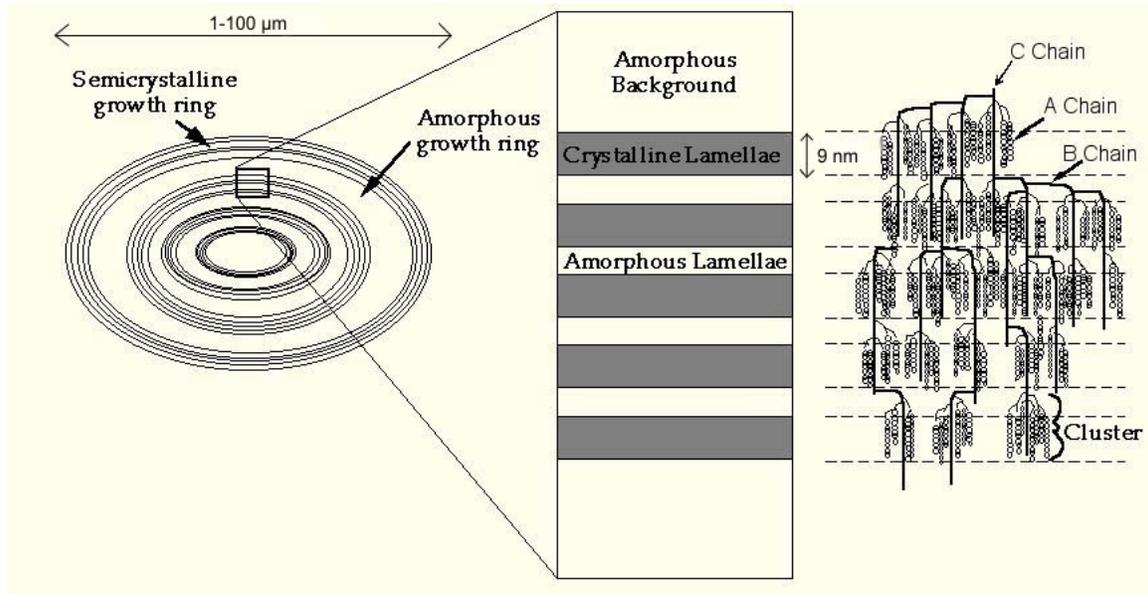
La structure cristalline des micelles influence la pénétration de la lumière dans le grain d'amidon. Les grains d'amidon non hydratés font dévier le plan d'une lumière polarisée. Ce phénomène est appelé biréfringence. Lorsque l'orientation radiale des micelles est perturbée, la biréfringence disparaît [39].

<b>Source d'amidon</b>	<b>Amylose (%)</b>	<b>Amylopectine (%)</b>	<b>Lipides (%)</b>	<b>Protéines (%)</b>	<b>Taux d'humidité (%)</b>
<b>Maïs</b>	26-28	72-74	0,63	0,3	12-13
<b>Maïs cireux</b>	1	99	0,23	0,1	-
<b>Blé</b>	26-27	73-74	0,63	0,3	13
<b>Pomme de terre</b>	20-25	75-80	0,03	0,05	18-19

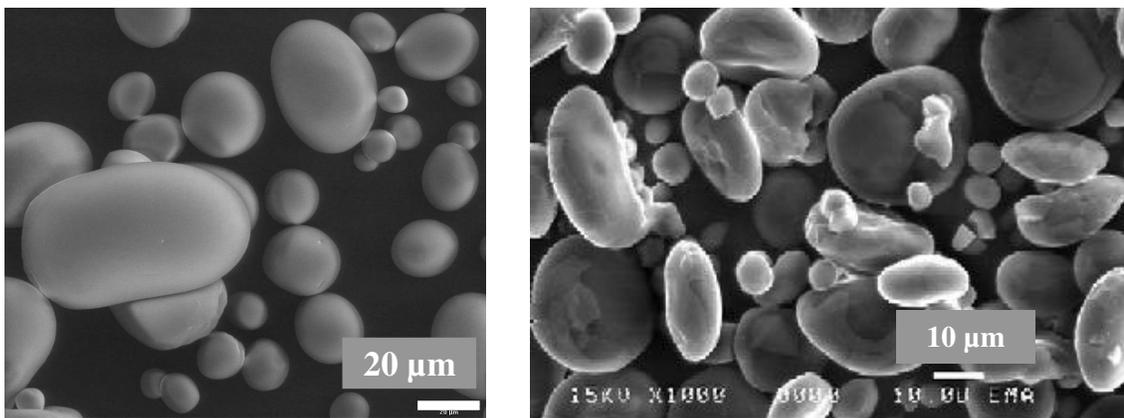
**Tableau 2.3.** Composition chimique de différents types d'amidon (- : pas de données) [7]

Suivant son origine végétale, l'amidon se présente sous différentes formes cristallines : A (le plus gros et lenticulaire) pour les amidons de céréales, B (plus petit et sphérique) pour les amidons de tubercules, C (mélange de A et B) pour les amidons de légumineuses et V pour les amidons complexes avec des lipides ou des alcools [40]. Les types A et B sont organisés sous forme de doubles hélices gauches de 6 unités de glucose par tour d'hélice. Pour le type A, les doubles hélices sont arrangées dans un système monoclinique avec 8 molécules d'eau par cellule [41], tandis que pour le type B, on observe un arrangement hexagonal avec 36 molécules d'eau. Le type V est organisé sous forme de simples hélices gauches de 6 unités de glucose [42]. L'appartenance à l'un de ces types est facilement vérifiable par diffraction des rayons X et permet de prévoir une partie de leurs propriétés physico-chimiques.

La taille des grains d'amidon, ainsi que leur forme, varie selon la source (tableau 2.4). Par exemple, les grains d'amidon de riz ont une forme polygonale [43] tandis que les grains d'amidon de pomme de terre ont une forme elliptique (fig. 2.11) [44]. Leur diamètre varie entre 1 et 200 $\mu\text{m}$  [45]. Le degré de cristallinité des granules dépend de leur hydratation et varie en général entre 20 et 45% [46].



**Figure 2.10.** Structure d'un grain d'amidon



**Figure 2.11.** Microscopie de grains d'amidon : pomme de terre (gauche) et blé (droite).

Source d'amidon	Taille de grain ( $\mu\text{m}$ )	Degré de cristallinité	Surface spécifique moyenne ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	Intervalle de température de gélatinisation ( $^{\circ}\text{C}$ )
<b>Maïs</b>	5-25	0,39	0,521	75-80
<b>Maïs cireux</b>	5-25	0,39	-	63-72
<b>Tapioca</b>	-	-	-	65-70
<b>Blé</b>	2-38	0,36	0,507	80-85
<b>Pomme de terre</b>	15-100	0,25	0,308	56-66
<b>Riz</b>	-	-	-	61-78

**Tableau 2.4.** Caractéristiques physico-chimiques de différents types d'amidon (- : pas de données) [47]

L'amidon manifeste trois niveaux de transition:

- la première touche la zone amorphe des granules (transition vitreuse  $T_g$ ),
- la seconde, la zone cristalline (fusion),
- et la troisième, le complexe amylose-lipides (décomplexation) [48].

Transition vitreuse ( $T_g$ ) : Lorsque la température s'élève, la phase amorphe passe à l'état caoutchoutique tandis que, ultérieurement, la phase cristalline fond. Lorsque la teneur en eau est inférieure à 30%,  $T_g$  diminue avec l'accroissement de la teneur en eau. L'eau augmente la mobilité des segments des chaînes dans les zones amorphes et diminue la viscosité locale. A des teneurs en eau supérieures à 22%, la température de transition vitreuse de l'amidon apparaît à des températures proches de l'ambiante. Pour une teneur en eau proche de 30%,  $T_g$  est de l'ordre de  $-10^{\circ}\text{C}$  [49]. Pour l'amidon sec cette température est de l'ordre de  $130^{\circ}\text{C}$ .  $T_g$  dépend également du degré de cristallinité des granules : elle augmente si les granules sont plus cristallisés.

Fusion : La fusion de la phase cristalline se produit, ensuite, à des températures plus élevées

Décomplexation : Lorsque l'amidon contient des lipides une troisième transition, à des températures élevées (dépassant  $110^{\circ}\text{C}$ ) est observée. Elle est réversible et correspond à la dissociation des complexes formés entre l'amylose et lipides.

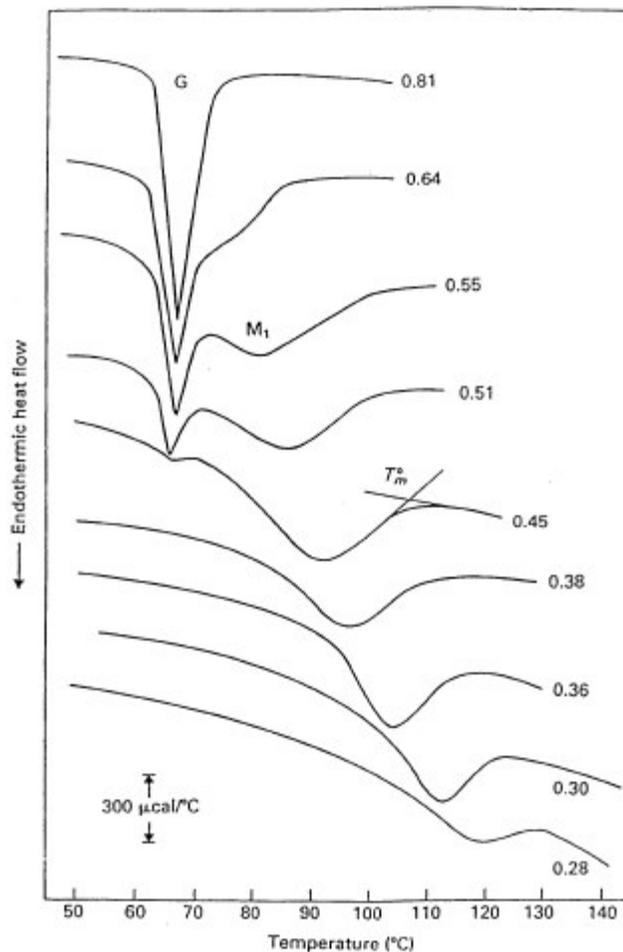
### 2.1.3.2 Transformations physiques de l'amidon

Industriellement, le granule d'amidon est mis en œuvre par chauffage en présence d'eau. L'excès d'eau produit une gélatinisation des granules. Au-dessous d'un intervalle étroit de température, le granule perd sa structure ordonnée. Le gonflement irréversible entraîne une solubilisation préférentielle de l'amylose. Si on réduit la teneur en eau, la température de gélatinisation augmente et la transition devient plus complexe car on introduit une distribution hétérogène de l'eau dans l'échantillon [50].

Gélatinisation : L'amidon est soluble dans des solvants qui sont bons accepteurs de liaisons hydrogène tels que le di-méthylsulfoxyde (DMSO). A température ordinaire et mis en suspension dans l'eau, l'amidon natif, insoluble, peut fixer 40% de son poids en eau. Si on élève la température du milieu, la quantité d'eau fixée augmente. Cette absorption d'eau se manifeste par un gonflement réversible de la phase amorphe et par la formation de nouvelles liaisons hydrogène entre les chaînes. L'eau provoque l'alignement des cristallites après l'extension des zones amorphes. Lorsque la température dépasse 55-65°C, les liaisons hydrogène commencent à se rompre. Les granules d'amidon gonflent et se déstructurent, puis ses constituants macromoléculaires se dispersent et se solubilisent avant de former un empois [51]. Il y a alors une augmentation de la viscosité du milieu aqueux par dispersion colloïdale de l'amidon: l'amidon gélatinise et perd sa cristallinité. Après refroidissement, l'empois forme un gel opaque, souple d'abord, puis rigide et rétracté par élimination de l'eau et réorganisation des chaînes sous forme cristallisée.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la diffraction des rayons X (XDR) sont les deux techniques les plus souvent utilisées pour déterminer la température de gélatinisation [48, 52, 53, 54].

La diffraction des rayons X met en évidence la perte de cristallinité des granules au cours de la gélatinisation. En DSC, cette transition se présente sous forme de pic endothermique et elle est influencée par la teneur en eau. A des teneurs en eau supérieures à 60%, le pic correspondant à la fusion complète des cristallites (gélatinisation) apparaît vers 66°C. Lorsque la teneur en eau du milieu diminue, la température de gélatinisation se déplace vers les hautes températures. L'aire du pic diminue, la fusion des cristallites est partielle et un second pic correspondant à la fusion du reste des cristallites apparaît. Lorsque la teneur en eau est faible, un seul pic de fusion des cristallites est visible à des températures supérieures à 100°C.



**Figure 2.12.** Thermogrammes DSC de l'amidon de pomme de terre obtenus à 10°C/min, en fonction de la fraction volumique en eau [53]

Rétrogradation [55, 56] : La rétrogradation de l'amidon est un phénomène important. Elle correspond à la formation de liens interchaînes entre les molécules alignées au cours du refroidissement. Il en résulte un phénomène de synérèse, avec éventuellement exsudation de liquide et chute de la viscosité. L'amidon passe d'un état amorphe, dispersé et solvato à un état insoluble, agrégé et cristallin. C'est un phénomène réversible. La rétrogradation est d'autant plus rapide que la proportion d'amylose linéaire est plus élevée.

### **2.1.3.3 Amidons modifiés**

Certaines modifications peuvent apporter à l'amidon des caractéristiques plus intéressantes. Parmi les différentes fonctions chimiques qui peuvent substituer les groupements hydroxyles de l'amidon, les plus intéressantes sont les esters et les éthers [34].

Pour les besoins de l'industrie, un certain nombre de techniques permettant de fabriquer des amidons modifiés ont été développées. Les modifications enzymatiques, les traitements thermiques et chimiques sont les plus souvent utilisés.

#### **Modifications enzymatiques**

Les modifications de l'amidon catalysées par les enzymes se divisent en deux groupes : les réactions de dépolymérisation et les réactions d'isomérisation.

Dépolymérisation : La dépolymérisation conduit à une diminution du degré de polymérisation par l'hydrolyse des liaisons glucidiques. L'hydrolyse de l'amidon est réalisée exclusivement par voie enzymatique. Elle débute par la dextrinisation de l'amidon gélatinisé par une  $\alpha$ -amylase thermostable et se poursuit par la saccharification des dextrans en sucres simples: glucose, maltose et maltotriose [50].

Isomérisation : L'isomérisation concerne principalement la modification du glucose en fructose au pouvoir sucrant plus élevé.

### **Traitements thermiques**

Le séchage à sec d'amidons natifs à des températures élevées avec ou sans addition de catalyseurs acides, permet d'obtenir des dextrines. Celles-ci possèdent une viscosité réduite et une solubilité plus ou moins grande selon l'intensité du traitement thermique. Leur pouvoir filmogène est supérieur à celui de l'amidon, ce qui les rend utiles pour les opérations d'enrobage. La cuisson d'un lait d'amidon à une température supérieure à son point de gélatinisation conduit à des amidons pré-gélatinisés.

L'extrusion permet aussi de produire une grande variété d'amidons pré-gélatinisés.

La précuisson ou pré-gélatinisation, par une technique traditionnelle ou moderne, conduit à un amidon dispersible à froid et gonflant dans l'eau froide et donc plus facilement incorporable dans les aliments à basse température.

Un traitement moyennant chaleur et humidité [57] améliore les propriétés de l'amidon (au lieu de le modifier chimiquement). Les grains sont modifiés. Il n'y a pas assez d'eau pour solubiliser l'amylose, ceci produit une augmentation de la cristallinité et de la rigidité. Il y a un changement de la forme B à la forme A.

### **Traitement chimique**

Le greffage de radicaux par traitement chimique permet d'obtenir des produits à viscosités variables. Il s'agit d'accroître la stabilité des amidons à chaud, au stockage, au cisaillement thermomécanique ou de leur donner un caractère cationique, anionique ou hydrophobe. En fonction du traitement chimique, il est possible de distinguer :

- les amidons réticulés,
- les amidons stabilisés
- et les amidons spécifiques.

Amidons réticulés : Les chaînes d'amidon peuvent être réticulées avec des réactifs bifonctionnels de façon à former des diéthers ou des diesters. Ces dérivés se distinguent des éthers ou esters d'amidon par des propriétés après réticulation qui sont spécifiques. En général, la réticulation renforce l'intégrité du grain, modifie la capacité de rétention d'eau et procure une haute résistance mécanique.

La réticulation s'utilise quand on a besoin d'une pâte de haute viscosité et particulièrement quand la dispersion est soumise, à hautes températures, à un fort cisaillement et à un bas pH. Les applications de ces produits se trouvent dans l'alimentation, la papeterie, le textile, les adhésifs, la pharmacie...

La réticulation permet de réaliser une restructuration des chaînes moléculaires et fixe le niveau viscosimétrique à la valeur souhaitée.

Les agents de pontage utilisés sont des réactifs bifonctionnels capables de réagir sur deux hydroxyles tels que:

- les dérivés chloroépoxydes (épichlorhydrine),
- les dérivés phosphatés (oxychlorure de phosphore, trimétaphosphate de Na [58]),
- les dianhydrides d'acides (anhydride mixte adipique, acétique ou citrique-acétique),
- les dérivés aldéhydiques (glutaraldéhyde).

Amidons stabilisés : L'introduction de groupes ester ou éther dans l'amidon permet une stabilisation de la viscosité surtout aux basses températures.

Les esters d'amidon sont synthétisés par réaction d'un acide carboxylique, d'un chlorure d'acyle ou d'un anhydride d'acide avec les groupements hydroxyle des chaînes d'amylose et/ou d'amylopectine.

L'acétate d'amidon, qui est l'ester d'amidon le plus important est produit industriellement. Les produits commerciaux sont traditionnellement des dérivés de faible degré de substitution ( $DS < 0,3$ ). La faible acétylation aide à élargir l'applicabilité de l'amidon, spécialement en favorisant la dispersion et la stabilité des suspensions d'amidon. Quand le DS augmente les acétates d'amidon perdent leurs propriétés de gonflement dans l'eau et de formation d'une pâte.

L'intérêt de l'acétylation de l'amidon est d'obtenir un matériau hydrophobe dont le degré d'hydrophobie est modulé par le degré d'acétylation. On peut alors montrer que les propriétés mécaniques des matériaux deviennent insensibles à l'humidité [59, 60].

D'autres esters organiques à chaînes plus longues (C3-C18) ont été synthétisés [61]. L'intérêt des substituants à chaînes carbonées longues pourrait être le rôle de plastification interne du matériau et un contrôle de la position de la température  $T_g$ .

Ces dérivés préservent un certain degré de biodégradabilité. Il a été montré récemment que même pour une valeur de DS proche de 3, l'acétate d'amidon restait biodégradable, bien que la cinétique soit beaucoup plus lente qu'avec l'amidon non modifié [60].

L'amidon peut être étherifié par réaction avec un halogénure d'alkyle ou un époxyde en milieu alcalin. En fonction de la nature du substituant, il est possible d'obtenir des produits anioniques, hydroxyalkylés et cationiques.

Amidons spécifiques : Ces amidons sont fabriqués pour des usages bien ciblés. Ils sont de différentes natures :

- Anioniques (carboxyméthylamidons) : utilisés dans les domaines où une propriété épaississante est recherchée [62],
- Cationiques : très utilisés en papeterie, dans la fabrication du papier,
- Hydrophobes : obtenus par l'introduction d'un groupe alkyl à longue chaîne (par réaction avec un anhydride d'acide par exemple),
- Bipolaires : utilisés comme stabilisants de l'émulsion.

## 2.2 Les fibres naturelles

Les fibres naturelles sont principalement des fibres ligno-cellulosiques qui proviennent habituellement du bois (de feuillus ou de résineux). D'autres fibres peuvent être utilisées comme des fibres de tige ou de feuilles comme les pailles de céréales, les cannes ou les roseaux, des fibres prélibériennes comme le lin, le chanvre ou le kenaf, des fibres de feuillus comme l'abaca ou le sisal ou des fibres de grains comme le coton ou les noix de coco.

### 2.2.1 Structure et propriétés

Les fibres végétales proviennent de différentes sources et possèdent différentes propriétés fonctionnelles (tableau 2.5).

Depuis plus d'un siècle, les fibres naturelles sont utilisées dans de nombreux domaines d'application tels que le textile et le papier. Aujourd'hui avec l'intérêt croissant des industries pour des produits écologiquement corrects, des fibres naturelles sont produites pour des applications en tant que renfort dans des matrices polymères (biodégradables ou non) [63]. Les marchés principaux sont l'industrie automobile et l'industrie de l'emballage. De bonnes propriétés mécaniques, une faible densité, un faible coût ainsi que la disponibilité des fibres naturelles représentent les avantages majeurs par rapport aux fibres traditionnellement utilisées dans les composites (fibres de verre).

Type des fibres	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Longueur L (mm)	Largeur D (µm)	L/D	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement (%)
Paille de blé	-	1,5	18	83	-	-	-
Canne à sucre	-	1,2	15	80	-	-	-
Canne à bambou	-	2,4	20	120	-	-	-
Roseau	-	1,4	15	93	-	-	-
Bois Feuillus	0,6	1,2	30	40	9-21	350-750	3-7
Bois Conifères	0,6	3,0	35	35	-	-	-
Lintier de coton	1,5	18,0	20	900	8,1	544	5
Lin	1,5	30,0	20	1500	28,1	346	2,5
Chanvre	1,4-1,5	15,0	22	682	29,2	810	3,5
Fibres de verre E	2,5	-	-	-	73	1600-3500	2-5

**Tableau 2.5.** Dimensions typiques et propriétés physiques et mécaniques en traction des fibres naturelles (- : pas de données) [47]

Les composants des fibres naturelles sont: la cellulose, les hémi-celluloses, les lignines, les pectines, les cires et les substances solubles dans l'eau [64].

## La cellulose

La cellulose est un des constituants polysaccharidiques de la paroi des cellules végétales. Elle joue un rôle structurant à la base de l'architecture de la paroi végétale. C'est la substance organique la plus abondante à la surface de la terre. La cellulose est le composant majoritaire des fibres naturelles. C'est un polymère linéaire constitué d' $\alpha$ -D-anhydroglycopyranoses reliés entre eux par la liaison  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). Par hydrolyse, la cellulose donne du cellobiose (fig. 2.13). Le degré de polymérisation est de l'ordre de 14000 dans la cellulose native et de 2500 après purification. Ces chaînes macromoléculaires peuvent être disposées, soit régulièrement, dans ce cas on parle de régions cristallines, soit de façon aléatoire et dans ce cas on parle de régions amorphes (fig. 2.14). Le taux de cristallinité dépend du type de cellulose.

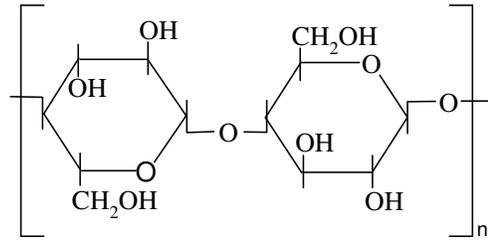


Figure 2.13. Structure de la cellobiose

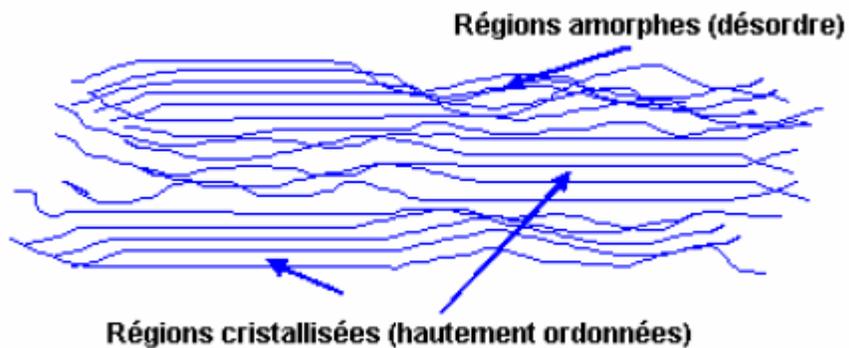


Figure 2.14. Structure d'une microfibrille de cellulose

### **Les hémicelluloses**

Comme la cellulose l'hémicellulose constitue la paroi des cellules végétales. La structure des hémicelluloses est différente de celle de la cellulose ce que ne laisse pas supposer le nom. L'hémicellulose est un polymère amorphe, constitué de différents sucres. Ce sont des homopolysaccharides ou des hétéropolysaccharides. Le squelette central est généralement constitué d'un polymère de xylose ou de glucose lié par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4). Il porte des ramifications mono ou polysidiques d'arabinose, de glucose, de mannose, de galactose ou d'acide galacturonique et glucuronique. Les hémicelluloses, de degré de polymérisation 100 fois plus petit que celui de la cellulose native, se présentent sous la forme d'une hélice. Cette structure leur confère une certaine flexibilité.

### **Les lignines**

La lignine se dépose dans la paroi secondaire de certaines cellules végétales. Elle leur confère la solidité et possède un pouvoir d'imperméabilisation des cellules, étant elle-même hydrophobe.

Les lignines sont des polymères réticulés, amorphes à haut poids moléculaire. Leur structure est complexe. Elles possèdent des chaînes macromoléculaires constituées de deux types d'hydrocarbures: aliphatiques et aromatiques. Les lignines se présentent sous forme de polymères de phényle-propane, liés par des liaisons carbone-carbone. La structure des lignines est différente selon la source de fibres naturelles choisie (fig. 2.15).

### **Les pectines**

Les pectines sont un des constituants de la paroi végétale. Elles jouent un rôle structural. Les chaînes sont reliées entre elles pour constituer un réseau ou gel. Cet ensemble permet d'emmagasiner grande quantité d'eau. Les pectines désignent l'ensemble des hétéropolysaccharides. Leur squelette principal est formé par l'enchaînement de motifs monomères d'acide galacturonique, liés par des liaisons  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 4). La structure est non linéaire à cause de la présence d'unités rhamnose qui interrompent celle-ci. Des chaînes latérales constituées d'arabinose, de glucanes et de galactanes sont liées par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) aux unités d'acide  $\alpha$ -D-galacturonique de la chaîne de ramnogalacturonanes.

## Les cires

Les cires représentent les différents alcools et les acides gras contenus dans les fibres. Ces substances ne sont pas solubles dans l'eau.

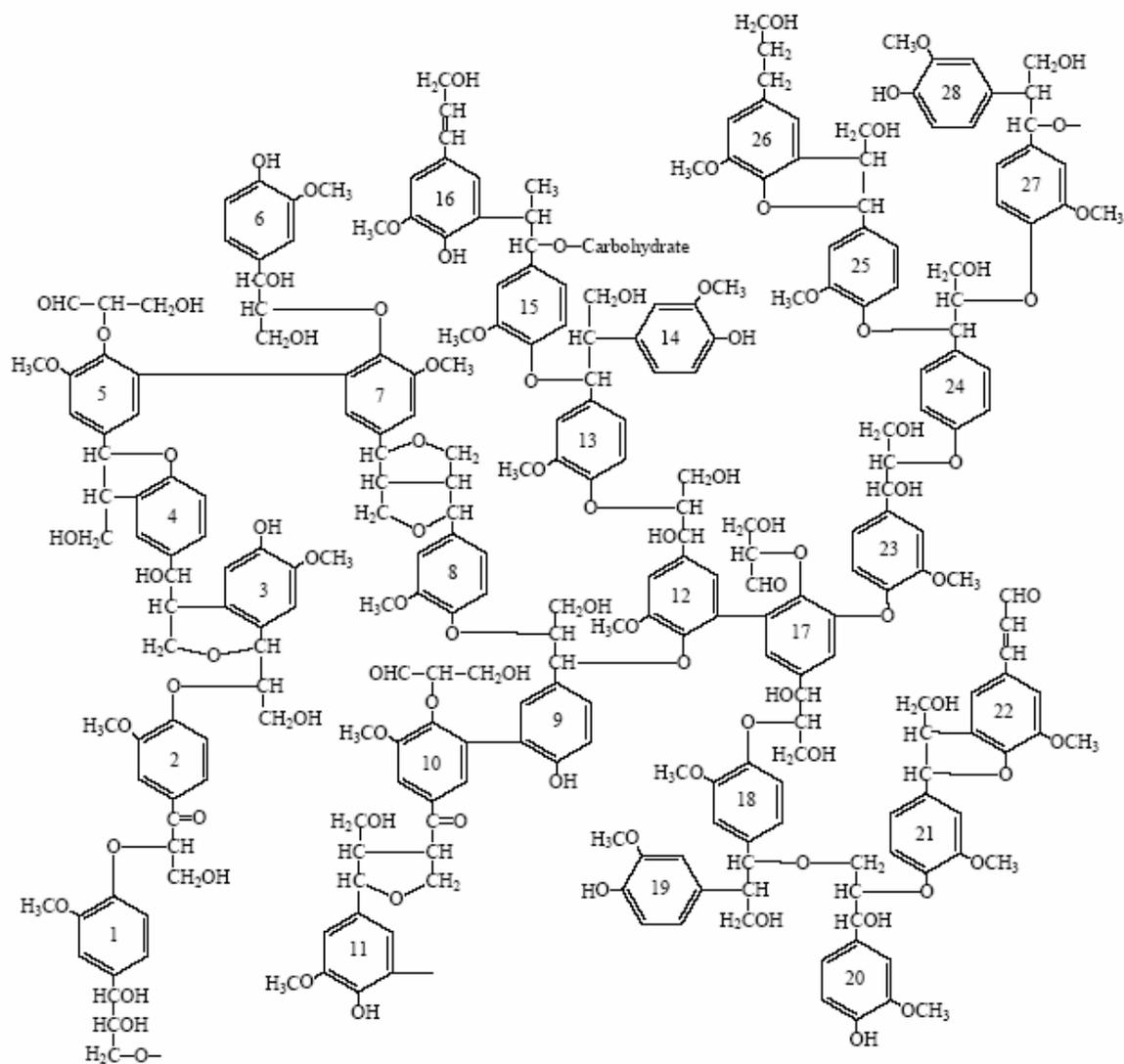


Figure 2.15. Structure d'une lignine d'un bois tendre [7]

Les fibres, suivant leurs origines, ont différentes teneurs en cellulose, hémicellulose, pectine et lignine (tableau 2.6) [47]:

Type des fibres	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicellulose (%)	Cendres (%)	Silice (%)
Paille de blé	29-35	16-21	26-32	4,5-9	3-7
Canne à sucre	32-44	19-24	27-32	1,5-5	0,7-3,5
Canne à bambou	26-43	21-31	15-26	1,7-5	0,7
Roseau	45	23	20	3	2
Bois Feuillus	38-49	23-30	19-26	<1	-
Bois Conifères	40-45	26-34	7-14	<1	-
Lintier de coton	80-85	-	1-3	0,8-2	-
Lin	43-46	21-23	24-26	5	-
Chanvre [65]	70-72	4-6	18-22	-	-

**Tableau 2.6.** Composition de quelques fibres naturelles (- : pas de données)

La structure des fibres naturelles varie selon leur origine botanique, la maturité et le mode d'extraction. Ces caractéristiques structurales influencent les propriétés mécaniques [66] et physico-chimiques des fibres.

## 2.2.2 Utilisations des fibres végétales

La connaissance des propriétés caractéristiques des fibres est indispensable en vue de leur utilisation dans des composites. Les fibres naturelles présentent en général de bonnes propriétés mécaniques, mais leur utilisation est limitée par leur caractère hydrophile et leur faible stabilité thermique. De même, la compatibilisation fibres-matrice va dépendre non seulement de la nature des fibres mais également de la nature de la matrice de polymère. La grande diversité des fibres naturelles et le large domaine des applications des matériaux composites, sont à l'origine du grand nombre de travaux concernant le développement des matériaux composites à renforts fibres naturelles.

Les travaux concernant l'utilisation des fibres naturelles comme alternative aux fibres de verre utilisées traditionnellement dans des matrices polymères thermoplastiques hydrophobes (comme les polyoléfinés) ont permis de réaliser des composites « facilement » recyclables [67]. La limitation de l'utilisation des fibres naturelles dans ce type de composite reste le manque de compatibilité entre les fibres et la matrice. La nature hydrophile des fibres est à l'origine de cette incompatibilité et de la mauvaise dispersion des fibres au sein de la matrice. Le plus souvent, différents traitements des fibres sont utilisés afin d'améliorer leur adhésion avec la matrice [68, 69]. Il s'agit de traitements thermiques (rectification), physiques (modifications surfaciques) ou chimiques (greffage, traitements alcalins).

Par ailleurs, l'utilisation des matrices, tels que les polyesters thermoplastiques biodégradables comme le PLA, permet d'obtenir des composites entièrement biodégradables [70-72].

De nombreux travaux traitent de composites à matrice polymère biodégradable, tel que l'amidon (voir paragraphe suivant). Ce type de matrice est parfaitement compatible avec les fibres naturelles puisque leurs structures sont proches. De plus, ces composites sont entièrement biodégradables.

## **2.3 Les matériaux à base d'amidon**

La moitié de la production d'amidon est utilisée en alimentation humaine. Les amidons sont des ingrédients traditionnels de l'industrie alimentaire. Outre leur valeur nutritive et énergétique propre aux glucides, les amidons ont de multiples propriétés : lier, épaissir, texturer, stabiliser, gélifier... Les amidons natifs sont parfaitement adaptés à la plupart des applications alimentaires comme non alimentaires, où leurs propriétés demeurent irremplaçables. Cependant, il peut être nécessaire, dans certains cas, d'améliorer les performances des amidons et de répondre aux attentes des industries clientes, en leur procurant d'autres fonctions ou des comportements améliorés : solubilité à l'eau froide, viscosité plus stable aux variations de température, fluidité à chaud, meilleure stabilité...

Les valorisations non alimentaires de l'amidon concernent :

- les industries papetières : il est, soit introduit dans la masse du papier, soit utilisé dans les produits de couchage ;
- l'industrie chimique : il peut être utilisé dans les détergents ;
- l'industrie textile : il est utilisé pour renforcer l'apprêt des fils, fixer les couleurs ... ;
- l'industrie pharmaceutique sous de multiples formes : en tant que substrat de fermentation, liant, excipient...

Les principales voies technologiques de la transformation de l'amidon passent par le maintien de la structure moléculaire originelle de l'amidon, la réduction en polymères de petite taille (dextrines) ou par la libération des unités monomères (glucose). Elles se poursuivent par des modifications chimiques (oxydations, réductions, acylations, isomérisations, alkylations), enzymatiques (hydrolyse, isomérisation) ou biologiques (fermentations) des molécules isolées [50].

Le développement des matériaux d'origine naturelle à base d'amidon représente une nouvelle voie de valorisation non alimentaire de l'amidon et un domaine en plein essor. Le développement de ces matériaux permettra la réduction de l'utilisation des ressources fossiles dans le domaine des matériaux. Néanmoins, les problèmes majeurs de ce type de matériaux sont leur extrême sensibilité à l'eau et leurs faibles performances mécaniques. Plusieurs approches envisagées pour réduire l'hydrophilie et améliorer les performances mécaniques de ces matériaux sont largement étudiées. Ces approches concernent les modifications chimiques de l'amidon afin d'améliorer sa résistance à l'eau [59], ou l'utilisation de fibres naturelles en tant que renfort pour améliorer les performances mécaniques et la résistance à l'eau. L'association d'amidon à un autre polymère biodégradable plus hydrophobe pour diminuer son hydrophilie est aussi parfois envisagée.

Le développement de ces matériaux est alors plus axé sur la mise en oeuvre des composites à base d'amidon. En fonction du domaine d'utilisation, deux types de matériaux ou de composites à base d'amidon ont été développés : l'amidon expansé et l'amidon plastifié. La mise en forme de matériaux à base d'amidon se fait par des procédés d'extrusion et d'injection pour les composites d'amidon plastifié et par des procédés d'extrusion ou de moulage pour les composites d'amidon expansé. Leurs propriétés varient en fonction du type de matériau mais peuvent aussi être modulées en fonction de leur composition.

### 2.3.1 Amidon expansé

Les matériaux expansés d'emballage sont produits à partir d'amidon modifié physiquement (partiellement déstructuré ou dans certains cas gélatinisé). Ils sont constitués pratiquement à 100% d'amidon. Certains additifs sont rencontrés tels que les fibres naturelles, le papier recyclé et les épaississants (comme le guar). Les procédés de transformation sont des méthodes classiques de mise en œuvre des polymères à l'état fondu. Malgré un coût d'investissement bas, le profil des propriétés de ces matériaux est insuffisant pour des applications avancées, principalement à cause de leur caractère hydrophile, de leur aptitude à la mise en œuvre limitée et de leurs propriétés mécaniques insuffisantes. On peut tout de même citer un certain nombre de produits à base d'amidon expansé qui ont été commercialisés au cours de la dernière décennie :

- les barquettes à base d'amidon expansé et de cellulose développées par Apack AG ou Earthshell Corp.
- le calage à base d'amidon expansé produit par Antalis Branopack Packaging, l'Univers de l'Emballage, Complas Packaging [73].

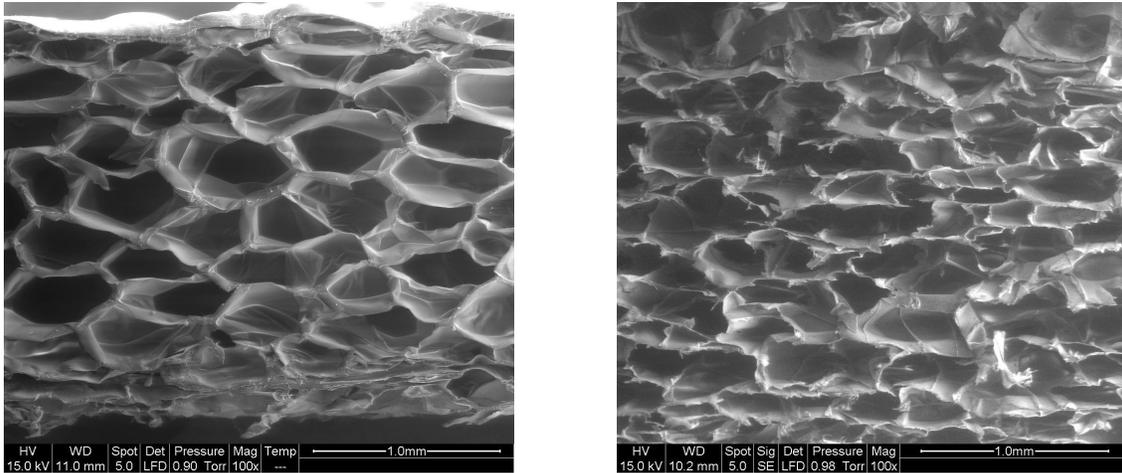
L'idée de l'utilisation de l'amidon expansé dans la formulation du système multicouche a conduit à l'étude préalable de :

- matériaux expansés,
- mise en forme de l'amidon expansé,
- propriétés d'amidon expansé et des composites à base d'amidon expansé.

#### 2.3.1.1 Matériaux alvéolaires (mousses) et/ou expansés

Les matériaux alvéolaires (mousses) constituent des formes relativement nouvelles de matériaux à base de polymères. Ils sont légers, se prêtent à divers usages et sont de plus en plus employés dans des applications variées qui incluent: l'isolation thermique et phonique, la fabrication de meubles et de matériaux flottants, en tant que mousses de protection ou pour les emballages.

Les matériaux alvéolaires sont constitués d'un squelette de polymère entourant des alvéoles, fermés ou partiellement ou totalement ouvertes sur les alvéoles voisines ou sur l'extérieur. Dans les mousses à alvéoles fermées, chaque alvéole (ayant une forme plus ou moins sphérique) est complètement enfermée par une mince paroi ou membrane, tandis que dans les matériaux alvéolaires à alvéoles ouvertes, les alvéoles individuelles sont reliées entre elles (fig. 2.16).



**Figure 2.16.** Structure alvéolaire de polystyrène expansé : alvéoles fermés (gauche), alvéoles ouvertes (droite)

Les mousses peuvent être souples, semi-souples (ou semi-rigides) et rigides, selon la composition chimique et la rigidité du polymère utilisé comme matrice. La composition de la matrice a une influence importante sur des propriétés telles que la résistance chimique, la stabilité thermique, l'inflammabilité, la chaleur spécifique, la température de transition et la rigidité. En ce qui concerne le polymère de base de la matrice, les plastiques alvéolaires peuvent être soit thermoplastiques, soit thermodurcissables.

#### 2.3.1.1.1 Structure alvéolaire et propriétés

Alors que la nature chimique et physique de la matrice constitue le principal facteur qui détermine la plupart des propriétés des plastiques alvéolaires, les propriétés macroscopiques sont principalement déterminées par la microstructure alvéolaire. Le principe général est que les matériaux alvéolaires souples ont une structure à alvéoles ouvertes, tandis que les matériaux alvéolaires rigides ont des alvéoles fermées.

En général, un matériau alvéolaire ne contient jamais entièrement un seul type d'alvéoles (la structure à alvéoles ouvertes ou fermées signifie qu'en majorité, les alvéoles sont respectivement ouvertes ou fermées). Dans une mousse à alvéoles ouvertes, la phase gazeuse est inévitablement l'air. Les mousses à alvéoles ouvertes absorbent bien le son et lorsqu'elles sont flexibles, elles présentent des propriétés amortissantes. Par conséquent, elles conviennent parfaitement comme matériaux d'isolation phonique et d'amortissement des chocs. Dans une mousse plastique à alvéoles fermées, la membrane polymère formant les parois des alvéoles constitue une barrière qui s'oppose au passage des gaz et des liquides, bien que les gaz puissent traverser la membrane par un processus de diffusion. Les mousses à alvéoles fermées présentent un taux d'absorption d'eau et une perméabilité à la vapeur d'eau plus faible que les mousses à alvéoles ouvertes.

Pour faciliter les utilisations de tels matériaux, il est nécessaire de comprendre et éventuellement prédire leur comportement. Etant donné que leurs propriétés sont principalement déterminées par leur microstructure, un grand nombre de modèles micromécaniques, permettant de relier la microstructure des mousses avec leurs propriétés mécaniques, ont été développés. En général, ces modèles appartiennent à deux catégories. Dans la première catégorie, on trouve les modèles qui peuvent être appliqués à des mousses avec des microstructures homogènes. Ce sont des modèles de mousses à 2D et des modèles de mousses à 3D cubiques ou tétraédriques. Gan et al. citent les travaux de Gibson et Ashby qui ont développé la majorité des modèles de cette catégorie. L'inconvénient de ces modèles est qu'ils ne sont pas représentatifs de la réalité. En réalité, les mousses possèdent rarement des microstructures homogènes [74]. La deuxième catégorie de modèles est plus représentative de la réalité. Elle s'applique aux mousses avec des microstructures hétérogènes. Les modèles de cette catégorie les plus largement utilisés sont les modèles de Voronoi [75-77].

De nombreux paramètres peuvent influencer les propriétés mécaniques des mousses. Le paramètre prédominant est leur densité apparente ou leur masse volumique apparente. Par rapport aux matériaux traditionnels tels que le bois, le verre, le métal et le béton, les plastiques alvéolaires sont légers et ont, en général, un fort rapport résistance mécanique/poids.

Le module d'Young et le coefficient de Poisson diminuent lorsque la densité apparente augmente [76]. Tout comme les autres mousses, les mousses d'amidon ont des propriétés mécaniques qui varient avec leur densité [78].

L'hétérogénéité de la microstructure des mousses influence également leurs propriétés mécaniques. Les études antérieures de comportement mécanique des mousses à travers des modèles ont montré que, plus l'hétérogénéité des mousses est importante, plus le module d'Young et le module de cisaillement sont élevés tandis que le module de compressibilité diminue et le coefficient de Poisson est inchangé [75].

Mais la structure alvéolaire des mousses peut être plus complexe. Dans la plupart des cas il est difficile d'appliquer les modèles micromécaniques. Non seulement l'hétérogénéité de la microstructure mais aussi la taille des cellules, leur répartition et l'épaisseur de leurs parois, sont des paramètres à prendre en compte. Ceci est le cas des mousses à base d'amidon. Cependant, dans la littérature, on trouve peu de travaux qui présentent une étude plus complète de la microstructure de ce type de matériaux. De plus, le choix des méthodes permettant leur caractérisation, est limité. Les méthodes les plus souvent utilisées mais pas assez performantes sont la microscopie électronique à balayage qui permet une analyse 2D, la pycnométrie à gaz qui permet la détermination du taux de cellules ouvertes et plus récemment la microtomographie aux rayons X qui permet une analyse 3D [79]. Néanmoins, un nombre assez important d'études révèle que la microstructure des mousses à base d'amidon dépend principalement de leur formulation et du procédé utilisé pour la mise en forme [80-82]. Guann et al. [83] ont, par exemple, noté une amélioration des propriétés mécaniques pour des mousses d'acétate d'amidon expansé, lorsqu'elles sont renforcées par des fibres de rafle de maïs car cela leur confère une structure plus homogène et une diminution des propriétés mécaniques lorsque l'épaisseur de parois des cellules diminue.

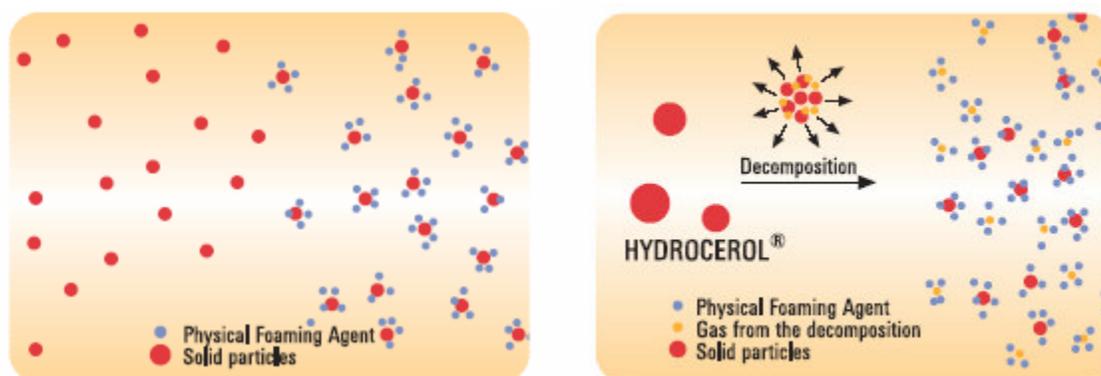
#### 2.3.1.1.2 Agents nucléants et porogènes

Dans la formulation des matériaux alvéolaires, on utilise souvent des additifs comme les agents nucléants et porogènes. Ces agents jouent un rôle important au cours de la mise en forme des matériaux expansés. Ils peuvent initier la formation des alvéoles, modifier la structure alvéolaire et réduire la densité apparente de ces matériaux.

Les agents nucléants et porogènes appelés aussi agents gonflants ou moussants peuvent se diviser en deux classes: les agents physiques et les agents chimiques.

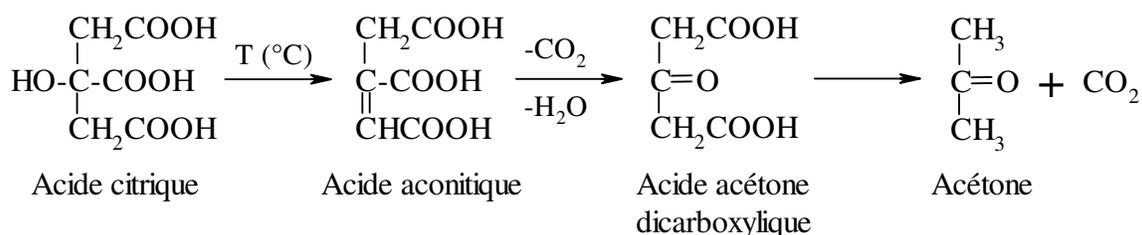
Les agents physiques ne subissent qu'une modification physique pendant la formation de la mousse. Les plus courants sont les liquides organiques à faible point d'ébullition, tels que les hydrocarbures et les hydrocarbures halogénés qui forment des alvéoles au sein de la matière plastique, en passant de l'état liquide à l'état gazeux sous l'influence de la chaleur. Les gaz (par exemple, l'azote, le butane) constituent un autre groupe de substances qui appartiennent à cette classe. Ces agents peuvent être également des matériaux solides de dimension très fine. Ces particules fines forment les sites de nucléation pour les cellules (fig. 2.17). Il s'agit ici d'une nucléation hétérogène. Les agents nucléants classiques qui sont toujours largement utilisés sont par exemple: le talc, différents carbonates, silicates (comme par ex.  $\text{SiO}_2$ ), le chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), le dianhydride pyromellitique (cancérigène) [84].

Les agents chimiques sont stables à la température ambiante mais subissent une décomposition accompagnée d'une évolution gazeuse à des températures bien définies. L'action de ces agents est basée sur le principe d'amorçage chimique d'émission de gaz à une température donnée (fig. 2.17). Ils réduisent la taille et augmentent le nombre de cellules qui se forment au cours de l'expansion. Leur influence sur les propriétés mécaniques du produit s'avère négligeable. Mais, le thermoformage du produit se fait sans défauts. La phase gazeuse (gaz carbonique) du plastique alvéolaire qui résulte est différente de la substance utilisée comme agent gonflant. Bien que le gaz engendré pendant la formation des alvéoles soit initialement présent dans les plastiques à alvéoles fermés, il peut diffuser lentement des alvéoles et être remplacé progressivement par l'air, par la vapeur d'eau et par le  $\text{CO}_2$  provenant de l'atmosphère.



**Figure 2.17.** Décomposition d'un agent nucléant physique (gauche) et chimique (droite) [85]

Les agents chimiques ordinairement employés sont les composés organiques de l'azote (par exemple, l'azodicarbonamide). Ils produisent surtout, de l'azote et de faibles proportions d'autres gaz. La famille des Hydrocerols® (Clariant Masterbatches) est une autre classe d'agents chimiques à base d'acide citrique (fig.2.18). Ces agents sont déjà utilisés dans la formulation du polystyrène expansé. Dans le cas de ces agents, la réaction commence à 120°C par une libération de gaz (CO<sub>2</sub>). La réaction est lente et s'arrête si la température du produit descend en dessous de la température de réaction.



**Figure 2.18.** Décomposition de l'acide citrique à 175°C

### 2.3.1.2 Procédés de mise en forme

La mise en forme de l'amidon expansé s'effectue habituellement par les procédés de cuisson-extrusion et de moulage.

#### 2.3.1.2.1 Procédés de cuisson-extrusion

La mise en forme de l'amidon expansé s'inspire de ce qui se fait dans le domaine agroalimentaire lors du procédé de cuisson-extrusion. Les mécanismes de modification des produits céréaliers au cours de la cuisson-extrusion sont complexes et largement étudiés.

#### Présentation du procédé

Della Valle et al. [86] ont mis en évidence trois étapes de l'évolution de la matière dans le procédé de cuisson-extrusion:

- formation d'une pâte par transition poudre/fondu,
- écoulement de la pâte sous forme d'un fluide visqueux,
- texturation par expansion/solidification.

Transition solide-pâte : Le transport de la farine n'a pas d'incidence particulière sur la structure de ces constituants. Par contre, la zone de mise en pression, compactage et fusion est le siège de nombreuses modifications (vitesse de cisaillement et cinétiques thermiques élevées, temps de séjour court).

Par contraintes mécaniques intenses et températures élevées, la matière sous forme divisée (poudre, farine, semoule) passe sous forme d'un milieu macroscopiquement homogène (fondu, pâte), susceptible de se déformer et de s'écouler. Dans le cas des céréales, cette transition est liée principalement à la fusion de l'amidon, qui inclut à la fois une perte de structure cristalline et la disparition des entités granulaires.

Ainsi, différents mécanismes dissipatifs de la poudre compactée sont proposés tels que la friction intergranulaire, la déformation plastique, la dissipation visqueuse de la suspension de grains que l'on peut traduire par l'équation (2.1):

$$C_p \Delta T + \Delta H_f = E_{cd} + E_{md} \quad (2.1)$$

avec:

$C_p$ -la chaleur massique du matériau

$\Delta T$ -l'accroissement de température

$\Delta H_f$ -la variation d'enthalpie nécessaire à la fusion

$E_{cd}$ -l'énergie spécifique thermique, fournie par conduction depuis le fourreau

$E_{md}$ -l'énergie spécifique mécanique dissipée selon les processus

L'équation suppose que l'énergie mécanique soit convertie en chaleur pour augmenter la température jusqu'à la fusion de la matière. Pour les matières amylacées, l'observation de particules et de grains endommagés suggère une action mécanique destructurante directe.

Ecoulement et comportement visqueux de la pâte-matière fondue : Après obtention d'une phase macroscopiquement homogène fondue, il est important de connaître son aptitude à l'écoulement. Ce comportement est gouverné par les modifications structurales des biopolymères considérés, et l'influence des variables d'extrusion elles-mêmes.

Acquisition de la texture finale (expansion) : Durant cette étape, qui peut survenir dès la sortie de la filière du cuiseur-extrudeur, la matière céréalière, encore à l'état fondu, va acquérir une structure poreuse semblable à celle d'une mousse solide (fig. 2.19). Ceci se réalise grâce à d'importants et rapides transferts de vapeur d'eau et de chaleur. L'expansion peut donc être due à la vaporisation de l'eau contenue dans la matière fondue mais aussi éventuellement à l'injection de gaz dissous ou non, comme le CO<sub>2</sub> par exemple. La taille et la répartition des cellules contenues dans la matrice solide vont définir la texture qui sera évaluée par le gain de volume ou indice d'expansion volumique (VEI) défini selon l'équation (2.2).

$$VEI = \frac{V_e}{V_f} = \frac{1}{(1-\varepsilon)} \quad (2.2)$$

$V_e$  et  $V_f$  étant respectivement les volumes spécifiques de la matière expansée et fondue et  $\varepsilon$  la porosité de l'extrudat.

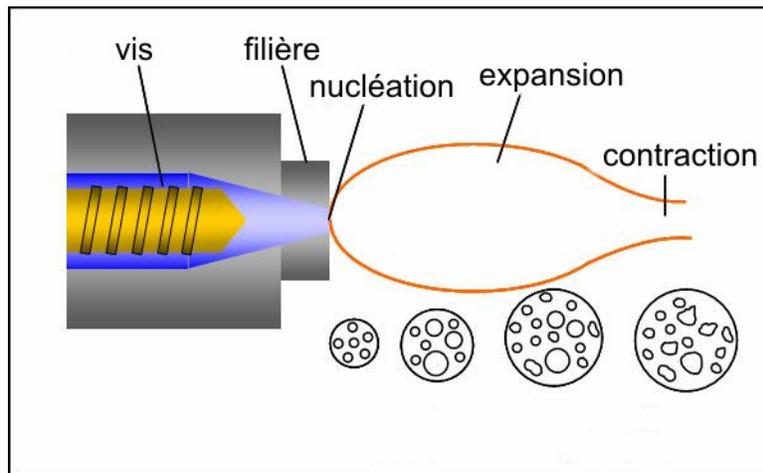


Figure 2.19. Mécanisme d'expansion

Cette expansion possède des composantes longitudinale (ou axiale)  $LEI$  et radiale  $SEI$ , avec pour relation  $VEI=SEI \times LEI$ . Ces deux indices sont directement mesurables par le rapport des sections de l'extrudat, de la filière et de la longueur spécifique de l'extrudat.

Bien qu'ayant été relativement peu étudiée, il est admis que la nucléation résulte de la présence initiale d'air dans le matériau ou de l'incorporation du gaz dissous dans le milieu en fusion. Toute hétérogénéité du milieu (impuretés) fournit un site de nucléation potentiel à la croissance de bulles (comme toute instabilité thermodynamique). Ainsi, une chute de pression brutale dans la filière accroît le taux de nucléation.

La croissance de bulles, au sein d'une matrice viscoélastique, permet d'accroître les volumes spécifiques dans des ordres de grandeur très supérieurs ( $\approx 10$ ) à ceux que la recouvrance des déformations élastiques provoquerait seule ( $< 2$ ). Si l'on néglige les forces de tension superficielle, la croissance d'une bulle peut être décrite par une relation du type:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\text{force motrice}_{\text{production gaz}}}{\text{force résistante}_{\text{viscoélasticité}}} \approx \frac{\Delta P}{\eta_{E(\varepsilon)}} \quad (2.3)$$

où :  $\Delta P$  est la différence entre la pression à l'intérieur et à l'extérieur de la bulle;  $\eta_{E(\varepsilon)}$  est une propriété rhéologique caractéristique de l'état fondu, telle que la viscosité élongationnelle biaxiale.

### **Influence des variables du procédé de cuisson-extrusion**

L'extrusion de l'amidon renforcé ou non par des fibres, avec l'eau comme plastifiant et comme agent d'expansion peut conduire à des produits possédant des propriétés différentes.

Parmi ces conditions, les plus importantes sont:

- la teneur en eau,
- la température de la pâte,
- la viscosité de la pâte,
- la pression.

Della Valle et al. [87] proposent un procédé dont le principe est fondé sur l'application de contraintes thermomécaniques élevées, générées par la rotation d'une ou de deux vis dans un fourreau cylindrique. Ce procédé permet d'extruder une matière première riche en amidon, de faible teneur en eau (<30%). De même, il transforme en un temps très court (30s), la matière en une phase fondue, macroscopiquement homogène. Cette pâte portée à hautes températures (150°C) et pression (8,103 kPa), se détend et refroidit à la sortie de la filière. Ce phénomène va produire une texture finale alvéolée (expansée) sous l'effet de l'évaporation de l'eau.

Les auteurs préconisent un certain nombre de paramètres du procédé, qui ont une influence pour obtenir une structure plus ou moins expansée. L'expansion de l'amidon dépend de la viscosité de la pâte fondue. Lorsque la viscosité de la pâte s'accroît, l'expansion décroît. De même, un accroissement de la teneur en eau, de la température ou de l'énergie spécifique mécanique (SME) (reçue par le matériau) conduit également à une diminution de la viscosité.

Selon S. Gormal [25], on peut calculer l'énergie mécanique spécifique à partir de la formule (2.4):

$$SME = \frac{C \times W}{m} \quad (2.4)$$

où :

*C*-couple (Nm)

*W*-vitesse de vis (rps)

*m*-débit (kg/h)

Della Valle et al. [88] ont également étudié le comportement de l'amidon de pomme de terre, au cours du procédé d'extrusion. Ils mentionnent une valeur de viscosité de l'amidon de pomme de terre supérieure à celle des autres amidons. En effet, les masses molaires de l'amylose et l'amylopectine sont plus élevées, ce qui rend le processus d'extrusion plus difficile. Pour diminuer la viscosité et réduire les masses moléculaires, ces auteurs proposent d'augmenter l'énergie mécanique spécifique, la teneur en eau et la température d'extrusion. L'énergie mécanique spécifique ne doit pas être trop importante afin de ne pas entraîner la dégradation (SME<150 Wh/kg) de l'amidon. La gamme de température se situe entre 120°C et 190°C et la teneur en eau entre 22 et 35%.

Les mêmes auteurs [89] ont aussi montré que l'expansion dépendait également du rapport amylose/amylopectine dans l'amidon. L'expansion est d'autant plus importante que la quantité d'amylose est élevée.

Funke et al. [90] ont montré qu'au cours de l'extrusion de l'amidon, il y a une fragmentation des chaînes d'amylopectine, pendant que l'amylose reste stable. Cette fragmentation a pour conséquence la dégradation des propriétés mécaniques.

Selon Brümmer et al. [91], l'expansion de l'amidon à la sortie de la filière est la conséquence de l'évaporation de l'eau et de la diminution rapide de la pression. Il y a ensuite contraction des pores jusqu'à ce que l'extrudat soit refroidi et devienne solide. A ce stade, on observe une augmentation de la température de transition vitreuse et une diminution de la température de l'extrudat.

Pour calculer l'expansion volumique (*VEI*), les auteurs utilisent les composantes longitudinale (*LEI*) et radiale (*SEI*) :

$$VEI = SEI \times LEI \quad (2.5)$$

$$SEI = \left( \frac{D_E}{D_D} \right)^2$$

avec :  $D_E$ - diamètre de l'extrudat et  $D_D$ -diamètre de filière

$$LEI = \left( \frac{\rho_D}{\rho_E} \right) \times \left( \frac{1}{SEI} \right) \times \left( \frac{(1 - WC_D)}{(1 - WC_E)} \right)$$

avec :

$\rho_D$ - densité de l'amidon thermoplastique

$\rho_E$ - densité de l'extrudat

$WC_D$ - quantité d'eau dans l'amidon thermoplastique

$WC_E$ - quantité d'eau dans l'extrudat

### 2.3.1.2.2 Procédé de moulage

Dans le procédé Biopac [47], l'amidon sous forme de poudre, est mélangé avec de l'eau pour former une suspension. Ce mélange est alors coulé dans des moules chauffés et thermoformé pendant 1 à 2 min à 160-180°C. Ce procédé combine des opérations de moussage et séchage. Le produit fini est léger et poreux avec une masse volumique comprise entre 0,2 et 0,3 g/cm<sup>3</sup>.

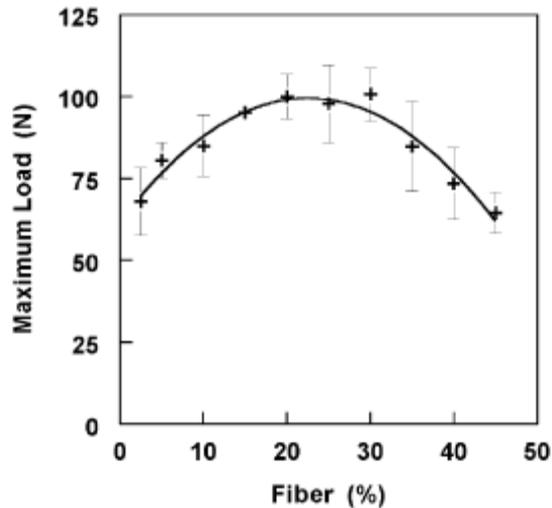
### 2.3.1.3 Propriétés de l'amidon expansé

Afin de réduire l'hydrophilie de l'amidon expansé et d'améliorer ses propriétés mécaniques, de nombreux travaux de recherche ont été entrepris pour développer des composites à base d'amidon.

#### 2.3.1.3.1 Composites d'amidon expansé renforcé par des fibres naturelles

Les fibres ou microfibrilles de cellulose ainsi que d'autres types de fibres végétales peuvent être utilisés comme renfort d'amidon expansé à la place des fibres de synthèse. L'utilisation des microfibrilles améliore les propriétés thermomécaniques du composite formé et diminue sa sensibilité à l'eau.

Lawton et al. [92] ont étudié les propriétés mécaniques et morphologiques des composites d'amidon renforcés par des fibres de tremble. Le taux des fibres était compris entre 2,5 et 45% en masse et la longueur des fibres était de l'ordre de 3,5 mm. Les composites sous forme de mousse ont été mis en forme par moulage. La température de moule était de l'ordre de 200°C et le temps de cuisson a augmenté avec un taux des fibres croissant. L'étude de la morphologie a montré qu'il n'y avait pas d'orientation préférentielle des fibres, elles se trouvent dans la paroi des cellules. Les propriétés mécaniques ont été améliorées avec l'ajout des fibres. La charge maximale a augmenté avec un taux de fibres croissant allant de 2,5% jusqu'à 15% en masse. La variation de la charge n'était pas significative avec un taux de fibres compris entre 15 et 30% (fig. 2.20). Ceci peut s'expliquer par le fait que la dispersion des fibres est meilleure pour des taux peu élevés.



**Figure 2.20.** Evolution de la charge maximale de l'amidon expansé renforcé par les fibres de tremble en fonction du taux de fibres [92]

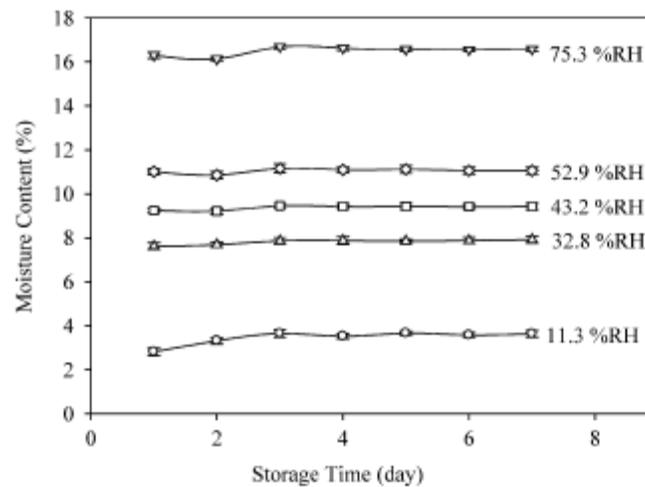
Les propriétés mécaniques sont également influencées par le taux d'humidité relative (HR) au cours du stockage. Les résultats montrent que la contrainte est la plus élevée pour un taux d'humidité relative de 50%. Les auteurs expliquent que la plastification d'amidon se produit pour un taux d'humidité croissant. Cette plastification est plus importante à des HR élevés, ce qui explique la diminution de la contrainte à des HR entre 50 et 93%. En ce qui concerne la déformation, les résultats montrent que la présence de fibres et le taux d'humidité relative influencent peu la déformation.

Soykeabkaew et al. [93] ont étudié les composites à base de mousses d'amidon renforcées par des fibres du lin et du jute. Différents composites ont été mis en forme par le procédé de moulage avec un taux de fibres variant de 1 à 10% en masse. Les auteurs ont également élaboré des composites en faisant varier le rapport longueur/diamètre (L/D) et l'orientation des fibres (transversale, longitudinale et aléatoire) pour le même taux de fibres (10% en masse) afin d'estimer la variation des propriétés physiques et mécaniques en fonction de ces paramètres. Les propriétés mécaniques des composites dépendaient également de L/D et de l'orientation des fibres. Elles étaient les plus élevées pour les composites contenant des fibres avec un rapport L/D le plus important. Ceci peut s'expliquer par le fait que les fibres avec un L/D plus élevé possèdent une surface de contact avec la matrice plus importante. De plus, ces auteurs ont également mis en évidence une forte interaction entre les fibres et l'amidon.

En ce qui concerne l'orientation des fibres, les composites avec une orientation longitudinale des fibres possèdent les meilleures propriétés mécaniques. Tandis que les plus faibles propriétés mécaniques ont été notées pour des composites avec une orientation transversale des fibres. Les composites avec une orientation aléatoire des fibres possèdent des propriétés mécaniques médiocres.

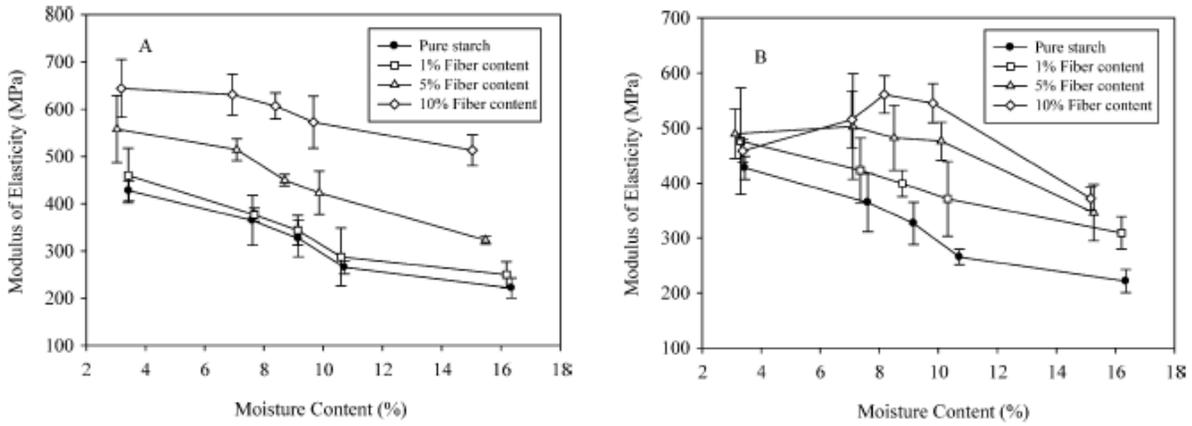
Les propriétés mécaniques, morphologiques et physiques des composites élaborés ont été ensuite étudiées.

Dans un premier temps, les auteurs ont déterminé les taux d'humidité des échantillons d'amidon expansé stocké à des taux d'HR différentes (fig. 2.21). Les résultats ont montré une augmentation du taux d'humidité des échantillons avec des HR qui augmentent de 11,3 à 75,3%.



**Figure 2.21.** Influence du taux d'humidité relative et du temps de stockage sur le taux d'humidité des mousses d'amidon seul conditionnées à 11,3; 32,8; 42,3; 52,9 et 75,3% HR [93]

En ce qui concerne les propriétés mécaniques en flexion, les résultats ont montré une amélioration des propriétés mécaniques avec l'ajout des fibres. Cette amélioration était plus marquée pour le composite contenant les fibres de jute (fig. 2.22). En ce qui concerne l'influence du taux d'humidité des échantillons, les meilleurs résultats mécaniques ont été aussi observés pour les échantillons stockés à des HR de l'ordre de 50%.



**Figure 2.22.** Influence du taux de fibres et de HR sur le module d'élasticité en flexion de (A) composites renforcés par les fibres de jute et (B) des composites renforcés par des fibres de lin [93]

Dans un second temps, les auteurs ont observé l'augmentation de la masse volumique pour des composites avec l'addition de fibres (tableau 2.7). Ils expliquent ceci par le fait que la présence des fibres augmente la viscosité du mélange au cours du moulage. En conséquence, les cellules qui se forment sont de taille plus petite mais avec une épaisseur de paroi de cellules plus importante.

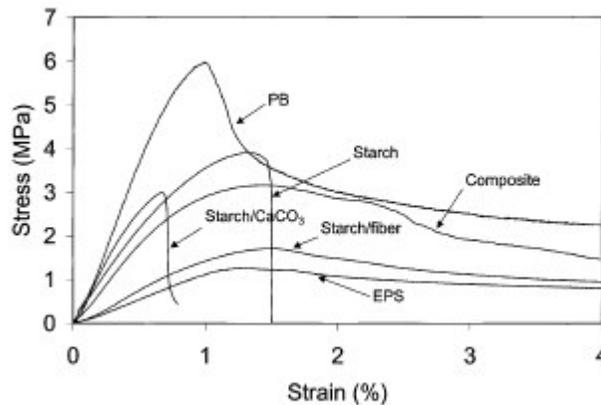
Foam type	Fiber aspect ratio ( $L/D$ )	Fiber content (%)	Average density ( $g/cm^3$ )
SF <sup>a</sup>	–	–	0.214 (0.014)
Jute-reinforced SCF <sup>b</sup>	28.8	1	0.223 (0.018)
		5	0.276 (0.017)
		10	0.323 (0.015)
Flax-reinforced SCF <sup>b</sup>	28.5	1	0.248 (0.017)
		5	0.295 (0.019)
		10	0.336 (0.021)

<sup>a</sup> Denotes starch-based foam.

<sup>b</sup> Denotes starch-based composite foam.

**Tableau 2.7.** Evolution de la masse volumique pour les formulations contenant les fibres de jute et lin [93]

Glenn et al. [94] ont comparé les propriétés mécaniques de composites d'amidon expansé renforcé par les fibres de bois tendre avec ou sans carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) mis en forme par le procédé de moulage avec celles des matériaux utilisés actuellement dans l'industrie de l'emballage (polystyrène expansé et carton bi couche). Les résultats montrent les meilleures propriétés mécaniques pour des composites contenant des fibres (rapport amidon/fibres=5 :1). Leurs propriétés mécaniques sont comparables à celles de matériaux traditionnels de l'emballage, contrairement aux faibles propriétés mécaniques de l'amidon expansé seul ou de l'amidon expansé en présence de  $\text{CaCO}_3$  (fig. 2.23).



**Figure 2.23.** Courbes contrainte/déformation en flexion de composites : polystyrène expansé (EPS), carton bi-couche (PB), amidon expansé et composites d'amidon expansé avec fibres,  $\text{CaCO}_3$  et fibres/ $\text{CaCO}_3$  [94]

Les auteurs ont également observé une diminution de la masse volumique des composites à base d'amidon expansé avec l'ajout des fibres.

Plusieurs tentatives de mise en oeuvre de composites d'amidon expansé renforcé par des fibres végétales ont montré que le problème de la sensibilité à l'eau n'a pas pu être résolu simplement par l'ajout des fibres. Afin de diminuer d'avantage la sensibilité à l'eau de ce type de composites, certains auteurs ont utilisé l'amidon modifié chimiquement [83].

Les autres pistes envisagées pour diminuer la sensibilité à l'eau d'amidon expansé, mentionnés précédemment, concernent l'association d'amidon expansé avec un autre polymère biodégradable hydrophobe. Il s'agit ici des mélanges d'amidon avec les polyesters biodégradables pour lesquels de nombreux travaux ont été déjà rapportés dans la littérature. Une autre piste peu explorée dans la littérature, peut être la mise en œuvre d'un système multicouche amidon expansé/polyester biodégradable. Dans les deux cas une étude préalable des propriétés interfaciales amidon/polyester biodégradable est nécessaire.

#### 2.3.1.3.2 Les mélanges amidon expansé/polyesters biodégradables

Afin de diminuer la masse volumique et la sensibilité à l'eau et d'augmenter l'expansion de la mousse d'amidon, Willet et al. [95] ont extrudé des mélanges d'amidon avec différents polymères thermoplastiques: acide polylactique (PLA), poly hydroxyesteréther (PHEE), poly(hydroxy butyrate co-valérate) (PHBV).

Des études similaires ont mis en évidence de meilleures propriétés mécaniques, une meilleure résistance à l'eau pour des mousses amidon/polyester (biodégradable), par rapport à celles constituées d'amidon seul [29, 96, 97]. Les propriétés de ces mousses dépendent du type d'amidon, du type et de la quantité de polyester utilisé. La compatibilité entre les deux composants intervient également. Certaines études ont montré que les propriétés de ces mousses peuvent être améliorées en utilisant des agents compatibilisants [98].

Fang et al. [99] ont préparé des mousses amidon/Mater-Bi© destinées à des applications dans l'emballage. Le Mater-Bi© (composé de 50% de PCL, de 50% d'amidon et autres additifs) a été mélangé avec de l'amidon de maïs traditionnel (25% amylose) et maïs cireux (99% amylose). Les résultats ont montré une amélioration des propriétés mécaniques pour les deux types d'amidon avec l'ajout de Mater-Bi©. Par ailleurs, une diminution plus importante de la sensibilité à l'eau a été notée pour le mélange amidon de maïs/Mater-Bi©.

### Propriétés interfaciales

Pour la mise en œuvre des mélanges de polymères, la compatibilité entre eux est le paramètre le plus important qu'il faut prendre en compte. La compatibilité entre les polymères est déterminée par leur tension interfaciale. Elle peut être mesurée directement ou calculée à partir de tensions de surface des polymères du mélange et dépend de la nature de liaisons entre les polymères (les phases du système). Ce sont les forces d'adhésion qui sont à l'origine de la formation des liaisons entre les phases qui peuvent être soit d'origine physique, soit d'origine chimique et qui assurent la cohésion entre les phases. Selon la théorie mécanique, la cohésion entre les phases se produit grâce à l'existence d'aspérités et de porosités de surface d'une phase qui permettent un ancrage mécanique de l'autre phase. La formation de liaisons covalentes assure la cohésion entre les phases selon la théorie de la liaison chimique. La théorie de la diffusion moléculaire est applicable à des systèmes polymère-polymère de deux matériaux compatibles. Elle suppose la solubilité des phases entre elles. Selon la théorie thermodynamique, des liaisons électrostatiques intermoléculaires résultent de l'attraction naturelle entre les atomes chargés positivement et ceux chargés négativement des deux phases ou de l'existence de liaisons faibles de type Van der Waals par exemple...

Pour des mélanges amidon/biopolyester, Biresaw et al. [100] ont déterminé des tensions de surface. A partir de ces valeurs, ils ont estimé l'énergie interfaciale et le travail d'adhésion des différents systèmes amidon/biopolyester (tableau 2.8). Les résultats indiquent que le système amidon/PCL est le plus compatible. Le système le moins compatible est celui formé par de l'amidon et du PLA.

Polyester	Energie interfaciale amidon/polyester ( $\text{mJm}^{-2}$ )	Travail d'adhésion amidon/polyester ( $\text{mJm}^{-2}$ )
PBAT	-2,20	89,3
PHBV	-2,00	87,1
PCL	-1,30	89,7
PLA	0,61	85,8

**Tableau 2.8.** Energie interfaciale et travail d'adhésion des systèmes amidon/biopolyester à  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  ( $\text{dyn/cm}$ ) [100]

Ces auteurs évoquent également les résultats des tests de pelage pour les systèmes multicouches amidon/polyester permettant d'évaluer l'adhésion entre l'amidon et le polyester (tableau 2.9).

Polyester	Résistance au pelage pour le système tri-couche amidon/polyester/amidon (Nmm <sup>-1</sup> )
PBAT	0,01 ± 0,01
PCL	0,02 ± 0,01
PLA	0,05

**Tableau 2.9.** Résistance au pelage pour le système tri-couche amidon/polyester/amidon [100]

Dans le cas du système amidon/PLA, ces résultats ne sont pas en accord avec ceux obtenus par les précédents auteurs. Biresaw et al. concluent que les propriétés interfaciales résultent d'un phénomène complexe. A partir des valeurs de tensions de surface, la compatibilité entre les polymères du système peut être estimée, mais dans certains cas l'énergie interfaciale n'est pas le phénomène prédominant, qui intervient à l'interface des polymères.

### 2.3.1.3.3 Autres composites à base d'amidon expansé

Shogren et al. [101] ont utilisé différents types d'amidon pour préparer des mousses par procédé de moulage. Il a été montré que les propriétés mécaniques et la sensibilité à l'eau des mousses peuvent être améliorées en ajoutant différents additifs, tels que les fibres naturelles, l'alcool polyvinylique ou des agents hydrophobes (monostéaryle citrate). Cette étude a aussi montré que les paramètres du procédé de mise en forme changent en fonction du type d'amidon utilisé et de la présence des différents additifs.

### 2.3.2 Amidon plastifié

L'amidon a des propriétés thermoplastiques qui sont obtenues en déstructurant le granule natif en présence d'eau et de plastifiants, sous contraintes thermomécaniques. Le résultat de la déstructuration est un mélange homogène d'amidon plastifié (Plasticized Starch), qui peut être mis en forme à l'aide des techniques traditionnelles de plasturgie (injection, extrusion). Les plastifiants sont, en général, les polyols (glycérol, sorbitol...) ou leurs mélanges. Ils ont un point d'ébullition élevé et ne sont pas évaporés pendant le process.

La transformation de granules semi-cristallins d'amidon natif en matériau plastique homogène dépend des conditions d'extrusion (SME, température...), de la quantité d'eau et des plastifiants [102]. Au cours de la transformation, les granules perdent tout ou partie de leur cristallinité. La viscosité intrinsèque à l'état fondu diminue, l'amidon est alors déstructuré et partiellement dépolymérisé. Les propriétés de l'amidon thermoplastique, ainsi obtenu, sont dépendantes de la quantité de plastifiant contenu dans le matériau et du type d'amidon (plus particulièrement du rapport amylose/amylopectine). De plus, ces propriétés vont évoluer avec le temps, en fonction des conditions de stockage. Les phénomènes, qui se produisent au cours du vieillissement, sont complexes et conduisent dans tous les cas à un matériau plus rigide [103-109].

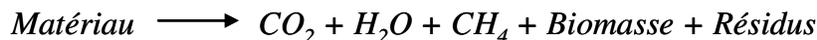
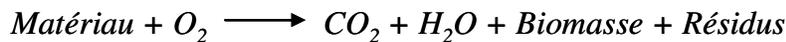
L'amidon plastifié présente de nombreux avantages en comparaison aux polymères thermoplastiques synthétiques. Son utilisation est cependant limitée par ses propriétés mécaniques modestes et par sa sensibilité à l'eau. Il existe aujourd'hui de nombreux travaux concernant l'amélioration des propriétés mécaniques et la diminution de l'hydrophilie de l'amidon thermoplastique [7]. Ces divers travaux ont révélé l'importance des mélanges amidon thermoplastique/polyesters biodégradables [110, 111] d'une part et des composites d'amidon thermoplastique renforcé par des fibres naturelles [112-117], d'autre part. Ces matériaux présentent des propriétés intéressantes, puisque non seulement ils possèdent de meilleures propriétés mécaniques mais aussi ils sont plus résistants à l'eau tout en préservant la biodégradabilité de l'amidon thermoplastique.

## 2.4 La biodégradation

### 2.4.1 Généralités

Aujourd'hui, les définitions concernant la biodégradation sont nombreuses. D'une manière générale, la biodégradation est définie comme la décomposition/dégradation des matériaux organiques par des microorganismes (bactéries enzymes, champignons et algues). Ces matériaux perdent leurs propriétés mécaniques, ils sont modifiés chimiquement et ensuite convertis en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub>, une nouvelle biomasse et éventuellement des résidus.

Le processus biochimique de la biodégradation en conditions d'aérobie et d'anaérobie est résumé par les équations suivantes :



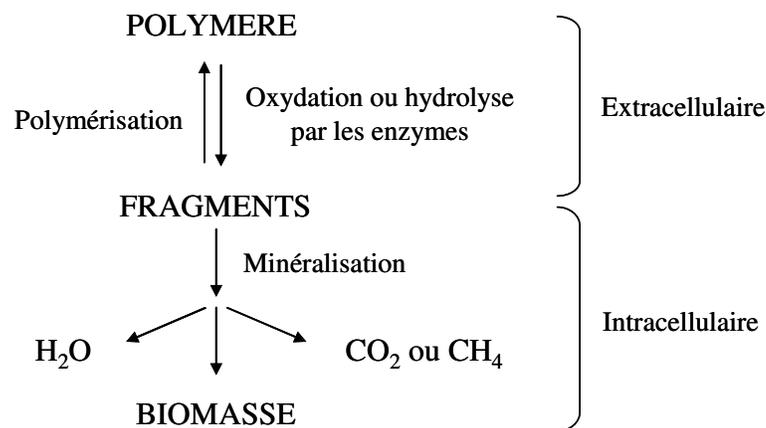
Les tests de biodégradation peuvent être effectués dans des conditions diverses : en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux.

Un matériau est dit biodégradable lorsqu'il peut subir une biodégradation. Mais il faut être attentif aux multiples définitions de la biodégradabilité et faire une distinction entre la dégradation et la biodégradation. En effet, un matériau peut subir :

- une photodégradation : dégradation sous l'effet des rayons ultraviolets,
- une dégradation chimique : il s'agit ici d'une hydrolyse, si les matériaux sont hydrosolubles et se désagrègent sous l'effet d'humidité, ou d'une oxydation dans le cas des matériaux oxodégradables qui se fragmentent par oxydation de certaines liaisons,
- une biofragmentation dans le cas des plastiques contenant des additifs qui fragmentent le plastique en petits morceaux,
- ou une biodégradation en présence de microorganismes.

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation sont nombreux et complexes mais on peut tout de même distinguer deux étapes (fig. 2.24) [6]:

- La première étape ou dégradation primaire (ou partielle) correspond à des ruptures de chaînes. Au cours de cette phase, il y a fragmentation du polymère (biofragmentation). En conséquence, la surface de contact entre le polymère et les microorganismes augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu. Cette étape a lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage des liaisons internes des chaînes polymères) ou des exo-enzymes (clivage des unités monomères terminales de la chaîne principale).
- La deuxième étape ou minéralisation correspond à la biodégradation proprement dite. Les fragments oligomères suffisamment petits sont attaqués par des microorganismes qui les transforment en métabolites et les assimilent ensuite. La formation de gaz, d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse a lieu au cours de cette étape.



**Figure 2.24.** Deux étapes du processus de la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs. Parmi ces facteurs, on peut distinguer les facteurs biologiques de la biodégradation, les facteurs physico-chimiques du milieu de la biodégradation, la structure et les propriétés du substrat...

### **Les facteurs biologiques de la biodégradation**

La biodégradation peut avoir lieu dans tous les types de milieux, si des microorganismes ou des enzymes capables de dégrader le matériau sont présents [118].

Microorganismes : Les microorganismes sont des êtres vivants unicellulaires ou pluricellulaires. Ce terme regroupe des organismes procaryotes (virus, bactéries dont archaebactéries) et eucaryotes (algues, protozoaires et champignons). Ces microorganismes ont développé la capacité à dégrader différents types de composés chimiques.

Enzymes : Les enzymes sont des protéines présentes dans tous les êtres vivants. Elles sont produites par des cellules animales, végétales ou microbiennes. Elles ont pour fonction de faciliter les réactions chimiques et induire des augmentations importantes des vitesses de celles-ci. La fonction des enzymes est liée à la présence dans leur structure d'un site particulier appelé le « site actif ». Les molécules, sur lesquelles agit une enzyme, sont définies comme les substrats de la réaction enzymatique. Les enzymes sont classées en six principaux groupes, en fonction du type de réaction qu'elles catalysent : les oxydoréductases, les transférases, les hydrolases, les liasses, les isomérases et les ligases.

### **Les facteurs physico chimiques du milieu de la biodégradation**

Certains facteurs du milieu de dégradation sont indispensables et peuvent conditionner le processus de biodégradation. Les facteurs les plus significatifs sont : la température (qui favorise l'activité microbienne), l'humidité du milieu (qui doit être suffisante pour permettre l'activité des microorganismes), les sels minéraux (pH) et l'oxygène [6].

### **La structure et les propriétés du substrat**

La structure et les propriétés du matériau (polymère) influencent fortement le processus de biodégradation. Parmi ces facteurs, on peut citer le degré de polymérisation, le caractère hydrophile ou hydrophobe, la présence des différents types de liaisons, la porosité qui peut déterminer la diffusion des enzymes à travers la masse du polymère. De même, le taux de cristallinité ainsi que la composition du matériau (présence des additifs et des charges) peuvent induire des biodégradations différentes. Enfin, la taille de l'échantillon intervient également dans la vitesse de biodégradation. Plus la taille de l'échantillon est importante, plus la biodégradation sera lente. La taille de l'échantillon est généralement liée à la surface spécifique de celui-ci. Les particules plus fines développent une surface spécifique plus importante, donc une surface de contact plus importante [6].

### **2.4.2 Méthodes de mesure de la biodégradabilité**

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité sont variées. Les tests de biodégradation peuvent être divisés en deux catégories [4]:

- les tests in vitro (par exemple le test de Sturm) basés sur une mesure de la production de CO<sub>2</sub> ou de CH<sub>4</sub>, de la consommation d'oxygène ou des tests enzymatiques et
- les tests in situ dans les sols et les composts dont les conditions sont connues mais non maîtrisées.

Aujourd'hui il existe (ou se mettent en place) un grand nombre de méthodes d'évaluation de la biodégradabilité. Plusieurs organismes de normalisation standardisent ces méthodes. Les méthodes de mesure de la biodégradabilité en milieu aqueux sont les plus utilisées. Ces méthodes sont faciles à mettre en œuvre. L'inconvénient majeur de ces méthodes est leur faible représentativité des conditions réelles de la biodégradation, qui a lieu le plus souvent dans des milieux solides (sol et compost).

### 2.4.2.1 Tests de biodégradation en milieu aqueux

Les tests de biodégradation en milieu aqueux font objet des normes suivantes : ISO 14 851 [119], ISO 14 852 [120] et ISO 14 853 [121]...

La norme ISO 14851 est utilisée pour déterminer la biodégradabilité des matériaux plastiques par détermination de la demande biochimique en oxygène (*DBO*) en milieu aérobie. Elle s'applique aux matériaux suivants :

- polymères naturels ou synthétiques, copolymères ou mélanges de ceux-ci,
- matériaux plastiques contenant des additifs tels que les plastifiants, colorants ou tous autres composés,
- polymères hydrosolubles et
- matériaux n'ayant pas d'effet inhibiteur dans des conditions d'essai, sur des microorganismes présents dans l'inoculum.

Le mélange d'essais contient un milieu inorganique, le matériau à tester et un inoculum sous forme de boue activée. Le milieu inorganique est fortement tamponné et contient des nutriments inorganiques. Ce milieu maintient le pH constant (~7) dans le système. L'inoculum est constitué des boues actives (qui proviennent d'une installation de traitement des eaux usées), du sol ou du compost. Des travaux antérieurs ont montré que le choix de l'inoculum, dans ce type de test, est très important puisque les résultats varient en fonction du type de l'inoculum utilisé [24]. Les tests sont effectués à l'aide de respiromètres fermés en milieu aérobie et la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation du matériau d'essai est mesurée.

Le test de Sturm (ISO 14 852) utilise la mesure de la production de CO<sub>2</sub> pour évaluer le taux de biodégradabilité. La quantité de CO<sub>2</sub> libéré est mesurée grâce à un analyseur IR.

Les tests de biodégradation qui font l'objet de la norme ISO 14 853 sont similaires à ceux décrits par la norme ISO 14 851. Ces tests sont effectués en milieu aérobie, il s'agit le plus souvent d'essais sous azote. C'est la quantité de biogaz produit qui est mesurée [23].

### 2.4.2.2 Tests de biodégradation en milieu solide

Des tests de biodégradation en milieu solide peuvent être menés sur du compost et du sol. Les tests de biodégradation sur sol sont le plus souvent effectués en conditions réelles. Dans ce cas, les matériaux sont enfouis à une faible profondeur, entre 10 et 20 cm. Pour les essais menés en laboratoire les sols utilisés contiennent du sable, du limon, de l'argile et de la matière organique. Les particules de ce type de sol ont une taille inférieure à 2 mm, ce qui facilite le passage de l'eau et l'aération du milieu. Dans ce cas, l'évaluation de la biodégradabilité peut s'effectuer par différentes techniques :

- par la mesure de la perte de poids,
- par l'étude des masses moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique,
- par mesure basée sur l'analyse d'image de la surface éliminée par biodégradation ou encore
- par suivi de la dégradation des propriétés mécaniques [122].

La durée des tests varie entre 45 jours et 6 mois. Sur les tests courts, les mesures s'effectuent toutes les semaines et sur les tests plus longs, les échantillons sont récupérés tous les mois. Pour les tests en conditions réelles, les durées sont beaucoup plus longues et peuvent aller jusqu'à 36 mois.

Les tests de biodégradation sur compost sont aussi souvent utilisés. Le compost est obtenu par fermentation d'un mélange constitué de résidus végétaux et d'autres matières organiques. Pour les tests de biodégradation, les composts matures sont utilisés (âgés de 4 mois environ) [118]. La biodégradabilité est évaluée par quantification du CO<sub>2</sub> libéré dans des conditions contrôlées de compostage (pH, température, humidité, aération du milieu...).

Les tests en compost font l'objet des normes : ISO 14 855 [123], EN 14 046, ASTM D5209-92 et D5338-92 [124, 125]. Ces tests sont performants et leur durée est de l'ordre de 45 jours mais peut aller jusqu'à 6 mois dans certains cas.

## 2.5 Conclusion

L'étude bibliographique a mis en évidence l'intérêt du développement de matériaux à base de polymères issus de ressources renouvelables comme alternative à des matériaux d'origine pétrochimique. Dans ce contexte, le développement des matériaux composites à base d'amidon expansé, destiné à des utilisations en tant qu'emballage alimentaire, fait l'objet de nombreux travaux.

Dans un premier temps cette revue bibliographique sur l'étude des différents polymères biodégradables a permis d'orienter nos choix de constituants en vue d'élaborer un système multicouche.

Le choix de l'amidon a été basé sur les critères suivants: disponibilité, teneur en protéines, intervalle de température de gélatinisation, masse molaire moyenne et rapport en amylose/amylopectine.

Parmi les divers amidons disponibles, le choix de l'amidon de pomme de terre pour cette étude est basé sur plusieurs raisons:

- sa teneur en protéines est la plus faible (pas de réactions secondaires de Maillard),
- son intervalle de température de gélatinisation est inférieur à celui d'autres types d'amidon, ce qui facilite la plastification au cours de la mise en forme,
- la masse molaire moyenne de l'amidon de pomme de terre est la plus élevée [126], ceci n'est pas très intéressant pour la mise en forme, mais peut avoir un impact favorable sur les propriétés mécaniques du produit final.

L'utilisation d'amidons modifiés n'est pas retenue pour ce projet car leur coût est plus élevé que celui de l'amidon de pomme de terre. Par ailleurs, les groupements fonctionnels de ces produits ne semblent pas améliorer davantage les interactions entre l'amidon et les autres constituants du système multicouche.

En ce qui concerne les fibres, il a été décidé de travailler avec des fibres longues (1-2 mm), avec un taux de cellulose et une rigidité qui varient. La taille des fibres apparaît comme le critère le plus important. En effet, les propriétés mécaniques des composites renforcés par les fibres s'améliorent avec une taille croissante des fibres.

En se basant sur ces critères (taille, rigidité et teneur en cellulose), différents choix ont été effectués:

- les fibres de paille de blé, pour leur taille,
- les fibres de chanvre, pour leur taille et leur rigidité,
- les fibres de linter de coton, pour leur taille et leur teneur en cellulose
- et les fibres de cellulose moyenne en tant que fibres de référence.

Les fibres de linter de coton correspondent le mieux au profil de fibres que l'on souhaite (taille et fort taux de cellulose). Les fibres de cellulose moyennes seront utilisées pour la mise en forme des formulations, qui serviront de référence (influence de la taille des fibres sur les propriétés mécaniques).

Le choix des polyesters est limité par leur disponibilité. Il a donc été retenu:

- le PCL pour ses propriétés filmogènes,
- le PLA pour ses propriétés, qui se rapprochent de celles des polymères thermoplastiques classiques.

Les propriétés des matériaux multicouches dépendent de leur structure et des conditions de mise en forme. Cette étude bibliographique a permis aussi de déterminer les paramètres de mise en forme et les différentes formulations de composites à tester. Cependant, les paramètres de mise en forme et la composition des composites ne seront fixés qu'après une étude expérimentale.

La démarche adoptée pour ce projet consistera alors à évaluer, à travers ces formulations, les propriétés mécaniques, physico-chimiques et morphologiques et la biodégradabilité des composites. Ces propriétés seront ensuite reliées à la composition des composites afin de choisir une formulation possédant les fonctionnalités qui se rapprochent le plus de celles de barquettes en polystyrène expansé (PSE). La biodégradabilité de la formulation choisie représentera un avantage supplémentaire du composite élaboré, par rapport à la barquette en PSE.

## **Chapitre 3. Matériaux et systèmes étudiés et optimisation de leur mise en forme**

Plusieurs étapes sont nécessaires pour la mise en forme du système multicouche. La couche interne d'amidon expansé renforcé par les fibres est mise en forme par le procédé d'extrusion. Le procédé de transformation choisi pour associer les différentes couches du système multicouche combine les opérations d'extrusion et de calandrage, il s'agit de laminage-couchage.

### **3.1 Les matériaux et systèmes étudiés**

#### **3.1.1 Les différents constituants des composites**

##### **3.1.1.1 Amidon**

L'amidon de pomme de terre (fourni par la société Roquette, France), contient 25% d'amylose et 75% d'amylopectine.

### 3.1.1.2 Polyesters

La couche extérieure est constituée de polyester.

Le polycaprolactone (PCL) CAPA 6800, de masse molaire de  $80\,000\text{ gmol}^{-1}$ , a été fourni par la société Solvay, U.K. Sa température de fusion varie entre 58 et 60°C et son indice de fluidité à chaud (MFI) est de l'ordre de 3 g/10 min. En fonction des conditions de stockage, ce polyester peut contenir jusqu'à 1% d'humidité.

L'acide polylactique (PLA) NatureWorks 2002D produit par la société Cargill Dow LLC, U.S.A a été fourni par la société Vitembal, France. Sa température de fusion est égale à 193°C et son indice de fluidité à chaud (MFI) est de l'ordre de 4-8 g/10 min.

### 3.1.1.3 Fibres naturelles

Différentes fibres naturelles ont été utilisées comme renfort de la matrice (tableau 3.1).

Type de fibres	Longueur (mm)	Taux de cellulose (%)	Fournisseur
Cellulose	0,13	99,5	Rettenmaier & Söhne, Allemagne
Lintier de coton	2,07	80-85	Maeda, Brésil
Chanvre	3,23	70	Chanvrière de l'Aube, France
Paille de blé	2,62	30-35	A.R.D., France

**Tableau 3.1.** Fibres naturelles utilisé comme renfort de la matrice

### 3.1.1.4 Agents nucléants/porogènes

Le talc ( $\text{Mg}_3\text{SiO}_{10}(\text{OH})_2$ ) fourni par la société Luzenac, France, a été utilisé comme agent nucléant et l'hydrocerol ESC 5313 fourni par la société Clariant, France, comme agent nucléant et porogène. La température de début de décomposition de l'hydrocerol est égale à 115°C.

### 3.1.2 Le système de couche interne

La couche interne est donc composée de 2 phases:

- la matrice: amidon de pomme de terre, avec de l'eau comme plastifiant et agent d'expansion, le talc comme agent de nucléation et l'hydrocerol comme agent porogène,
- le renfort: fibres de la paille de blé, fibres de chanvre, fibres de linter de coton, fibres de cellulose de bois.

Les différentes formulations ont été testées en faisant varier le taux et le type des fibres en présence d'un ou des deux agents nucléants (tableau 3.2):

Matrice : amidon expansé		Renfort : fibres				
Eau (%)	Talc (%)	Hydrocerol (%)	Cellulose (%)	Chanvre (%)	Paille de blé (%)	Linter de coton (%)
17	2					
		2				
			7			
			10			
		2	10			
			15			
				10		
		2		10		
					7	
					10	
		2			10	
					15	
						10
		2				10

**Tableau 3.2.** Formulations de la couche interne (% massique).

La quantité d'eau (17%) a été fixée au cours de l'optimisation des conditions de mise en œuvre de la couche interne (paragraphe 3.2.2.1)

Dans un premier temps, seul le talc a été utilisé comme agent nucléant. L'expansion du produit était régulière et une faible diminution de la densité a été observée.

Afin de réduire davantage la densité [127], un agent nucléant et porogène a été testé dans la formulation de la couche interne. Le choix de cet agent nucléant a été plus difficile. En effet, ces agents se décomposent dans un intervalle de température bien défini (températures assez élevées). Ces conditions de température d'utilisation ont été intégrées lors de la mise en forme de nos produits. Il a été décidé de travailler avec un agent nucléant et porogène de la famille des hydrocerols.

Le taux de fibres ne dépasse pas 15%, puisque avec un taux compris entre 15 et 30% l'évolution des propriétés mécaniques n'est pas significative [92].

L'ajout de fibres dans la matrice va diminuer la quantité d'eau totale [95]. De même, une évaporation de l'eau se produit lorsque la matière sort de l'extrudeuse.

A la sortie de la filière, on obtient des films d'amidon expansé, renforcés ou non par des fibres.

### **3.1.3 Le système multicouche**

Le système multicouche est composé de la couche interne d'amidon expansé, renforcé par des fibres végétales, et de deux couches extérieures de polyester.

Deux polyesters, le PCL et le PLA, ont été testés dans le système multicouche. Les premiers tests ont montré une bonne adhésion entre les deux polyesters et la couche interne, mais les conditions de mise en forme et les propriétés de deux systèmes sont différentes. La mise en forme de systèmes multicouches avec le PLA, comme couche extérieure, est difficile. De plus, le composite obtenu est rigide et sa densité importante. Le PCL a donc été retenu pour former la couche extérieure.

## **3.2 Optimisation des procédés de mise en œuvre des matériaux et systèmes étudiés**

Afin de faire subir au matériau un cisaillement et une compression nécessaire et suffisamment importante, une extrudeuse bivi est utilisée pour la mise en forme de la couche interne.

### 3.2.1 Présentation générale des procédés de mise en oeuvre

#### 3.2.1.1 Extrusion bivis

Dans une extrudeuse bivis (fig. 3.1), les parties suivantes se trouvent assemblées sur un châssis unique:

- l'ensemble vis-fourreau avec ses accessoires de chauffage et de refroidissement (A),
- le moteur principal (B-C),
- des dispositifs pour l'alimentation en matière (doseurs) (D),
- un dispositif de coupe ou de mise en forme de la matière extrudée (filière) (E).

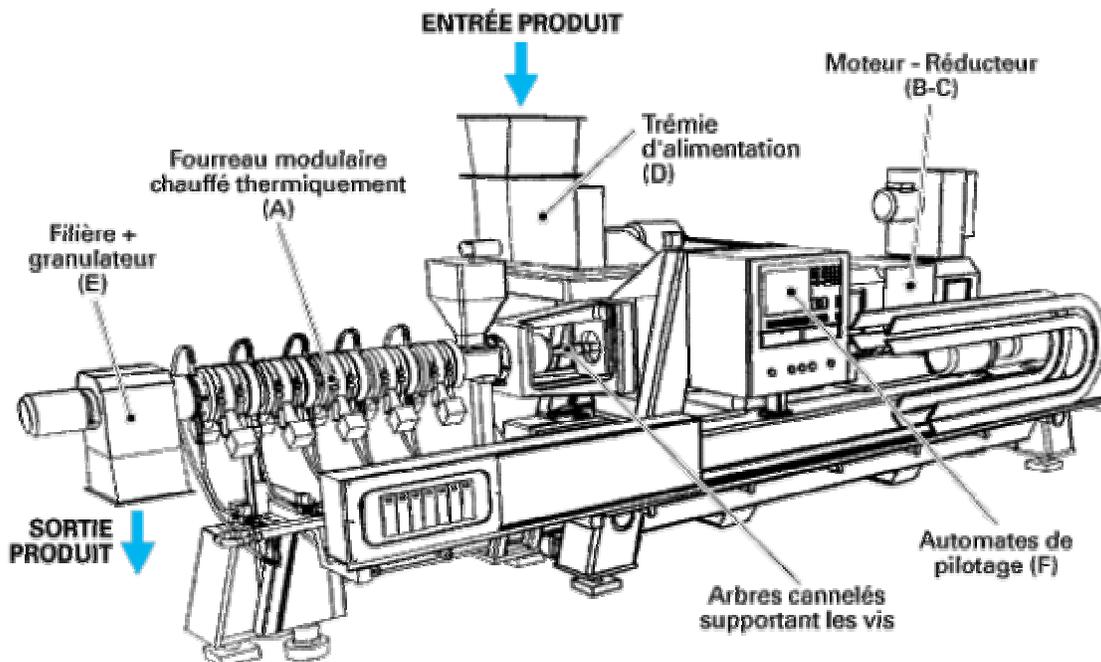


Figure 3.1. Extrudeuse bivis [128]

L'ensemble vis-fourreau constitue la partie active et assure le traitement de la matière. Le fourreau en constitue l'enveloppe extérieure. Les matières à traiter, ainsi que les éventuelles charges et additifs, y sont introduites par un orifice principal d'alimentation et éventuellement des orifices secondaires, grâce à des dispositifs doseurs pour les solides ou grâce à des pompes pour les liquides. Le fourreau est régulé en température par l'association d'un chauffage (en général électrique) piloté par des sondes de contrôle de température. Un dispositif de refroidissement, la plupart du temps à circulation d'eau équipe ces appareils. À l'intérieur du fourreau, deux vis tournantes avalent la matière et la font progresser. La matière traitée sort de l'extrudeuse par son extrémité aval à travers une filière. L'entraînement des vis est presque toujours réalisé par un moteur électrique à vitesse variable.

Deux critères principaux permettent de classer les différents systèmes bivis:

- le sens de rotation : les vis sont dites corotatives si elles tournent dans le même sens et contrarotatives si elles tournent en sens inverse l'une de l'autre,
- l'interpénétration : les vis sont dites interpénétrées lorsque le filet de l'une pénètre plus ou moins profondément dans le chenal de la vis voisine.

Comme pour tous les procédés d'extrusion, la machine est généralement alimentée en produit solide (poudre ou granulé), qui est d'abord convoyé, puis fondu ou plastifié, et qui s'écoule enfin à l'état fondu, avant d'être mis en pression pour passer à travers la filière.

Le convoyage se fait sous l'effet des forces de frottement s'exerçant entre les granulés, la vis et le fourreau. Le transport solide en extrusion bivis a lieu grâce à l'effet de déplacement positif des vis interpénétrées, qui agissent comme une pompe à engrenage. En conséquence, le transport solide peut se faire en absence de remplissage complet des chenaux de la vis et la plupart des machines bivis fonctionnent en n'étant que très partiellement remplies.

Concernant la rapidité du mécanisme de fusion en configuration contrarotative, quelques centimètres suffisent pour passer du granule solide à une matière totalement fondue. Dans les systèmes corotatifs, la fusion est généralement assurée par un élément restrictif.

De plus, la géométrie du profil de vis est assez complexe, à cause de la grande variété des éléments que l'on peut disposer le long de la vis. Ces éléments sont:

- les éléments de vis, qui peuvent être à pas direct (convoyeur) ou à pas inverse (restrictif),
- les éléments de mélange (malaxeurs).

Une extrudeuse bivis CLEXTRAL BC21, avec des vis de longueur de 900 mm et de diamètre de 25 mm, avec une filière plate d'épaisseur de 1,5 mm et de 40 mm de largeur à son extrémité a été utilisée pour cette étude.

### 3.2.1.2 Extrusion monovis

Une extrudeuse monovis comporte une vis sans fin (V) qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique (F), régulé en température par des systèmes de chauffe et de refroidissement (fig. 3.2). Le polymère sous forme solide (granulés, poudre) est introduit dans la trémie (T) située à une extrémité de la machine.

La principale fonction de l'extrudeuse est de convoier le polymère, de le fondre et de le mettre en pression, pour qu'il puisse franchir la filière placée à son extrémité. L'état du polymère dans la machine permet de distinguer trois zones :

- la zone de convoyage solide, dans laquelle le polymère est entièrement solide,
- la zone de fusion, dans laquelle coexistent le polymère encore solide et le polymère déjà fondu,
- la zone de pompage, dans laquelle le polymère est totalement fondu.

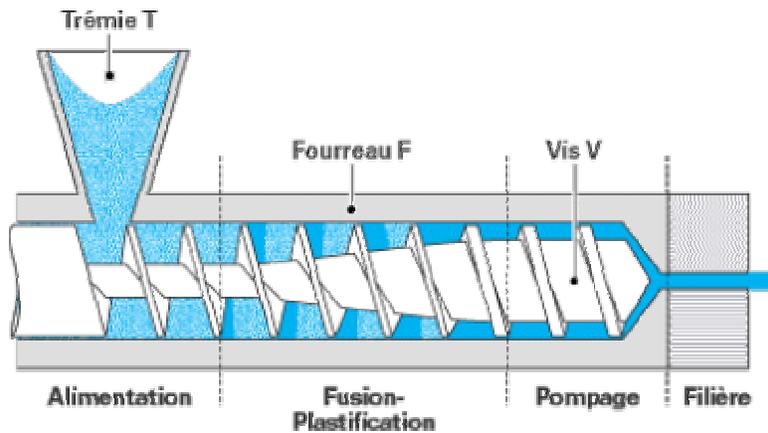


Figure 3.2. Extrudeuse monovis [128]

La géométrie de la vis est définie pour permettre au procédé de travailler dans des conditions optimales en fonction du polymère utilisé. Le diamètre du corps de la vis augmente généralement de l'arrière à l'avant de la machine, soit sur toute la longueur, soit sur une partie seulement de la longueur. Dans ce dernier cas, qui est le plus courant, on peut distinguer trois zones géométriques :

- la zone d'alimentation, où la profondeur du chenal est constante,
- la zone de compression, où la profondeur du chenal diminue progressivement,
- la zone de pompage, où la profondeur du chenal est à nouveau constante, mais plus faible qu'en alimentation.

Cette géométrie de la vis peut être caractérisée par le taux de compression. Le taux de compression est un paramètre de la machine défini par la formule 3.1.

$$TC = \frac{\text{section du canal à l'entrée de la zone de fusion}}{\text{section du canal à la sortie de la zone de fusion}} = \frac{\text{volume apparent des granules}}{\text{volume de la matière fondue}} \quad (3.1)$$

Une extrudeuse monovis COMPACT de chez FAIREX, avec une vis de longueur de 720 mm et un diamètre intérieur de fourreau de 30 mm, équipée d'une filière plate d'épaisseur de 1,5 mm et de 40 mm de largeur à son extrémité a été utilisée pour cette étude. Le diamètre du corps de la vis en tête de l'extrudeuse est de l'ordre de 18 mm tandis que le diamètre de la vis en sortie est de l'ordre de 25 mm. Le taux de compression (TC) de l'extrudeuse est de l'ordre de 2,31.

### 3.2.1.3 Laminage couchage

Le procédé de laminage-couchage a été retenu pour la mise en forme du système multicouche car il correspond aux techniques actuellement utilisées dans la fabrication des barquettes en PSE. Dans ce procédé, chaque couche est obtenue séparément. Les trois feuilles convergent vers une calandre qui assure leur association par action thermomécanique.

Pour le procédé employé dans cette étude, les films de polyester ont été préparés au préalable selon les spécifications données par le fournisseur. L'épaisseur des films était de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$  pour le PLA, de 60 et 120  $\mu\text{m}$  pour le PCL.

Les films de polyesters (PCL et PLA) ont été déposés sur la couche d'amidon expansé après sa sortie de l'extrudeuse. L'association des couches de polyester avec la couche interne se produit grâce à l'effet de la température de la couche interne. Le film de polyester, possédant une température de fusion basse, est ramolli en contact de la couche interne. De plus, la surface de la couche interne est rugueuse et permet un meilleur accrochage mécanique du film de polyester. Le composite multicouche, ainsi formé, converge ensuite vers la calandreuse qui assure la finition de la feuille par laminage (fig. 3.3). Afin d'éviter l'accrochage du film de polyester sur le rouleau de la calandreuse, celle-ci a été revêtue par une feuille de téflon.

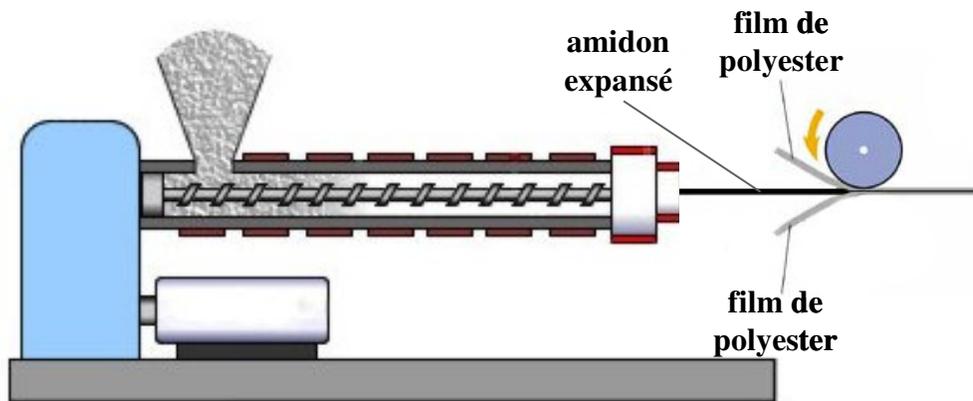


Figure 3.3. Opération de laminage-couchage

## 3.2.2 Mise en œuvre de l'amidon expansé et de la couche interne

### 3.2.2.1 Par extrusion bivis

D'après l'étude bibliographique concernant l'extrusion de l'amidon expansé, les différents paramètres d'extrusion bivis ont pu être déterminés. Nous avons fait varier les paramètres suivants :

- géométrie de vis,
- vitesse de vis,
- débit de la matière,
- profil de température de fourreau,
- quantité d'eau.

Dans un premier temps, des géométries variables de la vis ont été employées en utilisant des éléments restrictifs (contre-filet). La présence de ces éléments devrait conduire à une augmentation de la pression locale dans le fourreau [86]. L'augmentation de la pression accélère le transport de la matière et favorise l'expansion du produit à la sortie [129].

Pour les premiers essais d'extrusion, deux éléments restrictifs (PI) ont été placés, dans la zone du milieu et de sortie de l'extrudeuse (tableau 3.3) [89]. Pour un profil de température (de 30 à 120°C) et une vitesse (200 rpm) fixent, la pression au cours de l'extrusion, augmente rapidement. La matière ne peut pas être transportée.

ELEMENTS	PD	PD	PD	PI	PD	PD	PI
Pas (mm)	33	25	16,6	-33	33	16,6	-33
Longueur (mm)	325	150	50	25	100	200	50

**Tableau 3.3.** Profil de vis

Par la suite, un élément convoyeur (PD) a été préféré à l'élément restrictif dans la zone du milieu. Plusieurs profils de température ont été testés avec une vitesse fixe (200 rpm). L'extrudat obtenu était de couleur blanche, peu expansé et rigide. Avec une augmentation de la température (de 90 à 120°C) dans la zone de vis restrictive, la couleur de l'extrudat est devenue marron. Ceci peut être attribué à la dégradation de l'amidon.

Les essais d’extrusion avec les vis rotatives ayant un pas direct (convoyeur) tout le long de la vis ont été menés par la suite. Le profil de vis correspond au tableau 3.4 :

ELEMENTS	PD	PD	PD	PD	PD
Pas (mm)	33	25	33	25	16,6
Longueur (mm)	250	175	50	175	250

**Tableau 3.4.** Profil de vis extrudeuse

La vitesse de vis et le profil de température ont été étudiés. La vitesse de vis est un paramètre moins important puisque elle n’influence pas les propriétés du produit final [130]. Toutefois, elle doit être assez élevée pour éviter un temps de séjour trop long, qui peut entraîner la dégradation de l’amidon [103].

Après plusieurs essais où la vitesse varie de 190 à 430 rpm, la vitesse des vis a été fixée à 300 rpm. Concernant le profil de température, la température dans la filière a été variée de 100 à 180°C. Si la température dans la filière est inférieure à 100°C, il n’y a pas d’expansion du produit à la sortie. L’expansion maximale est observée pour une température de filière de 160°C [129]. Le profil de température (pour les zones de chauffage de 1 à 11) est bien adapté pour l’extrusion d’amidon expansé [131] (il n’y a pas de dégradation de l’amidon au cours de l’extrusion). Le profil de température retenu est présenté dans le tableau 3.5.

	FOURREAU										FILIERE	
Zone	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Température (°C)	30	30	50	60	70	80	90	90	100	120	120	160

**Tableau 3.5.** Profil de température extrudeuse

L’amidon a été introduit dans l’extrudeuse à l’aide d’un doseur pondéral. Des études précédentes ont montré qu’un débit d’amidon trop important peut provoquer la dégradation de la matière au cours de l’extrusion [103]. Dans notre cas, le débit d’amidon était fixé à 2 kg/h.

Il a été difficile de fixer la quantité d'eau, qui joue à la fois le rôle du plastifiant et d'agent d'expansion. Tout d'abord, l'amidon contient une certaine quantité d'eau qui varie avec le temps de stockage et l'humidité relative de la chambre de stockage. Ensuite, pour obtenir un produit expansé et non plastifié, la quantité d'eau ne doit pas dépasser 30% du total, mais elle ne doit pas être inférieure à 15%. En dessous de cette quantité, l'extrusion devient difficile. Pour avoir une quantité d'eau qui varie entre 15 et 30%, nous avons:

- déterminé avant chaque extrusion, par méthode thermogravimétrique (séchage à 105°C pendant 24h) la quantité d'eau contenue dans l'amidon (cette quantité d'eau était de l'ordre de 12 à 17%)
- la quantité d'eau nécessaire a été ajoutée au cours de l'extrusion à l'aide d'une pompe péristaltique en fonction de la quantité d'eau initiale contenue dans l'amidon.

Après plusieurs essais, le produit le mieux expansé sans être trop plastifié a été obtenu grâce à une quantité d'eau finale de l'extrudat de 17% en masse.

Avec ces paramètres, on obtient un produit bien expansé mais dont la taille des cellules est peu régulière. Pour contrôler cette expansion, une faible quantité (2% en masse) de talc dans un premier temps et d'hydrocerol par la suite ont été ajoutées à la matrice. Une expansion plus régulière est obtenue. Le mode d'introduction des agents nucléants au cours de l'extrusion dépend de leurs morphologies. En général, ils se trouvent sous forme de poudre ou de granulé et peuvent être mélangés ou introduits séparément du polymère. Au cours de l'extrusion, la température et la pression dans l'extrudeuse doivent être assez élevées pour assurer la décomposition de l'agent nucléant et sa dissolution dans le produit. Pour introduire ces deux agents nucléants dans l'extrudeuse, un prémélange avec l'amidon a été préparé au préalable.

L'introduction des fibres et des charges au cours de l'extrusion a été effectuée à l'aide de doseurs pondéraux pour les fibres de paille de blé, manuellement pour les fibres de chanvre et pour les fibres de linter de coton et en faisant un prémélange avec l'amidon pour les fibres de cellulose.

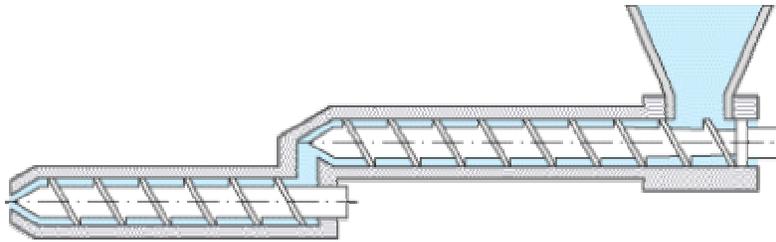
Il existe d'autres paramètres qui varient au cours de l'extrusion: la pression dans le fourreau et le couple. A partir de la valeur du couple, l'énergie mécanique spécifique (SME) (paragraphe 2.3.1.2.1) a pu être calculée.

Pour toutes formulations élaborées, la valeur de SME varie entre 60 et 90Wh/kg.

La valeur de l'énergie mécanique spécifique ne dépasse pas 150Wh/kg, ce qui indique qu'il n'y a pas de dégradation du produit au cours de l'extrusion [88].

### 3.2.2.2 Par extrusion monovis

Dans le procédé actuel de production de l'emballage alimentaire, les industriels utilisent l'extrudeuse monovis en cascade (fig. 3.4). Les extrudeuses en cascade assurent plusieurs fonctions différentes, de manière successive. Le premier étage assure toujours la fusion du polymère, alors que le second joue un rôle de pompe et permet l'ajout éventuel d'adjuvants solides ou liquides. L'intérêt majeur de ce système est de pouvoir imposer sur chaque étage des vitesses de rotation différentes, et donc de contrôler de manière plus efficace l'ensemble du procédé.



**Figure 3.4.** Schéma d'une extrudeuse monovis en cascade

Afin de se rapprocher au plus près du procédé industriel de production de polystyrène expansé, une formulation a été choisie pour être testée en extrusion monovis au niveau de laboratoire.

Dans le cas de l'extrusion monovis, seuls deux paramètres : le profil de température et la vitesse de vis, ont pu être modifiés.

Dans un premier temps, la vitesse de vis a été étudiée. Après plusieurs essais, où la vitesse a varié de 10 à 120 rpm, elle a été fixée à 50 rpm. A cette vitesse (50 rpm), la valeur du couple a varié entre 30 et 40 Nm.

Le profil de température des 6 zones de chauffage, choisi dans un premier temps, était le suivant : 30/50/80/100/120/160°C. La température en tête de l'extrudeuse et celle en sortie correspondaient à celles utilisées en extrusion bivis. Avec ce profil de température, l'extrusion était difficile. La matière en sortie n'était pas homogène et deux phases étaient visibles. Une phase contenait l'amidon peu expansé alors que l'autre contenait l'amidon sous forme de grains non fondus. La présence de ces grains indique que la température des trois zones de chauffage en tête de l'extrudeuse n'était pas assez élevée pour permettre la fusion de la totalité de l'amidon qui a été entraîné à l'intérieur du fourreau.

Le profil de température testé ensuite (tableau 3.6) devait permettre la fusion de l'amidon dans la zone prévue à cet effet et ensuite la mise en pression de la matière fondue, ce qui facilite le passage de la matière dans la filière et son expansion à la sortie de l'extrudeuse. A la sortie de l'extrudeuse, la matière a un aspect similaire à celle obtenue en extrusion bivis. Cependant, ce matériau est plus rigide et sa microstructure est moins homogène. Ceci peut s'expliquer par le manque d'eau au cours de l'extrusion (difficile à introduire dans l'extrudeuse).

	FOURREAU				FILIERE	
Zone	1	2	3	4	5	6
Température (°C)	70	90	100	120	120	160

**Tableau 3.6.** Profil de température extrudeuse

Les tests en extrusion monovis ont permis de se rapprocher du procédé industriel. Le passage sur la chaîne industrielle nécessitera cependant l'ajustement des paramètres.

### 3.2.3 Mise en œuvre du système multicouche

L'optimisation du procédé de mise en forme du système multicouche, a mis en évidence l'importance de l'évolution de la température de la couche interne après sa sortie de l'extrudeuse. Cette température a été mesurée à l'aide d'un thermomètre sans contact Flashpoint F2 laser (Jules Richard Instruments) utilisant une longueur d'onde  $\lambda$  comprise entre 630-670 nm. Elle est la plus élevée à la sortie de la filière et au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la sortie, la matière refroidit et la température diminue (fig. 3.5).

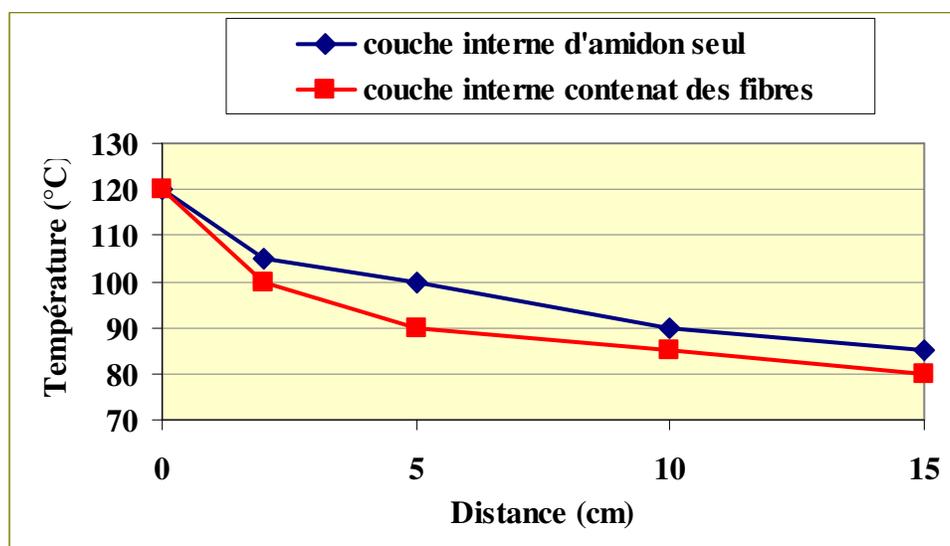


Figure 3.5. Evolution de la température de la couche interne avec ou sans fibres après la sortie de l'extrudeuse

Le film de PLA possédant une température de fusion élevée ( $T_f=193^\circ\text{C}$ ), n'a pas pu être ramolli par l'effet de la température de la couche interne, même déposé juste après la sortie de la matière. Par contre, le film de PCL possédant une température de fusion basse ( $T_f=58-61^\circ\text{C}$ ), a pu être déposé sur la couche interne après sa sortie de la filière. La distance entre la filière et l'endroit de dépôt du film de PCL dépendait de l'épaisseur du film et de la rapidité de refroidissement de la couche interne. La rapidité de refroidissement de la couche interne varie en fonction de sa composition (présence de différents types des fibres). Le film de PCL d'épaisseur  $60\ \mu\text{m}$  a été endommagé au cours de la mise en forme du système. Le film de PCL d'épaisseur de  $120\ \mu\text{m}$  a pu être déposé sur la couche interne. La distance entre la filière et l'endroit du dépôt de film était de l'ordre de 5 cm pour les formulations de la couche interne contenant les fibres. La température de la couche interne à cet endroit était de l'ordre de  $90^\circ\text{C}$ . Pour la couche interne contenant de l'amidon seul, cette distance était de l'ordre de 10 cm et la température était également de l'ordre de  $90^\circ\text{C}$  (fig. 3.5). Le refroidissement plus rapide de la couche d'amidon seul que celui de la couche renforcé par des fibres peut s'expliquer par une conductivité thermique plus élevée de l'amidon ( $0,2\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [132] que celle de cellulose ( $0,04\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

La température de la couche interne de l'ordre de  $90^\circ\text{C}$  permet alors le ramollissement optimal du film de PCL. De plus, la surface rugueuse de la couche interne améliore l'accrochage mécanique du film de polyester.

### 3.3 Conclusion

L'étude de la mise en forme de la couche interne d'amidon par le procédé d'extrusion a permis de déterminer les conditions optimales d'extrusion de l'amidon expansé. Le profil de vis choisi est peu cisailant et assure le convoyage de la matière le long de fourreau. La vitesse de rotation de vis est de 300 rpm environ. La filière utilisée est une filière plate qui permet d'obtenir un produit sous forme de film expansé à la sortie. La température optimale à la sortie du fourreau et dans la filière est de 160°C.

Les conditions de mise en forme des couches extérieures respectent les spécifications données par le fournisseur.

Les couches sont associées par action thermomécanique dans le procédé de laminage couchage.

Le choix de la formulation du système multicouche sera basé essentiellement sur deux critères :

- les propriétés attendues
- et les conditions de mise en forme.

Le système multicouche sera composé de la couche interne d'amidon expansé renforcé par des fibres végétales et de deux couches extérieures de PCL (120 µm).

## Chapitre 4. Techniques expérimentales

Les produits initiaux et les produits élaborés ont été caractérisés, en relation avec les fonctionnalités attendues. Pour cela, différentes techniques expérimentales ont été nécessaires.

### 4.1 Caractérisations physico-chimiques

#### 4.1.1 Masse volumique

La masse volumique des produits a été calculée selon la formule (4.1):

$$\rho = \frac{m}{L \times l \times e} \quad (4.1)$$

avec  $L$ ,  $l$ ,  $e$  et  $m$  respectivement la longueur, la largeur, l'épaisseur et la masse de l'échantillon.

La masse volumique a été calculée par mesure du volume et de la masse de dix échantillons de chaque formulation [82, 83, 133].

#### 4.1.2 Indice d'expansion

Il est possible de calculer l'indice d'expansion à partir des différents paramètres d'extrusion. L'indice d'expansion a été déterminé en faisant le rapport de la surface de la coupe transversale du film d'extrudat sur la surface de la filière. Les mesures ont été effectuées sur 10 échantillons, et l'indice d'expansion moyen a été calculé selon (4.2) [134].

$$I = \frac{S_{ech}}{S_{filiere}} = \frac{l_{ech} \times e_{ech}}{l_{filiere} \times e_{filiere}} \quad (4.2)$$

avec :

$S_{ech}$ -surface de la coupe transversale de l'échantillon

$S_{filiere}$ -surface de la sortie de la filière

$l$  et  $e$ -largeur et épaisseur

Certains auteurs [130] ont montré que l'indice d'expansion dépend principalement des conditions d'extrusion telles que la température, le temps de résidence de la matière dans l'extrudeuse et la quantité d'eau qu'elle contient. Dans notre cas, les échantillons ont toujours été extrudés dans les mêmes conditions.

Remarque importante: Après la sortie de l'extrudeuse, l'échantillon sous forme de film expansé passe sous une calandreuse. Cette calandreuse est formée par un tapis roulant (de vitesse variable) et d'un rouleau. Le film est alors tiré par la calandreuse avec une vitesse constante. Ceci permet d'avoir un film plat et régulier, ayant la même épaisseur pour chaque formulation. L'indice d'expansion est mesuré à partir du produit qui est passé par la calandreuse. Quelques mesures de l'indice d'expansion, à partir du produit à sa sortie de l'extrudeuse, ont été effectuées également, afin d'estimer l'influence de la présence de la calandreuse.

### 4.1.3 Absorption d'eau

L'hygroscopicité des produits a été déterminée par suivi de l'évolution de l'absorption d'eau (phase vapeur), par les échantillons conditionnés à des humidités relatives de 33, 56 et 75% [134].

Pour obtenir une atmosphère avec une humidité relative de 33, 56 et 75%, des béciers contenant respectivement des solutions saturées des sels de  $MgCl_2$ ,  $Ca(NO_3)_2$  et  $NaCl$  dans des enceintes hermétiques (dessiccateurs) ont été utilisées.

Après séchage à 105°C, pendant 48h, les échantillons ont été pesés et placés dans les enceintes. Ils ont ensuite été retirés régulièrement de l'enceinte, pesés et placés à nouveau dans l'enceinte. Les mesures de masse ont été effectuées jusqu'à saturation de l'échantillon en vapeur d'eau.

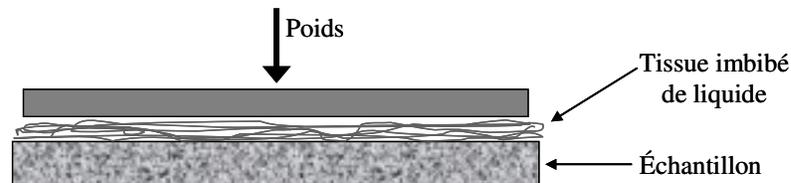
L'absorption d'eau est calculée selon la formule (4.3) :

$$\text{Absorption d'eau (\%)} = \frac{m_{\text{mesurée}} - m_{\text{initiale}}}{m_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (4.3)$$

#### 4.1.4 Absorption du liquide

Un protocole proche des conditions réelles d'utilisation de la barquette (quantité, temps, température) a été défini pour suivre l'absorption de liquide sur les matériaux élaborés. Pour les barquettes en PSE, la quantité moyenne de liquide absorbé est d'environ  $12 \text{ g/dm}^2$ , ce qui correspond approximativement à la quantité d'exsudat de viande. Ces barquettes sont utilisées pendant une courte période de temps (environ 3 jours) et conservées à des températures d'environ  $4^\circ\text{C}$ .

Dans le cas des composites élaborés, les éprouvettes du système multicouche ont été percées de façon à avoir la répartition des trous identique à celle de la barquette de PSE. Elles ont été ensuite recouvertes d'un tissu imbibé de la quantité correspondante de sérum physiologique (simule l'exsudat de viande) (voir fig. 4.1). Un poids simulant la masse de viande a été placé sur le tissu. Les éprouvettes ont été ensuite placées à la température de  $4^\circ\text{C}$  (au réfrigérateur). La quantité de liquide absorbé a été déterminée par suivi de l'évolution de la masse des échantillons. Les mesures de la masse ont été effectuées toutes les 24h pendant 3 jours. Le taux de liquide absorbé a été déterminé selon la formule 4.3.



**Figure 4.1.** Absorption du liquide

Les propriétés mécaniques des échantillons ont été également mesurées après 3 jours de conditionnement, dans un premier temps. Dans un second temps les propriétés mécaniques ont été mesurées sur les éprouvettes après un temps de conditionnement plus court (6-36h). Cette étude a été menée dans le but de déterminer la quantité maximale de liquide qui peut être absorbée par les échantillons sans que leurs propriétés mécaniques soient dégradées.

## 4.2 Caractérisations mécaniques

Les produits ont été caractérisés selon leurs propriétés mécaniques. Les essais de flexion ont permis de mesurer les caractéristiques telles que le module d'Young, les contraintes et les déformations en flexion des produits [80, 82]. La mesure de la résistance au choc Charpy a permis de déterminer la résilience des matériaux.

### 4.2.1 Essais de flexion

La déformation d'un barreau rectangulaire reposant sur deux appuis par l'intermédiaire d'un poinçon appliqué à égale distance des appuis et se déplaçant à vitesse constante, est la méthode la plus couramment rencontrée. Elle fait l'objet des normes EN ISO 178, ASTM D790, D5934 et D5943.

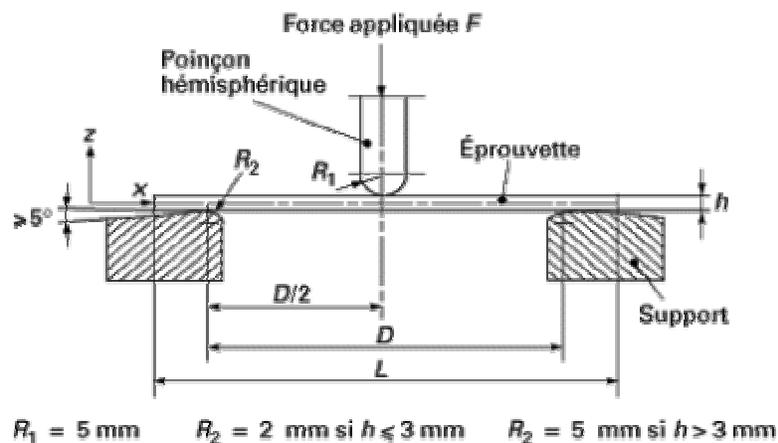


Figure 4.2. Essais de flexion 3 points [128]

Le mode opératoire est simple mais certaines conditions doivent être respectées. L'éprouvette, dont les dimensions moyennes normalisées sont de  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ , est placée sur un montage spécifique adapté à une machine de traction, avec une distance entre les appuis  $D$  égale à 16 fois l'épaisseur  $h$ . La vitesse  $v$  du poinçon est faible, de l'ordre de  $2 \text{ mm/min}$ . Lorsqu'il n'est pas possible d'utiliser une éprouvette normalisée, il convient de respecter le rapport longueur/épaisseur  $L/h=20$ .

On enregistre la courbe de la flèche  $Y$  en fonction de la force  $F$  à partir de laquelle il est possible de calculer la contrainte à la rupture et le module d'Young.

La contrainte et la déformation ont pour expression :

$$\sigma_R = \frac{3 \times F_R \times D}{2 \times b \times h^2} \quad (9) \quad \text{et} \quad \varepsilon_R = \frac{6 \times h \times Y_R}{D^2} \quad (4.4)$$

avec :

$F_R$ -force à la rupture (ou force maximale),

$Y_R$ -flèche correspondante,

$D$ -distance entre les appuis,

$b$ -largeur de l'éprouvette,

$h$ -épaisseur de l'éprouvette.

Le module d'Young peut être calculé à partir de la pente  $F/Y$ , de la tangente de la courbe force-flèche suivant la relation (4.5):

$$E = \frac{D^3}{4 \times b \times h^3} \times \frac{F}{Y} \quad (4.5)$$

Les essais mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes conditionnées après extrusion: 7 jours à température ambiante à des humidités relatives de 33, 56 et 75%.

Les dimensions des éprouvettes étaient de  $95 \times 22 \times 4 \text{ mm}^3$ .

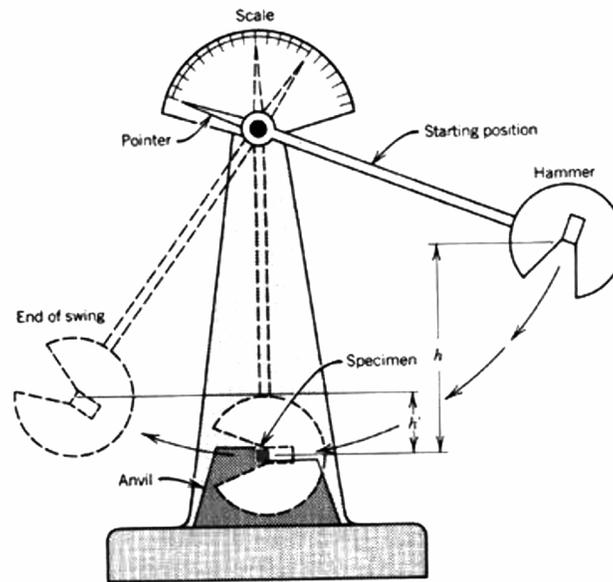
La déformation est mesurée au moyen d'une presse de marque Adamel Lhomargy DY26. La vitesse de poinçon est égale à  $2 \text{ mm/min}$ , avec un capteur de force de  $50 \text{ daN}$ . Pour chaque série, les mesures ont été réalisées sur 5 à 10 éprouvettes.

## 4.2.2 Résistance au choc Charpy

La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée au cours de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé, sous l'action d'un percuteur doté d'une énergie cinétique suffisante. L'impact est généré par une masse à mouvement pendulaire avec une vitesse généralement comprise entre 1 et 4 m/s. L'angle de remontée du pendule après le choc permet de calculer l'énergie de rupture. L'appareil utilisé porte le nom de mouton-pendule.

Le principe du choc Charpy est celui de la flexion d'une éprouvette (avec ou sans entaille) reposant sur les deux appuis simples avec la charge centrale. Cet essai fait l'objet des normes NF EN ISO 179, ISO 179-1 et -2, ASTM D 5942 et D 6110.

Différents types de rupture sont distingués pour les plastiques : rupture totale, charnière, partielle ou pas de rupture. La résistance au choc Charpy est exprimée sous forme de résilience, énergie absorbée, rapportée à la section, sous entaille si elle existe (résilience transversale en  $J/m^2$ ).



**Figure 4.3.** Schéma d'un appareil mouton-pendule pour les essais au choc Charpy [128]

Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes non entaillées de dimensions moyennes  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ . L'énergie absorbée est mesurée au moyen d'un appareil mouton-pendule ZWICK 5102. Le pendule utilisé correspond à niveau d'énergie de 0,5 J. Pour chaque série, les mesures ont été effectuées sur 15 éprouvettes.

## 4.3 Caractérisations morphologiques

### 4.3.1 Caractéristiques morphologiques des fibres

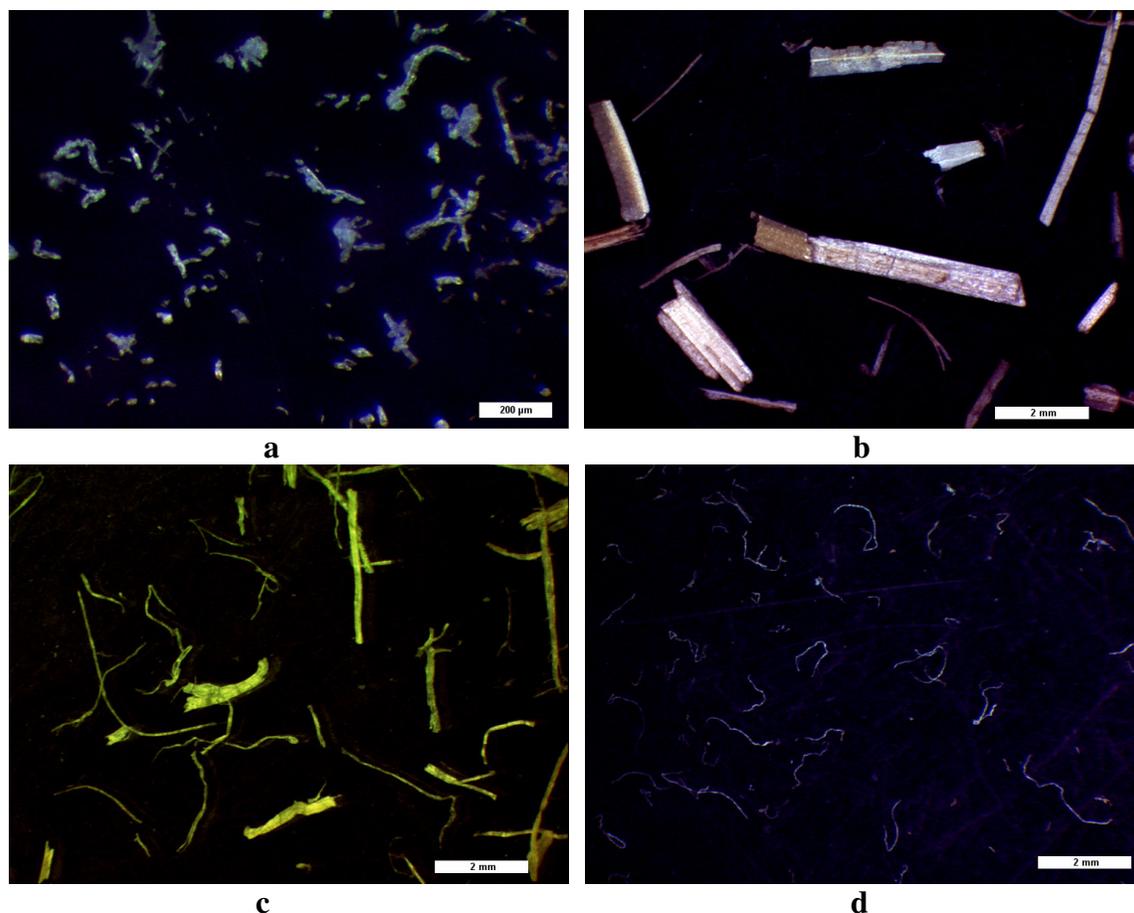
La géométrie des fibres est le facteur qui influence le plus les propriétés mécaniques (en relation avec la microstructure) des composites élaborés.

La longueur et le diamètre des fibres ont été déterminés à l'aide de la microscopie optique couplée à l'analyse d'image.

#### 4.3.1.1 Longueurs des fibres brutes

Dans un premier temps, la longueur moyenne et le diamètre moyen des fibres brutes ont été déterminés. Les fibres ont été directement déposées sur une lame de verre pour réaliser ces mesures. Chaque type de fibres possède des morphologies différentes (fig. 4.4). Les fibres de cellulose (courtes) ont été séparées et dispersées par dépôt sur une lame de verre. Les fibres de linter de coton sont enchevêtrées : nous avons dû les séparer manuellement avant de les déposer sur la lame. Les fibres de chanvre sont aussi enchevêtrées et sous forme de faisceaux composés de plusieurs filaments accolés. Les fibres de paille de blé forment aussi des faisceaux. Contrairement aux fibres de chanvre, ces faisceaux n'étaient pas enchevêtrés. Les faisceaux les plus petits pour la mesure du diamètre (fibres de chanvre et paille de blé) ont été choisis. Ces deux types de fibres étaient dispersés lors du dépôt sur la lame de verre.

La mesure de la longueur des fibres après extrusion a été effectuée afin de quantifier la dégradation (éventuelle) des fibres causée par les contraintes liées au procédé de mise en forme.



**Figure 4.4.** Microscopie optique de fibres (a) cellulose (grossissement  $\times 50$ ), (b) paille de blé (grossissement  $\times 6$ ), (c) chanvre (grossissement  $\times 6$ ), (d) linter de coton (grossissement  $\times 6$ )

#### 4.3.1.2 Longueur des fibres après mise en œuvre

L'interaction chimique entre l'amidon et les fibres végétales est basée sur les liaisons hydrogènes. De plus, les fibres végétales ne sont pas solubles dans l'eau, contrairement à l'amidon qui peut se solubiliser dans l'eau lorsque la température de l'eau est de l'ordre de la température de gélification de l'amidon. Pour extraire les fibres, les composites ont été dissous dans l'eau, sous agitation pendant 20 min, à 60°C. La filtration de la solution chaude permet de récupérer les fibres. Les fibres sont ensuite, séchées pendant 2 jours à l'air libre.

L'analyse d'images conduit à une description quantitative ou à une reconnaissance des formes. Elle est particulièrement adaptée à l'étude des échantillons microscopiques. L'analyseur est relié au microscope optique. Il permet, de numériser des documents grâce à une caméra.

Un microscope optique WILD M8 avec des grossissements allant de  $\times 6$  (pour les mesures des longueurs de fibres longues) jusqu'à  $\times 80$  (pour les mesures des diamètres) a été utilisé. Le microscope est équipé d'une caméra JVC, reliée à un ordinateur.

L'analyse d'images a été effectuée à l'aide du logiciel d'analyse OPTIMAS 6.1. Pour chaque fibre une ligne brisée reliant les deux extrémités de la fibre a été dessinée. La longueur de chaque fibre a été déterminée par le logiciel, à partir de cette ligne.

La caractérisation de la longueur des fibres a été effectuée sur au moins 850 fibres pour chaque lot [135], afin d'avoir une longueur moyenne représentative. Au cours de l'acquisition des images, certaines précautions ont été prises :

- les fibres déposées sur la lame de verre ont été choisies aléatoirement,
- la dispersion des fibres sur la lame de verre était importante et a conduit à l'acquisition d'un plus grand nombre d'images,
- la totalité des fibres déposée sur la lame de verre a été mesurée (il n'était donc pas nécessaire d'effectuer la correction de masque de mesure).

Les valeurs des diamètres ont aussi été mesurées, sur une cinquantaine de fibres.

Deux paramètres ont été définis pour chaque lot :

- longueur moyenne en nombre :  $\bar{L}_n = \frac{\sum(L_i n_i)}{\sum n_i}$  (4.6)

- longueur moyenne en longueur :  $\bar{L}_l = \frac{\sum(L_i^2 n_i)}{\sum(L_i n_i)}$  (4.7)

L'indice de polydispersité (*PDI*) ainsi que le facteur de forme des fibres ont été également calculés.

Par analogie avec l'indice de polymolécularité, pour les masses molaires de polymères, on peut définir un indice de polydispersité (*PDI*) pour les longueurs des fibres traduisant la distribution en longueur, défini par le rapport :

$$PDI = \frac{\bar{L}_n}{\bar{L}_t} \quad (4.8)$$

Le facteur de forme des fibres a été déterminé en faisant le rapport de la longueur de la fibre sur le diamètre.

Les distributions des longueurs des fibres ont permis d'étudier la dégradation de la longueur des fibres au cours de la mise en forme pour chaque type de composite.

### 4.3.2 Microstructure du composite

Pour mieux comprendre la relation entre la microstructure et les propriétés fonctionnelles, la taille et l'épaisseur des parois des cellules, ainsi que le taux des cellules ouvertes des composites élaborés, ont aussi été mesurées.

#### 4.3.2.1 Taille de cellules

Pour déterminer le diamètre de cellules, la microscopie électronique à balayage, couplée à l'analyse d'images a été utilisée.

Pour réaliser cette étude, la surface de la coupe transversale des échantillons a été observée. Les échantillons ont été coupés avec une lame de rasoir et l'acquisition des images a été réalisée avec un microscope électronique à balayage environnemental FEI Quanta 200 FEG (grossissement  $\times 60$  pour les composites élaborées et  $\times 100$  pour la couche absorbante de la barquette en PS expansé).

Sur les micrographies obtenues, 2 zones possédant des cellules de taille différente se distinguent. Les cellules de petite taille se trouvent dans la zone proche de la surface de l'échantillon tandis que les cellules de taille plus importante sont au cœur de l'échantillon.

Les dimensions d'environ 100 cellules, appartenant à la zone du cœur d'échantillon, ont été mesurées, pour chaque formulation à l'aide du logiciel d'analyse d'images AnalySYS 3.0.

A partir des résultats, l'indice de sphéricité, l'épaisseur de parois des cellules ainsi que le diamètre moyen des cellules ont été calculés.

Deux moyennes (équations 4.9, 4.10) ont été calculées pour le diamètre de cellule [79,136] :

- diamètre moyen en nombre :  $\bar{D}_n = \frac{\sum(D_i n_i)}{\sum n_i}$  (4.9)

- diamètre moyen en poids :  $\bar{D}_w = \frac{\sum(D_i^2 n_i)}{\sum(D_i n_i)}$  (4.10)

Les distributions des diamètres de cellules (présentées sous forme d'histogramme) révèlent la microstructure des composites (la texture).

L'indice de polydispersité (*PDI*) pour les diamètres de cellules, traduisant la distribution en taille de cellules, est défini par le rapport :

$$PDI = \frac{\bar{D}_n}{\bar{D}_w} \quad (4.11)$$

Lorsque la distribution en taille est étroite, la valeur de PDI est proche de 1 et la taille de cellules est plus uniforme [137].

Pour calculer l'indice de sphéricité (équation 4.12) les longueurs du petit axe ( $b$ ) et du grand axe ( $a$ ) des cellules, assimilées à des ellipses, ont été mesurés (fig. 4.5).

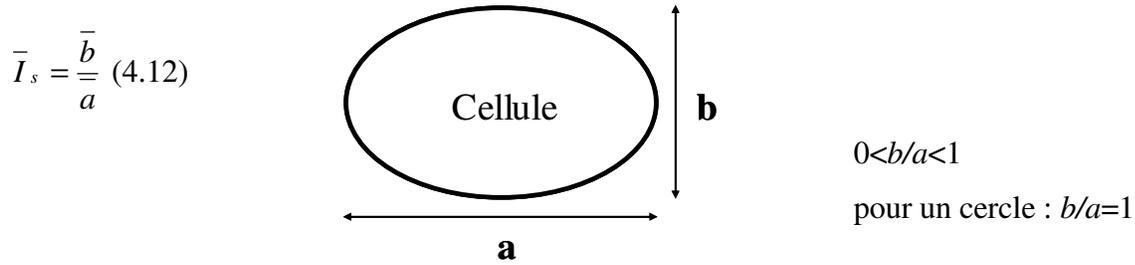


Figure 4.5.

L'épaisseur des parois de cellules pour chaque composite a été calculée en faisant l'hypothèse que les cellules sont des sphères creuses agencées selon un empilement cubique à face centrées (CFC) de compacité 0,74 (fig. 4.6).

$$\rho_{mousse} = \frac{m_{amidon}}{V_{mousse}} = \frac{\rho_{amidon} \frac{4}{3} \pi (R^3 - r^3)}{\frac{4}{3} \pi R^3 \cdot 0,74} = 0,74 \times \rho_{amidon} \times \left(1 - \frac{(R-e)^3}{R^3}\right) \quad (\text{avec } r=R-e) \quad (4.13)$$

avec :

$\rho_{mousse}$  -densité du composite

$\rho_{amidon}$  -densité de l'amidon (1.55) [138]

$R$ -rayon extérieur

$r$ -rayon intérieure

$e$ -épaisseur de paroi

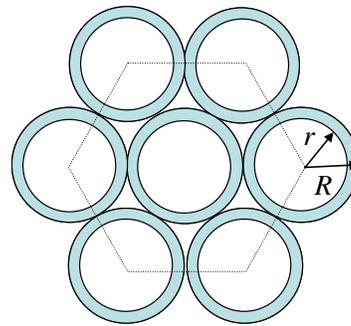


Figure 4.6.

### 4.3.2.2 Taux de cellules ouvertes

Le taux de cellules ouvertes de la couche interne a été mesuré à l'aide d'un pycnomètre. Cet appareil est constitué de deux cellules (volumes) qui sont en communication. La mesure est basée sur le principe de déplacement des fluides (gaz) d'Archimède. La loi physique utilisée est la loi de gaz parfaits :

$$P \times V = n \times R \times T \quad (4.14)$$

avec :  $P$ -pression (Pa) ;

$V$ -volume ( $\text{m}^3$ ) ;

$n$ -nombre de moles de gaz (mol) ;

$R$ -constante ( $8,31 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ;

$T$ -température (K).

Cette technique consiste à mettre sous pression de gaz (hélium ou azote) la cellule contenant l'échantillon. La variation de la pression du gaz due à la présence de l'échantillon de volume connue  $V_g$  (volume géométrique) permet de mesurer le volume réel de l'échantillon  $V_r$  (volume occupé par les cellules fermées et la matière qui les enrobe, partie compacte). Par différence, on obtient le volume occupé par les cellules ouvertes dont le taux  $T_{CO}$  est donné par la formule :

$$T_{CO} = \frac{(V_g - V_r)}{V_g} \times 100 \quad (4.15)$$

Pour réaliser cette étude un pycnomètre de marque Quanta chrome a été utilisé. Le gaz utilisé est l'azote. Les essais ont été réalisés sur l'ensemble de 3 éprouvettes de dimensions moyennes  $70 \times 40 \times 4 \text{ mm}^3$ . Pour chaque série, 2 mesures ont été effectuées.

## 4.4 Evaluation de la biodégradabilité

A l'issue de la partie bibliographique, certaines méthodes de mesure de biodégradabilité ont été retenues.

### 4.4.1 Méthode par détermination de la demande en oxygène

Cette méthode fait l'objet de la norme ISO 14851 [119].

Les essais ont été réalisés avec trois banc de respiromètre OxiTop® IS 6 (fig. 4.7). La mesure de la demande biochimique en oxygène (*DBO*) avec le système OxiTop® est basée sur le principe de différence de pression. La mesure est effectuée par mesure de pression par sonde de pression électronique piezo résistante. Les fioles du banc ont été agitées à l'aide d'un agitateur magnétique.



Figure 4.7. Système de mesure Oxytop®

Il s'agit de placer les échantillons à tester dans un respiromètre fermé capable d'évaluer la consommation en oxygène du milieu. Les échantillons sont d'une masse définie par la demande théorique en oxygène calculée en accord avec la norme. La masse calculée était de l'ordre de 114 mg pour les échantillons d'amidon et de 240 mg pour le PCL. Dans les deux cas, la masse d'environ 100 mg d'échantillon a été introduite dans des fioles, sous forme de petits morceaux de taille  $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$  pour la couche interne et le système multicouche et de taille de  $4 \times 4 \times 0,12 \text{ mm}^3$  pour la couche extérieure.

Le milieu d'essai choisi pour les tests est un milieu d'essai normalisé. Ce type de milieu est utilisé pour simuler un « environnement naturel ». Le milieu d'essai a été préparé selon la norme.

Il est composé des solutions suivantes :

Solution A :  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (8,5 g/L),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (22,5 g/L),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  (33,4 g/L),  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,5 g/L)

Solution B :  $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  (22,5 g/L)

Solution C :  $\text{CaCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  (36,4 g/L)

Solution D :  $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  (0,25 g/L)

Pour la préparation d'1 litre du milieu d'essai : 10 mL de solution A et 1 mL de chacune des solutions B à D ont été ajoutés à environ 500 mL d'eau distillée. La solution a été ensuite complétée à 1000 mL avec l'eau distillée. Le pH du milieu était de l'ordre de 6,8.

Les microorganismes utilisés dans la préparation de la solution d'essai proviennent des boues activées d'une station de traitement des eaux usées. Des quantités égales à 97 mL de milieu d'essai et à 3 mL de boues activées ont été introduites dans les fioles.

Les essais pour chaque formulation ont été triplés. Le témoin de l'expérience (blanc) est représenté par un système (3 fioles) ne contenant pas d'échantillon, pour chaque essai. La demande en oxygène du témoin est attribuée uniquement aux boues activées. Les essais se sont déroulés sur un période de 31 jours. Les essais ont été arrêtés quand la consommation de l'oxygène n'était plus détectable. Durant toute la durée des expériences, la température de la salle a été maintenue à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Si la *DBO* était trop importante durant l'essai, une aération par ouverture des fioles de 3-4 minutes était effectuée afin de restaurer l'oxygène du milieu.

La demande biochimique en oxygène des matériaux ( $DBO_m$ ) a été calculée selon la formule 4.16:

$$DBO_m \text{ (mg/L)} = DBO_{tot} - DBO_b \quad (4.16)$$

où la  $DBO_{tot}$  est la demande biochimique en oxygène du matériau dans le respiromètre ;  $DBO_b$  est la demande biochimique en oxygène de blancs (la moyenne des trois blancs) [24].

#### **4.4.2 Simulation d'enfouissement dans le sol avec du terreau inoculé avec des boues activées de station de traitement des eaux usées**

La dégradation des éprouvettes a été suivie en enfouissant les composites élaborés dans du terreau inoculé avec des boues activées. 300 g de terreau de commerce sont placés dans des barquettes en aluminium d'un volume de 2 l. Les barquettes ont été percées sur les faces latérales pour permettre une aération du système. L'inoculation du terreau a été effectuée en ajoutant 50 mL de boues activées. L'humidité relative initiale du terreau était de l'ordre de 60%. L'humidité relative du système a été maintenue en ajoutant 50 mL de l'eau distillée tous les 3-4 jours durant les essais [139]. L'inoculation du terreau a été renouvelée tous les 30 jours au cours des trois premiers mois. Chaque barquette contient 5 éprouvettes de différentes formulations du système multicouche enfouies à environ mi-hauteur dans le terreau. La température de la salle où les barquettes ont été placées durant l'essai a été maintenue à  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Les échantillons ont été déterrés après 30, 51, 86, 122 et 170 jours [139]. Ils ont été ensuite nettoyés à l'aide d'une brosse pour enlever le terreau et puis séchés à l'air libre.

La perte de masse des échantillons n'a pas pu être déterminée car la masse mesurée était très liée au mode de nettoyage. L'observation de la surface des matériaux a été effectuée en microscopie électronique à balayage afin de suivre la colonisation de la surface des échantillons par les champignons [23]. Une étude de la dégradation de surface des échantillons par analyse d'images a été menée afin de quantifier la détérioration des échantillons au cours de l'enfouissement. L'acquisition des images a été réalisée à l'aide d'une caméra modulé Tri CCD Sony. A partir des images, les surfaces des échantillons avant et après l'enfouissement dans le sol, ont été déterminées à l'aide du logiciel d'analyse d'images Adobe Photoshop 7.0 CE®. Le taux de dégradation de surface des échantillons a été calculé.

## **Chapitre 5. Etude de la couche interne**

Les propriétés physico-chimiques, mécaniques et texturales des formulations de la couche interne, élaboré par extrusion, ont été caractérisées. L'influence des différents paramètres: taux de fibres, type de fibres (formulations avec 10% de fibres) et présence d'agent nucléant (hydrocerol) dans les systèmes élaborés a été étudiée afin de comprendre les mécanismes mis en jeu et de choisir la formulation optimale de la couche interne pour le système multicouche.

### **5.1 Propriétés physico-chimiques**

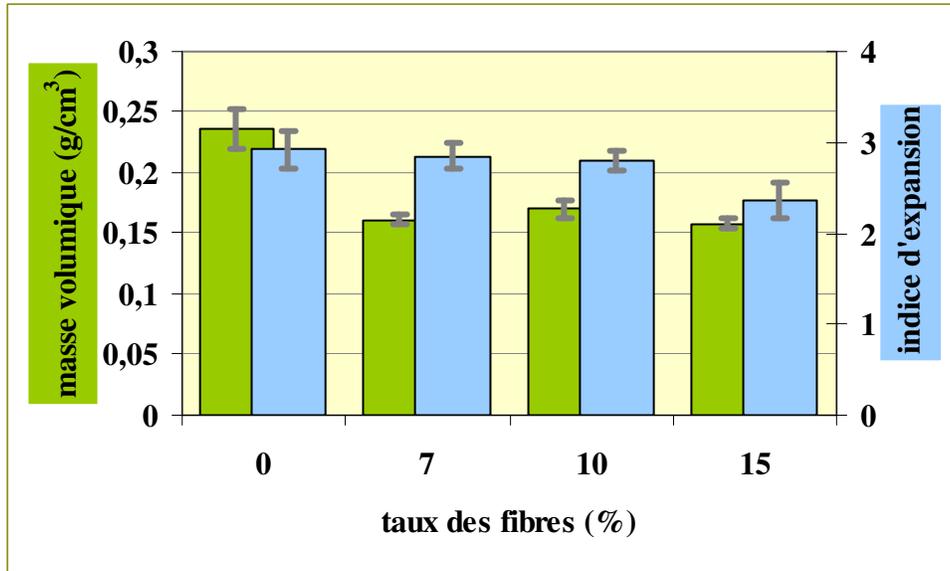
Les propriétés physico-chimiques des matériaux à base d'amidon expansé dépendent des conditions de mise en forme et de la structure du produit obtenu. Les conditions de mise en forme ont été fixées précédemment. L'évolution des propriétés des composites en fonction de leur composition a été étudiée.

#### **5.1.1 Masse volumique et indice d'expansion**

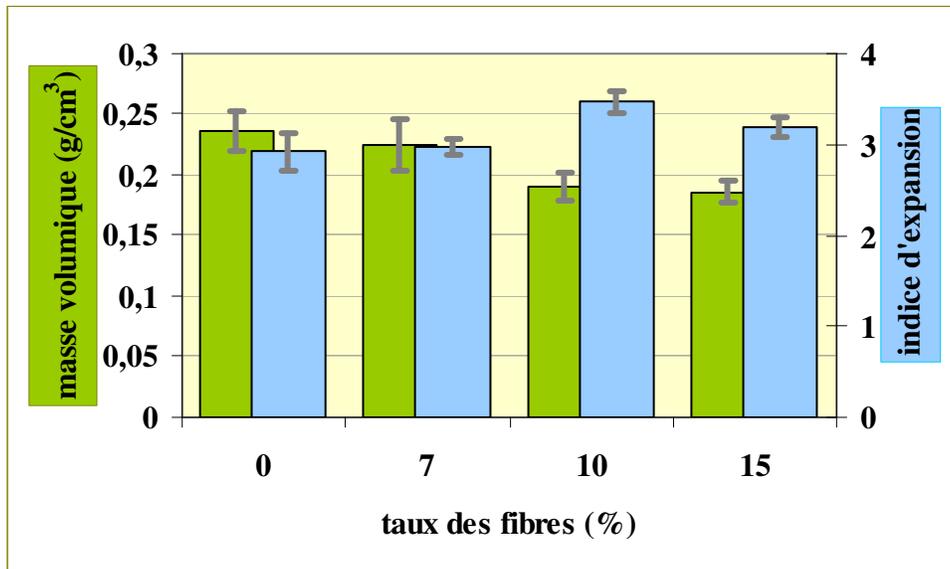
##### **Influence du taux de fibres**

L'évolution de la masse volumique et de l'indice d'expansion des formulations contenant les fibres de cellulose et les fibres de paille de blé a été étudiée afin d'estimer l'influence du taux de fibres sur ces propriétés. Deux types de fibres ont été choisis en fonction de leur facilité d'introduction dans l'extrudeuse (paille et cellulose).

L'évolution de la masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ ) et de l'indice d'expansion des éprouvettes contenant 17% d'eau et 2 % de talc, en fonction du taux de fibres, est présentée sur les figures 5.1 et 5.2.



**Figure 5.1.** Evolution de la masse volumique et de l'indice d'expansion en fonction du taux de fibres pour les formulations contenant les fibres de cellulose



**Figure 5.2.** Evolution de la masse volumique et de l'indice d'expansion en fonction du taux de fibres pour les formulations contenant les fibres de paille de blé

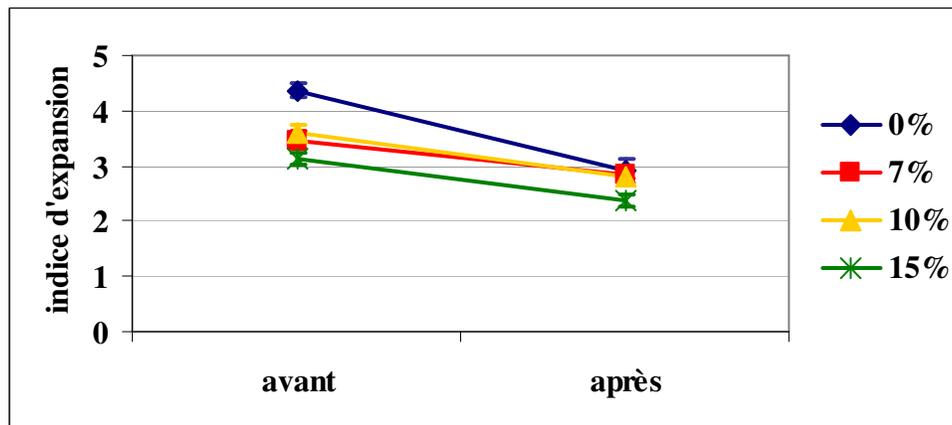
Pour les deux types de formulations, on observe une diminution de la masse volumique avec un ajout de fibres croissant. Des résultats semblables ont été rapportés dans la littérature. Glenn et al. [94] ont étudié les propriétés de différents composites à base d'amidon expansé, préparés par moulage. Ces auteurs ont noté une diminution de la masse volumique de l'amidon expansé pour un ajout de fibres allant de 3,6 à 6,9% en masse.

Une hypothèse pour expliquer les évolutions des caractéristiques consiste à supposer que lorsque le taux de fibres augmente, le nombre de cellules augmente (effet nucléant). Cet effet tend à réduire la masse volumique du matériau : le nombre de cellules augmente, leur taille est plus petite et leurs parois sont plus fines. De même, les formulations contenant les fibres de cellulose ont une masse volumique plus faible que celles contenant les fibres de paille de blé. On peut expliquer ceci par une longueur des fibres moins élevée pour les fibres de cellulose ( $l=131 \mu\text{m}$  avant la mise en forme des composites) contre 2,62 mm pour les fibres de paille de blé. Un plus grand nombre de fibres conduit à un plus grand nombre de sites de nucléation des cellules pour un même taux pondéral. Cependant, ce résultat n'est pas en accord avec l'hypothèse de Soykeabkaew et al. [93]. Ces auteurs ont en effet observé une augmentation de la masse volumique de l'amidon expansé lors de l'ajout des fibres. Ils ont attribué ceci à une diminution de la taille des cellules qui conduit à une augmentation de l'épaisseur de parois. Ce désaccord peut provenir du fait que ces auteurs ont utilisé le procédé de moulage pour la mise en forme des composites. Afin de vérifier notre hypothèse la taille des fibres, la taille des cellules ainsi que l'épaisseur de parois ont été systématiquement étudiées par la suite.

En ce qui concerne l'indice d'expansion, les résultats montrent une augmentation de l'indice d'expansion pour les formulations contenant les fibres de paille de blé. Ceci est en accord avec la diminution de la masse volumique lorsque le taux de fibres croît. Pour les formulations contenant des fibres de cellulose, une diminution de l'indice d'expansion avec un taux de fibres croissant est observée. La masse volumique, plus faible, pour les formulations contenant les fibres de cellulose peut être la conséquence, non pas d'une expansion plus importante, mais d'un plus grand nombre de cellules, de tailles plus petites.

L'indice d'expansion, pour les formulations contenant les fibres de cellulose, a également été mesuré pour les produits à la sortie de l'extrudeuse. L'évolution de l'indice d'expansion pour les produits à la sortie de l'extrudeuse et après passage dans la calandreuse est représentée sur la figure 5.3.

Les valeurs de cet indice sont plus importantes à la sortie de l'extrudeuse qu'après le passage dans la calandreuse. La présence de la calandreuse influence l'expansion des produits. On mesure tout de même différentes valeurs de l'indice de l'expansion (après le passage par la calandreuse) pour les différentes formulations (fig. 5.1, 5.2). On peut considérer la présence de cette calandre comme un paramètre procédé ayant une influence sur la valeur de l'indice. Il n'en demeure pas moins un paramètre à considérer dans la mesure où il ne masque pas complètement l'effet (faible) du taux des fibres incorporées.

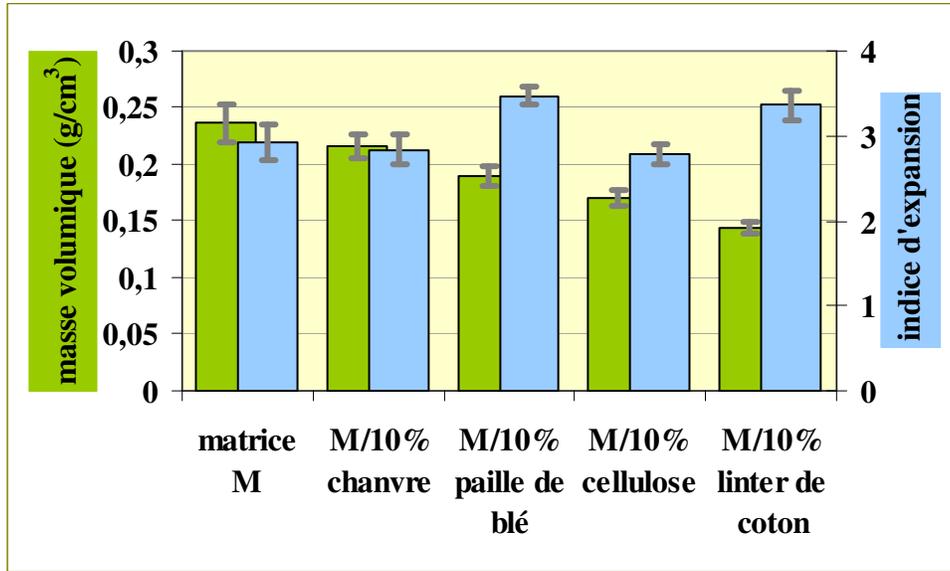


**Figure 5.3.** Evolution de l'indice d'expansion avant et après le passage par la calandreuse pour les formulations contenant différents taux des fibres de cellulose

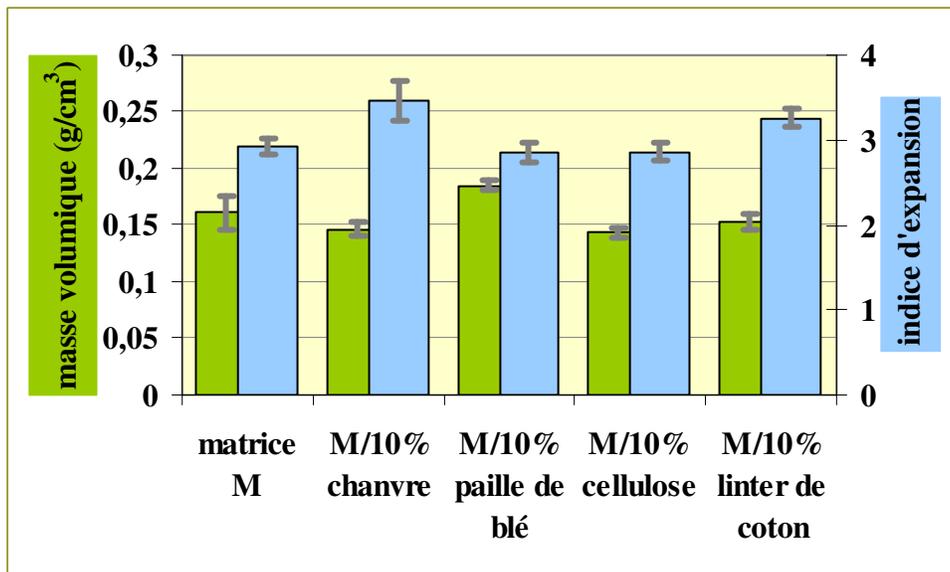
### Influence de la nature des fibres

Les caractérisations des formulations, avec le même taux de différentes fibres (10%) et avec ou sans agent nucléant et porogène (hydrocerol) vont permettre de quantifier l'influence du type de renfort sur les propriétés recherchées.

L'évolution de la masse volumique et de l'indice d'expansion en fonction du type de renfort est présentée sur la figure 5.4 pour les formulations sans hydrocerol et sur la figure 5.5 pour les formulations contenant de l'hydrocerol.



**Figure 5.4.** Evolution de la masse volumique et de l'indice d'expansion en fonction du type de fibres pour les formulations sans hydrocerol



**Figure 5.5.** Evolution de la masse volumique et de l'indice d'expansion en fonction du type de fibres pour les formulations contenant l'hydrocerol

Pour les formulations qui ne contiennent pas l'hydrocerol, on observe une diminution de la masse volumique avec l'ajout de fibres (fig. 5.4). Le composite le plus léger est celui qui contient les fibres de linter de coton. Ce composite, ainsi que celui contenant les fibres de paille de blé, ont un indice d'expansion plus élevé.

Avec l'ajout d'hydrocerol, on observe une diminution importante de la masse volumique pour la matrice et pour les formulations contenant les fibres de chanvre et les fibres de cellulose. Cette diminution existe aussi pour la formulation contenant les fibres de paille de blé mais elle est bien moins importante. Pour la formulation avec les fibres de linter de coton, une faible augmentation de la masse volumique est notée.

Dans le cas des formulations contenant les fibres de chanvre, une augmentation importante de l'indice d'expansion avec l'ajout d'hydrocerol a été observée (fig. 5.5). Ceci peut expliquer la diminution de la masse volumique pour ce composite. Par contre, l'indice d'expansion varie peu pour la matrice et pour les composites contenant les fibres de paille de blé et les fibres de cellulose. Ceci peut s'expliquer par l'hypothèse précédemment citée : la diminution de la masse volumique est la conséquence de la formation d'un plus grand nombre de cellules, de taille plus petite et dont la paroi plus fine. La présence de l'hydrocerol, dans le cas de la matrice, est à l'origine de cette diminution importante de la masse volumique.

## 5.1.2 Absorption d'eau

### Influence du taux de fibres

Les valeurs de quantité d'eau maximale absorbée par les échantillons (hygroscopicité) sont représentées en fonction du taux de fibres, après un conditionnement de 200h à des humidités relatives de 33, 56 et 75% (fig. 5.6, 5.7). Les résultats obtenus font apparaître un écartype faible.

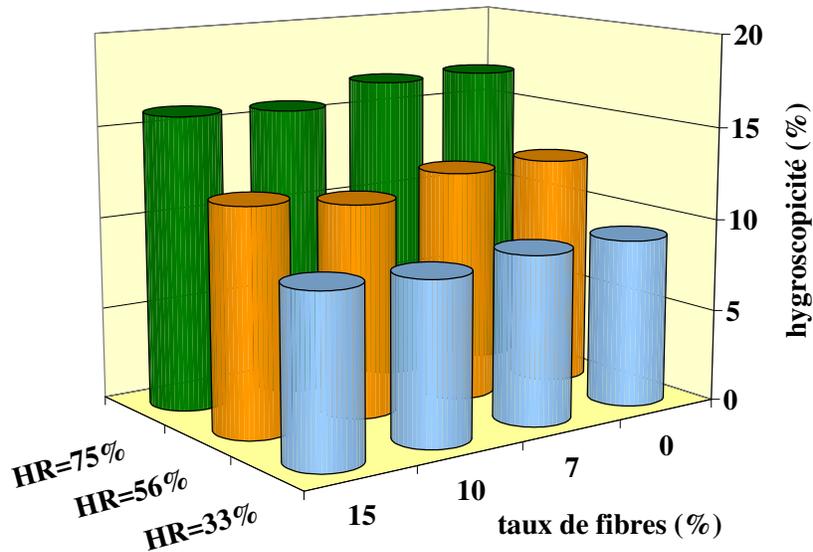
Les valeurs de l'hygroscopicité de la matrice obtenues à des HR de 33, 56 et 75% sont égales à 9, 12,5 et 17% respectivement. Soykeabkaew et al [93] ont rapporté les valeurs de l'hygroscopicité d'amidon expansé égales à 7,9, 11,1 et 16,6% à des HR de 33, 53 et 75%. Ainsi, nos résultats sont proches de ceux obtenus par ces auteurs.

Pour les deux types de formulations, on observe une hygroscopicité légèrement moins importante pour la matrice d'amidon renforcée par des fibres.

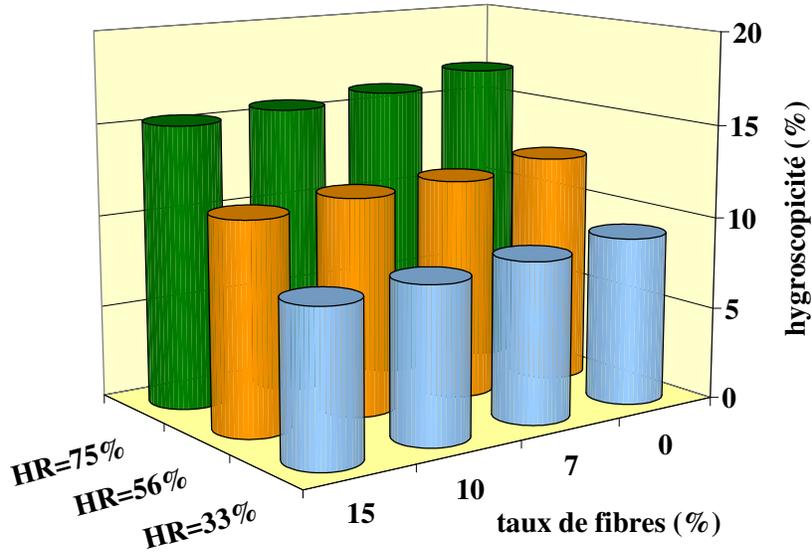
On peut donc supposer que:

- la présence des fibres modifie la sensibilité à l'eau de l'amidon,
- la présence des fibres (qui absorbent moins d'eau) est à l'origine de cette diminution de la sensibilité à l'eau des composites.

Pour vérifier cette deuxième hypothèse, l'absorption d'eau par des fibres (seules) a été mesurée (fig. 5.10). On peut conclure que même les fibres absorbent de l'eau mais cette absorption est moins importante que celle de l'amidon (10% maximum au lieu de 17%). Cette absorption moindre par les fibres est à l'origine de la faible diminution de la sensibilité à l'eau du composite à base d'amidon expansé, renforcé par des fibres.



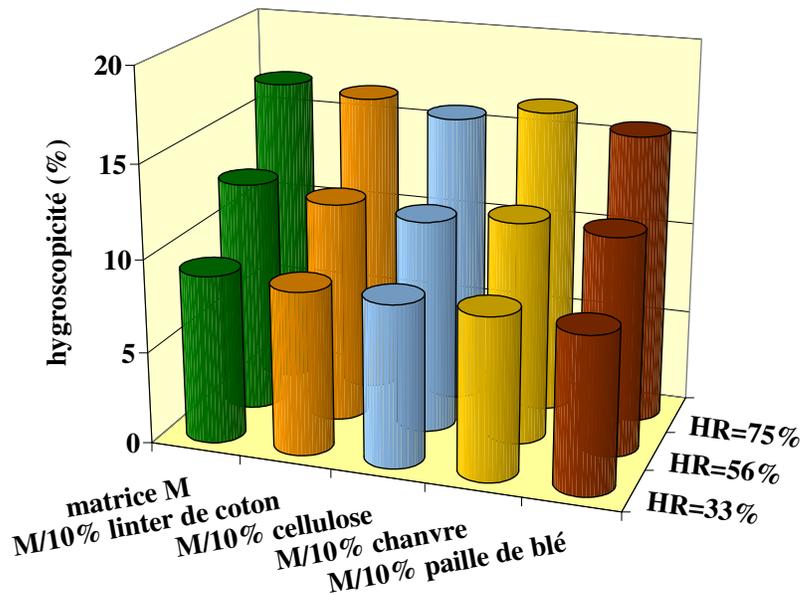
**Figure 5.6.** Evolution de l'hygroscopicité en fonction du taux de fibres pour les formulations contenant les fibres de cellulose



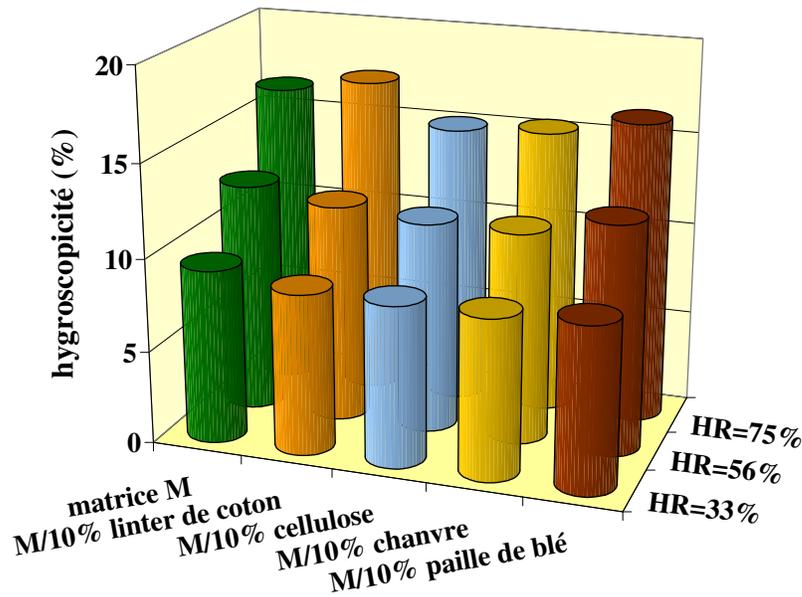
**Figure 5.7.** Evolution de l'hygroscopicité en fonction du taux de fibres pour les formulations contenant les fibres de paille de blé

**Influence de la nature des fibres**

Les quantités maximales d'eau absorbée par les échantillons contenant différents types de fibres sont représentées, pour les formulations sans hydrocerol (fig. 5.8) et pour les formulations avec hydrocerol (fig. 5.9).



**Figure 5.8.** Hygroscopicité des formulations contenant 10% de fibres



**Figure 5.9.** Hygroscopicité des formulations contenant 10% de fibres en présence d'hydrocerol

Pour les deux types de formulation, une faible diminution de l'hygroscopicité a été observée pour l'amidon renforcé, par rapport à la matrice seule. Mais cette diminution de l'hygroscopicité varie en fonction du type de fibres. Les résultats montrent qu'elle est plus importante pour les formulations contenant les fibres de linter de coton. Si la présence de fibres, qui absorbent moins d'eau, était à l'origine de cette faible diminution de l'hygroscopicité, la sensibilité à l'eau des fibres de linter de coton devrait être la plus importante. Ceci n'est pas en accord avec les résultats obtenus pour l'hygroscopicité des fibres (fig. 5.10). On peut donc constater que la présence des fibres n'est pas uniquement à l'origine de la diminution de la sensibilité à l'eau des composites (loi des mélanges), mais elle modifie aussi la sensibilité à l'eau de l'amidon. Ceci peut être la conséquence des interactions entre les fibres et la matrice (formation des liaisons hydrogène). Par ailleurs, la microstructure variable peut être à l'origine de la variation de l'hygroscopicité des composites. Par exemple, une épaisseur de parois de cellules plus faible peut faciliter la diffusion de l'eau en phase gazeuse à travers l'échantillon et donc l'absorption.

En ce qui concerne la présence de l'hydrocerol, les résultats ont montré qu'il n'y avait pas de variation significative de l'hygroscopicité des composites avec l'ajout d'hydrocerol. On peut donc en déduire que la présence de l'agent nucléant a peu d'influence sur la sensibilité à l'eau.

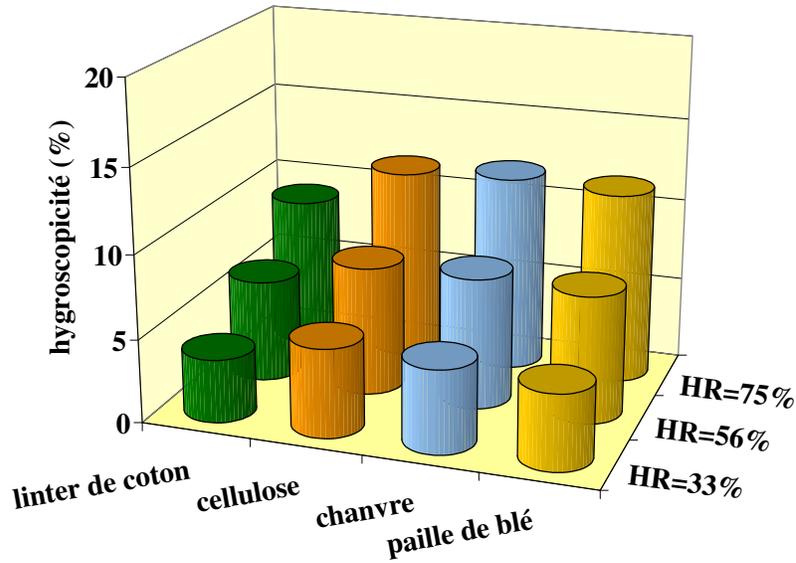


Figure 5.10. Hygroscopicité de différents types de fibres

## 5.2 Propriétés mécaniques en flexion

### 5.2.1 Influence du taux de fibres

Sur les figures 5.11-5.16, les résultats des essais mécaniques (valeurs de modules, contraintes et déformations maximales) sont représentés en fonction du taux de fibres (après un conditionnement de 7 jours à des humidités relatives de 33, 56 et 75%). Ces essais ont été menés pour les formulations contenant les fibres de cellulose et les fibres de paille de blé. La figure 5.17 représente l'évolution du rapport Module/masse volumique ( $E/\rho$ ) des composites contenant des fibres de cellulose et de paille de blé en fonction du taux de fibres (HR=56%).

Une augmentation du module pour un taux croissant de fibres a été observée pour les formulations qui contiennent des fibres de cellulose. Pour les formulations contenant les fibres de paille de blé, cette augmentation n'est pas significative.

En ce qui concerne l'évolution du rapport  $E/\rho$ , une augmentation a été observée pour un taux de fibres croissant dans le cas de formulation contenant les fibres de cellulose. Pour la formulation contenant les fibres de cellulose, les valeurs du rapport  $E/\rho$  sont plus élevées que celles de la formulation contenant les fibres de paille de blé. Par ailleurs, dans le cas de la formulation contenant les fibres de paille de blé, l'évolution du rapport  $E/\rho$  n'est pas significative. En tenant compte du fait que la diminution de la masse volumique est faible pour les deux formulations, un effet renfort plus marqué des fibres de cellulose est mis en évidence.

La valeur de la contrainte maximale pour les formulations contenant les fibres de cellulose augmente pour les formulations qui contiennent 7 et 10% de fibres. Ensuite, elle stagne pour les formulations qui contiennent 15% de fibres. Pour les formulations contenant les fibres de paille de blé, la valeur de la contrainte la plus élevée est obtenue pour 7% de fibres.

Un allongement max. plus important pour les formulations qui contiennent les fibres de paille de blé a été observé. Cette différence peut être attribuée à la longueur moyenne des fibres de paille de blé (2,62 mm) plus importante que celle des fibres de cellulose (131  $\mu\text{m}$ ).

Par ailleurs, les propriétés mécaniques dépendent également des conditions de stockage. Une diminution des propriétés mécaniques lorsque le taux d'humidité relative augmente a été observée pour les deux types de formulations.

Les résultats de la littérature montrent la même évolution des propriétés mécaniques en fonction du taux de fibres. Lawton et al. [92] ont montré une amélioration des propriétés mécaniques avec un taux de fibres qui augmente de 2,5 jusqu'à 15%. De même, ils ont noté une diminution des propriétés mécaniques avec l'augmentation du taux d'humidité au cours de stockage.

Pour les formulations qui contiennent des fibres de paille de blé, les résultats ne montrent pas une amélioration significative des propriétés mécaniques des composites par rapport à celles de l'amidon. On peut expliquer ceci par le fait que la rigidité des fibres de paille de blé n'est pas importante, mais aussi par la réduction importante (d'un facteur 2) de leur taille au cours de l'extrusion (voir paragraphe suivant).

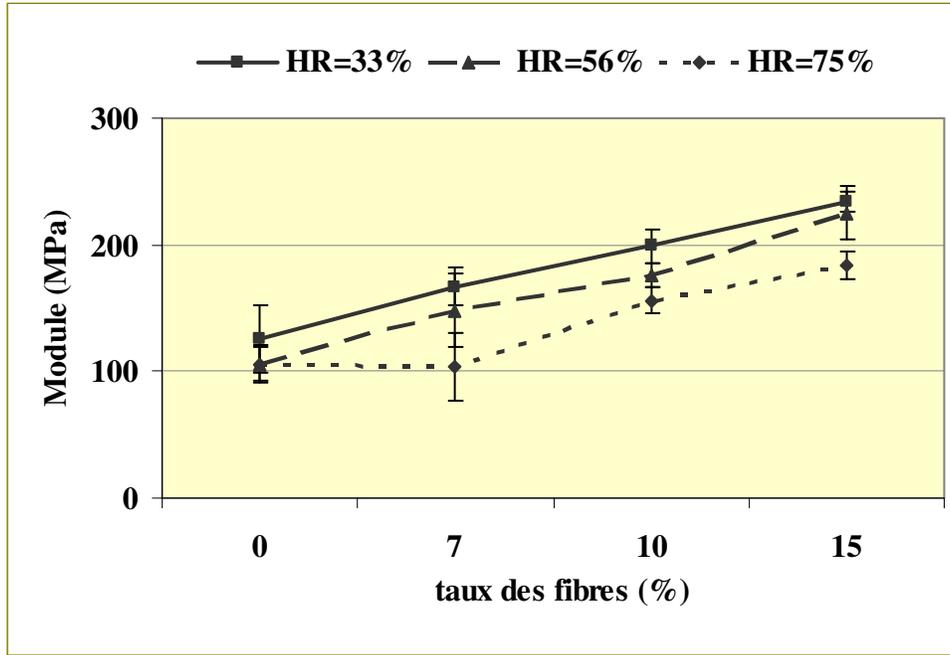


Figure 5.11. Evolution du module en fonction du taux de fibres et du %HR pour les formulations contenant les fibres de cellulose

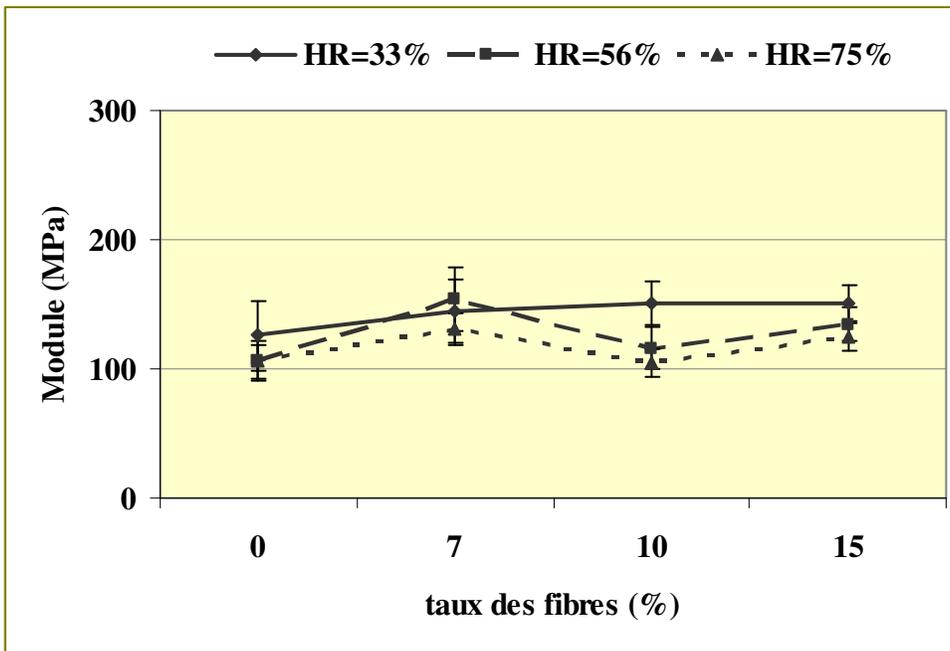


Figure 5.12. Evolution du module en fonction du taux de fibres et du %HR pour les formulations contenant les fibres de paille de blé

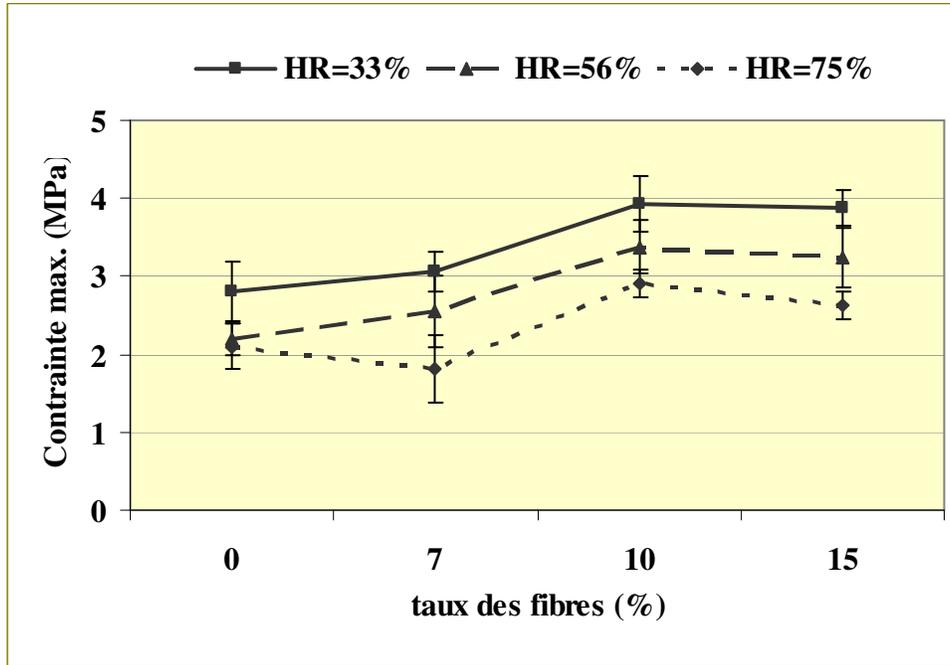


Figure 5.13. Evolution de la contrainte max. en fonction du taux de fibres et du %HR pour les formulations contenant les fibres de cellulose

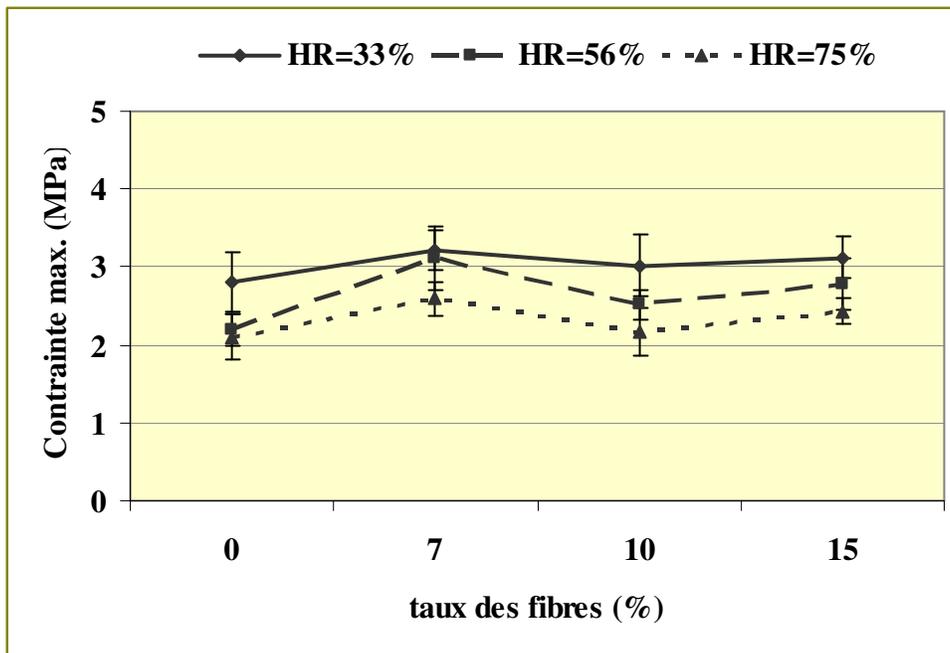


Figure 5.14. Evolution de la contrainte max. en fonction du taux de fibres et du %HR pour les formulations contenant les fibres de paille de blé

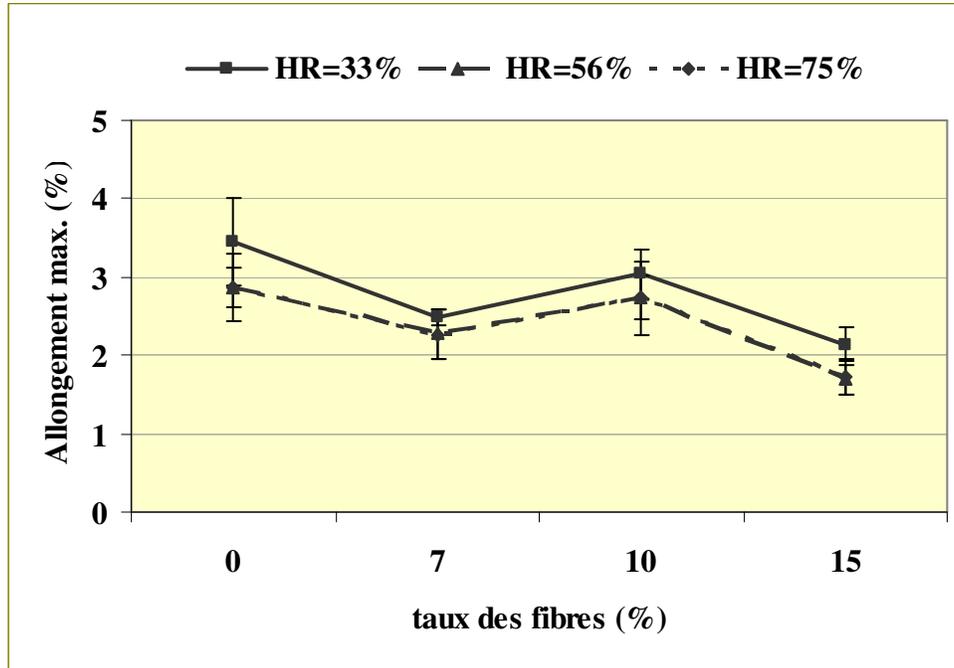


Figure 5.15. Evolution de l'allongement max. en fonction du taux de fibres et du %HR pour les formulations contenant les fibres de cellulose

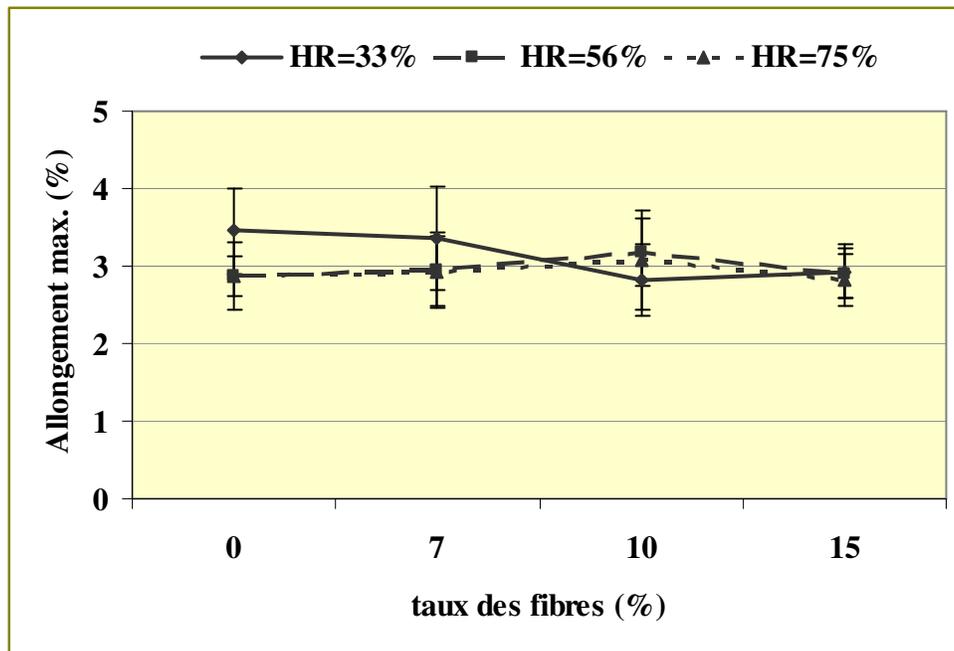
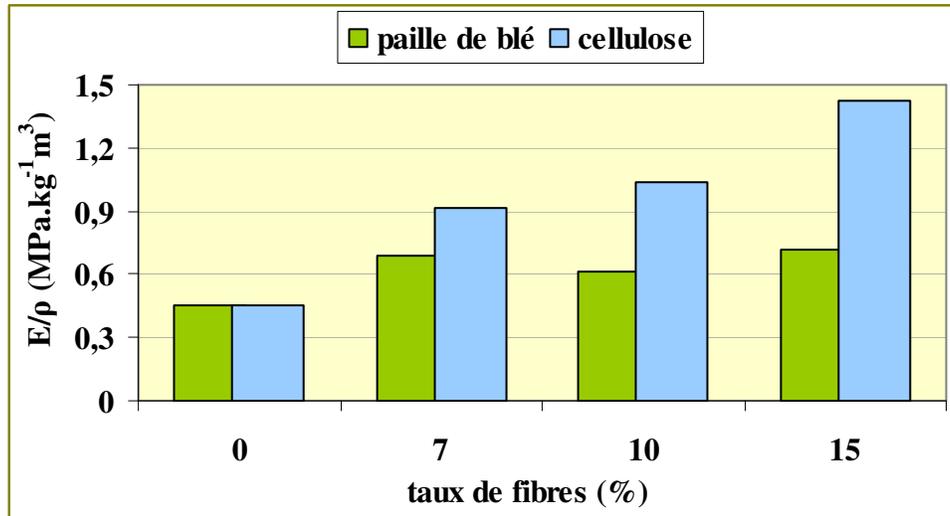


Figure 5.16. Evolution de l'allongement max. en fonction du taux de fibres et du %HR pour les formulations contenant les fibres de paille de blé



**Figure 5.17.** Evolution du rapport Module/masse volumique ( $E/\rho$ ) des composites contenant les fibres de cellulose et de paille de blé en fonction du taux de fibres (HR=56%)

## 5.2.2 Influence la nature des fibres

### Formulations sans hydrocerol

Sur les figures 5.18, 5.19 et 5.20, les résultats des essais mécaniques sont représentés en fonction du type des fibres pour les formulations contenant 10% de fibres (après conditionnement de 7 jours à des humidités relatives de 33, 56 et 75%).

La figure 5.21 représente les valeurs du rapport module/masse volumique ( $E/\rho$ ) de différentes formulations.

Il a été montré précédemment que le taux des fibres et le conditionnement (taux d'humidité relative), mais aussi le type des fibres sont des facteurs qui influencent les propriétés mécaniques des composites.

Dans le cas des composites renforcés par différents types des fibres, les résultats montrent en général, un effet renforçant des fibres qui varie avec le type des fibres.

Des résultats semblables sont évoqués dans la littérature. Différents auteurs ont étudié les propriétés mécaniques d'amidon expansé, renforcé par différents types des fibres naturelles tels que le lin, le jute [93] et le tremble [92, 101]. Ces auteurs expliquent l'effet renforçant des fibres par une bonne adhésion avec la matrice. De plus, l'amidon et les fibres ayant des structures chimiques semblables peuvent former des liaisons hydrogènes entre eux. En conséquence, il n'y a pas d'orientation des fibres dans ce type de composite. Les fibres se trouvent, en général, en surface ou dans la paroi de cellules d'amidon expansé et sont enrobées par la matrice.

Les résultats des essais mécaniques en flexion obtenus par Soykeabkaew et al. [93] pour les composites renforcés par 10% des fibres de jute et de lin ne montrent pas les mêmes évolutions que dans notre cas. Ces auteurs ont observé une amélioration des propriétés mécaniques avec l'augmentation du taux d'HR, au cours de stockage de 11 à 43% et ensuite une dégradation avec l'augmentation de l'HR de 43 à 75%. Dans notre cas, une dégradation des propriétés mécaniques a été observée avec l'augmentation de l'HR de 33 à 75%. Par ailleurs, les valeurs de module d'élasticité et de la contrainte pour les deux types de composites sont plus élevées tandis que la déformation est moins importante que dans notre cas. La masse volumique moins élevée mais aussi une microstructure différente de nos composites peut expliquer les différences entre les résultats. De même, les propriétés mécaniques varient également en fonction du type de fibres, ce qui a été confirmé dans notre cas.

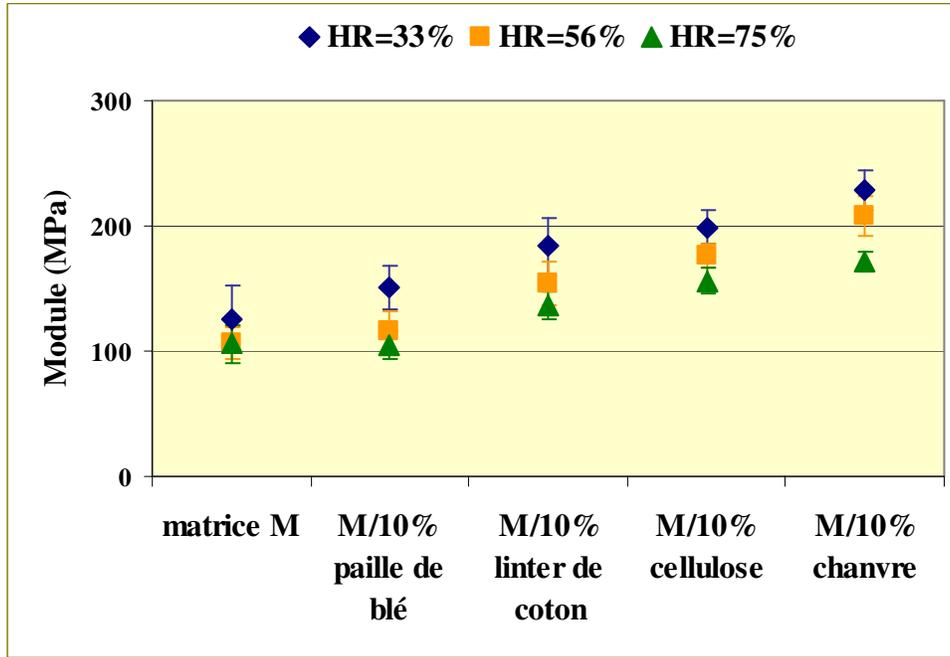


Figure 5.18. Evolution du module des composites contenant 10% de fibres en fonction du type de fibres et de %HR

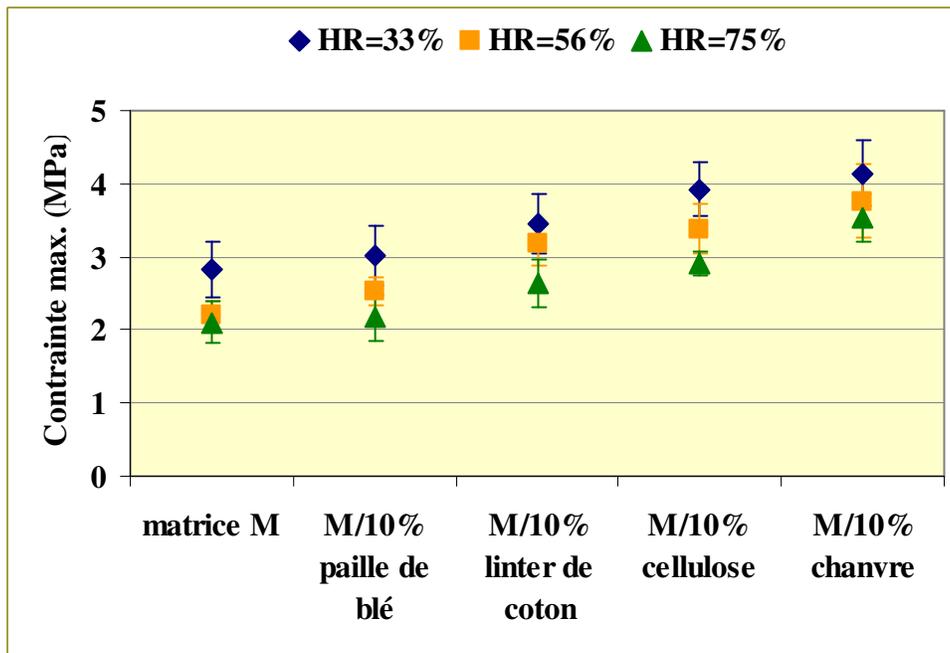


Figure 5.19. Evolution de la contrainte max. des composites contenant 10% de fibres en fonction du type de fibres et de %HR

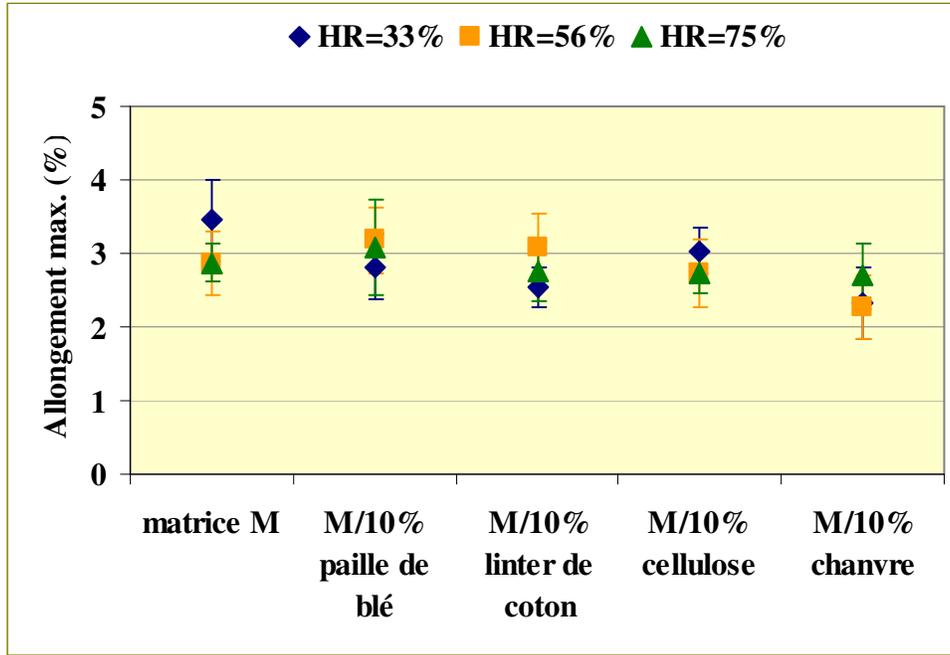


Figure 5.20. Evolution de l'allongement max. des composites contenant 10% de fibres en fonction du type de fibres et de %HR

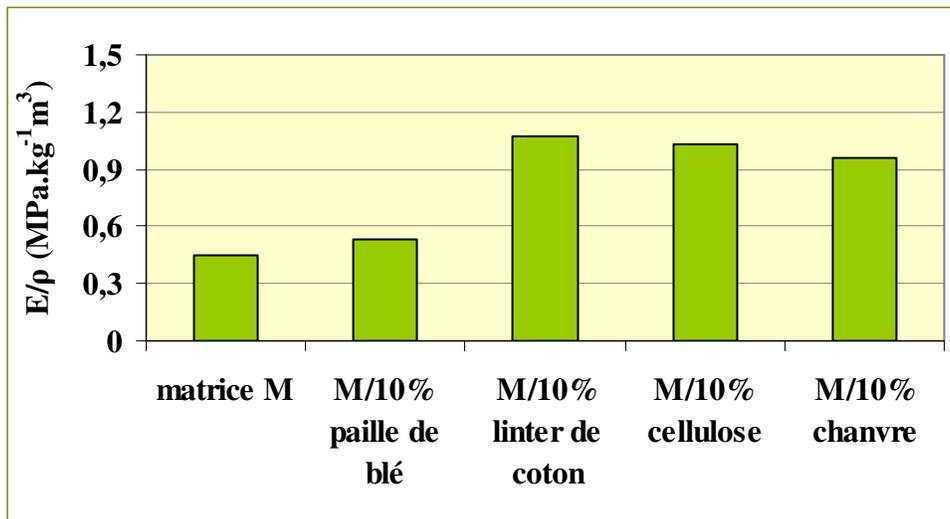


Figure 5.21. Evolution du rapport Module/masse volumique (E/ρ) des composites contenant 10% de fibres en fonction du type de fibres (HR=56%)

Par ailleurs, les propriétés mécaniques des matériaux expansés dépendent fortement de leur microstructure (la taille et l'épaisseur des parois des cellules) [78].

Dans le cas de nos composites, les fibres se trouvent également dans la paroi des cellules. On peut donc en déduire qu'il y a une bonne adhésion entre les fibres et la matrice.

Le module et la contrainte maximale les plus élevés sont obtenus pour les formulations contenant les fibres de chanvre. Ceci peut s'expliquer par le fait que ces fibres ont une rigidité et une longueur plus élevées. Par contre, la valeur du rapport module/masse volumique ( $E/\rho$ ) n'est pas la plus importante dans le cas de cette formulation (fig. 5.21). Les résultats montrent aussi que le module et la contrainte maximale des composites contenant les fibres de cellulose sont plus importants que ceux de composites contenant les fibres de linter de coton et de paille de blé. Cependant, la longueur des fibres de paille de blé ( $l=1,67$  mm) et de linter de coton ( $l=1,28$  mm) est au moins 10 fois plus importante que celle des fibres de cellulose ( $l=117$   $\mu$ m). On peut alors supposer que la différence de géométrie des fibres est à l'origine de la variation de microstructure des composites. En même temps, les valeurs du rapport  $E/\rho$  sont les plus élevées dans les cas des formulations ayant les masses volumiques plus faibles.

Afin de vérifier cette hypothèse et d'expliquer la variation des propriétés mécaniques des différents composites, une étude de la microstructure comprenant la quantification de la taille et de l'épaisseur des parois de cellules s'avère nécessaire.

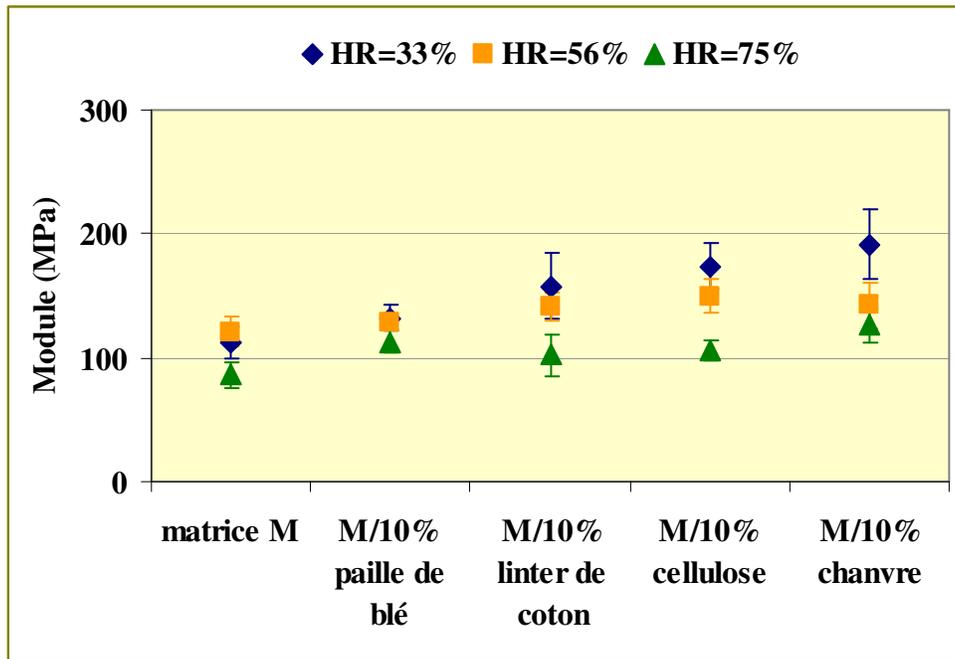
Etant donné les valeurs importantes des écart-types, les résultats obtenus concernant l'allongement ne montrent pas une différence significative avec ceux de la matrice, quel que soit le type de fibres (fig. 5.20).

Par ailleurs, une diminution des propriétés mécaniques est, de nouveau, observée lorsque le taux d'humidité relative augmente au cours du stockage. Lawton et al. [92] ont observé le même phénomène dans le cas d'amidon expansé renforcé par des fibres de tremble. Ils expliquent ceci par une plastification de l'amidon en présence d'un taux d'humidité relative important. Le matériau devient plus souple et les propriétés mécaniques diminuent.

### **Formulations avec hydrocerol**

Les résultats des essais mécaniques sont représentés sur les figures 5.22, 5.23 et 5.24 pour les formulations d'amidon expansé contenant l'hydrocerol. La figure 5.25 représente les valeurs du rapport module/masse volumique ( $E/\rho$ ) de ces différentes formulations.

Dans le cas des composites contenant l'hydrocerol, on peut remarquer pour l'ensemble de ces résultats que les propriétés mécaniques évoluent de la même façon que les composites sans hydrocerol. Par contre, les valeurs de module et de contrainte max. des composites contenant l'hydrocerol sont plus faibles. On peut expliquer ceci par l'effet nucléant de l'hydrocerol, qui est à l'origine soit de la formation d'un plus grand nombre de cellules, soit de la diminution de l'épaisseur de la paroi des cellules. Par ailleurs, on note une valeur plus importante du rapport  $E/\rho$  pour les formulations d'amidon expansé et d'amidon expansé contenant les fibres de paille de blé en présence d'hydrocerol par rapport à celles qui ne contiennent pas ce type d'agent nucléant (fig. 5.21, 5.25). Ceci indique que la diminution de la masse volumique en présence d'hydrocerol n'est pas le phénomène prédominant. De nouveau, la variation des propriétés mécaniques semble être la conséquence de la variation de microstructure des composites.



**Figure 5.22.** Evolution du module des composites contenant 10% de fibres en présence d'hydrocerol en fonction du type de fibres et de %HR

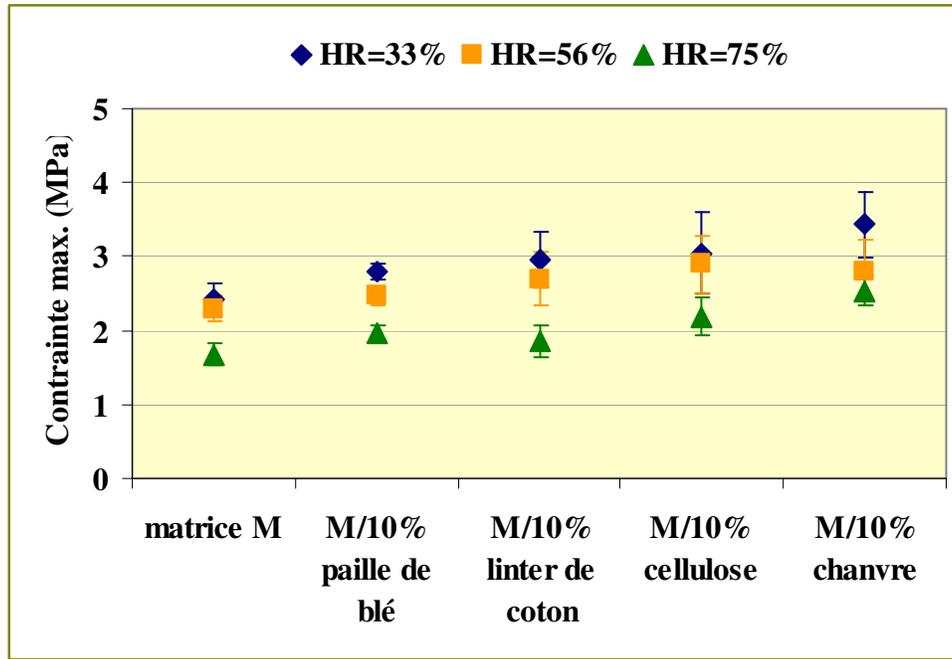


Figure 5.23. Evolution de la contrainte max. des composites contenant 10% de fibres en présence d'hydrocerol en fonction du type de fibres et de %HR

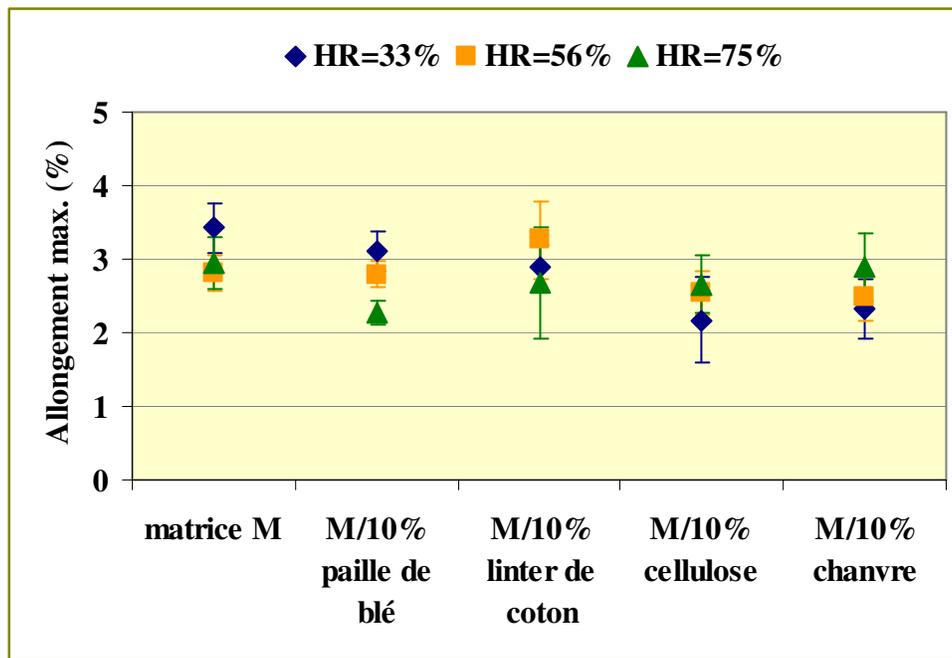
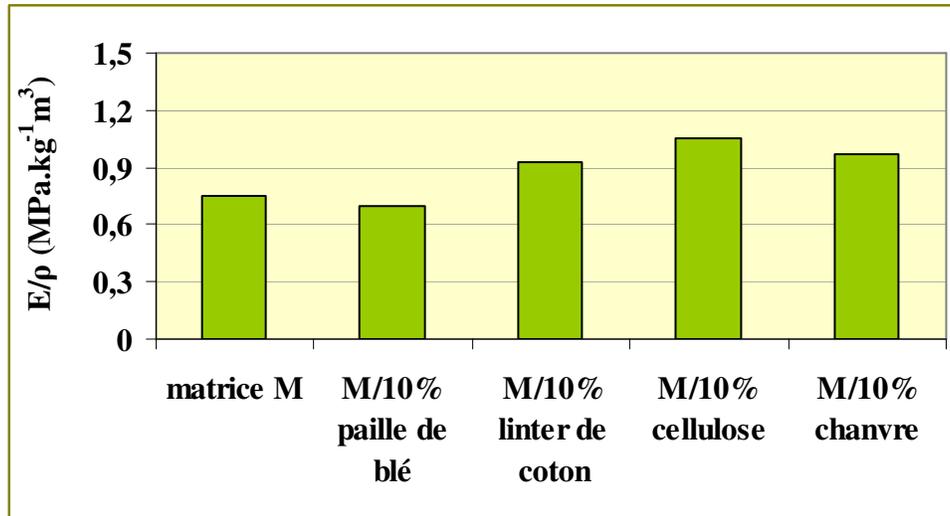


Figure 5.24. Evolution de l'allongement max. des composites contenant 10% de fibres en présence d'hydrocerol en fonction du type de fibres et de %HR



**Figure 5.25.** Evolution du rapport Module/masse volumique ( $E/\rho$ ) des composites contenant 10% de fibres en présence d'hydrocerol en fonction du type de fibres (HR=56%)

### 5.3 Propriétés morphologiques

L'étude des propriétés mécaniques a montré que les propriétés fonctionnelles des composites élaborés dépendent de la microstructure. La longueur et le diamètre des fibres ont été mesurés. La connaissance de la géométrie des fibres pourra éventuellement expliquer les variations de microstructure des composites. Dans un second temps, la taille et l'épaisseur des parois de cellules, ainsi que le taux de cellules ouvertes ont été mesurés. De même, la longueur des fibres a été mesurée avant et après la mise en forme des composites, afin d'estimer la dégradation des fibres (effet cisailant de l'extrudeuse).

#### 5.3.1 Géométrie des fibres

L'étude de la géométrie des fibres comprend les mesures des répartitions des longueurs et des diamètres. Le facteur de forme des fibres ( $L/D$ ) a été calculé à partir des valeurs moyennes de longueur et de diamètre. Dans le cas des fibres utilisées, une comparaison entre les facteurs de forme des différents types de fibres, montre des morphologies très différentes.

Les longueurs moyennes en nombre  $\overline{L}_n$  et en longueur  $\overline{L}_l$ , le diamètre moyen  $\overline{D}_n$  et le facteur de forme  $L/D$  des fibres ainsi que l'indice de polydispersité  $PDI$  ont été calculés (tableau 5.1).

Les valeurs de l'indice de polydispersité indiquent qu'il existe une dispersion importante des longueurs des fibres. Cette dispersion est plus importante dans le cas des fibres longues.

<b>Fibres avant la mise en forme</b>	$\overline{L}_n$ (mm)	$\overline{L}_l$ (mm)	$PDI_L$	$\overline{D}_n$ (mm)	$PDI_D$	$L/D$
Cellulose	0,13	0,17	0,77	16,65	0,92	7,84
Lintier de coton	2,07	5,92	0,35	18,33	0,93	112,93
Paille de blé	2,62	3,92	0,67	69,42	0,93	37,74
Chanvre	3,23	4,92	0,66	68,15	0,93	47,40

**Tableau 5.1** Géométrie des fibres

L'évolution des longueurs de fibres et de l'indice de polydispersité avant et après la mise en forme des différents types de composites est présentée dans le tableau 5.2.

<b>Longueur des fibres après la mise en forme de différents types de composites</b>	$\overline{L}_n$ (mm)	$\overline{L}_l$ (mm)	$PDI_L$	
<b>Cellulose</b>	avant	0,131	0,169	0,77
	7% après	0,122	0,149	0,81
	10% après	0,117	0,148	0,79
	15% après	0,128	0,158	0,81
<b>Lintier de coton</b>	avant	2,07	5,92	0,35
	10% après	1,28	2,02	0,63
<b>Paille de blé</b>	avant	2,62	3,92	0,67
	7% après	1,54	2,17	0,71
	10% après	1,67	2,32	0,72
	15% après	1,59	2,06	0,77
<b>Chanvre</b>	avant	3,23	4,92	0,66
	10% après	2,35	3,23	0,73

**Tableau 5.2.** Longueurs des fibres et indices de polydispersité avant et après mise en forme des composites

Les résultats montrent la dégradation des fibres au cours de l'extrusion dans le cas des fibres longues. Le taux de dégradation est de l'ordre de 40% dans le cas des fibres de paille de blé (quel que soit le type de composite) et dans le cas de fibres de linter de coton. Cette dégradation est de l'ordre de 30%, dans le cas des fibres de chanvre. La différence de taux de dégradation pour les fibres de chanvre peut s'expliquer par la rigidité plus élevée de ce type de fibres.

En ce qui concerne les différents composites contenant les fibres de paille de blé, les différences de longueurs ne sont pas significatives pour les trois types de composites. Par contre, les indices de polydispersité montrent une faible variation. Les histogrammes de distributions de longueur sont présentés pour les différentes fibres avant et après mise en forme des composites (fig. 5.26-5.33).

Les distributions de longueurs de fibres de paille de blé avant et après mise en forme des différents composites montrent une dégradation importante de la longueur de fibres (fig. 5.26-5.29). Cette dégradation est plus importante pour le composite qui contient 7% de fibres de paille (60% des fibres sont contenues dans les deux plus petites classes). Dans le cas de composites contenant 15% de fibres, l'indice de polydispersité est le plus important. La longueur des fibres est plus uniforme. Seules les fibres les plus longues ont été dégradées.

Les distributions de longueurs de fibres de linter de coton et de chanvre montrent également une dégradation importante de la longueur des fibres au cours de l'extrusion. Cette dégradation est plus importante dans le cas de fibres de linter de coton. L'indice de polydispersité de ces fibres a fortement augmenté après la mise en forme et la totalité des fibres les plus longues a été dégradée.

La longueur élevée des fibres de chanvre et leur dégradation moindre peuvent expliquer les meilleures propriétés mécaniques obtenues pour le composite, contenant ce type de fibres. Par contre, malgré la dégradation importante des fibres de linter de coton et des fibres de paille de blé au cours de la mise en forme de composites, leur longueur reste supérieure à celle des fibres de cellulose. Néanmoins, leurs propriétés mécaniques sont inférieures. La longueur des fibres n'explique donc pas la totalité des résultats. Pour expliquer cette variation de propriétés mécaniques, nous avons étudié la microstructure des composites.

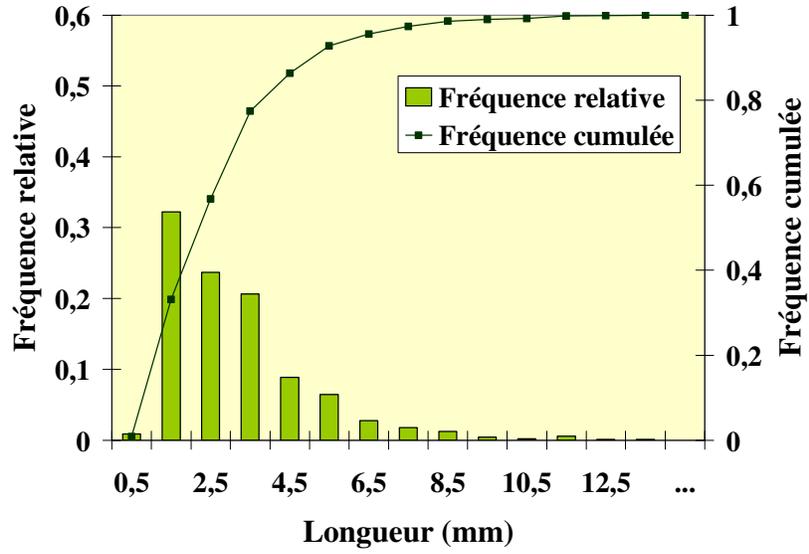


Figure 5.26. Distribution de la longueur de fibres de paille de blé avant mise en forme

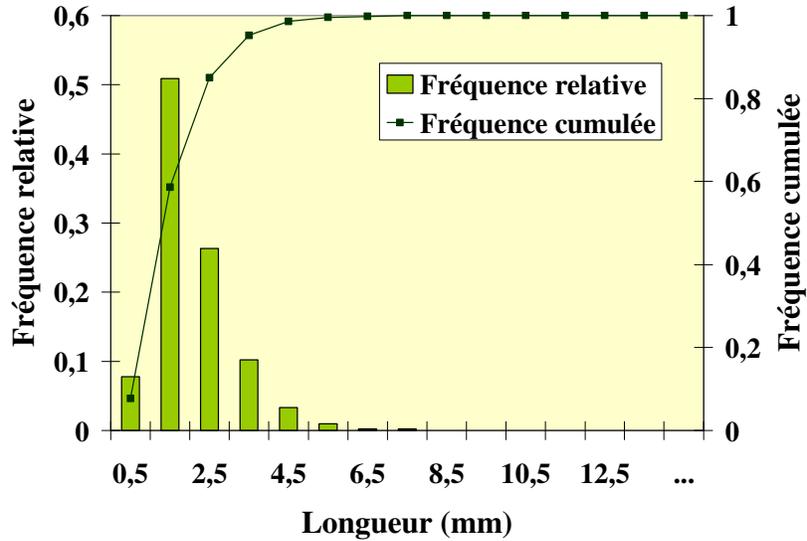


Figure 5.27. Distribution de la longueur de fibres de paille de blé après mise en forme (7% de fibres)

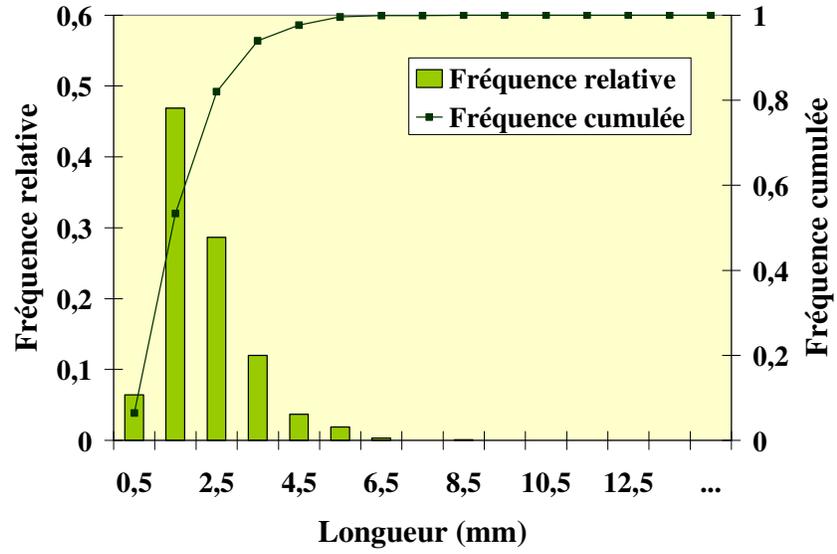


Figure 5.28. Distribution de la longueur de fibres de paille de blé après mise en forme (10% de fibres)

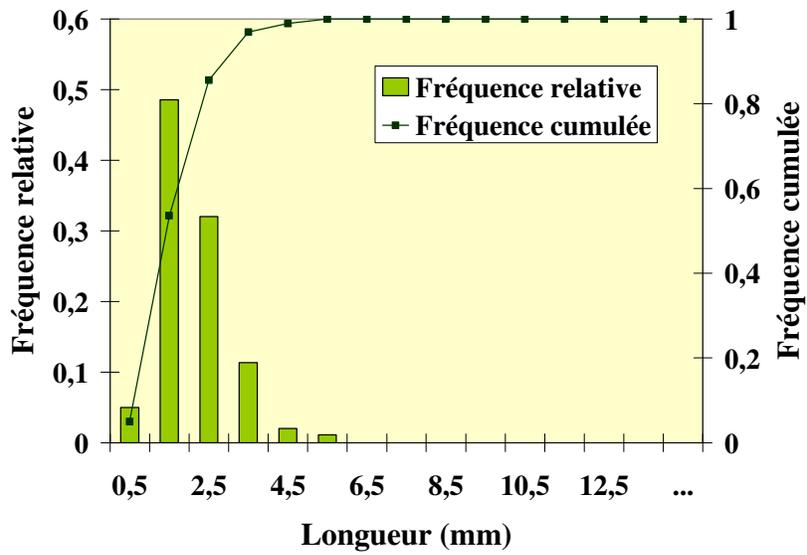


Figure 5.29. Distribution de la longueur de fibres de paille de blé après mise en forme (15% de fibres)

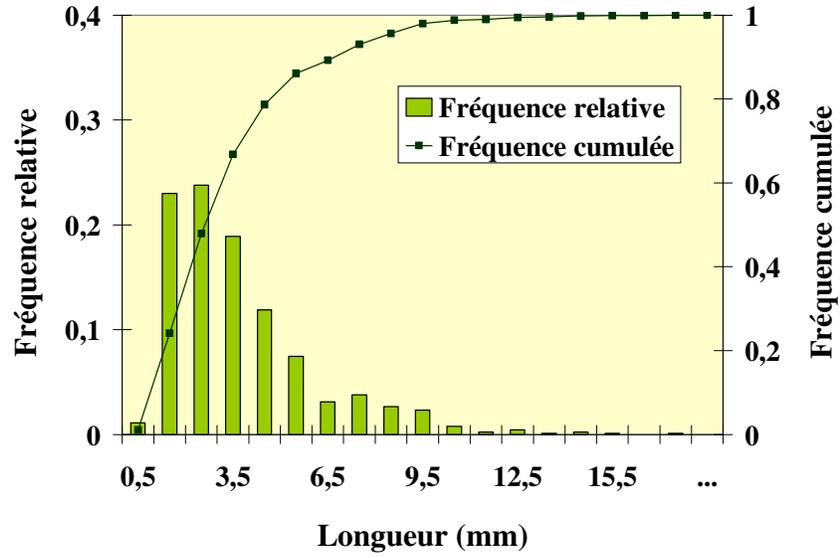


Figure 5.30. Distribution de la longueur de fibres de chanvre avant mise en forme

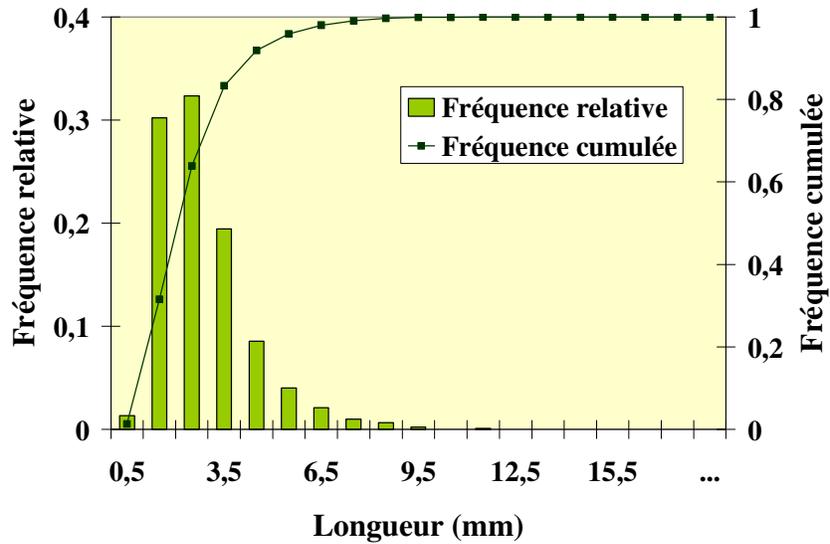


Figure 5.31. Distribution de la longueur de fibres de chanvre après mise en forme (10% de fibres)

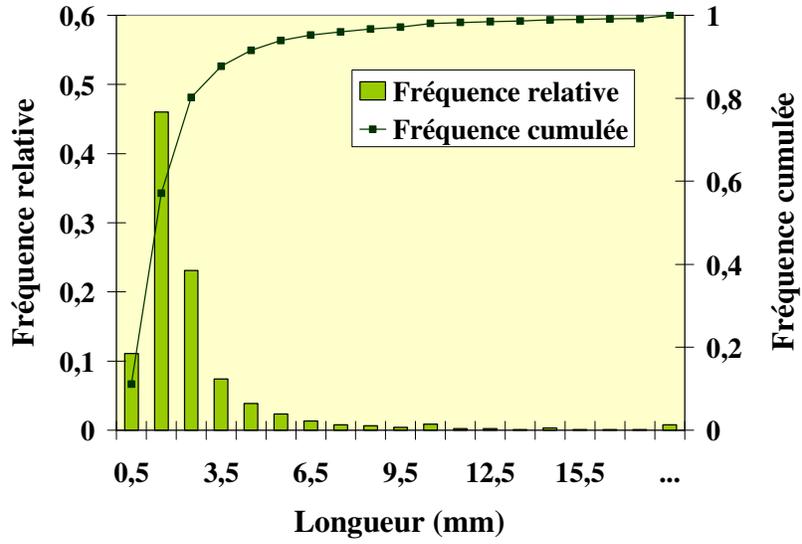


Figure 5.32. Distribution de la longueur de fibres de linter de coton avant mise en forme

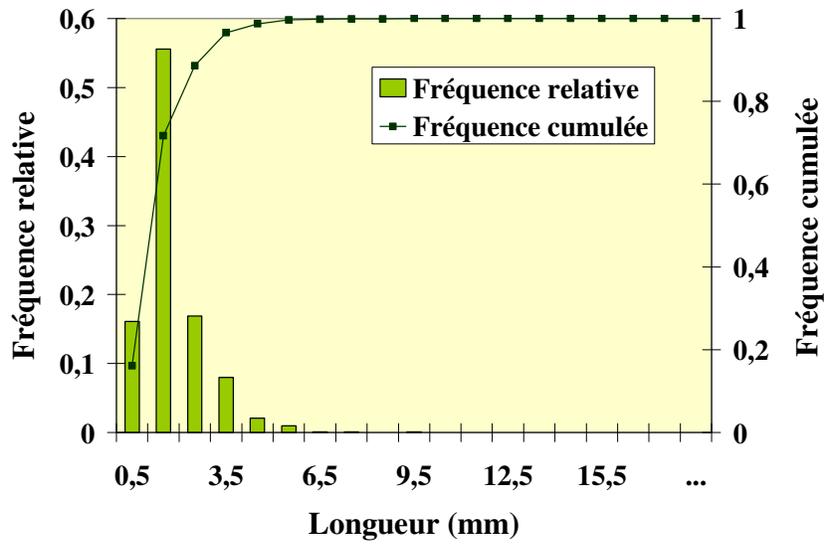


Figure 5.33. Distribution de la longueur de fibres de linter de coton après mise en forme (10% de fibres)

### 5.3.2 Microstructure des composites

L'étude des propriétés physico chimiques et mécaniques des différents types de composites a montré que ces propriétés évoluent en fonction du taux et du type des fibres présentes dans le composite. D'une manière générale, une amélioration des propriétés mécaniques de l'amidon expansé avec l'ajout de fibres a été observée. Ceci a mis en évidence un effet renforçant des fibres et une bonne adhésion entre les fibres et la matrice. Par ailleurs, la masse volumique de l'amidon expansé a été réduite avec l'ajout des fibres. Il a été supposé qu'un effet nucléant des fibres était à l'origine de ce phénomène. Cependant des différences entre les propriétés fonctionnelles des composites contenant différents types des fibres et différents agents nucléants, ont été observées.

Une hypothèse formulée suppose que ces différences sont dues à des variations de morphologie entre les fibres. Ceci provoquerait une modification de la microstructure des différents composites.

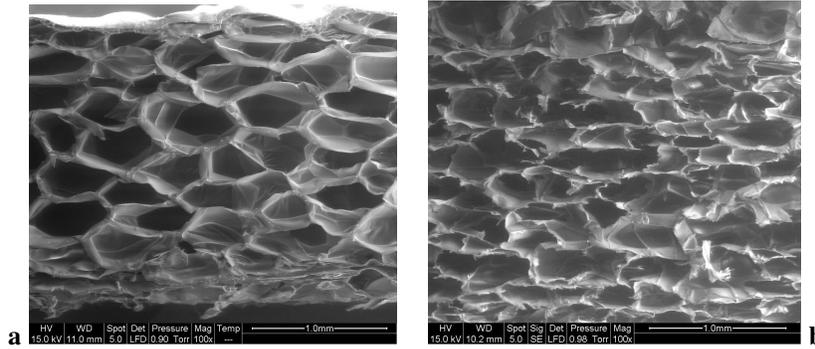
Afin de vérifier cette hypothèse et d'étudier les différences entre les propriétés fonctionnelles des composites, leur microstructure a été étudiée plus finement. Cette étude comprend l'évaluation de la taille des cellules, de l'épaisseur des parois des cellules et du taux de cellules ouvertes pour les composites élaborés. La taille des cellules, l'épaisseur des parois des cellules et le taux de cellules ouvertes des couches de la barquette en PSE, ont été étudiés également pour servir de référence.

#### 5.3.2.1 Taille des cellules

##### 5.3.2.1.1 Couches du PSE

Les propriétés texturales de la barquette en PSE ont été étudiées dans un premier temps. La barquette en PSE est constituée de trois couches. La première couche dit « absorbante » (en contact avec l'aliment) d'épaisseur égale à 2 mm possède une structure alvéolaire à alvéoles fermées. La couche intermédiaire ayant une épaisseur plus importante de l'ordre de 3 mm possède une structure alvéolaire à alvéoles ouvertes. La troisième couche est représentée par un film d'épaisseur de 40-80  $\mu\text{m}$ .

Les profils de la coupe transversale de la couche absorbante et de la couche intermédiaire, ont été observées en microscopie électronique à balayage (fig. 5.34). Les diamètres moyens en nombre  $\overline{D}_n$  et en poids  $\overline{D}_w$ , les indices de polydispersité  $PDI$  et de sphéricité  $\overline{I}_s$  et l'épaisseur de la paroi  $e$  des cellules pour les deux couches, ont été calculés (tableau 5.3).



**Figure 5.34.** Microscopie de la surface de coupe transversale des couches de polystyrène expansé à (a) alvéoles fermés (couche absorbante) et (b) alvéoles ouvertes (couche intermédiaire) (grossissements  $\times 100$ )

Couches du PSE	$\overline{D}_n$ (nm)	$\overline{D}_w$ (nm)	$PDI_D$	$\overline{I}_s$	$e$ ( $\mu\text{m}$ )
Couche intermédiaire	311,1	324,7	0,96	0,55	3,94
Couche absorbante	357,9	363,8	0,98	0,53	4,49

**Tableau 5.3.** Diamètres moyens en nombre et en poids, indices de polydispersité et de sphéricité et épaisseur moyenne de parois de cellules des couches de PSE

D'après les observations microscopiques, il apparaît que le PSE présente une microstructure homogène. Pour les deux couches, il n'y a pas de variation importante de la taille des cellules et celles-ci possèdent une paroi très fine. Cependant, il semble que la taille des cellules de la couche absorbante ainsi que leur épaisseur de paroi soient supérieures à celles de la couche intermédiaire.

### 5.3.2.1.2 Couche interne en amidon expansé renforcé par des fibres

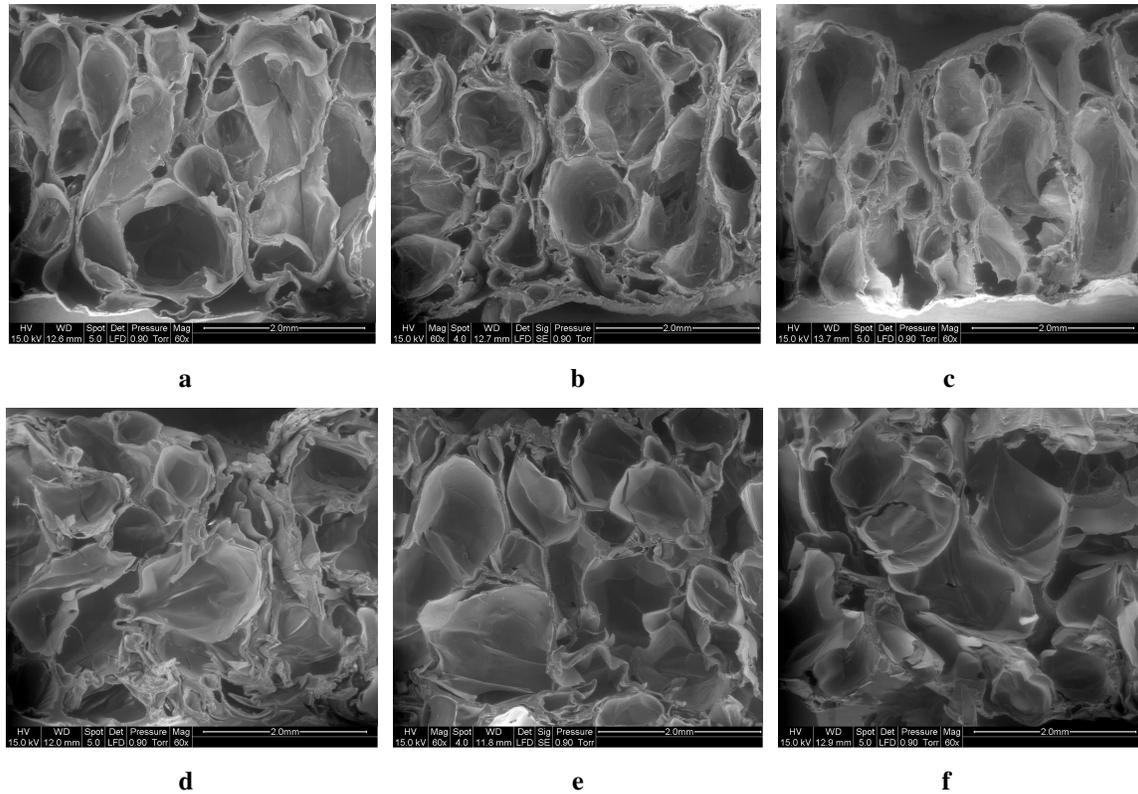
#### **Influence du taux de fibres**

L'évolution de la microstructure en fonction du taux de fibres dans le composite a été étudiée. Les microscopies de la surface de la coupe transversale des composites contenant différents taux de fibres de cellulose et de fibres de paille de blé sont représentées sur la figure 5.35. Le tableau 5.4 regroupe les valeurs de la taille et de l'épaisseur de parois, ainsi que l'indice de polydispersité et de sphéricité des cellules pour ces deux types de composites.

Les résultats montrent une diminution de la taille de cellules avec l'ajout de fibres (tableau 5.4). Ceci confirme l'hypothèse que les fibres ont un effet nucléant et qu'elles sont à l'origine de la formation d'un plus grand nombre de cellules de tailles plus petites. En ce qui concerne l'épaisseur des parois de cellules, elle diminue également avec l'ajout de fibres. Ces deux aspects peuvent expliquer la diminution de la masse volumique des composites par rapport à la matrice lors de l'ajout de fibres.

Les composites contenant les fibres de paille de blé ne montrent pas d'évolution significative de la taille de cellules lorsque le taux de fibres croît. Par contre, une diminution de l'épaisseur des parois de cellules à taux croissant de fibres est observée. Ceci peut expliquer la réduction de la masse volumique lorsque le taux de fibres augmente. Par ailleurs, la valeur plus élevée de l'épaisseur des parois pour le composite contenant 7% de fibres, peut expliquer les valeurs de module et de contrainte plus élevés pour ce composite (fig. 5.12, 5.14).

Pour les composites contenant les fibres de cellulose, on peut remarquer une taille de cellules moins élevée pour le composite qui contient 10% de fibres par rapport aux composites contenant 7 et 15% de fibres (tableau 5.4). Par ailleurs, l'épaisseur des parois de cellules pour ces trois types de composites montre une faible variation. Ceci peut expliquer une valeur de la masse volumique plus élevée pour le composite qui contient 10% de fibres de cellulose. Pour une même épaisseur, mais avec une taille de cellules plus petite, ce composite possède un plus grand nombre de cellules. Les propriétés mécaniques sont une résultante de l'effet renforçant des fibres et structurant vis-à-vis de la microstructure du composite.



**Figure 5.35.** Microscopie de la surface de coupe transversale de composites contenant des fibres de cellulose (a) 7%, (b) 10%, (c) 15% et des fibres de paille de blé (d) 7%, (e) 10% et (f) 15% (grossissements  $\times 60$ )

Composites	$\overline{D}_n$ (mm)	$\overline{D}_w$ (mm)	$PDI_D$	$\overline{I}_s$	$e$ ( $\mu m$ )	
Matrice d'amidon expansé M	1110,6	1305,0	0,85	41,04	0,62	
7%	779,3	940,2	0,83	19,15	0,67	
M+fibres de cellulose	10%	725,1	869,4	0,83	18,85	0,61
15%	777,2	913,6	0,85	18,73	0,66	
7%	708,9	809,2	0,88	24,88	0,68	
M+fibres de paille de blé	10%	743,0	847,9	0,88	21,76	0,67
15%	716,9	832,6	0,86	20,52	0,69	

**Tableau 5.4.** Taille et épaisseur des parois de cellules, indice de polydispersité et de sphéricité de la matrice et de composites contenant différents taux de fibres de cellulose et de fibres de paille de blé

### **Influence de la nature des fibres**

Les microscopies de la surface des coupes transversales de la matrice et des composites contenant 10% des différents types de fibres (avec ou sans hydrocerol) sont représentées sur les figures 5.36 et 5.37. Le tableau 5.5 regroupe les valeurs de la taille et de l'épaisseur des parois ainsi que l'indice de polydispersité et de sphéricité des cellules.

Pour les composites qui ne contiennent pas d'hydrocerol, une diminution de la taille des cellules et de l'épaisseur des parois de la matrice a été observée lors de l'ajout de fibres. Ces caractéristiques varient en fonction du type de fibre dans le composite. Elles sont les moins élevées pour le composite qui contient des fibres de linter de coton. Cela explique la faible masse volumique et les faibles propriétés mécaniques de ce composite. De même, pour l'ensemble des composites on observe une diminution de la masse volumique avec une diminution de la taille de cellules (fig. 5.38). Une diminution de la taille de cellules a pu entraîner une diminution de l'épaisseur de parois. Puisque dans notre cas l'épaisseur de parois a été calculée à partir de la taille des cellules et de la masse volumique des composites on ne peut qu'en émettre l'hypothèse. Cependant, une relation doit exister entre la surface de contact fibres/amidon (qui présentent des sites de nucléation de cellules) et la taille de cellules et donc avec la masse volumique des composites. Dans notre cas, l'évolution de la masse volumique et de la taille de cellules est indépendante de la surface des fibres (rapport longueur/diamètre) (fig. 5.39, 5.40).

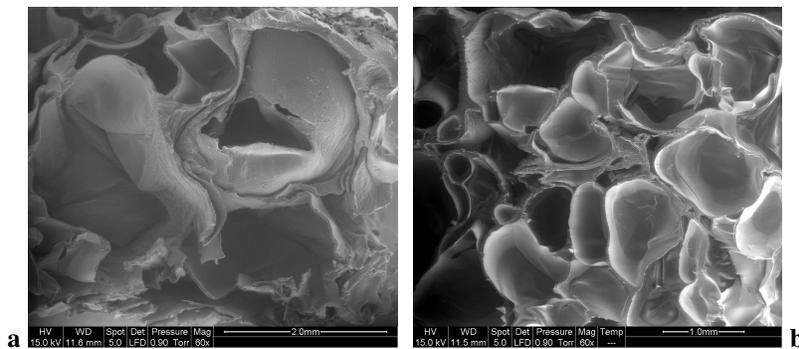
De même, il a été difficile d'établir une relation entre l'évolution des propriétés mécaniques et la morphologie de composites. La taille et l'épaisseur de parois de cellules sont les deux paramètres les plus importants lorsqu'on parle de la morphologie des composites. En effet, un seul de ces deux paramètres ne peut pas être fixé puisqu'ils évoluent en même temps ce qui rend difficile l'évaluation des propriétés mécaniques en fonction d'un seul paramètre.

Par ailleurs, l'indice de polydispersité des composites, qui contiennent les fibres de linter de coton et les fibres de la paille de blé, est le plus élevé. Ceci traduit une microstructure plus « homogène » dans ces deux composites.

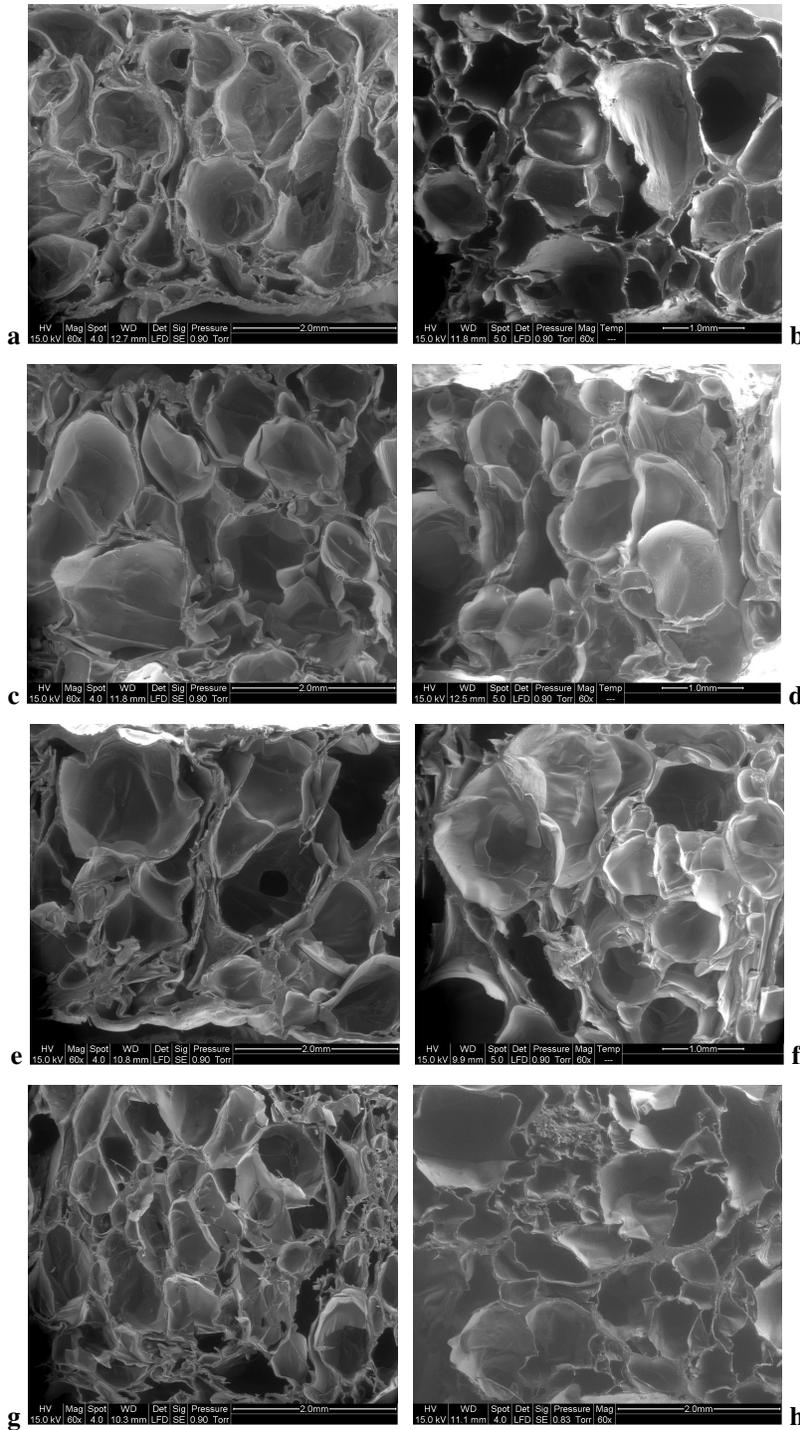
D'autre part, les résultats montrent une diminution de la taille des cellules et de l'épaisseur de la paroi pour les composites qui contiennent l'hydrocerol. Ceci peut expliquer la diminution de la masse volumique et des propriétés mécaniques. Malgré la quantité faible d'hydrocerol dans la formulation de la couche interne, sa présence joue sur la morphologie. Elle s'impose même sur les fibres. On n'observe plus la même évolution de la masse volumique en fonction de la taille de cellules et une dégradation des propriétés mécaniques a été mis en évidence.

De plus, les valeurs de l'indice de sphéricité sont plus importantes pour les composites contenant l'hydrocerol. On peut en déduire que la présence d'hydrocerol est à l'origine de la formation de cellules plus sphériques.

Seul le composite contenant des fibres de chanvre voit sa taille de cellules augmenter lors de l'ajout de l'hydrocerol. Cependant, la variation de l'épaisseur des parois est faible dans ce cas. La diminution observée de la masse volumique est la conséquence de l'augmentation de la taille des cellules. Dans le cas de composites qui contiennent les fibres de cellulose, on observe une diminution importante de la taille des cellules et de l'épaisseur de parois avec l'ajout d'hydrocerol. En conséquence, on constate une diminution des propriétés mécaniques ainsi que de la masse volumique. La même évolution (plus faible) des propriétés a été observée dans le cas du composite qui contient les fibres de paille de blé. Enfin, l'ajout d'hydrocerol a peu d'influence sur la microstructure et les propriétés du composite contenant les fibres de linter de coton, ces fibres possédant elles-mêmes un fort effet nucléant.



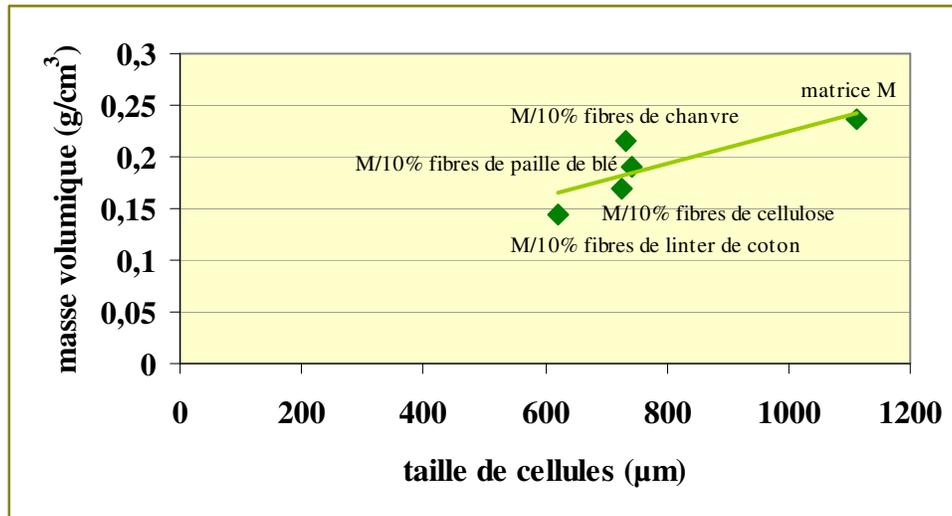
**Figure 5.36.** Microscopie de la surface de coupe transversale de (a) la matrice, (b) la matrice en présence d'hydrocerol (grossissements  $\times 60$ )



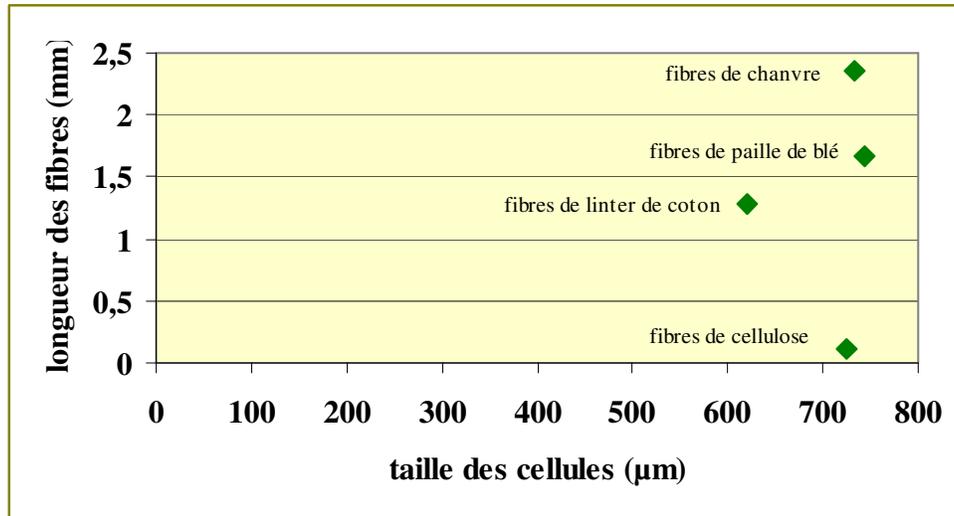
**Figure 5.37.** Microscopie de la surface de coupe transversale de composites contenant 10% de fibres (a) cellulose, (b) cellulose en présence d’hydrocerol, (c) paille de blé, (d) paille de blé en présence d’hydrocerol, (e) chanvre, (f) chanvre en présence d’hydrocerol, (g) linter de coton, (h) linter de coton en présence d’hydrocerol (grossissements  $\times 60$ )

Composites (avec ou sans hydrocerol)		$\overline{D}_n$ ( $\mu m$ )	$\overline{D}_w$ ( $\mu m$ )	$PDI_D$	$e$ ( $\mu m$ )	$\overline{I}_s$
Matrice M	sans	1110,6	1305,0	0,85	41,04	0,62
	avec	875,5	1046,6	0,84	21,52	0,72
M + 10% fibres de cellulose	sans	725,1	869,4	0,83	18,85	0,61
	avec	577,6	730,7	0,79	12,54	0,70
M + 10% fibres de paille de blé	sans	743,0	847,9	0,88	21,76	0,67
	avec	653,8	812,7	0,80	18,61	0,70
M + 10% fibres de chanvre	sans	733,0	923,7	0,79	18,02	0,66
	avec	784,1	966,9	0,81	17,39	0,70
M + 10% fibres de linter de coton	sans	620,8	698,3	0,89	13,57	0,64
	avec	648,9	734,1	0,88	15,12	0,70

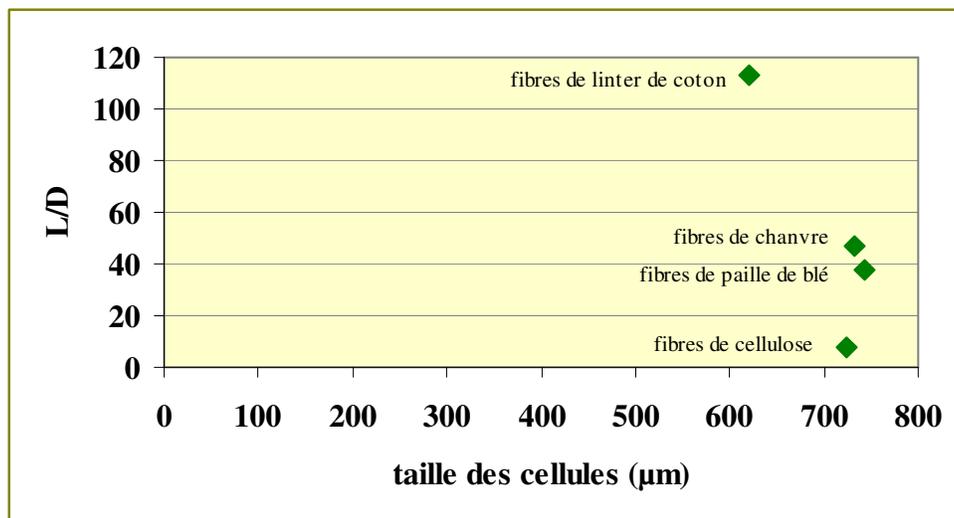
**Tableau 5.5.** Taille et épaisseur de paroi de cellules, indice de polydispersité et de sphéricité de la matrice et de composites contenant 10% de fibres avec ou sans hydrocerol



**Figure 5.38.** Evolution de la masse volumique en fonction de la taille de cellules des composites de la couche interne qui ne contient pas d'hydrocerol



**Figure 5.39.** Evolution de la longueur des fibres en fonction de la taille de cellules des composites de la couche interne qui ne contient pas d'hydrocerol



**Figure 5.40.** Evolution du rapport L/D en fonction de la taille de cellules des composites de la couche interne qui ne contient pas d'hydrocerol

Ces résultats ont montré, que les composites élaborés possèdent des microstructures différentes. Pour chaque type de composite, une relation entre la microstructure et les propriétés fonctionnelles a été mise en évidence. On peut donc en déduire d'une part que l'hypothèse initiale, supposant que les propriétés fonctionnelles des composites varient avec la microstructure, est confirmée. D'autre part, on ne peut pas mettre en évidence assez de différences entre les formulations qui contiennent différents types de fibres. En effet, l'effet des fibres a été masqué en présence d'hydrocerol. Le type de fibres n'est pas alors le facteur discriminant. Ceci est probablement dû au fait qu'il s'agit ici de fibres de même nature. On peut tout de même noter une morphologie plus homogène, les meilleures propriétés mécaniques, la masse volumique moindre et une résistance à l'eau plus importante pour les formulations qui contiennent des fibres.

### 5.3.2.2 Taux de cellules ouvertes

Le taux de cellules ouvertes d'un matériau expansé est un paramètre qui peut influencer certaines de ces propriétés. Dans notre cas, nous nous sommes intéressés principalement à l'influence du taux de cellules ouvertes sur les propriétés d'absorption d'eau. Dans le cas de PSE, les mousses à alvéoles fermées présentent un taux d'absorption d'eau plus faible que les mousses à alvéoles ouvertes.

La barquette en PSE est composée de deux couches de mousses dont l'une contenant des alvéoles ouvertes et l'autre des alvéoles fermées. Les résultats ont montré que la couche intermédiaire de PSE contient de 75 à 85% de cellules ouvertes. Dans le cas de la couche absorbante, le taux des cellules ouvertes est compris entre 5 et 15%. De même, la couche absorbante est percée de façon à ce que les trous communiquent avec la couche intermédiaire et elle assure l'absorption des exsudats de viande. La couche intermédiaire joue le rôle de « réservoir » pour les exsudats de viande. L'excès d'exsudats de la couche absorbante sera stocké dans les cellules de la couche intermédiaire.

Dans le cas des composites élaborés, le taux de cellules ouvertes a été mesuré pour les différentes formulations de couche interne prévue dans l'élaboration du système multicouche. Ce sont les formulations qui contiennent 10% de différents types des fibres naturelles, en présence d'hydrocerol (tableau 5.6).

<b>Composites</b>	<b>Taux de cellules ouvertes (%)</b>
Matrice d'amidon expansé M	80,5 ± 0,71
M + 10% de fibres de cellulose	82,0 ± 0,00
M + 10% de fibres de linter de coton	81,0 ± 0,00
M + 10% de fibres de paille de blé	77,5 ± 0,71
M + 10% de fibres de chanvre	82,5 ± 0,71

**Tableau 5.6.** Taux de cellules ouvertes de la couche interne

Ces résultats montrent l'existence d'une structure à alvéoles ouvertes pour toutes les formulations de la couche interne. Puisque dans le cas du système multicouche à base d'amidon expansé, il n'existe qu'une couche absorbante, il est préférable qu'elle possède une structure alvéolaire à alvéoles ouvertes. Cette structure va permettre une bonne absorption d'exsudats. De même, les exsudats seront régulièrement repartis à travers la couche interne. Par ailleurs, la variation du taux de cellules ouvertes d'une formulation à l'autre, est faible. Le taux des cellules ouvertes ne dépend pas alors de la nature des fibres présentes dans la couche interne mais uniquement des paramètres procédés de l'extrusion (vitesse de refroidissement à la sortie de la filière principalement).

## 5.4 Conclusion

Cette étude a permis de déterminer les propriétés fonctionnelles de la couche interne. Dans un premier temps, les propriétés physico-chimiques et mécaniques ont été étudiées en fonction de la composition de la couche interne. Les mesures de la masse volumique et de l'indice d'expansion révèlent une diminution de la masse volumique avec l'ajout de fibres et d'hydrocerol tandis que les indices d'expansion varient en fonction du type de fibres. La sensibilité à l'eau de la matrice a été réduite en présence des fibres. L'étude des propriétés mécaniques a mis en évidence une amélioration du comportement en flexion des composites par rapport à celui de la matrice. La même étude révèle une faible diminution des propriétés mécaniques avec l'ajout d'hydrocerol.

Dans un second temps, la géométrie des fibres et la microstructure des composites ont été étudiées. Une dégradation importante des fibres longues, au cours de la mise en forme, a été mise en évidence. L'étude de la microstructure a révélé des morphologies variables pour les différents types de composites. La taille des cellules et l'épaisseur des parois sont plus faibles en présence de fibres et d'hydrocerol. L'ajout de fibres et d'hydrocerol conduit à des valeurs de taille de cellules et d'épaisseur de parois proches de celles de la barquette en PSE.

Cette étude a mis en évidence des différences de propriétés fonctionnelles entre différents composites. La formulation retenue pour la couche interne en vue de la fabrication du système multicouche est composée de la matrice d'amidon expansé renforcée par 10% de fibres de cellulose, chanvre, linter de coton ou paille de blé en présence de deux agents nucléants (talc et hydrocerol). Le choix de la formulation de la couche interne a été effectué en faisant un compromis sur l'ensemble des propriétés des composites élaborés, par rapport aux propriétés attendues.

Les propriétés fonctionnelles des systèmes multicouches élaborés à partir de la formulation de la couche interne choisie et avec le PCL comme couche extérieure sont étudiés dans la partie suivante.

## Chapitre 6. Etude du système multicouche

Les systèmes multicouches ont été élaborés à partir des couches internes composées de la matrice d'amidon expansé renforcée par 10% de fibres de cellulose, chanvre, linter de coton ou paille de blé en présence de deux agents nucléants (talc et hydrocerol). Le PCL a été utilisé comme couche extérieure. L'ensemble a été mis en forme par le procédé de laminage-couchage. Ces systèmes ont été caractérisés de la même façon que les différentes formulations de la couche interne dans un premier temps. Leur tenue aux chocs, résistance aux liquides et biodégradabilité ont été évaluées par la suite.

### 6.1 Propriétés physico-chimiques

#### 6.1.1 Masse volumique

Les valeurs de la masse volumique de la barquette en PSE et des composites multicouches élaborés sont représentées sur la figure 6.1.

Les résultats montrent des valeurs d'environ  $0,2 \text{ g/cm}^3$  pour les composites multicouches sans fibres (la matrice) et avec les fibres de chanvre, paille de blé et linter de coton. Une masse volumique plus élevée, de l'ordre de  $0,27 \text{ g/cm}^3$  a été observée dans le cas des composites contenant les fibres de cellulose. Dans les deux cas, la masse volumique des composites multicouches est plus élevée que celle de la barquette en PSE ( $0,057 \text{ g/cm}^3$ ), mais également que celles des couches internes correspondantes (fig. 6.2).

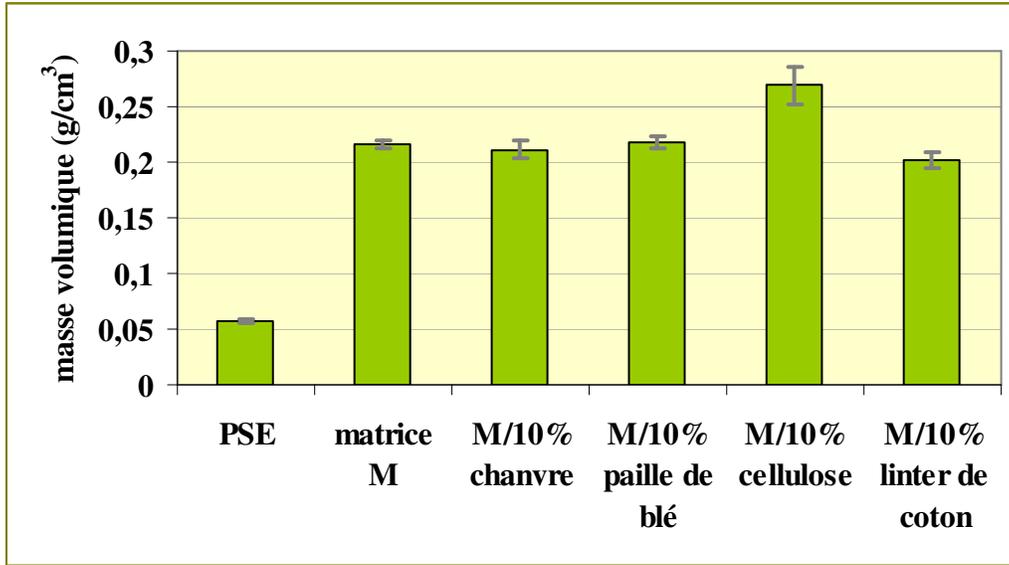


Figure 6.1. Masse volumique du polystyrène expansé (PSE) et des systèmes multicouches élaborés

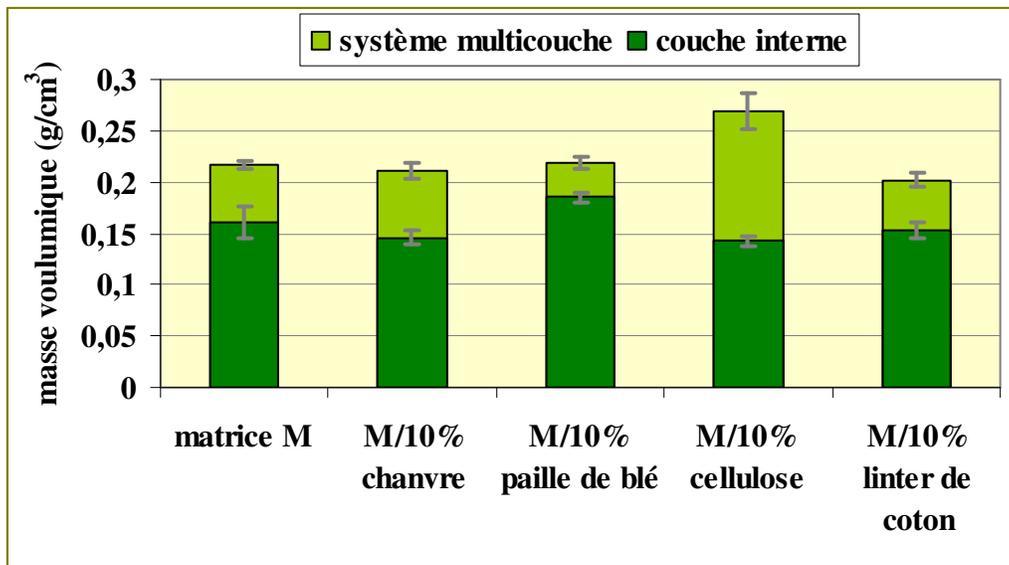


Figure 6.2. Masses volumiques des systèmes multicouches élaborés et des couches internes correspondantes

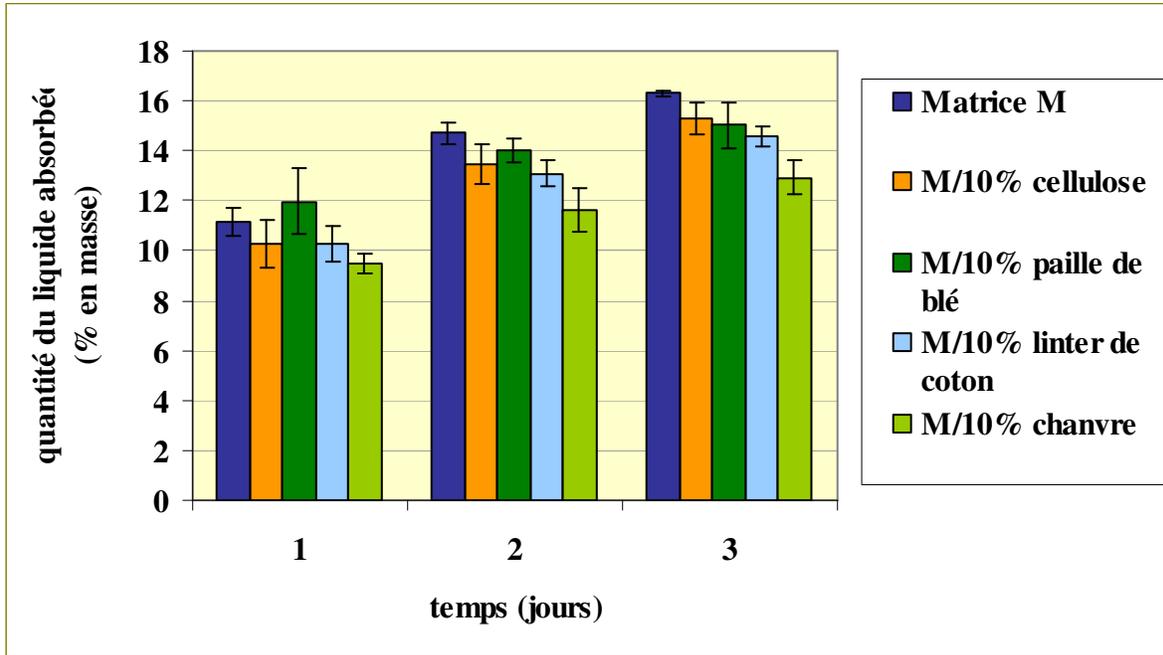
La présence de deux couches de polyester de masse volumique de  $1,11 \text{ g/cm}^3$ , est à l'origine de cette augmentation de la masse volumique du système multicouche, par rapport à celle de la couche interne seule. Elle est la plus marquée pour le composite contenant les fibres de cellulose à cause de l'épaisseur plus faible de la couche interne de ce composite. Les différences d'épaisseur des composites sont liées au procédé de mise en forme qui ne permet pas une optimisation de l'épaisseur de la couche interne. Néanmoins, les valeurs de masses volumiques de cette gamme peuvent être considérées comme convenables pour une application en emballage en substitution du PSE.

### **6.1.2 Absorption du liquide**

Dans un premier temps, l'absorption du liquide par les échantillons multicouches élaborés a été évaluée par un protocole qui a été défini en fonction des conditions d'utilisation des barquettes alimentaires (paragraphe 4.1.4). Dans un second temps, la quantité maximale de liquide qui peut être absorbée par les échantillons sans que leurs propriétés mécaniques soient dégradées ainsi que l'évolution de propriétés mécaniques en fonction de temps de contact de l'échantillon avec du liquide ont été déterminées.

Les résultats (fig. 6.3) montrent que l'ensemble des composites multicouches a absorbé, au bout de trois jours, une quantité de liquide correspondant à environ 15% en masse de leur poids sec. La quantité la plus importante de liquide a été absorbée au cours du premier jour.

L'absorption la plus importante est observée dans le cas du système multicouche avec une couche interne d'amidon expansé. Elle était la moins élevée pour le système avec une couche interne d'amidon expansé renforcé par les fibres de chanvre. Ceci est en accord avec les résultats d'absorption d'eau obtenus pour la couche interne. Selon ces résultats, la couche interne d'amidon expansé est la plus sensible à l'humidité alors que celle d'amidon expansé renforcé par les fibres de chanvre est une des formulations les moins sensibles à l'humidité. De même, l'hypothèse citée précédemment concernant la diminution de la sensibilité à l'eau d'amidon expansé en présence des fibres, est confirmée.



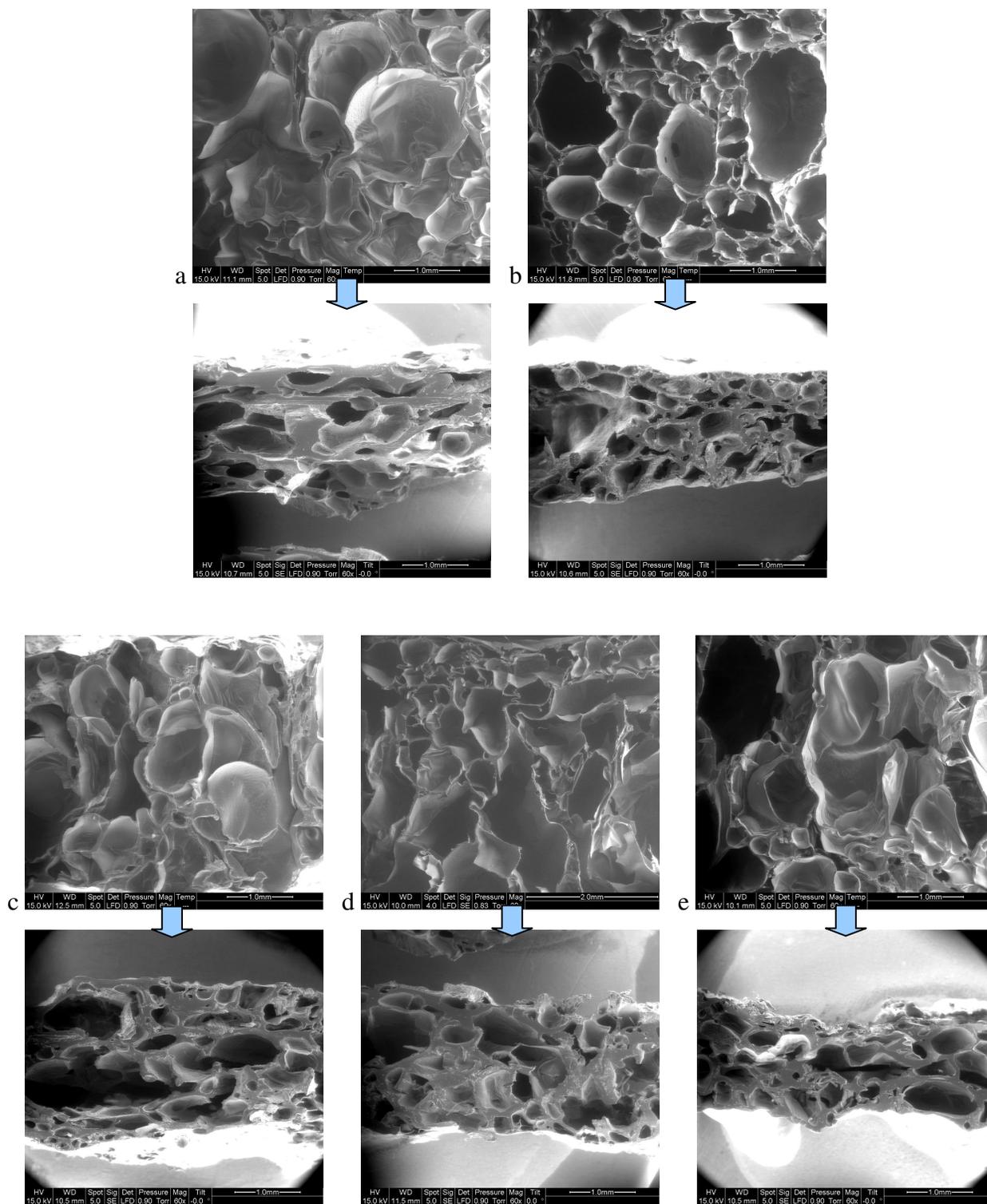
**Figure 6.3.** Quantités de liquide absorbées pendant 3 jours par les composites multicouches élaborés dans les conditions réelles d'utilisation des barquettes alimentaires

De plus, la quantité de liquide contenu dans le tissu absorbant a été mesurée avant et après conditionnement des échantillons. Ces mesures ont été effectuées, d'une part afin de déterminer la quantité de liquide absorbé, et d'autre part, de détecter si une évaporation du liquide s'est produite au cours du conditionnement. Les mesures indiquent qu'environ 35% du liquide a été consommé pendant le conditionnement. Ceci ne correspond pas à la quantité du liquide absorbée (environ 15%) par les échantillons. L'évaporation du liquide pendant le conditionnement semble être plus importante (environ 20%) que l'absorption par le matériau. De plus, la quantité du liquide absorbé par les échantillons ne correspond pas à la quantité d'exsudats de viande moyenne présente dans la barquette pendant la conservation.

Par ailleurs, une dégradation importante des propriétés mécaniques au bout de trois jours de conditionnement, a été notée pour l'ensemble des composites multicouches. De ce fait, le module et la contrainte des composites n'ont pas pu être mesurés. De même, l'adhésion entre la couche interne et la couche extérieure du système multicouche devient faible en présence du liquide (décollage facile de la couche extérieure au bout de 3 jours de conditionnement).

Pour expliquer la dégradation importante des propriétés mécaniques, la surface de la coupe transversale des échantillons a été observée en microscopie électronique à balayage avant et après l'absorption du liquide (fig. 6.4). Les échantillons, qui ont absorbé du liquide, ont été séchés pendant 48h à l'air libre avant d'être observés.

Une diminution importante de l'épaisseur pour les échantillons qui ont été en contact avec du liquide a été notée (fig. 6.4). Cette diminution a entraîné une forte augmentation de l'épaisseur de parois de cellules de la couche interne. En effet, en contact avec du liquide l'amidon est dans un premier temps ramolli. Ensuite, la plastification du matériau se produit en présence d'excès de liquide. Cette plastification se traduit par un phénomène d'« écartement » des chaînes de l'amylose et de l'amylopectine par des molécules du liquide. Ce phénomène peut être à l'origine d'un faible gonflement des parois du matériau expansé mais ceci n'explique pas la forte augmentation de l'épaisseur de paroi observé pour l'ensemble des échantillons (fig. 6.4). Il faut alors tenir compte des conditions de conservation des échantillons. L'application d'une charge sur le tissu absorbant qui permet d'une part de simuler au mieux les conditions de conservation des barquettes (présence de viande), et d'autre part qui facilite la diffusion du liquide à travers le tissu, peut être à l'origine à la fois d'une diminution de l'épaisseur de l'échantillon et d'une augmentation de l'épaisseur de paroi de cellules. En effet, le ramollissement de matériau en présence des liquides est à l'origine de l'affaiblissement de la résistance des parois de cellules qui, en présence de la charge, vont se resserrer dans un premier temps et se rapprocher les unes des autres. Une diminution de la taille et un écrasement des cellules se produit ensuite. En conséquence, les parois de cellules vont se tasser et former des nouvelles parois d'épaisseur plus importante. Le phénomène de compression de l'échantillon ramolli est alors prédominant par rapport au faible effet de gonflement des parois par la plastification de l'amidon. La modification irréversible de la microstructure de la couche interne est le résultat.

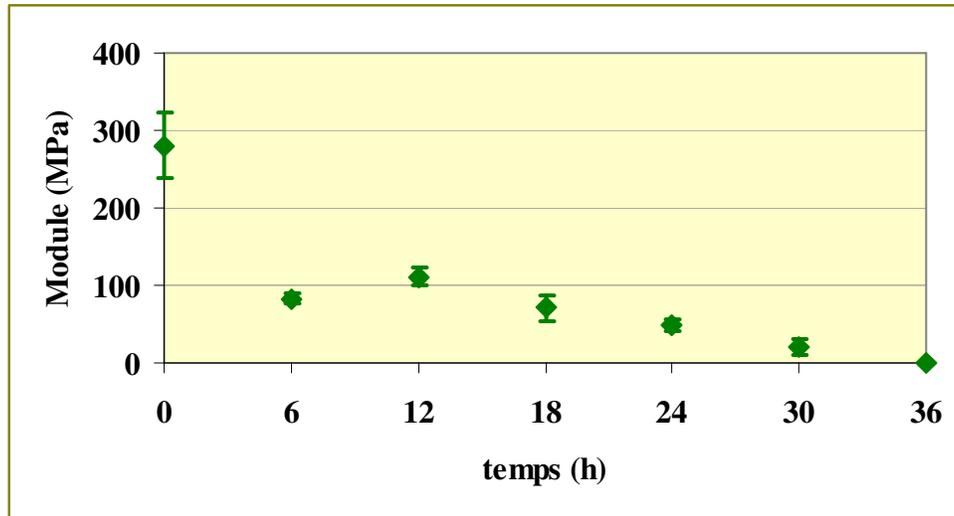


**Figure 6.4.** Microscopie de la surface de coupe transversale de l'amidon expansé (a), de l'amidon expansé renforcé par 10% de fibres de cellulose (b), de paille de blé (c), de linter de coton (d) et de chanvre avant et après l'absorption du liquide (e) (grossissements  $\times 60$ )

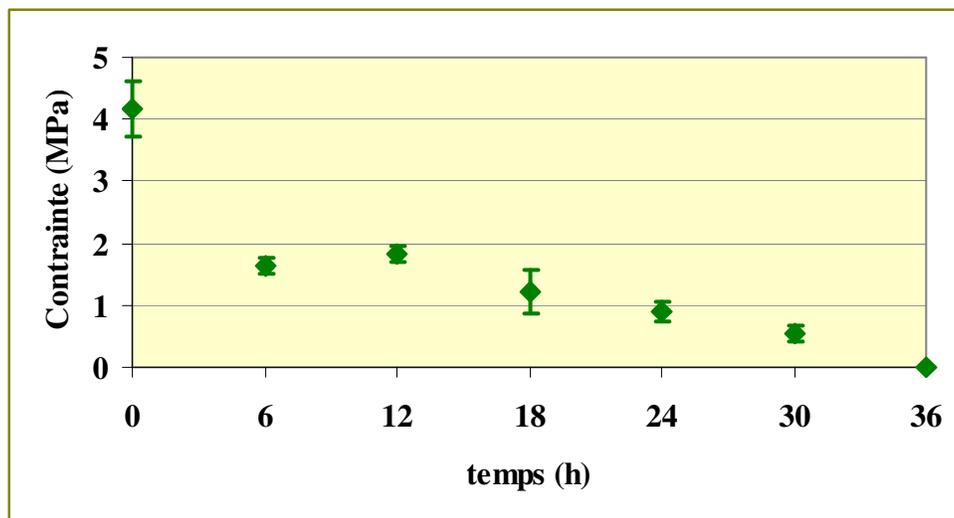
Dans le cas de la barquette en PSE l'aspect de l'échantillon ne change pas avant et après l'absorption du liquide. En effet, dans ce cas, il s'agit d'une absorption physique. Le liquide est retenu à l'intérieur des cellules des deux couches et il n'y a pas d'interaction entre le matériau et le liquide. La barquette en PSE peut retenir la quantité du liquide correspondant à la quantité d'exsudats de viande relargué pendant la conservation. Une fois le liquide évaporé, la barquette retrouve la même microstructure.

Afin d'estimer la quantité maximale de liquide qui peut être absorbée par les échantillons avant qu'ils perdent leurs propriétés mécaniques, l'évolution de propriétés mécaniques en fonction de temps de contact de l'échantillon multicouche contenant des fibres de cellulose avec du liquide a été suivie dans un premier temps. Les résultats de l'évolution du module et de la contrainte maximale de composite multicouche contenant les fibres de cellulose montrent une dégradation importante des propriétés mécaniques avec le temps de contact avec du liquide allant de 0 à 36h (fig. 6.5, 6.6). En effet, la dégradation des propriétés mécaniques est la plus importante au cours des premières 6h de contact entre le liquide et le composite. Ensuite, les propriétés mécaniques diminuent au cours de 30h et au bout de 36h de contact avec du liquide la contrainte maximale et le module deviennent trop faibles pour être mesurés. Cependant, la quantité du liquide absorbé par l'échantillon durant cette période augmente (fig. 6.7).

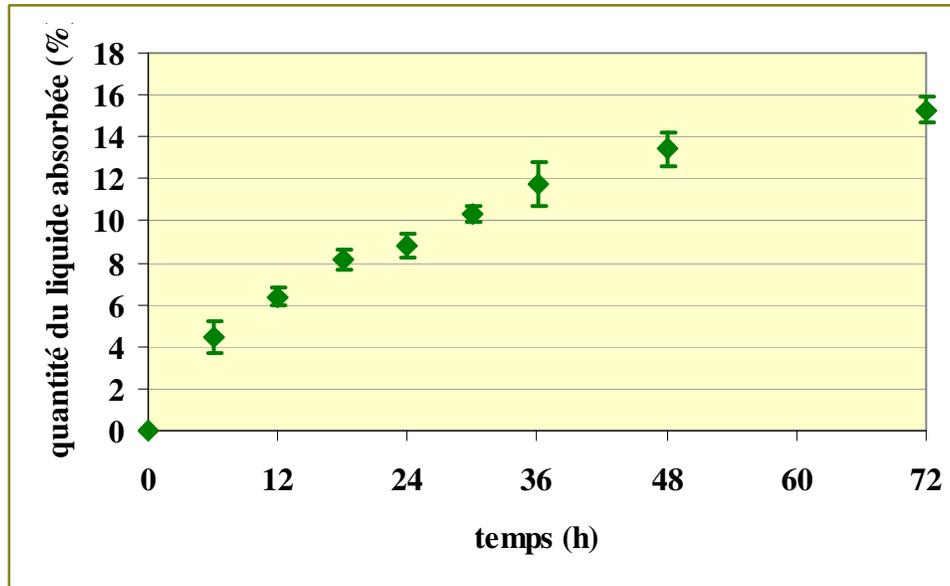
D'après ces résultats, la quantité maximale du liquide absorbé par les échantillons sans que leurs propriétés mécaniques soient dégradées correspond à la quantité du liquide absorbé par l'échantillon au bout de 24h de conditionnement. Les propriétés mécaniques mesurées après cette période de conditionnement deviennent trop faibles pour être considérées. Dans le cas de composite multicouche contenant des fibres de cellulose la quantité du liquide absorbé au bout de 24h de conditionnement est de l'ordre de  $0,8 \text{ g/dm}^2$  et les valeurs du module et de la contrainte sont  $48 \pm 8 \text{ MPa}$  et  $0,91 \pm 0,16 \text{ MPa}$  respectivement.



**Figure 6.5.** Evolution du module de composite multicouche contenant les fibres de cellulose en fonction de temps de contact avec du liquide



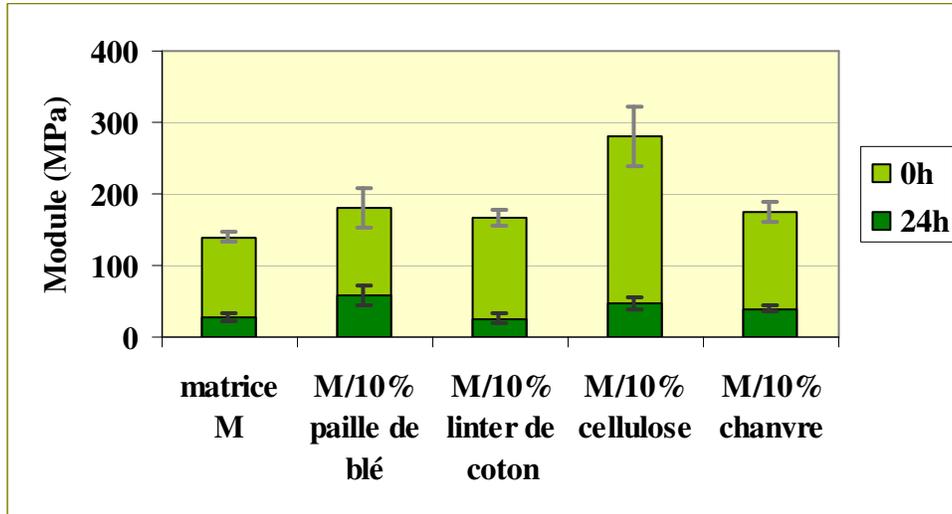
**Figure 6.6.** Evolution de la contrainte max de composite multicouche contenant les fibres de cellulose en fonction de temps de contact avec du liquide



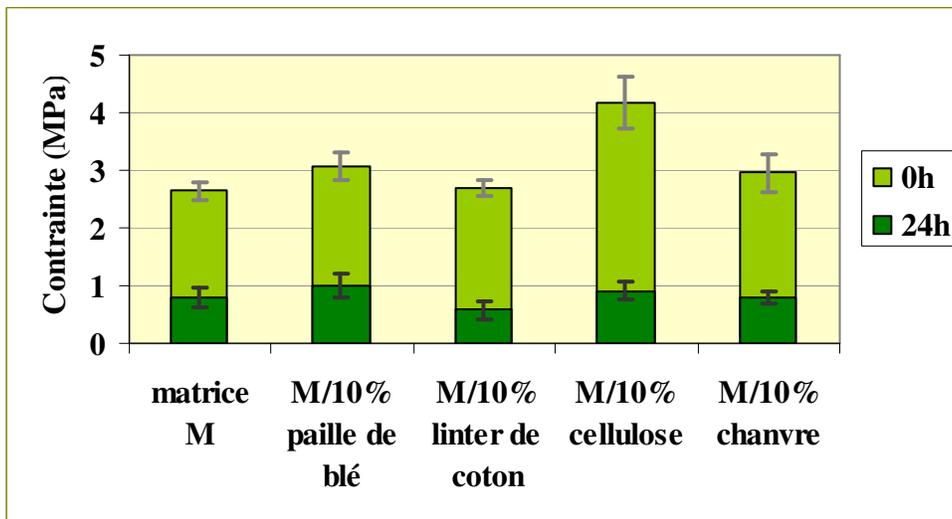
**Figure 6.7.** Quantités de liquide absorbées pendant 3 jours par le composite multicouche contenant les fibres de cellulose

Les estimations de la quantité maximale du liquide absorbé par les échantillons avant qu'ils perdent leurs propriétés mécaniques, pour les composites multicouches autres que celui qui contient des fibres de cellulose, ont été ensuite effectuées (tableau 6.1). Les mesures correspondent à la quantité du liquide absorbé par ces échantillons au bout de 24h de conditionnement. Les propriétés mécaniques de ces composites ont été également mesurées avant et après conditionnement (fig. 6.8, 6.9).

Les résultats obtenus montrent une dégradation importante des propriétés mécaniques de l'ensemble des composites multicouches après 24h de conditionnement. Cette dégradation est la plus marquée dans le cas du composite multicouche contenant les fibres de linter de coton. Par ailleurs, la quantité du liquide absorbé est la plus importante dans le cas de ce composite. De même, la résistance à l'eau en phase vapeur était la plus faible dans le cas de cette formulation également. Une diminution des propriétés mécaniques moins marquée et une quantité moins importante du liquide absorbée a été observée dans le cas de composites multicouches contenant des fibres de paille de blé et de chanvre. Toutefois, l'ensemble des composites multicouches montrent une faible capacité d'absorption du liquide. Chaque composite a pu absorber environ 10% de la quantité moyenne du liquide absorbée par la barquette en PSE en préservant ses propriétés mécaniques.



**Figure 6.8.** Evolution du module des différents composites multicouches élaborés en fonction du type de composite et du temps de contact des échantillons avec du liquide



**Figure 6.9.** Evolution du module des différents composites multicouches élaborés en fonction du type de composite et du temps de contact des échantillons avec du liquide

Matériau multicouche	Quantité du liquide absorbé (g/dm <sup>2</sup> )
PSE	12,0
Matrice d'amidon expansé M	0,9
M + 10% de fibres de paille de blé	0,9
M + 10% de fibres de linter de coton	1,0
M + 10% de fibres de cellulose	0,8
M + 10% de fibres de chanvre	0,9

**Tableau 6.1.** Quantité maximale du liquide absorbée par les échantillons avant qu'ils perdent leurs propriétés mécaniques (valeurs au bout de 24h de conditionnement)

## 6.2 Propriétés mécaniques

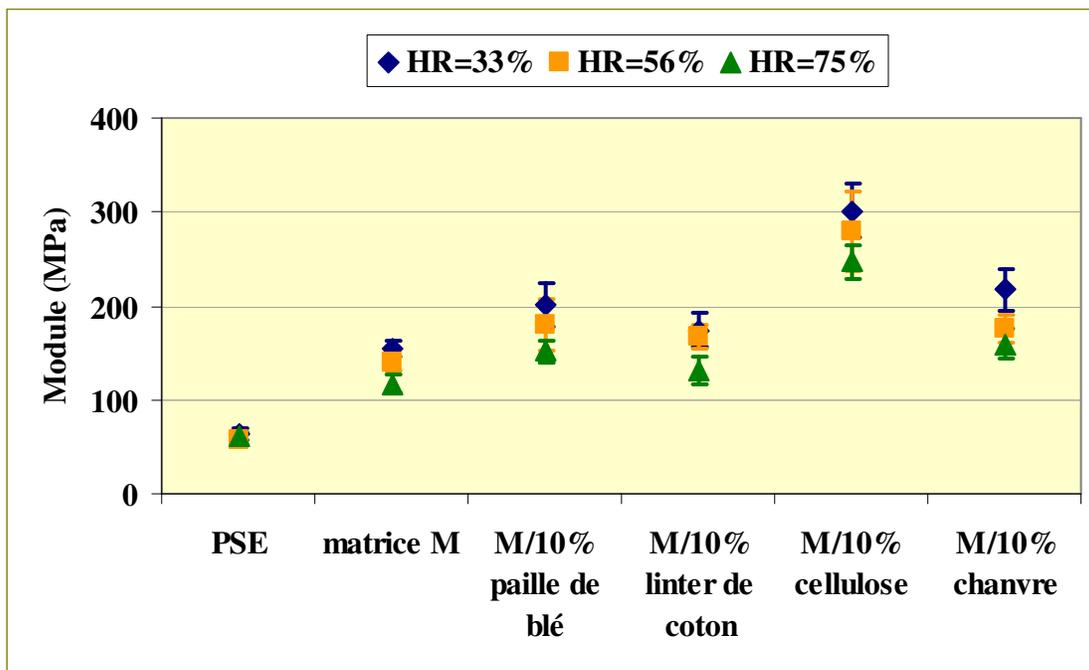
### 6.2.1 Flexion

Les mesures du module en flexion, de la contrainte et de l'allongement maximal ont été réalisées sur la barquette en PSE et sur les différents composites multicouches élaborés (fig. 6.10-6.12). La figure 6.13 représente les valeurs du rapport module/masse volumique ( $E/\rho$ ) de ces différentes formulations.

Les résultats montrent que les propriétés mécaniques des composites multicouches varient en fonction de la formulation de la couche interne et du taux de HR. La valeur la plus élevée du module est observée dans le cas de la formulation contenant les fibres de cellulose. Ceci est probablement dû au fait que ce composite possède une masse volumique plus élevée. Les valeurs de module des composites sans ou avec des fibres de chanvre, de paille de blé et de linter de coton, varient peu. On remarque tout de même une valeur plus importante pour les composites contenant des fibres, notamment dans le cas des fibres de chanvre, que pour l'amidon.

L'évolution de la contrainte montre la même tendance que celle du module.

Par ailleurs, les résultats obtenus pour le rapport  $E/\rho$ , ont mis en évidence les différents phénomènes. Dans un premier temps, l'effet renforçant des fibres a été confirmé pour l'ensemble des composites multicouches qui contiennent les fibres (valeur du rapport  $E/\rho$  plus importante que pour le multicouche amidon expansé/PCL). Ensuite, les valeurs du rapport  $E/\rho$  restent assez élevées (par rapport à celles de la couche interne correspondante) malgré le fait qu'une augmentation de la masse volumique des échantillons multicouches a été notée. Le rapport  $E/\rho$  le plus élevé est observé dans le cas de la formulation contenant les fibres de cellulose. Il est même plus élevé que celui de la barquette en PSE. Un fort rapport résistance mécanique/masse volumique des composites multicouches élaborés (proche de celui de la barquette en PSE) est donc mis en évidence.



**Figure 6.10.** Evolution du module du polystyrène expansé et des composites multicouches contenant des fibres en fonction de %HR

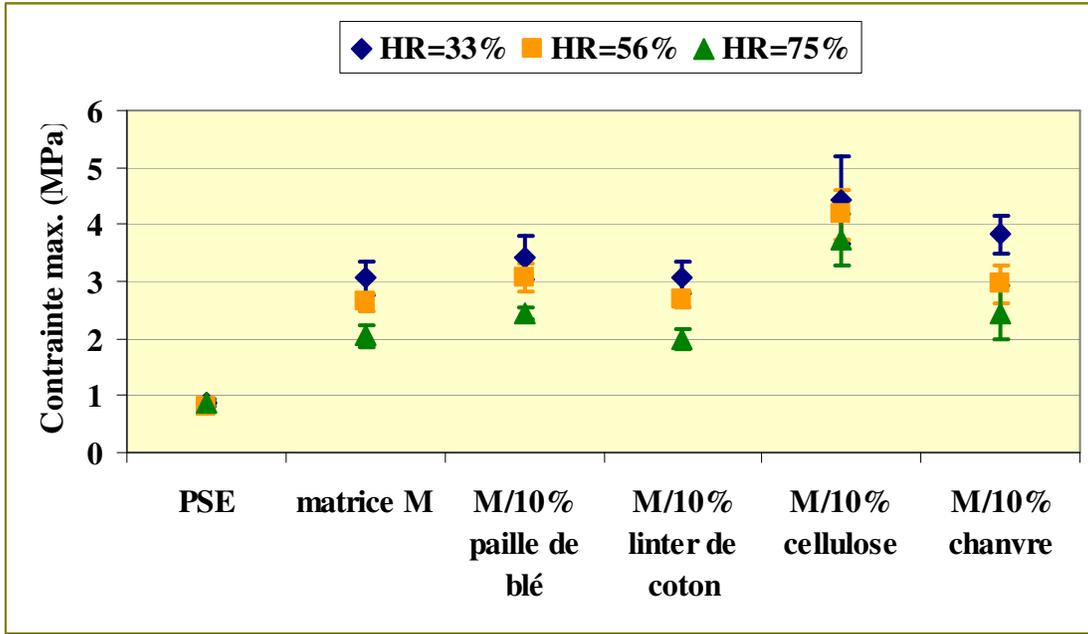


Figure 6.11. Evolution de la contrainte maximale du polystyrène expansé et des composites multicouches contenant des fibres en fonction de %HR

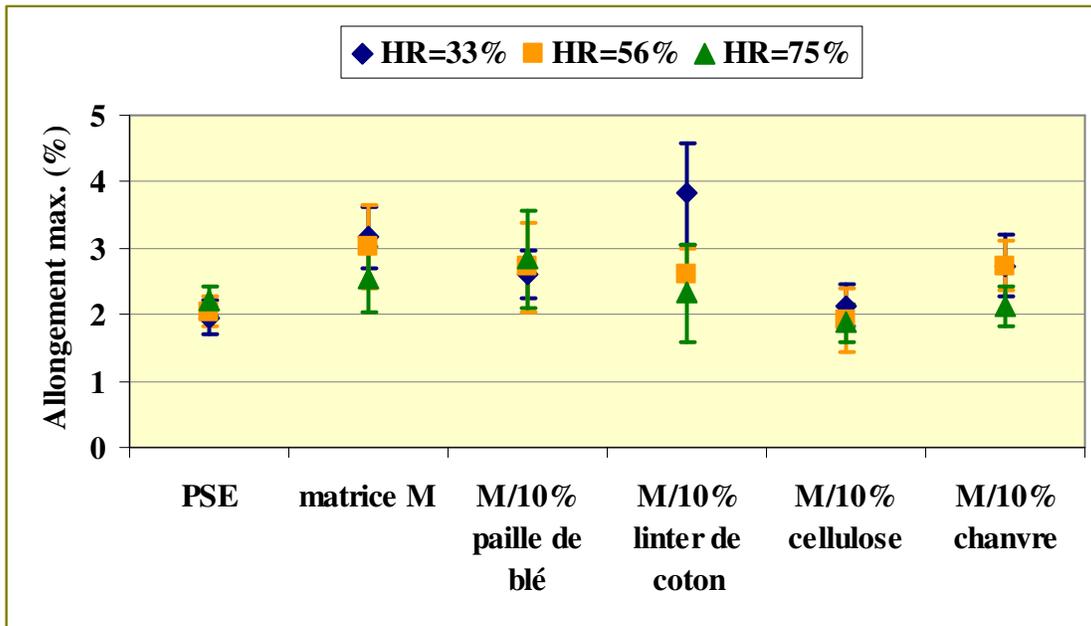
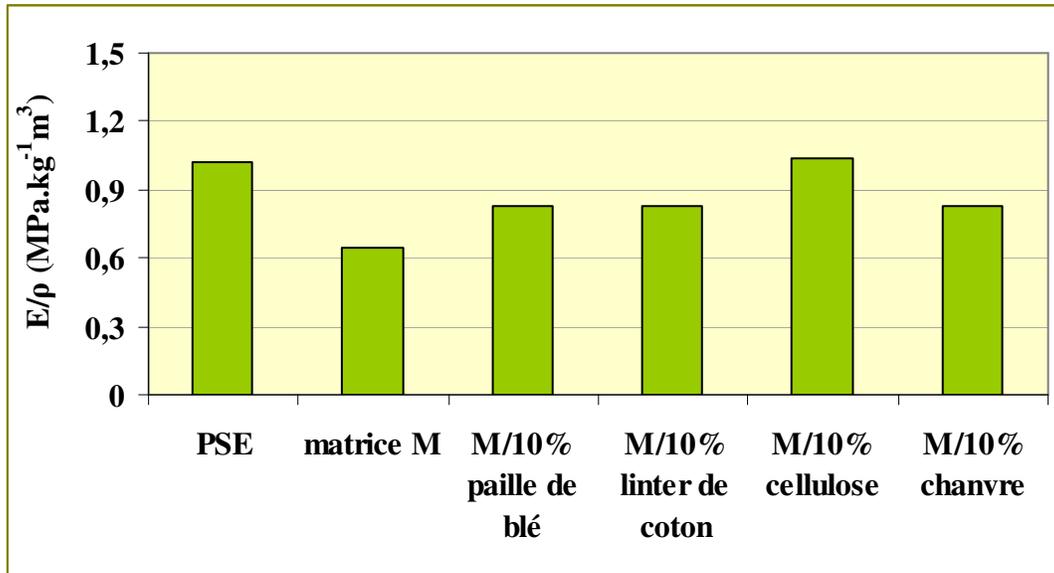


Figure 6.12. Evolution de l'allongement maximal du polystyrène expansé et des composites multicouches contenant des fibres en fonction de %HR



**Figure 6.13.** Module d'élasticité/masse volumique ( $E/\rho$ ) du polystyrène expansé et des composites multicouches contenant des fibres

L'évolution des propriétés mécaniques est affectée par le taux d'humidité relative, au cours du stockage. Une diminution des propriétés mécaniques a été observée lorsque le taux d'HR augmente. Cette diminution est moins marquée que celle de la couche interne seule. Ceci s'explique par la présence de la couche extérieure. Le polyester ayant une sensibilité à l'eau plus faible que l'amidon, il contribue à réduire l'hygroscopicité globale du système.

Par ailleurs, les valeurs de module et de contrainte max. sont plus élevées pour le système multicouche par rapport à la couche interne. La couche extérieure de PCL conduit à un renforcement mécanique du système. Cet effet apparaît logique puisque le PCL est un matériau massif (non expansé) présentant une cohésion plus importante que l'amidon expansé.

L'augmentation du module et de la résistance mécanique prouve une certaine adhésion entre la couche interne et la couche extérieure. Toutefois, cette adhésion reste limitée puisque la rupture se produit à un allongement assez faible. Les valeurs d'allongement max. du système multicouche se rapprochent de celles de la barquette en PSE (2%). La contrainte maximale et le module sont supérieurs ou égaux à ceux de la barquette en PSE. Ceci est en accord avec le cahier de charges dans le but de substituer ce matériau (PSE).

## 6.2.2 Résistance au choc Charpy

Dans l'optique de l'application industrielle des composites élaborés, une des propriétés, qu'il est nécessaire de connaître, est sa résistance au choc. Pour cette raison, la résilience des composites multicouches élaborés ainsi que celle de la barquette en PSE a été déterminée.

Les résultats des mesures de la résistance au choc de la barquette en PSE et des différents composites multicouches élaborés sont représentés sur la figure 6.14.

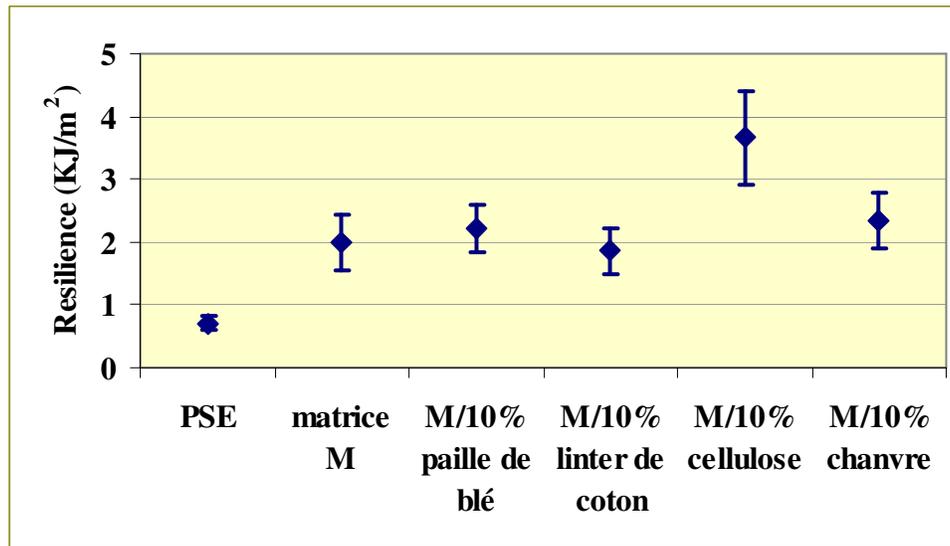


Figure 6.14. Résilience de polystyrène expansé et des composites multicouches avec ou sans fibres

Les résultats montrent les valeurs de résilience de l'ensemble des composites multicouches élaborés sont supérieures à celles de la barquette en PSE. Les composites élaborés semblent donc être plus résistants au choc que la barquette en PSE.

Par ailleurs, la résilience des composites élaborés évolue de la même façon que la contrainte maximale en flexion pour chaque composite.

### 6.3 Estimations qualitatives de l'adhérence

L'adhérence entre la couche externe en PCL et la couche interne en amidon expansé est un paramètre déterminant pour l'ensemble des caractéristiques précédemment mesurées (absorption, propriétés mécaniques...). Cette adhérence s'effectue au cours du procédé de laminage-couchage entre le film de PCL fondu et ramolli ( $T_{\text{laminage}} = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{fusion}} = 58-61^{\circ}\text{C}$ ) et la couche interne dont la surface externe est rugueuse devant permettre un accrochage mécanique. Cependant les tests d'adhérence qui ont été à ce jour investigués n'ont pas conduit à une évaluation quantitative de cette adhérence, en particulier en raison de son très faible niveau. Cette faible adhérence est en accord avec la littérature. En effet, les mesures d'énergie interfaciale et de travail d'adhésion entre l'amidon et le PCL ont déjà mis en évidence une adhésion faible entre ces deux matériaux [100] (paragraphe 2.3.1.3.2). A noter que malgré cette faible adhérence la présence du film de PCL sur l'amidon conduit à un renforcement mécanique du système multicouche (fig. 6.10-6.13).

### 6.4 Biodégradabilité

La biodégradabilité des composites multicouches élaborés a été évaluée à partir de deux méthodes. La méthode par détermination de la demande en oxygène a permis l'évaluation du taux et de la cinétique de biodégradation des composites multicouches, tandis que la méthode de simulation d'enfouissement dans le sol a permis de quantifier la dégradation du matériau ainsi que la colonisation des matériaux par des champignons.

#### 6.4.1 Méthode par détermination de la demande en oxygène

La méthode par détermination de la demande en oxygène permet de mesurer la demande biochimique en oxygène (*DBO*) des matériaux au cours de la biodégradation. Cette méthode présente un certain nombre d'inconvénients qui ont été cités précédemment. Entre autres, la reproductibilité moindre de cette méthode semble être un inconvénient qui nécessite une attention particulière. C'est pourquoi, il est impératif de répéter les expériences au moins trois fois pour chaque matériau.

Malgré ces inconvénients, cette méthode est largement utilisée, en général, en raison de sa facilité de mise en oeuvre. Elle permet l'évaluation d'un certain nombre de paramètres globaux comme le taux et la cinétique de biodégradation.

Dans notre cas, le taux et la cinétique de biodégradation des composites multicouches et des composants ont été évalués. Mais avant tout, il est nécessaire d'établir les hypothèses de départ. Premièrement, tous les matériaux que nous avons utilisés pour la mise en forme des composites multicouches sont biodégradables. Il s'agit ici de produits naturels comme l'amidon de pomme de terre ou des fibres d'origine végétale et des produits synthétiques biodégradables comme le PCL. Deuxièmement, une modification de la vitesse de dégradation d'un matériau à l'autre peut être la conséquence de :

- circonstances plus ou moins favorables à la méthode,
- conditionnement, transformations technologiques des matériaux....

Dans notre cas, le protocole utilisé pour la mesure de biodégradation de soluté soluble a été employé. Les matériaux (sous forme de fragments) ont été utilisés et nous nous sommes placés dans des conditions les plus favorables (présence des bactéries, température de 20-25°C...). La modification de la vitesse de dégradation (si elle est détectée) indique donc l'existence de différences entre les matériaux.

La *DBO* des composites multicouches ainsi que celle des couches internes, de la couche extérieure et de l'amidon natif, a été évaluée pendant une période de 31 jours. Les expériences ont été répétées trois fois. Dans les trois cas, au bout de 31 jours, la consommation d'oxygène dans des respiromètres n'était plus détectable.

#### **6.4.1.1 Tests de reproductibilité**

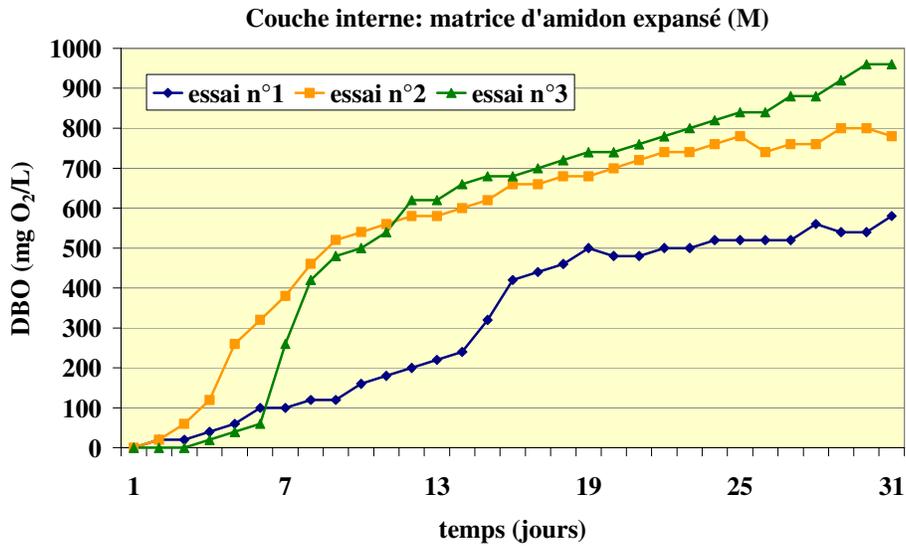
Avant de présenter l'ensemble des résultats obtenus pour les composites testés, il est nécessaire d'évaluer la reproductibilité de la méthode. Pour cela nous avons, dans un premier temps, observé les évolutions de la *DBO* des composites pour chaque composite et pour chacune des trois expériences.

Les évolutions de la *DBO* de certains matériaux testés sont représentées sur les figures 6.15-6.19.

L'ensemble de ces courbes permet de remarquer :

- un démarrage différent des trois expériences pour chacun des différents composites,
- une variabilité au niveau du plateau final pour les trois expériences
- et une reproductibilité des expériences en général faible, surtout si on considère l'ensemble des trois expériences.

Ces observations générales peuvent être expliquées par l'hypothèse d'une variabilité intrinsèque à la technique qui est l'hétérogénéité de la biomasse. Cette variabilité se traduit par un temps de latence variable, une variabilité au niveau du plateau final et par écart-type important des trois expériences.



**Figure 6.15.** Evolution de la DBO de la couche interne d'amidon expansé

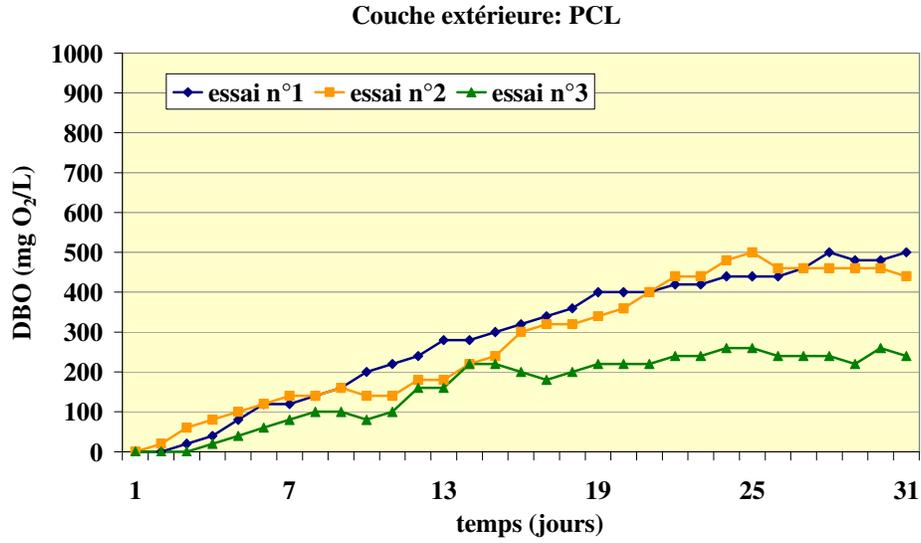


Figure 6.16. Evolution de la DBO de la couche extérieure de PCL du système multicouche

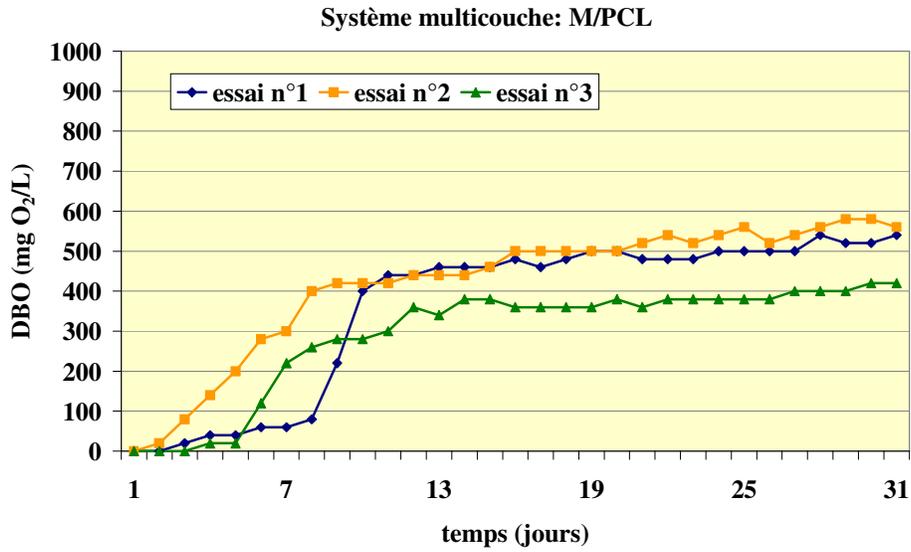
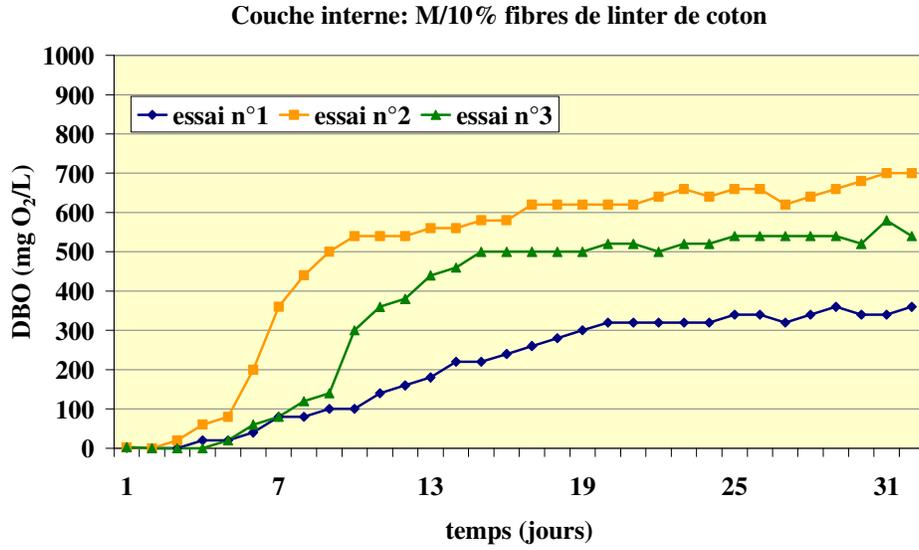
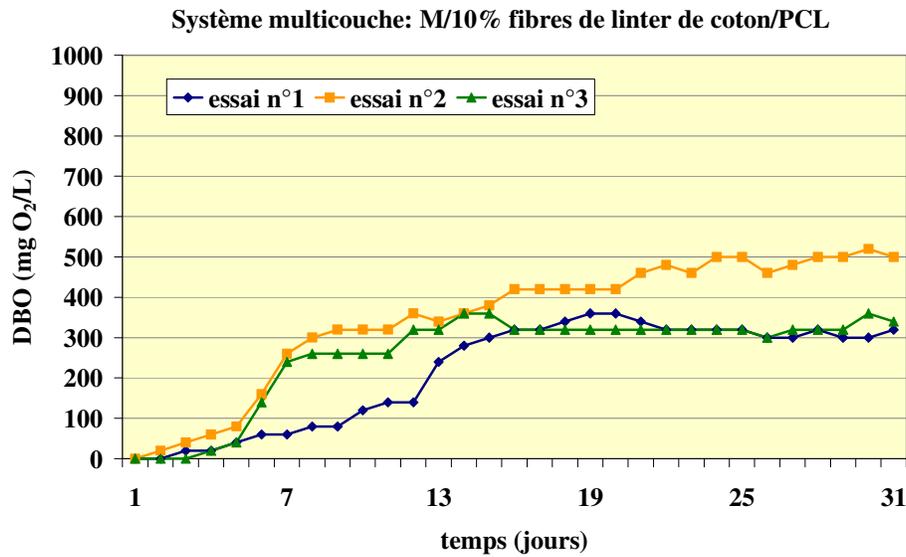


Figure 6.17. Evolution de la DBO du système multicouche composé de la couche interne d'amidon expansé et du PCL



**Figure 6.18.** Evolution de la DBO de la couche interne d'amidon expansé renforcé par des fibres de linter de coton



**Figure 6.19.** Evolution de la DBO du système multicouche composé de la couche interne d'amidon expansé renforcé par des fibres de linter de coton et du PCL

Le temps de latence représente le temps nécessaire aux bactéries pour fabriquer les enzymes spécifiques à certains types de matériaux. La durée de latence va dépendre alors du type de matériau ainsi que de la composition des boues activées. L'ensemble des courbes obtenues permettent de distinguer deux cas :

- le temps de latence varie en fonction du matériau testé,
- le temps de latence est variable pour différentes expériences (fig. 6.17, 6.18).

La variabilité au niveau du plateau final peut être également expliquée par l'hétérogénéité de la biomasse qui varie d'une expérience à l'autre pour un même type de matériau. Par conséquent, les écart-types à la moyenne pour les trois expériences sont élevés. Si on observe l'ensemble des courbes dans le cas de la couche interne d'amidon expansé (fig. 6.15) on note par exemple un regroupement des courbes dans le cas des essais 2 et 3 par rapport à la courbe d'essai n°1. Ce regroupement des courbes pour deux expériences s'est produit dans la plupart des cas des composites testés (ex. fig. 6.16, 6.17). Ainsi, un calcul des courbes moyennes à partir des trois expériences a pour conséquence un écart-type à la moyenne assez important. Cet écart-type serait de l'ordre de  $\pm 20-25\%$  de la moyenne dans le cas de la couche interne d'amidon expansé (fig. 6.15) ou de l'ordre de  $\pm 10-15\%$  dans le cas du système multicouche amidon expansé/PCL (fig. 6.17).

Sachant que ces variations d'évolutions de la *DBO* entre différentes expériences sont propres à la méthode elle-même, l'expérience dont la courbe de la *DBO* montre une évolution peu similaire aux courbes des deux autres expériences, ne sera pas prise en compte dans le calcul de la moyenne pour nous faciliter l'exploitation des résultats par la suite.

Les courbes moyennes d'évolution de la *DBO* calculées à partir de deux ou trois expériences pour l'ensemble des matériaux testés seront donc représentées sur les figures suivantes.

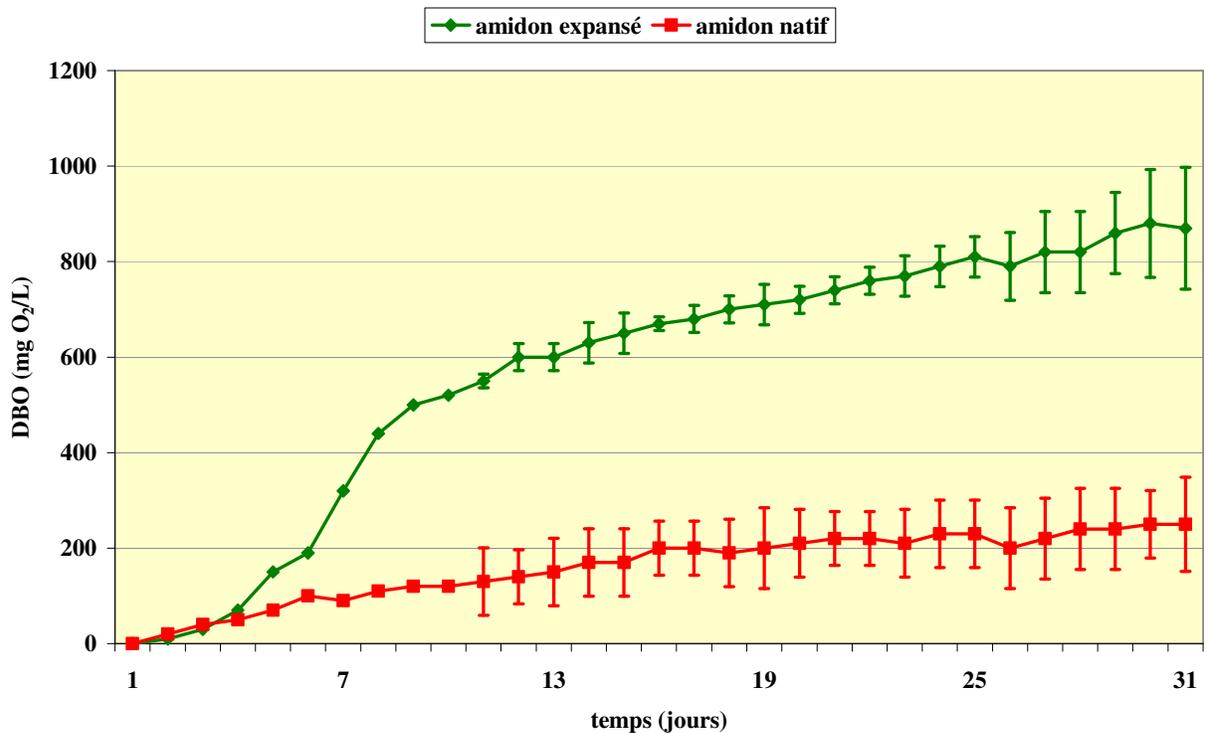
#### **6.4.1.2 Comparaison amidon natif/amidon expansé**

La *DBO* de l'amidon natif a été mesurée afin d'avoir une référence. Il est possible alors de calculer le taux de biodégradation de matériaux testés. Selon la norme, il convient d'utiliser de l'aniline ou un polymère biodégradable bien défini comme matériau de référence.

Etant donné que l'ensemble des matériaux que nous avons utilisés dans l'élaboration du système multicouche sont des polymères biodégradables, l'amidon représentant environ 70-90% en masse de chaque composite, a été choisi comme matériau de référence.

L'amidon natif a été utilisé, pour sa morphologie (granules de diamètre d'environ 50 $\mu$ m) et pour sa surface de contact (surface spécifique) importante lors de l'attaque des bactéries.

Les résultats ont montré une cinétique de biodégradation plus lente pour l'amidon natif (fig. 6.20). De même, la valeur de la *DBO* la plus faible a été également observée. Ceci est certainement dû au fait que la masse molaire de l'amidon natif est plus élevée que celle de l'amidon expansé. L'amidon expansé ayant subi un traitement thermomécanique au cours de l'extrusion, contient certainement des chaînes d'amylose et d'amylopectine plus courtes que celles de l'amidon natif. En conséquence, malgré une surface plus élevée pour l'attaque des bactéries dans le cas d'amidon natif, les chaînes macromoléculaires sont plus accessibles et plus facilement fragmentables dans le cas de l'amidon expansé. Elles ont permis une dégradation plus rapide dans ce cas. L'amidon natif n'a pas pu être utilisé comme la référence pour la détermination du taux de biodégradabilité de nos matériaux.



**Figure 6.20.** Evolution de la DBO d'amidon natif et expansé

### 6.4.1.3 Influence de la nature des fibres sur la biodégradabilité

Sur la figure 6.21 présentant les courbes de la *DBO* des couches internes, on observe :

- une cinétique de dégradation peu variable pour l'ensemble des courbes,
- des différences entre les *DBO* du plateau final.

Pour expliquer les différences au niveau du plateau final, nous avons tenu compte de la présence des fibres dans le cas des couches internes possédant une *DBO* moins importante. Une des hypothèses, qui peut expliquer ceci, est celle de la dégradation de l'amidon qui intervient avant la dégradation des fibres. En fait, les boues actives qui ont été utilisés pour cette expérience proviennent d'une station de traitement des eaux usées. Ce type de boues contient des bactéries qui peuvent plus facilement fabriquer les enzymes pour la dégradation de l'amidon. Ces bactéries vont alors dégrader l'amidon en premier et en fonction du temps d'acclimatation (le temps nécessaire pour produire les enzymes spécifiques). La dégradation des fibres se produira ensuite. Le temps d'acclimatation des bactéries peut être très variable. Un temps d'acclimatation pour la dégradation des fibres supérieure à 31 jours, pourrait expliquer cette variation au niveau du plateau final de la *DBO*.

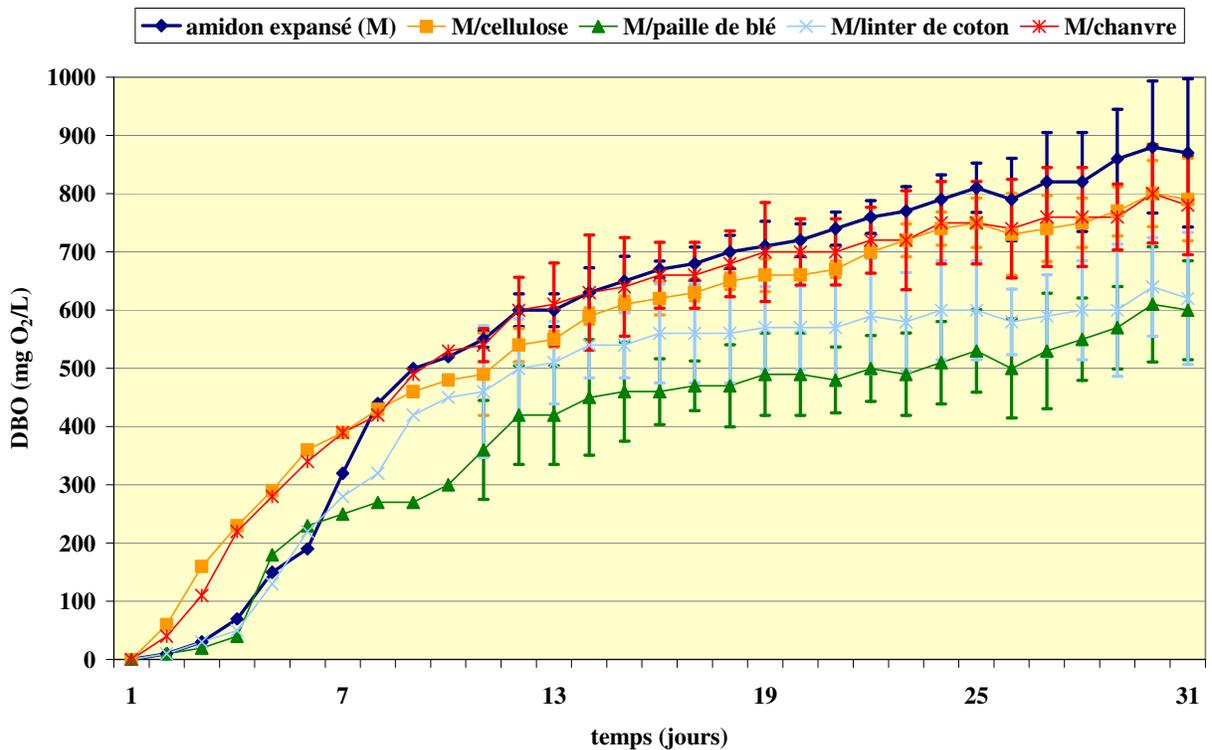


Figure 6.21. Evolution de la DBO des couches internes

#### 6.4.1.4 Influence de la couche externe sur la biodégradabilité

La figure 6.22 met en évidence :

- une *DBO* et une cinétique de dégradation plus importantes pour le composite amidon expansé/PCL,
- une *DBO* et une cinétique de dégradation peu variable pour le composite amidon expansé/fibres/PCL
- et une cinétique de la dégradation lente dans le cas du PCL.

Les observations et les évolutions de la *DBO* dans le cas des systèmes multicouches sont similaires à ceux des couches internes. Une diminution de la *DBO* au niveau de plateau final a été observée dans le cas des composites amidon expansé/fibres/PCL, par rapport à l'amidon expansé/PCL. De même, ces valeurs sont inférieures à celles observées dans le cas des couches internes amidon expansé/fibres. Ceci peut s'expliquer par le fait que la dégradation de l'amidon intervient avant la dégradation des fibres et du PCL. L'hypothèse précédemment citée, peut alors être complétée : la dégradation de l'amidon intervient avant la dégradation des fibres et du PCL.

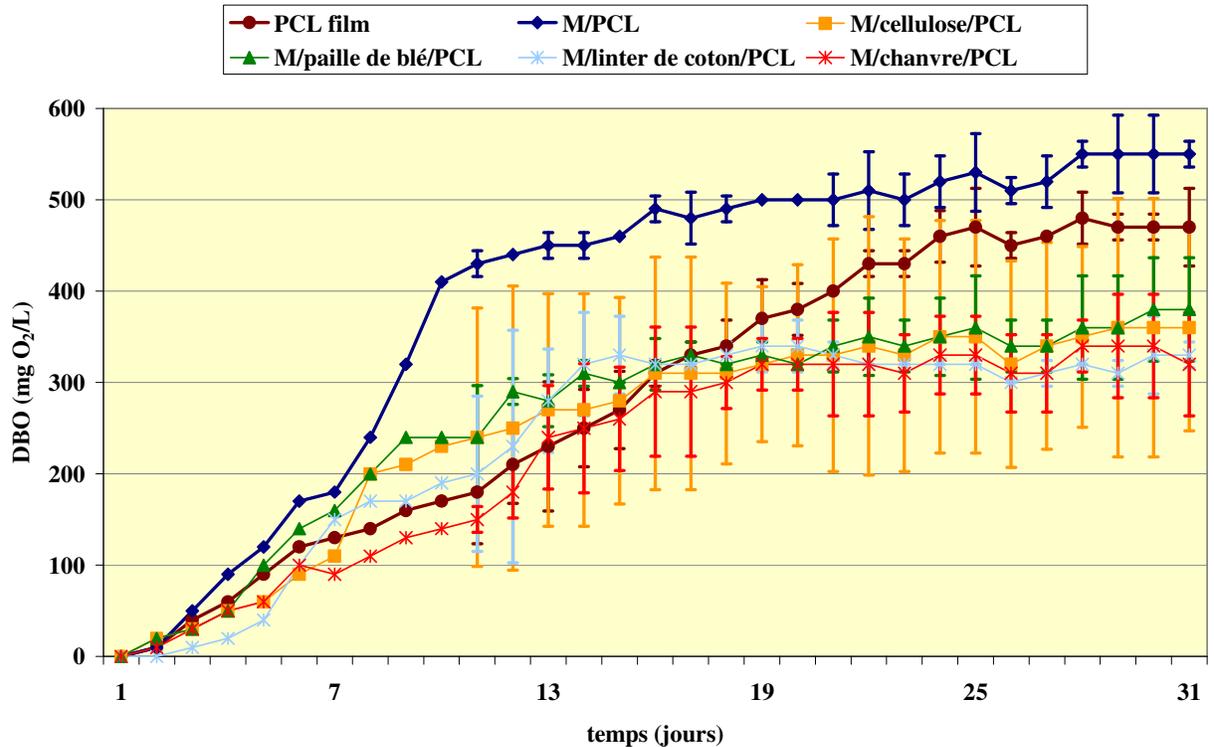


Figure 6.22. Evolution de la DBO des systèmes multicouches et de la couche extérieure

6.4.1.5 Mesures du taux de biodégradation des biocomposites

Sur la figure 6.23 on peut distinguer deux groupes de courbes. Un premier groupe dont le plateau final de la *DBO* varie entre 500 et 900 mg O<sub>2</sub>/l regroupe les couches internes avec ou sans fibres. La *DBO* la plus élevée est celle de la couche interne d'amidon expansé sans fibres. Le deuxième groupe regroupe les systèmes multicouches et la couche extérieure de PCL. Le plateau final de la *DBO* de ce groupe varie entre 300 et 550 mg O<sub>2</sub>/l. La consommation d'oxygène a été plus importante pour le système multicouche avec la couche interne d'amidon expansé (M/PCL). L'évolution de la *DBO* de la couche extérieure de PCL montre une cinétique plus lente que celle à base d'amidon et on observe une évolution constante pendant toute la durée de l'expérience. Par ailleurs, on peut noter que la courbe d'évolution de la *DBO* de l'amidon natif n'appartient à aucune de ces deux groupes de courbes. La cinétique de biodégradation pour cette courbe est lente.

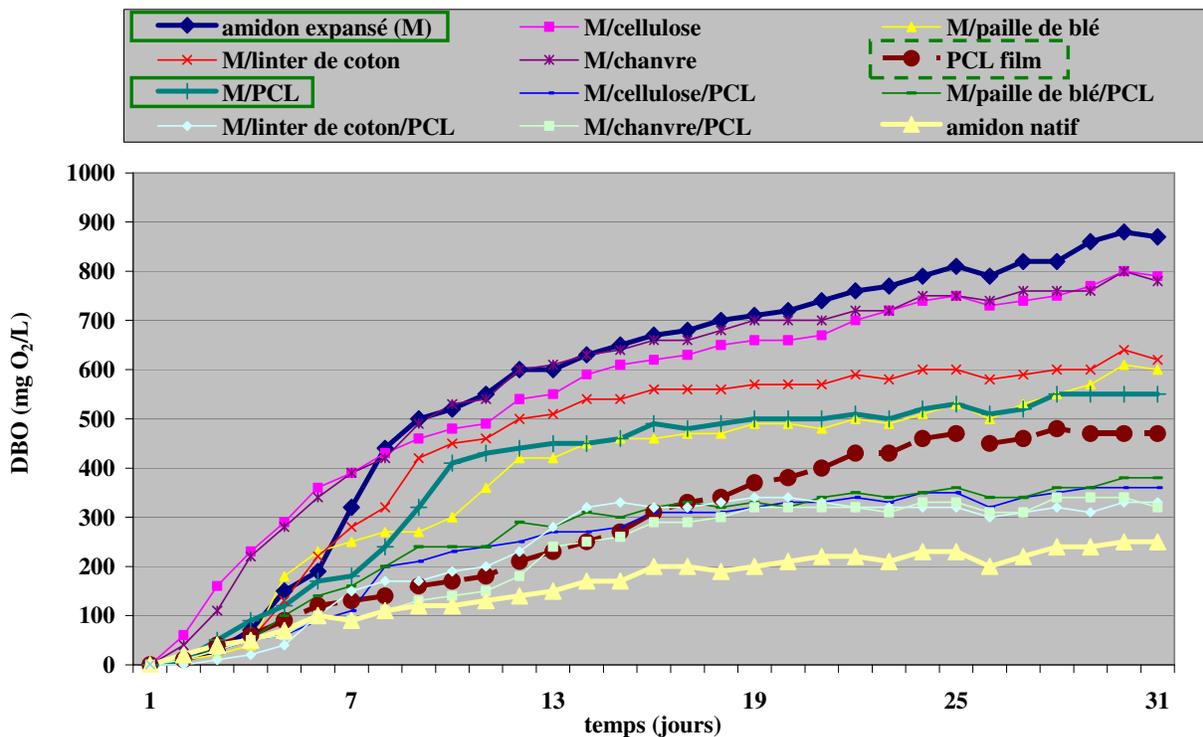


Figure 6.23. Evolution de la DBO des systèmes multicouches, des couches internes correspondantes, de la couche extérieure et de l'amidon natif

A partir des résultats obtenus pour la  $DBO$ , il est possible de déterminer le taux de biodégradation ( $D_t$ ) des matériaux.

Trois méthodes pour calculer le  $D_t$  sont le plus souvent utilisées. Le  $D_t$  peut être calculé :

- à partir des valeurs de la  $DBO$  du matériau testé ( $DBO_m$ ) et celle de la référence,
- à partir des valeurs de la  $DBO$  spécifique ( $DBO_s$ ) et la demande théorique en oxygène ( $DThO$ ) du matériau testé,
- à partir des valeurs de la  $DBO$  et la demande chimique en oxygène ( $DCO$ ) de matériau testé.

Puisque l'amidon natif n'a pas pu être utilisé comme la référence et que les deux autres méthodes sont basées sur le même principe, nous avons décidé d'utiliser la deuxième méthode pour la détermination du taux de biodégradabilité de nos matériaux.

La  $DBO_s$  est calculée à partir de la formule 6.1 et s'exprime en mg/g.

$$DBO_s = \frac{DBO_m}{\rho_m} \quad (6.1)$$

avec  $\rho_m$  concentration du matériau contenu dans le mélange réactionnel en mg/l.

Dans notre cas,  $\rho_m$  était de l'ordre de 1000 mg/l.

La demande théorique en oxygène, la  $DThO$ , de la substance  $C_cH_hCl_{cl}N_nS_sP_pNa_{na}O_o$  ayant une masse moléculaire relative  $M_r$ , peut être calculée à partir de la formule :

$$DThO = \frac{16[2c + 0,5 \times (h - cl - 3n) + 3s + 2,5p + 0,5na - o]}{M_r} \quad (6.2)$$

La  $DThO$  s'exprime en mg/mg ou en mg/g de substance.

Le  $D_t$  est alors calculé selon la formule 6.3 et s'exprime en %.

$$D_t = \frac{DBO_s}{DThO} \times 100 \quad (6.3)$$

Les résultats obtenus pour le taux de biodégradation  $D_t$  de composites multicouches et ces composants sont représenté dans le tableau 6.2.

Matériaux testés		$DBO_s$ (mg/g)	$DThO$ (mg/g)	$D_t$ (%)
Couche interne	Amidon expansé (M)	870	1185	73
	M/fibres de cellulose	790	1185	67
	M/fibres de linter de coton	620	1185	52
	M/fibres de chanvre	780	1185	66
	M/fibres de paille de blé	600	1185	51
Couche extérieure	PCL	470	2105	22
	M/PCL	550	1369	40
Système multicouche	M/fibres de cellulose/PCL	360	1369	26
	M/fibres de linter de coton/PCL	330	1369	24
	M/fibres de chanvre/PCL	320	1369	23
	M/fibres de paille de blé/PCL	380	1369	28
Référence	Amidon natif	250	1185	21

**Tableau 6.2.** Taux de biodégradation  $D_t$  de composites multicouches et ces composants

La  $DBO_s$  a été calculée à partir de la  $DBO$  ultime. La  $DBO$  dite « ultime » présente la  $DBO_{(21)}$  ou la  $DBO_{(28)}$  (la demande biochimique en oxygène du matériau au bout de 21 ou 28 jours). Dans notre cas, la  $DBO$  ultime est la  $DBO_{(31)}$ . De même, la  $DThO$  de PCL, de l'amidon et des fibres de cellulose a pu être calculée à partir de la formule 6.2. Dans le cas de fibres de chanvre, de linter de coton et de paille de blé, ce calcul n'a pas pu être réalisé à cause de leurs structures complexes. Plusieurs types de macromolécules rentrent dans la composition de ces fibres dont la cellulose est la composante majoritaire. Une hypothèse supposant que la  $DThO$  des fibres de chanvre, de linter de coton et de paille de blé est égale à celle des fibres de cellulose a été formulée, au départ pour permettre la détermination du taux de biodégradation de l'ensemble des composites multicouches et ces composants.

Les résultats ainsi obtenus montrent un taux de biodégradation  $\geq 50\%$  dans le cas de la couche interne (amidon expansé/fibres). Ce taux est moins élevé ( $\leq 40\%$ ) dans le cas des systèmes multicouches (amidon expansé/fibres/PCL), et il est le plus faible dans le cas de la couche de PCL (22%). Les résultats obtenus pour le PCL sont en accord avec les résultats de la littérature.

D'une part, Mezzanotte et al. [24] ont mesuré par la même méthode un taux de biodégradation de PCL de 25% au bout de 30 jours. Ces résultats sont valables dans le cas des boues qui proviennent d'une station de traitement des eaux usées. De plus, en présence du même type des boues les auteurs ont noté une biodégradation de Mater-Bi © (50% PCL/50% amidon) de l'ordre de 30% au bout de 50 jours. Les auteurs ont également mesuré la dégradation de PCL en présence des boues dont l'activité des bactéries est plus spécifique à ce type de matériaux. Dans ce cas ils obtiennent des taux de biodégradation de PCL allant jusqu'à 100%. D'autre part, Massardier-Nageotte et al. [23] mesurent un taux de biodégradation de PCL de l'ordre de 35-38% au bout de 28 jours en présence également des boues qui proviennent d'un station de traitement des eaux usées. Par ailleurs, une dégradation importante (80% en 28 jours) du film de PCL a été notée par Kasuya et al. [140]. Ces auteurs ont évalué la biodégradation du PCL dans des milieux naturels (eau de rivière, de mer et de lac) en présence de milieu d'essai.

Comme on sait que les matériaux testés sont par définition biodégradables, ces résultats nous révèlent donc les différentes cinétiques de dégradation des matériaux. En fait, la durée de ce type de méthode est limitée à 6 mois et pendant cette période le taux de biodégradation de matériau doit être  $\geq 90\%$  du taux de dégradation de la substance de référence. Le matériau de référence dans ce cas devrait montrer une biodégradation  $\geq 60\%$  en 45 jours [141]. Comme notre essai a duré 31 jours, il sera nécessaire d'adapter le temps d'essai pour connaître la cinétique de biodégradation des matériaux. On peut, tout de même, parler de biodégradabilité de l'amidon expansé et des formulations d'amidon expansé renforcé par des fibres de cellulose et de chanvre dont le taux de biodégradation est  $\geq 66\%$  au bout de 31 jours. En ce qui concerne les autres types de matériaux, ayant une cinétique de dégradation plus lente, l'évaluation de la biodégradation en utilisant des boues spécifiques au matériau ou par une méthode différente peut être envisagée. La méthode de dégradation en présence des enzymes peut être la méthode la plus rapide pour la dégradation de tous les types de matériaux [142].

## **6.4.2 Simulation d'enfouissement dans le sol avec du terreau inoculé avec des boues activées de station de traitement des eaux usées**

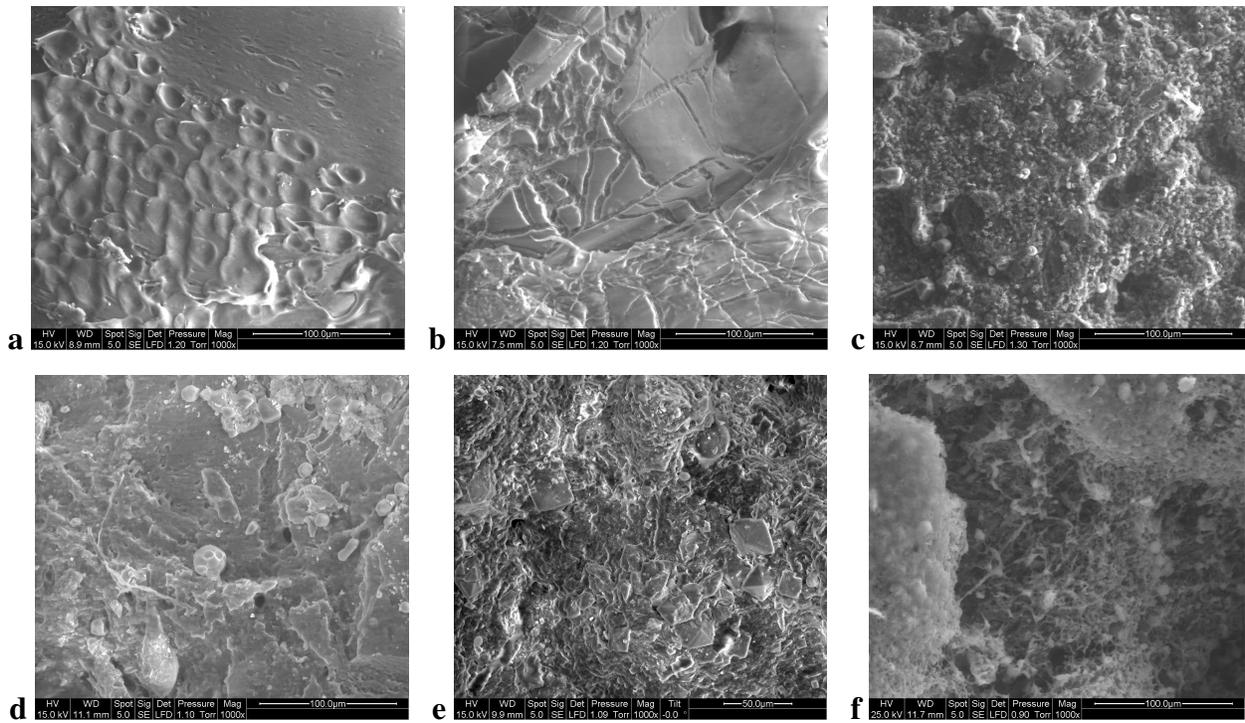
L'étude de la biodégradabilité par la méthode de détermination de la demande en oxygène, a montré une dégradation importante des composites testés. Ces tests ont été menés en milieu liquide, donc une dégradation bactérienne a été évaluée. Un autre type de tests de biodégradabilité a ensuite été entrepris. Il s'agit de tests en milieu solide. La dégradation des échantillons est suivie dans un terreau inoculé avec le même type de boues activées que celui utilisé pour les tests en milieu liquide. La différence entre ces deux types de tests est le taux d'humidité qui conditionne l'activité bactérienne. En effet, en milieu solide le taux d'humidité relative est de l'ordre de 60-70% et une dégradation par des champignons est prédominante pour ce type de tests. Expérimentalement, une colonisation par les champignons des échantillons enfouis est d'abord observée. Dans un second temps, la surface des composites se dégrade fortement.

### **6.4.2.1 Colonisation des composites par des champignons**

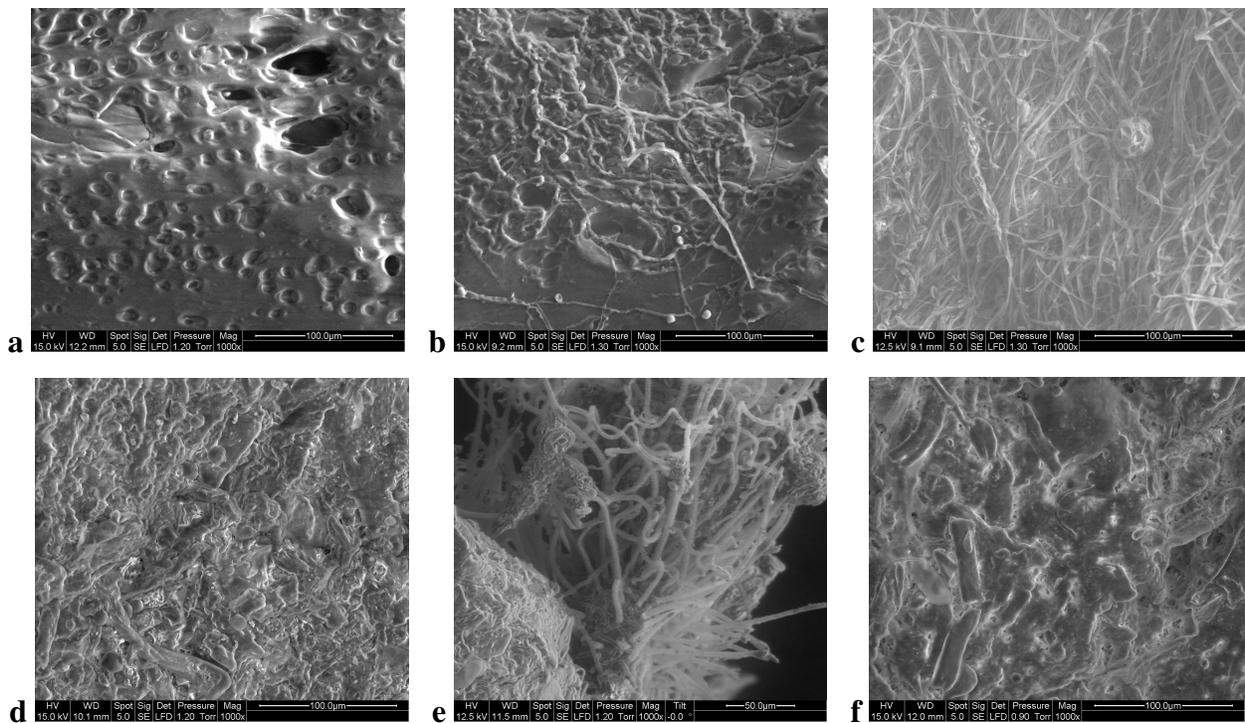
La colonisation des composites multicouches par des champignons a été observée en Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Cette méthode nous a permis de suivre l'évolution de la colonisation des échantillons par les champignons au cours de l'enfouissement.

Il est noté que la technique utilisée (MEB), présente certaines limites, dont il faut tenir compte. Par exemple, une dégradation des échantillons, due au bombardement des échantillons par les électrons, peut intervenir au cours de l'observation. L'aplatissement des spores et des filaments lors du dégazage dans la chambre MEB a été également observé.

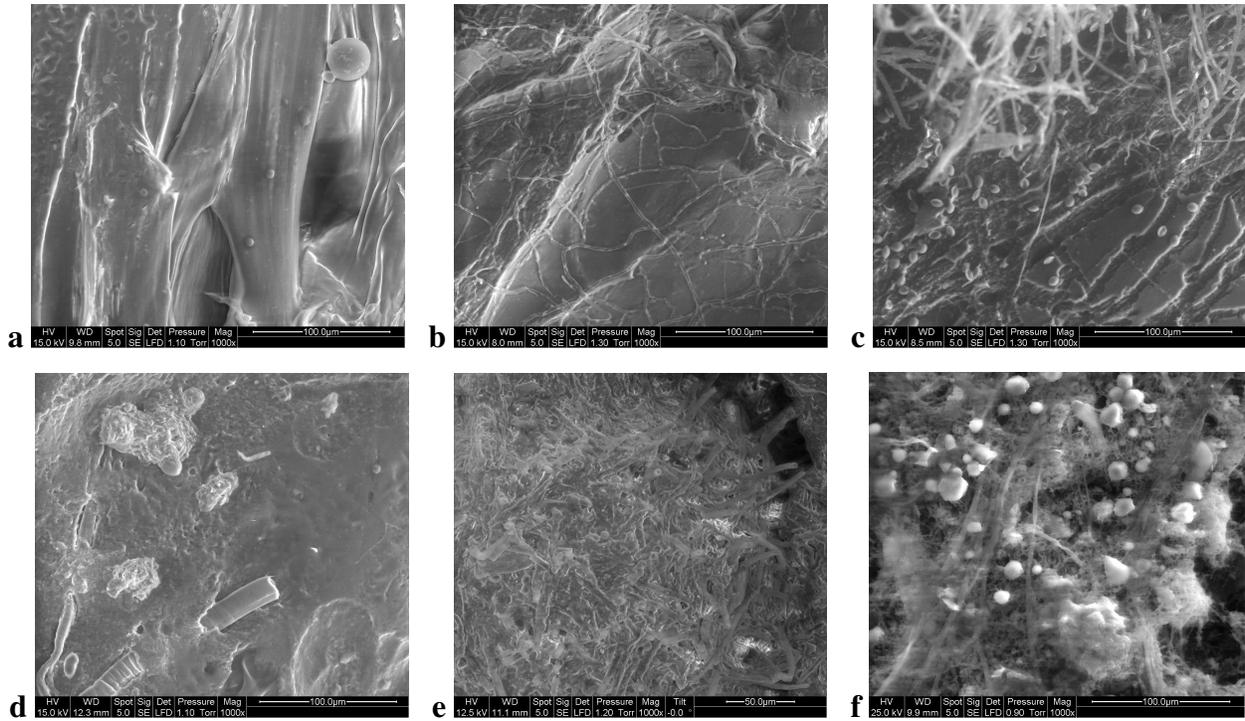
La préparation des échantillons (nettoyés à l'aide d'une brosse) a pu entraîner l'élimination d'une partie des champignons présents sur la surface. Par ailleurs, les observations ont été effectuées sur des échantillons de taille de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  tandis que la taille de l'éprouvette enfouie est plus importante. Mais un échantillon représentatif a été choisi.



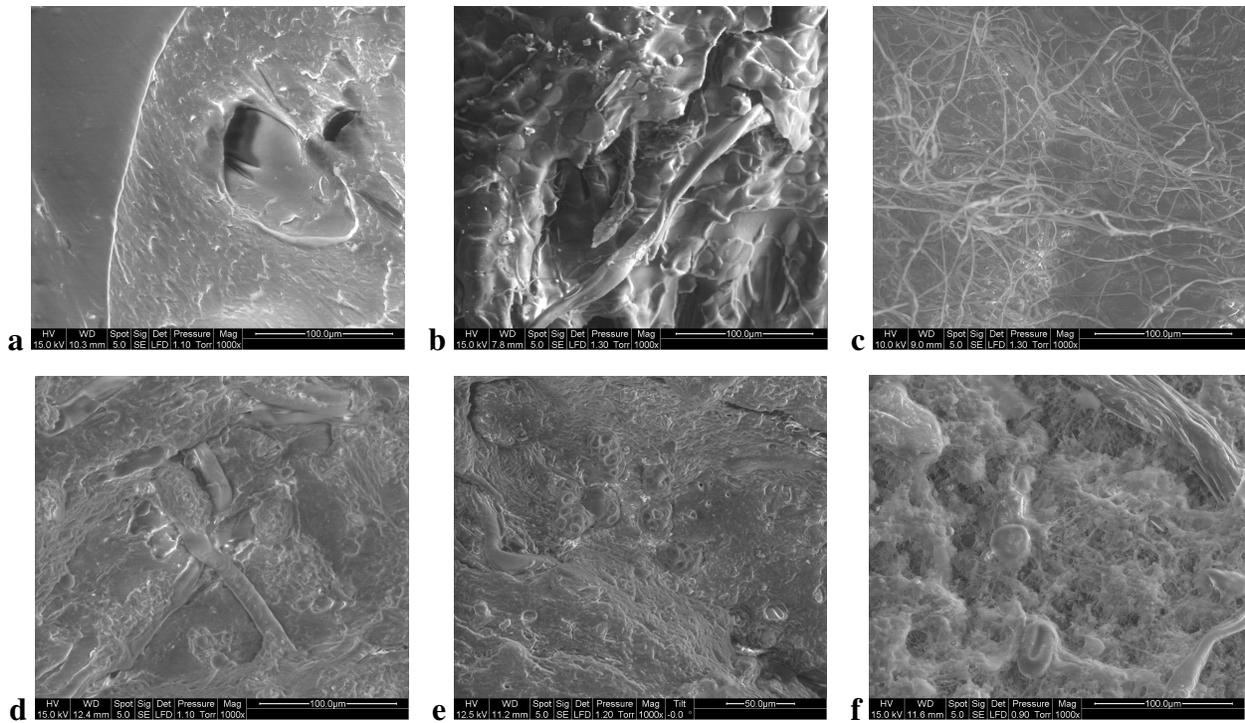
**Figure 6.24.** Microscopie de la colonisation de surface de la couche interne d'amidon expansé avant (a) et après 1 (b), 2 (c), 3 (d), 4 (e) et 6 mois d'enfouissement (f) (grossissement  $\times 1000$ )



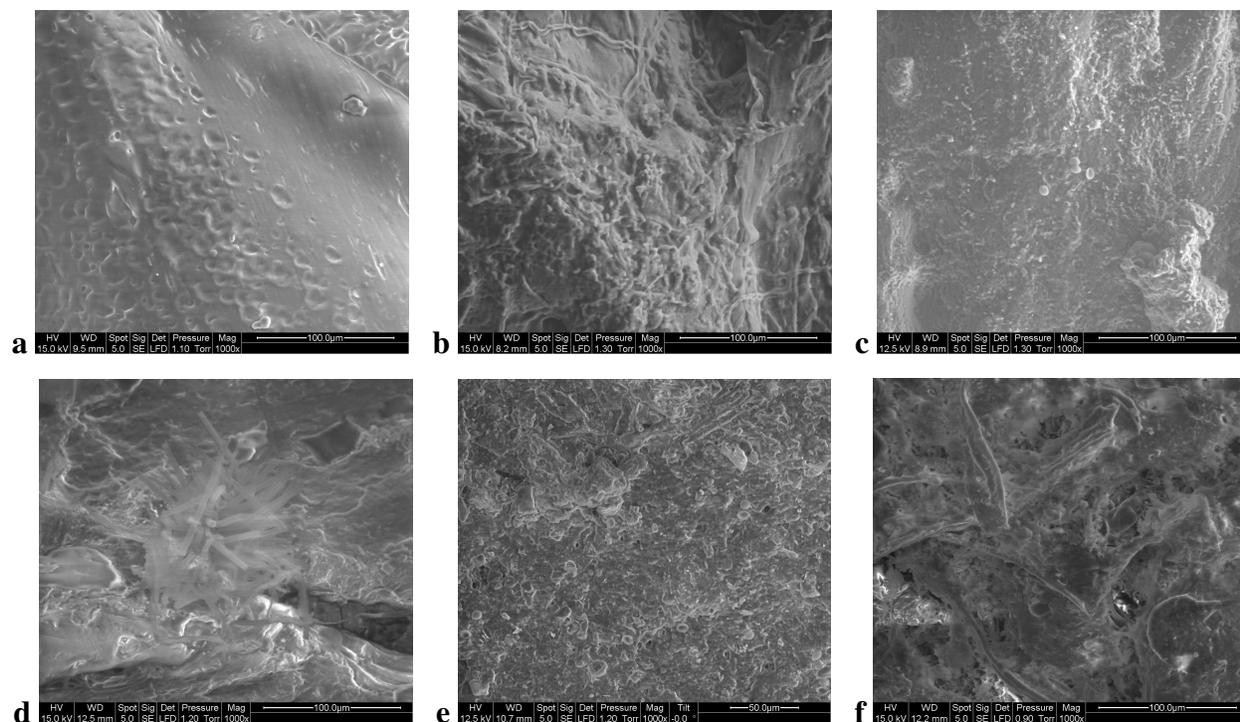
**Figure 6.25.** Microscopie de la colonisation de surface de la couche interne d'amidon expansé renforcé par les fibres de cellulose avant (a) et après 1 (b), 2 (c), 3 (d), 4 (e) et 6 mois d'enfouissement (f) (grossissement  $\times 1000$ )



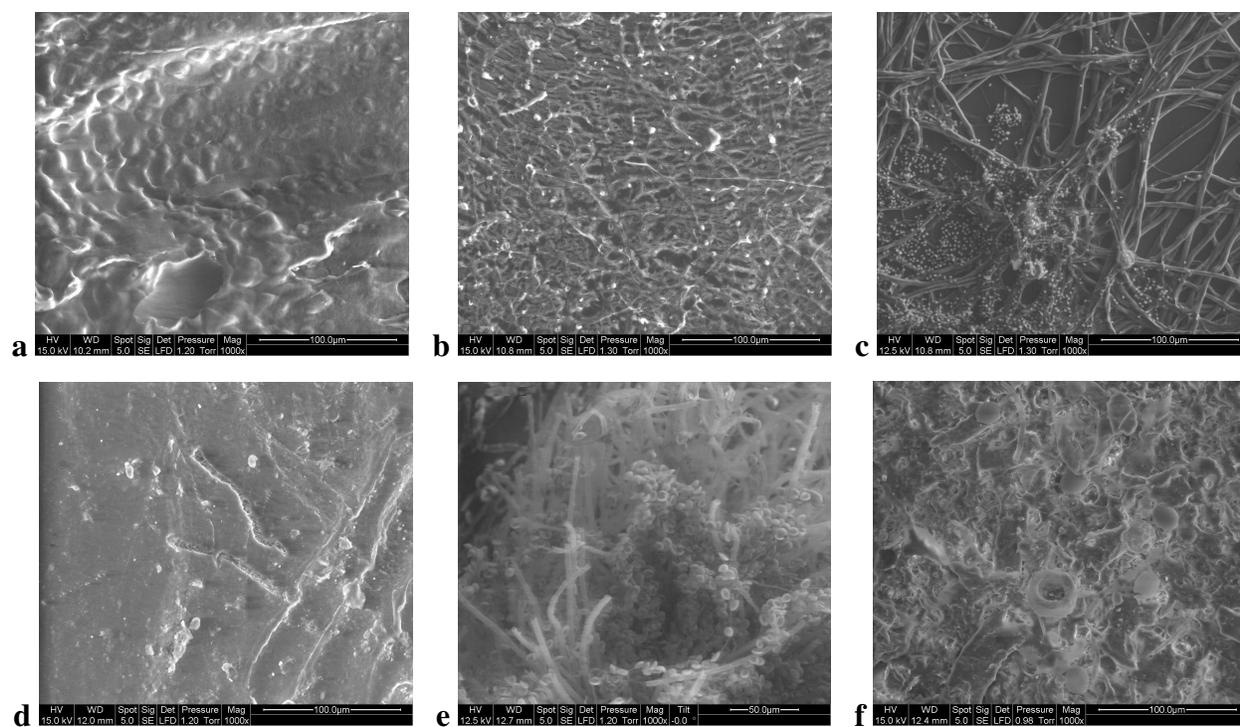
**Figure 6.26.** Microscopie de la colonisation de surface de la couche interne d'amidon expansé renforcé par les fibres de chanvre avant (a) et après 1 (b), 2 (c), 3 (d), 4 (e) et 6 mois d'enfouissement (f) (grossissement  $\times 1000$ )



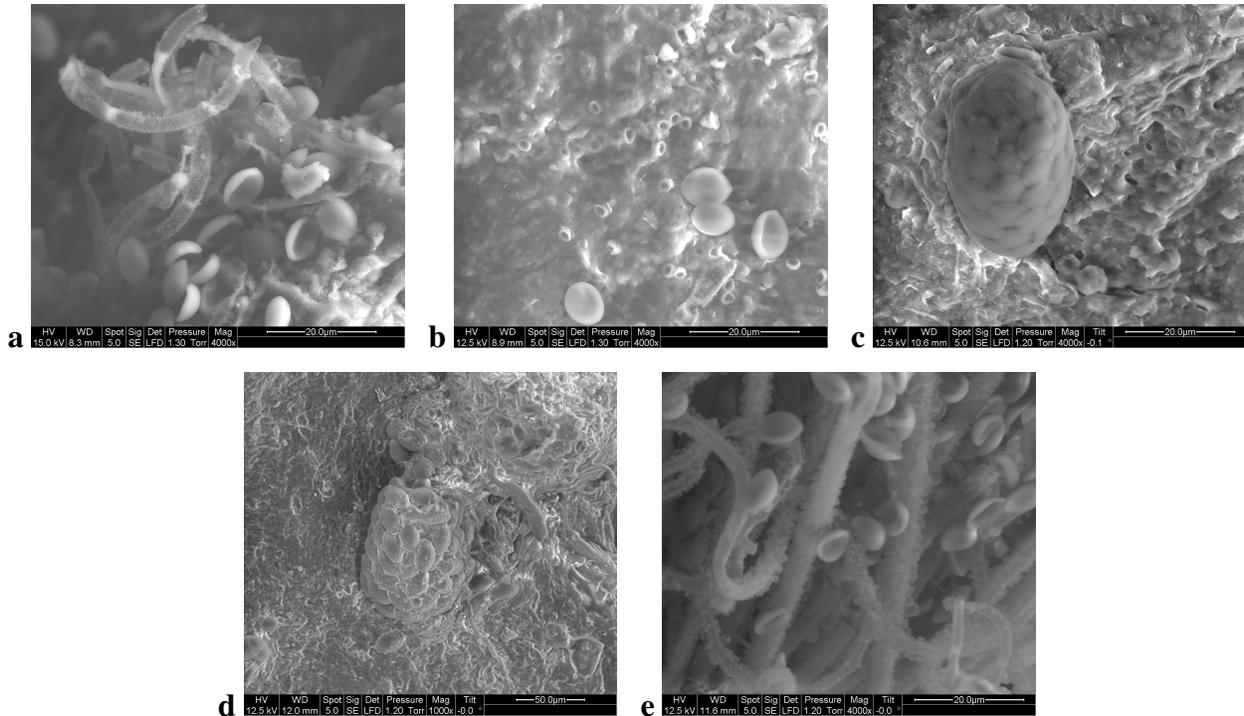
**Figure 6.27.** Microscopie de la colonisation de surface de la couche interne d'amidon expansé renforcé par les fibres de linter de coton avant (a) et après 1 (b), 2 (c), 3 (d), 4 (e) et 6 mois d'enfouissement (f) (grossissement  $\times 1000$ )



**Figure 6.28.** Microscopie de la colonisation de surface de la couche interne d'amidon expansé renforcé par les fibres de paille de blé avant (a) et après 1 (b), 2 (c), 3 (d), 4 (e) et 6 mois d'enfouissement (f) (grossissement  $\times 1000$ )



**Figure 6.29.** Microscopie de la colonisation de surface de la couche extérieure de PCL avant (a) et après 1 (b), 2 (c), 3 (d), 4 (e) et 6 mois d'enfouissement (f) (grossissement  $\times 1000$ )



**Figure 6.30.** Microscopie de la colonisation de surface de la couche interne d'amidon expansé renforcé par les fibres de chanvre après 2 mois ( $\times 4000$ ) (a), par les fibres de paille de blé après 2 mois ( $\times 4000$ ) (b), après 4 mois ( $\times 4000$ ) (c), par les fibres de chanvre après 4 mois ( $\times 4000$ ) (d), par les fibres de cellulose après 4 mois d'enfouissement ( $\times 4000$ ) (e)

Enfin, selon le protocole adopté de prélèvement des échantillons, les observations ont été effectuées mensuellement, ce qui n'a pas permis un suivi plus précis de l'évolution des champignons. En fait, l'identification des champignons doit être effectuée lors de la sporulation des champignons. Ceci permet une visualisation des organes de reproduction qui sont caractéristiques de chaque espèce.

Sur la globalité des échantillons enfouis pendant 1, 2, 3, 4 ou 6 mois, une structure en micro-filaments et spores a été observée (fig. 6.24-6.29). La présence de ces structures confirme la présence des colonies des champignons microscopiques en surface des échantillons.

Sur les échantillons enfouis pendant 1 mois la présence d'un certain nombre de colonies de champignons a pu être identifiée. Sur la surface de l'échantillon d'amidon expansé (fig. 6.24), la présence de canaux de même taille que les filaments, indique que les champignons ont probablement consommés de la matière. En effet, les champignons vont dégrader le support qu'ils colonisent par émission d'enzymes ou d'acides. Il va, prélever les substances dont il a besoin et les assimiler à l'intérieur de sa cellule.

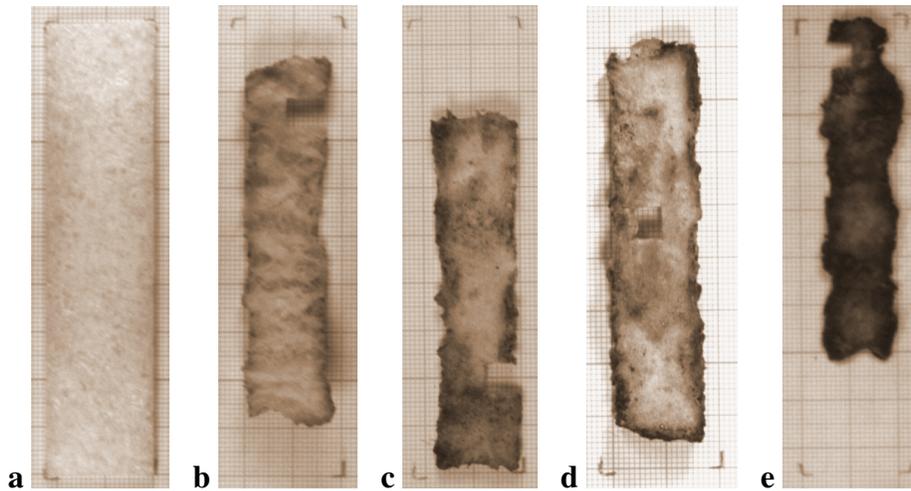
Certains champignons ont la capacité de produire les enzymes spécifique au support dont ils colonisent. Les champignons de type *Aspergillus niger* et *Penicillium expansum* vont produire les enzymes de type glucosidases qui vont hydrolyser l'amidon. De même, *Trichoderma* va produire ce même type des enzymes pour l'hydrolyse de la cellulose [143].

La colonisation la plus conséquente a été observée sur des échantillons qui ont été enfouis pendant deux mois. Entre les deux premiers mois, une évolution importante des colonies de champignons a donc été constatée. Des champignons observés appartiennent à la classe des *Hyphomycètes* (champignons filamenteux) [143]. Le troisième mois ne présente pas de colonisation importante, mais l'état de la surface des échantillons indique l'existence d'une colonisation antérieure. Une baisse du taux d'humidité relative au cours de l'enfouissement peut être à l'origine d'une disparition temporaire des colonies. Par contre, sur les échantillons enfoui pendant 4 mois on observe de nouveau une colonisation importante de la surface des échantillons par des champignons. Sur certains échantillons il est difficile de distinguer le matériau de la biomasse. Ceci était également le cas des échantillons enfoui pendant 6 mois. De plus, une dégradation importante de ces échantillons a rendu difficile leur préparation et la visualisation des champignons. Cependant, la présence des spores sur la plupart des échantillons a été visible.

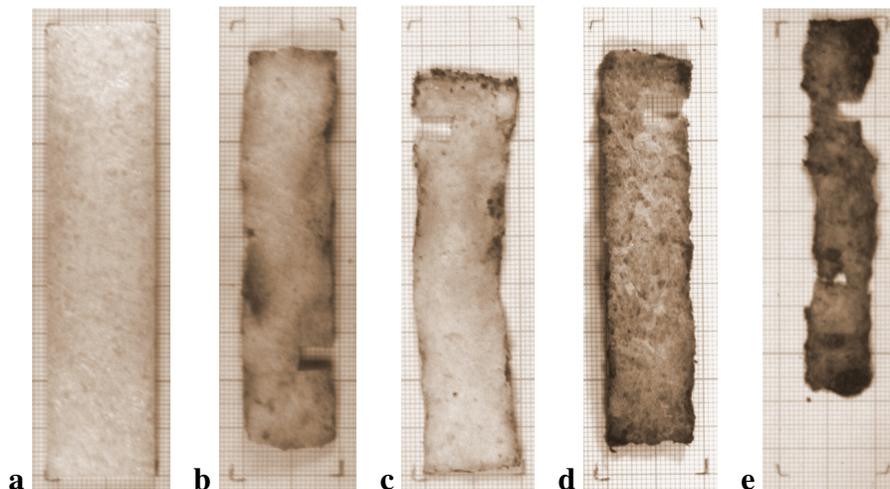
Sur certains échantillons, les détails des filaments et des spores ont été observés. Ces détails peuvent éventuellement renseigner plus précisément sur le type de famille auquel appartiennent les champignons. La présence des champignons de la famille *Aspergillus* de la classe *Hyphomycètes* a été détectée. En effet, sur la figure 6.30 (a), (e) la surface rugueuse, qui représente l'une des caractéristiques de cette famille des champignons, a été observée. Par ailleurs, sur la figure 6.30 (b) on remarque des structures (spores) de tailles différentes. Il s'agit, soit de spores différents (et donc de différentes familles de champignons), soit de levures isolées, si on considère leur taille. Sur la figure 6.30 (c) un sac de spores peut être également observé. Ce sac présente l'appareil reproducteur dans lequel se retrouvent des spores (fig. 6.30 (d)).

### 6.4.2.2 Dégradation de la surface des composites

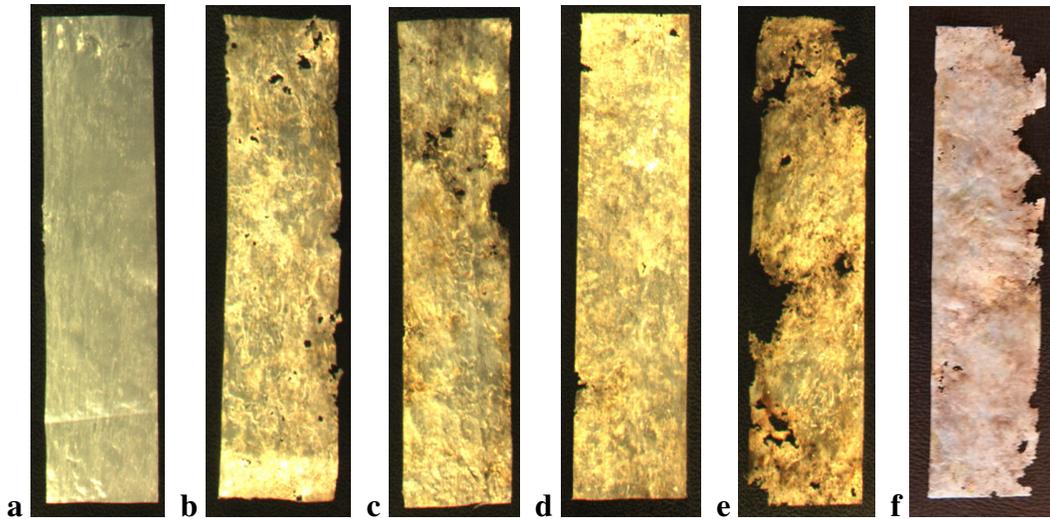
La dégradation de la surface des échantillons a été évaluée par analyse d'images. Il faut noter que la mesure de la surface ne prend pas en compte la diminution de l'épaisseur des éprouvettes mais reste plus pertinente que la mesure de la masse (pour les matériaux expansés).



**Figure 6.31.** Surface de la couche interne d'amidon expansé avant (a) et après 1 (b), 2 (c), 3 (d) et 4 mois d'enfouissement (e)



**Figure 6.32.** Surface de la couche interne d'amidon expansé renforcé par les fibres de cellulose avant (a) et après 1 (b), 2 (c), 3 (d) et 4 mois d'enfouissement (e)



**Figure 6.33.** Surface de la couche extérieure de PCL avant (a) et après 1 (b), 2 (c), 3 (d), 4 (e) et 6 mois d'enfouissement (f)

La dégradation de la surface a été quantifiée dans le cas des couches internes (fig. 6.31, 6.32). Cette dégradation peut être la conséquence de l'hydrolyse chimique des échantillons et/ou d'une biodégradation (la dégradation par des champignons). Les observations quantitatives de la couche extérieure de PCL montrent une faible dégradation de la surface au cours de trois premiers mois (fig. 6.33). Cette dégradation est plus importante au cours de quatrième et sixième mois. Teramoto et al. [139] ont également noté une dégradation du film de PCL enfoui dans le sol pendant 180 jours. La dégradation a été détectée au cours du premier mois et la perte de masse était de l'ordre de 45% au bout de 180 jours. Par ailleurs, la dégradation plus importante de PCL se produit dans des conditions de compost [21].

Sachant que le PCL est un polymère hydrophobe, très résistant à l'eau, une dégradation par l'hydrolyse chimique ne peut pas être possible dans le cas de ce polymère. Une activité plus importante des champignons (une biodégradation), durant cette période peut être à l'origine de sa dégradation.

Durée d'enfouissement	Dégradation de la surface des échantillons de la couche interne (%)				
	Amidon expansé (M)	M/fibres de cellulose	M/fibres de chanvre	M/fibres de linter de coton	M/fibres de paille de blé
32 jours	42,7	27,4	29,2	30,9	27,6
53 jours	42,8	25,5	29,4	31,4	32,1
88 jours	41,6	30,8	28,8	29,1	30,3
122 jours	50,9	49,4	37,8	43,6	47,3
170 jours	-	-	-	-	-

**Tableau 6.3.** Taux de dégradation de la surface des échantillons de la couche interne après enfouissement (mesures effectuées sur 1 échantillon) (- : le taux de dégradation de la surface n'a pas pu être estimé)

Les résultats de la dégradation de la surface des couches internes montrent une diminution importante de la surface au cours du premier mois (tableau 6.3). Cette diminution est de l'ordre de 30% pour les formulations de la couche interne contenant des fibres, et de l'ordre de 40% pour la couche interne d'amidon expansé. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par la méthode de la détermination de la demande en oxygène. Cette méthode a également révélé une dégradation plus importante pour la couche interne d'amidon expansé au bout de 31 jours.

Les résultats montrent également une dégradation de la surface faible au cours des deuxième et troisième mois, alors qu'une colonisation importante de la surface des échantillons a été observée au cours du deuxième mois. Une dégradation plus importante de la surface des couches internes a été notée au cours de quatrième mois d'enfouissement. Cette dégradation était la plus marquée dans le cas des couches internes contenant les fibres de cellulose et de la paille de blé. Elle était moins marquée mais aussi importante dans le cas de la couche interne d'amidon expansé renforcé par les fibres de linter de coton. Au cours de deux derniers mois, la dégradation de la surface était la plus importante. L'estimation du taux de la dégradation de la surface n'était pas possible. Les échantillons de la couche interne n'ont pas pu être récupérés. Les morceaux de petite taille ont été difficilement séparables du terreau.

La durée de ce type de test est limitée, en général, à 1an [141]. Le taux de biodégradation devrait atteindre  $\geq 60\%$  du taux de la substance de référence. Cependant, dans notre cas, une dégradation importante de la couche interne a été observée au bout de six mois.

## 6.5 Conclusion

L'étude du système multicouche a été réalisée à partir de la formulation de la couche interne contenant 10% de fibres et avec du PCL, comme couche extérieure. Ces systèmes ont été caractérisés, dans un premier temps, de la même façon que les différentes formulations de la couche interne. Leur tenue aux chocs, résistance aux liquides et biodégradabilité ont été évalués par la suite.

Les résultats montrent une augmentation de la masse volumique et des propriétés mécaniques du système multicouche par rapport à la couche interne. La résistance au choc des systèmes multicouches élaborés est supérieure à celle de la barquette en PSE. Une résistance aux liquides faible et une dégradation importante des propriétés mécaniques en présence du liquide, a été notée pour l'ensemble des composites multicouches. Un taux de biodégradation important et une cinétique de dégradation variable des systèmes multicouches ont été mis en évidence par la méthode de détermination de la demande en oxygène. De même, une dégradation importante des composites multicouches a été également observée par la méthode de simulation d'enfouissement dans le sol.

Cette étude a mis en évidence des différences de propriétés fonctionnelles entre différents composites. La formulation retenue en vue de la fabrication du système multicouche à l'échelle industrielle est composée de la matrice d'amidon expansé renforcée par 10% de fibres de cellulose et du PCL pour les couches extérieures. Le choix de la formulation a été effectué en faisant un compromis sur l'ensemble des propriétés des composites élaborés, par rapport aux propriétés attendues et en fonction de la facilité de mise en oeuvre. De plus, la coloration blanche des composites contenant les fibres de cellulose réponds au cahier des charges de la barquette alimentaire.

## Chapitre 7. Conclusion générale

Ce projet a permis de développer un matériau biodégradable susceptible de se substituer au polystyrène expansé (PSE) dans le domaine de l'emballage alimentaire (barquette). Afin d'assurer les différentes fonctionnalités, la démarche adoptée consiste à associer différents types d'agromatériaux et à fabriquer un système multicouche.

L'étude bibliographique a permis de choisir:

- les constituants à utiliser dans le système multicouche,
- les procédés de mise en forme des différentes couches du système et du système multicouche complet,
- les méthodes de caractérisations des différents constituants, des couches du système et du système multicouche.

Sur la base de l'étude bibliographique, il a été choisi d'utiliser l'amidon de pomme de terre dans la couche interne du système. L'eau a été utilisée comme plastifiant et agent d'expansion de cette couche interne. Le talc et l'hydrocerol ont été nécessaires comme agents nucléants. Pour renforcer la couche interne, des fibres longues de paille de blé, de chanvre et de linter de coton et des fibres moyennes de cellulose, ont été choisies. Pour la couche externe, nous avons retenu le polycaprolactone (PCL). Les différentes couches du système ont été caractérisées principalement par leurs propriétés mécaniques et par leurs sensibilités à l'eau. Le système multicouche a été caractérisé de la même façon que les différentes couches internes.

Dans un premier temps, différentes formulations de la couche interne ainsi que des systèmes multicouches ont été mis en forme.

La couche interne d'amidon expansé renforcé ou non par des fibres, en présence des deux agents nucléants a été mise en forme par le procédé d'extrusion. Les paramètres d'extrusion ont été déterminés au préalable.

Les films de polyester ont été préparés selon les spécifications données par le fournisseur. Le système multicouche a été mis en forme par le procédé de laminage-couchage.

Dans un second temps, les produits obtenus ont été caractérisés par leurs propriétés mécaniques (en flexion), physico-chimiques et morphologiques.

Les résultats des essais mécaniques pour la couche interne montrent une amélioration des performances mécaniques de la matrice avec l'ajout de fibres. On observe également une diminution des propriétés mécaniques lorsque le taux d'humidité relative augmente (de 33 à 75%). Ceci montre que les échantillons ont une certaine sensibilité à l'eau. Cependant, les résultats obtenus pour l'absorption d'eau montrent une diminution de la quantité d'eau absorbée avec l'ajout de renfort. La diminution de la masse volumique et l'augmentation de l'indice d'expansion se produit avec l'ajout de renfort. On obtient, donc une couche interne moins sensible à l'eau et plus légère avec l'ajout de renfort.

Une dégradation importante des fibres longues au cours de la mise en forme a été mise en évidence. L'étude de la microstructure a révélé des morphologies variables pour les différents types de composites. Une taille de cellules et une épaisseur de parois plus faibles ont été mises en évidence pour les composites qui contiennent les fibres et l'hydrocerol. Dans ce cas, les valeurs de taille de cellules et d'épaisseur de parois se rapprochent le plus de celles de la barquette en PSE.

Les systèmes multicouches obtenus à partir de couches internes renforcées par les fibres de cellulose, de linter de coton, de chanvre et de paille de blé ont été caractérisés de la même façon que les différentes formulations de la couche. De plus, leur tenue aux chocs, résistance aux liquides et biodégradabilité ont été évaluées.

Une masse volumique et des propriétés mécaniques du système multicouche supérieures par rapport à la couche interne ont été mises en évidence. La résistance au choc des systèmes multicouches élaborés est supérieure à celle de la barquette en PSE. Une résistance aux liquides faible et une dégradation importante des propriétés mécaniques en présence du liquide a été notée pour l'ensemble des composites multicouches. Un taux de biodégradation important et une cinétique de dégradation variable des systèmes multicouches ont été mis en évidence à partir des tests de biodégradation.

Par rapport aux objectifs fixés dans ce projet, les propriétés mécaniques en flexion, la résistance aux chocs, les masses volumiques ainsi que les taux de biodégradation des produits multicouches élaborés peuvent être considérés comme adaptés à une application en emballage en substitution du PSE. Seule la faible résistance aux liquides des produits élaborés reste le paramètre limitant pour des applications en tant qu'emballage de viande.

Pour résoudre les problèmes liés à cette fonctionnalité, il convient d'adapter une des démarches suivantes :

- augmentation de l'épaisseur de la couche interne qui par suite aura une capacité d'absorption de liquide plus importante,
- développement de nouvelles formulations de la couche interne en ajoutant une composante aux formulations existantes. Par exemple, l'ajout de faible quantité du PCL permettra une amélioration de la résistance aux liquides en préservant les propriétés mécaniques de la couche interne et une amélioration de la compatibilité de la couche interne et la couche extérieure du système multicouche [144],
- utilisation du produit élaboré pour des applications plus adaptées (pour la conservation des produits qui relarguent seulement  $1 \text{ g/dm}^2$  d'exsudat).

Le composite multicouche qui a été finalement choisi en fonction de ces aptitudes vis-à-vis des propriétés convoitées tels que la biodégradabilité, l'absorption de liquide, les propriétés mécaniques et surtout la facilité de mise en œuvre est l'amidon expansé/fibres de cellulose/PCL. Il sera prochainement testé sur des chaînes industrielles.

## Références bibliographiques

- [1] [www.lexpansion.com](http://www.lexpansion.com) : 1 kg c'est la quantité de déchets jetés en France par jour et par habitant (février 2004)
- [2] [www.sfc.fr](http://www.sfc.fr): Production
- [3] [www.ademe.fr](http://www.ademe.fr) : Les plastiques
- [4] D. Rutot, Ph. Dubois-Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain?, Chimie Nouvelle 86 (2004), 66-75
- [5] Directive 94/62/CEE : Emballage et déchets d'emballage
- [6] [www.ademe.fr](http://www.ademe.fr) : Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables
- [7] L. Averous-Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch, Journal of macromolecular science, Vol. C44, No. 3 (2004), 231-274
- [8] [www.ademe.fr](http://www.ademe.fr) : Etude du marché des matériaux biodégradables
- [9] CCI Emballage info : Les emballages actifs (septembre 2003)
- [10] CCI Emballage info : Les emballages biodégradables (mars 2004)
- [11] CCI Emballage info : Les emballages biodégradables 2 (décembre 2005)
- [12] [www.ispa.asso.fr](http://www.ispa.asso.fr) : Bulletin bibliographique Vol. 3, No. 10 (décembre 2002)
- [13] C. Chen, J. Chueh, H. Tseng, H. Huang, S. Lee-Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends, Biomaterials 24 (2003), 1167-1173
- [14] [www.lexpress.fr](http://www.lexpress.fr) : Des sacs enfin dégradables (janvier 2004)
- [15] M. Viljanmaa, A. Sodergard, P. Tormala-Lactic acid based polymers as hot melt adhesives for packaging applications, International Journal of Adhesion & Adhesives 22 (2002), 219-226
- [16] J. Lunt-Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, Polymer Degradation and Stability 59 (1998), 145-152

- [17] Q. Fang, M. A. Hanna-Rheological properties of amorphous and semi-crystalline polylactic acid polymers, *Industrial Corps and Production* 10 (1999), 47-53
- [18] M. E. Broz, D. L. VanderHart, N. R. Washburn-Structure and mechanical properties of poly(D, L-lactic acid)/poly( $\epsilon$ -caprolactone)blends, *Biomaterials* 24 (2003), 4181-4190
- [19] P. Matzinos, V. Tserki, A. Kontoyiannis, C. Panayiotou-Processing and characterization of starch/polycaprolactone products, *Polymer Degradation and Stability* 77 (2002), 17-24
- [20] R. P. Singh, J. K. Pandey, D. Rutot, Ph. Degée, Ph. Dubois-Biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilisation on the inherent biodegradability of the host polymer, *Carbohydrate Research* 338 (2003), 1759-1769
- [21] M. Avella, M. E. Errico, P. Lorenzo, E. Martuscelli, M. Raimo, R. Rimedio-Preparation and characterisation of compatibilised polycaprolactone/starch composites, *Polymer* 41 (2000), 3875-3881
- [22] R. Mani, M. Bhattacharya-Properties of injection moulded blends of starch and modified biodegradable polyesters, *European Polymer Journal* 37 (2001), 515-526
- [23] V. Massardier-Nageotte, C. Pestre, T. Cruard-Pradet, R. Bayard-Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization, *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006), 620-627
- [24] V. Mezzanotte, R. Bertani, F. Degli Innocenti, M. Tosin-Influence of inocula on the results of biodegradation tests, *Polymer Degradation and Stability* 87 (2005), 51-56
- [25] S. Gormal-Compatibilisation of biodegradable starch/bionolle blends, Department of chemical engineering University of Queensland, CHEE 4006 Individual inquiry 2002
- [26] T. Fujimaki-Processability and properties of aliphatic polyesters, "Bionolle", synthesized by polycondensation reaction, *Polymer Degradation and Stability* 59 (1998), 209-214
- [27] J. A. Ratto, P. J. Stenhouse, M. Auerbach, J. Mitchell, R. Farrell-Processing, performance and biodegradability of a thermoplastic polyester/starch system, *Polymer* 40 (1999), 6777-6788
- [28] R. Jayasekara, S. Sheridan, E. Loubakos, H. Beh, G. B. Y. Christie, M. Jenkins, P. B. Halley, S. McGlashan, G. T. Lonegran-Biodegradation and ecotoxicity of a bionolle and starch blend and its degradation products in compost, *International Biodeterioration & Biodegradation* 51 (2003), 77-81

- [29] Q. Fang, M. A. Hanna-Preparation and characterisation of biodegradable copolyester-starch based foams, *Bioresource Technology* 78 (2001), 115-122
- [30] [www.packwire.com](http://www.packwire.com) : Eastman develops packaging glass polymer (september 2004)
- [31] R. J. Müller, I. Kleeberg, W.D. Deckwer- Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents, *Journal of Biotechnology* 86 (2001), 87-95
- [32] K. Oksman, M. Skrifvars, J. F. Selin-Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, *Composites Science and Technology* 63 (2003), 1317-1324
- [33] M. Baiardo, E. Zini, M. Scandola-Flax fibre-polyester composites, *Composites : Part A* 35 (2004), 703-710
- [34] G. Linden, D. Lorient-Biochimie agro-industrielle: Valorisation alimentaire de la production agricole, MASSON Paris Milan Barcelone 1994
- [35] R. F. Tester, J. Karklas, X. Qi-Starch-composition, fine structure and architecture, *Journal of Cereal Science* 39 (2004), 151-165
- [36] A. C. O'Sullivan, S. Perez-The relationship between internal chain length of amylopectin and cristalinity in starch, *Biopolymers* 50 (1999), 381-390
- [37] D. J. Gallant, B. Bouchet, P. M. Baldwin-Microscopy of starch : evidence of a new level of granule organization, *carbohydrate Polymers* 32 (1997), 177-191
- [38] P. J. Jenkins, A. M. Donald-Influence of amylose on starch granule structure, *Int. J. Biol. Macromol.* 17 (1995), 315-321
- [39] T. A. Waigh, M. J. Gidley, B. U. Komanshek, A. M. Donald-The phase transformations in starch during gelatinization: a liquid crystalline approach, *Carbohydrate Research* 328 (2000), 165-176
- [40] P. Bail, F. G. Morin, R. H. Marchessault-Characterization of a crosslinked high amylose starch excipient, *International Journal of Biological Macromolecules* 26 (1999), 193-200
- [41] A. Imberty, H. Chanzy, S. Pérez-The Double-helical nature of crystalline part of A-Starch, *J. Mol. Biol.* 201 (1998), 365-378
- [42] J. J. G. van Soest, S. H. D. Hulleman, D. de Wit, J.F.G. Vliegthart-Cristallinity in starch bioplastics, *Industrial Corps and Products* 5 (1996), 11-22
- [43] T. Ohtani, T. Yoshino, T. Ushiki, S. Hagiwara, T. Maekawa-Structure of rice starch granules in nanometre scale as revealed by atomic force microscopy, *Journal of Electron Microscopy* (49) 3 (2000), 487-489

- [44] R. D. Hancock, B. J. Tarbet-The other double helix-Fascinating Chemistry of starch, *Journal of Chemical Education* 77 (2000), 988-992
- [45] A. Buleon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball-Starch granules: structure and biosynthesis, *International Journal of Biological Macromolecules* 23 (1998), 85-112
- [46] J. J. G. van Soest, J. F. G. Vliegenthart-Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties, *Trends in Biotechnology* 15 (1997), 208-213
- [47] Groupe Français d'études et d'applications des polymères (GFP)-Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire Polymères naturels: Structure, Modifications, Applications, Première édition 2000, Volume 13
- [48] C. G. Biliaderis, C. M. Page, T. J. Maurice, B. O. Juliano-Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch, *J. Agric. Food Chem.* 34 (1986), 6-14
- [49] L. Slade, H. Levine-Water relationships in starch transitions, *Carbohydrate Polymers* 21 (1993), 105-131
- [50] Pierre Feillet-Le grain de blé: Composition et utilisation, INRA Editions (2000)
- [51] A. Yeh, J. Li-A continuous measurement of swelling of rice starch during heating, *Journal of Cereal Science* 23 (1996), 277-283
- [52] C. G. Biliaderis-Structures and phase transitions of starch in food systems, *Food technology* (1992), 98-109
- [53] J. W. Donovan-Phase transitions of the starch-water systems, *Biopolymers* 18 (1979), 263-275
- [54] D. Cooke, M. J. Gidley-Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinisation: origin of the enthalpic transition, *Carbohydrate research* 227 (1993), 103-112
- [55] N. Singh, K. S. Sandhu, M. Kaur-Physicochemical properties including granular morphology , amylase content, swelling and solubility, thermal and pasting properties of starches from normal, waxy, high amylase and sugary corn, *Progress in Food Biopolymer Research* 1 (2005), 43-54
- [56] P. D. Orford, S. G. Ring, V. Carroll, M. J. Miles, V. J. Morris-The effect of concentration and botanical source on the gelation and retrogradation of starch, *J. Sci. Food. Agric.* 39 (1987), 169-177

- [57] A. Kawabata, N. Takase, E. Miyoshi, S. Sawayama, T. Kimura, K. Kudo-Microscopic Observation and X-ray Diffractometry of Heat/Moisture-Treated Starch Granules, *Starch/Starke* 46 (1996), 463-469
- [58] E. H. Nabeshima, M. V. E. Grossmann-Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate, *Carbohydrate Polymers* 45 (2001), 347-353
- [59] J. Guan, K. M. Eskridge, M. A. Hanna-Acetylated starch polylactic acid loose-fill packaging materials, *Industrial Corps and Products* 22 (2005), 109-123
- [60] Y. X. Xu, Y. Dzenis, M. A. Hanna-Water solubility, thermal characteristics and biodegradability of extruded starch acetate foams, *Industrial Corps and Products* 21 (2005), 361-368
- [61] V. D. Miladinov, M. A. Hanna-Starch esterification by reactive extrusion, *Industrial corps and products* 11 (2000), 51-57
- [62] C. J. Tijssen, H. J. Scherpenkrate, E. J. Stamhuis, A. A. C. M. Beenackers-Optimisation of the process conditions for the modification of starch, *Chemical Engineering Science* 54 (1999), 2765-2772
- [63] Réunion de l'action ECRIN: Valofibres: Alternatives pour la valorisation des fibres agricoles, Reims (2002)
- [64] A. K. Bledzki, J. Gassan-Composites reinforced with cellulose based fibres, *Prog. Polym. Sci.* 24 (1999), 221-274
- [65] A. K. Mohanty, A. Wibowo, M. Misra, L. T. Drzal-Effects of process engineering on performance of natural fibre reinforced cellulose acetate biocomposites, *Composites: Part A* 35 (2004), 363-370
- [66] M. K. Kompella, J. Lambros-Micromechanical characterization of cellulose fibres, *Polymer Testing* 21 (2002), 523-530
- [67] K. Jayaraman-Manufacturing sisal polypropylene composites with minimum fiber degradation, *Composites Science and Technology* 63 (2003), 367-374
- [68] M. R. Vignon, D. Dupeyre, C. Garcia-Jaldon-Morphological characterization of steam exploded hemp fibres and their utilisation in polypropylene-based composites, *Bioresource Technology* 58 (1996), 203-215
- [69] R. Joffe, J. Andersons, L. Wallstrom-Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments, *Composites: Part A* 34 (2003), 603-612

- [70] A. Keller-Compounding and mechanical properties of biodegradable hemp fibres composites, *Composites Science and Technology* 63 (2003), 1307-1316
- [71] Ch. Bourban, E. Karamuk, M. J. de Fondaumière, K. Ruffieux, J. Mayer, E. Wintermantel-Processing and characterisation of a new biodegradable composite made of PHB/V matrix and regenerated cellulosic fibres , *Journal of Environmental Polymer Degradation* 5 (1997), 159-166
- [72] A. Dufresne, D. Dupeyre, M. Paillet-Lignocellulosic flour-reinforced poly(hydroxybutyrate-co-valerate) composites, *Journal of Applied Polymer Science* 87 (2003), 1302-1315
- [73] [www.usinenouvelle.com](http://www.usinenouvelle.com) : Produits : Calages biodégradables à base d'amidon
- [74] Y. X. Gan, C. Chen, Y. P. Shen-Three-dimensional modelling of the mechanical property of linearly elastic open cell foams, *International Journal of Solids and Structures* 42 (2005), 6628-6642
- [75] H. X. Zhu, J. R. Hobdell, A. H. Windle-Effects of cell irregularity on the elastic properties of open-cell foams, *Acta Materialia* 48 (2000), 4893-4900
- [76] H. X. Zhu, J. R. Hobdell, A. H. Windle- Effects of cell irregularity on the elastic properties of 2D Voronoi honeycombs, *Journal of the Mechanic and Physics of Solids* 49 (2001), 857-870
- [77] H. X. Zhu, A. H. Windle-Effects of cell irregularity on the high strain compression of open cell foams, *Acta Materialia* 50 (2002), 1041-1052
- [78] Z. Liu, C. S. L. Chuah, M. G Scanlon-Compressive elastic modulus and its relationship to the structure of a hydrated starch foam, *Acta Materialia* 51 (2003), 365-371
- [79] A. M. Trater, S. Alavi, S. S. H. Rizvi-Use of non-invasive X-ray microtomography for characterizing microstructure of extruded biopolymer foams, *Food Research International* 38 (2005), 709-719
- [80] R. L. Shogren, J. W. Lawton, W. M. Doane and K. F. Tiefenbacher-Structure and morphology of baked starch foams, *Polymer* Vol. 39, No. 25 (1998), 6649-6655
- [81] W. Lui, J. Peng-Effects of operating conditions on degradable cushioning extrudate's cellular structure and specific heat, *Journal of Food Engineering* 70 (2005), 171-182
- [82] G. M. Glenn, W. J. Orts, G. A. R Nobes, G. M. Gray-In situ laminating process for baked starch based foams, *Industrial corps and products* 14 (2001), 125-134

- [83] J. Guan, M.A. Hanna-Functional properties of extruded foam composites of starch acetate and corn cop fibre, *Industrial corps and products* 19 (2004), 255-269
- [84] New chemical foaming agents expand wood/plastic composite market, *Plastics & Additive Compounding* (May 2002), 24-26
- [85] [www.clariant.masterbatches.com](http://www.clariant.masterbatches.com): Hydrocerol® Chemical foaming and nucleating agent
- [86] G. Della Valle, C. Baron, P. Colona, B. Vergnes-Cuisson-extrusion: quelques outils d'aide à la décision, *Industries Alimentaires & Agricoles* (2000), Dossier Céréales
- [87] G. Della Valle, P. Colona, B. Vergnes-Texturation par cuisson-extrusion, *La Technoscope de Biofutur* 168 (1997)
- [88] G. Della Valle, Y. Boché, P. Colona, B. Vergnes-The extrusion behaviour of potato starch, *Carbohydrate polymers* 28 (1995), 255-264
- [89] G. Della Valle, P. Colona, B. Vergnes, A. Patria-Relations between Rheological Properties Of Molten Starches and their Expansion Behaviour in Extrusion, *Journal of Food Engineering* 31 (1997), 277-296
- [90] U. Funke, W. Bergthaller, M.G. Lindhauer-Processing and characterization of biodegradable products based on starch, *Polymer Degradation and Stability* 59 (1998), 293-296
- [91] T. Brümmer, F. Meuser, B. van Lengerich, C. Niemann-Expansion and Functional Properties of Corn Starch Extrudates Related to their Molecular Degradation, *Product Temperature and Water Content*, *Starch/Starke* 54 (2002), 9-15
- [92] J. W. Lawton, R. L. Shogren, K. F. Tiefenbacher-Aspen fibre addition improves mechanical properties of cornstarch foams, *Industrial corps and products*, Volume 19, Issue 1 (2004), 41-48
- [93] N. Soykeabkaew, P. Supaphol, R. Rujiravanit-Preparation and characterisation of jute and flax reinforced starch-based composite foams, *Carbohydrate Polymers* 58 (2004), 53-63
- [94] G. M. Glenn, W. J. Orts, G. A. R Nobes, G. M. Gray-Starch, fibre and CaCO<sub>3</sub> effects on the physical properties of foams made by baking process, *Industrial corps and products* 14 (2001), 201-212
- [95] J. Willett, R. L. Shogren-Processing and properties of extruded starch/polymer foams, *Polymer* 43 (2002), 5935-5947

- [96] D. Preechawong, M. Peesan, P. Supaphol, R. Rujiravanit-Preparation and characterization of starch/poly(L-lactic acid) hybrid foams, *Carbohydrate Polymers* 59 (2005), 329-337
- [97] D. Preechawong, M. Peesan, P. Supaphol, R. Rujiravanit-Characterization of starch/poly( $\epsilon$ -caprolactone) hybrid foams, *Polymer Testing* 23 (2004), 651-657
- [98] Y. Nabar, J. M. Raquez, P. Dubois, R. Narayan-Production of starch foams by twin-screw extrusion: Effect of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a compatibilizer, *Biomacromolecules* (2004)
- [99] Q. Fang, M. A. Hanna-Characteristics of biodegradable Mater-Bi<sup>®</sup>-starch based foams as affected by ingredient formulations, *Industrial Corps and Products* 13 (2001), 219-227
- [100] G. Biresaw, C. J. Carriere-Correlation between mechanical adhesion and interfacial properties of starch/biodegradable polyester blends, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer physics* 39 (2001), 920-930
- [101] R. L. Shogren, J. W. Lawton, K. F. Tiefenbacher-Baked starch foams: starch modifications and additives improve process parameters, structure and properties, *Industrial Corps and products* 16 (2002), 69-79
- [102] O. Martin, L. Averous, G. Della Valle-In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behaviour: impact of processing, *Carbohydrate Polymers* 53 (2003), 169-182
- [103] V. Randrembason-Biocomposites amidon-cellulose: Elaboration, Caractérisation et Modélisation du Comportement Viscoélastique, Thèse, Université de Montpellier II, 2005
- [104] A. I. Suvorova, I. S. Tyukova, E. I. Trufanova-Biodegradable starch-based plastic materials, *Russian Chemical Reviews* 69 (2000), 451-459
- [105] J. J. G. van Soest, N. Knooren-Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging, *Journal of Applied Polymer Science* 64 (1997), 1411-1422
- [106] J. J. G. van Soest, D. P. Borges-Structure and properties of compression moulded thermoplastic starch materials from normal and high-amylose corn starches, *Journal of Applied Polymer Science* 64 (1997), 631-644
- [107] J. J. G. van Soest, D. de Wit, J. F. G. Vliegthart-Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch, *Journal of Applied Polymer Science* 61 (1996), 1927-1937

- [108] J. J. G. van Soest, S. H. D. Hulleman, D. de Wit, J. F. G. Vliegenthart-Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity, *Carbohydrate Polymers* 29 (1996), 225-232
- [109] J. J. G. van Soest, K. Benes, D. de Wit-The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch, *Polymer* 37 (1996), 3543-3552
- [110] L. Averous, L. Moro, P. Dole, C. Fringant-Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone, *Polymer* 41 (2000), 4157-4167
- [111] O. Martin, L. Averous-Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer* 42 (2001), 6209-6219
- [112] A. J. F. de Carvalho, A. A. S. Curvelo, J. A. M. Agnelli-Thermoplastic starch-cellulosic fibres composites: preliminary results, *Carbohydrate Polymers* 45 (2001), 183-188
- [113] A. J. F. de Carvalho, A. A. S. Curvelo, J. A. M. Agnelli-Wood pulp reinforced thermoplastic starch composites, *International Journal of Polymeric Materials* 51 (2002), 647-660
- [114] S. Baumberger, C. Lapiere, B. Monties, G. Della Valle-Use of kraft lignin as filler for starch films, *Polymer Degradation and Stability* 59 (1998), 273-277
- [115] L. Averous, N. Boquillon-Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours, *Carbohydrate Polymers* 56 (2004), 111-122
- [116] L. Averous, C. Fringant, L. Moro-Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites, *Polymer* 42 (2001), 6565-6572
- [117] M. Wollerdorfer, H. Bader-Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers, *Industrial Corps and Products* 8 (1998), 105-112
- [118] S. Grima-Biodégradation de matériau polymère à usage agricole : Etude et mise au point d'une nouvelle méthode de test, analyse des produits de dégradation et impact environnemental, Thèse, Institut national polytechnique de Toulouse, 2002
- [119] ISO 14 851 : Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par détermination de la demande en oxygène dans un respiromètre fermé
- [120] ISO 14 852 (Test de Sturm) : Évaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré

- [121] ISO 14 853 : Plastiques - Évaluation de la biodégradabilité anaérobie ultime des matériaux plastiques en milieu aqueux - Méthode par détermination de la production de biogaz
- [122] R. L. Shogren, W. M. Doane, D. Garlotta, J. W. Lawton, J. L. Willet-Biodegradation of starch/polylactic acid/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil, *Polymer Degradation and Stability* 79 (2003), 405-411
- [123] ISO 14 855 : Evaluation de la biodégradabilité aérobie ultime des matériaux plastiques dans des conditions contrôlées de compostage - Méthode par analyse du dioxyde de carbone libéré
- [124] B. De Wilde, J. Boelens-Prerequisites for biodegradable plastic materials for acceptance in real-life composting plants and technical aspects, *Polymer Degradation and Stability* 59 (1998), 7-12
- [125] H. Yang, J. Yoon, M. Kim-Dependance of biodegradability of plastics in compost on the shape of specimens, *Polymer degradation and stability* 87 (2005), 131-135
- [126] A. Novotna, H. Gambus, W. Praznik, R. Puzia, R. Ziobro-Characteristics of soluble and insoluble fractions of gels prepared from starches of various botanical origin segregated according to granule size, *Food Science and Technology* 3 (2000), Issue 1
- [127] M. E. Gomes, J. S. Godinho, D. Tchalamov, A. M. Cunha, R. L. Reis-Alternative tissue engineering scaffolds based on starch: processing methodologies, morphology degradation and mechanical properties, *Materials Science and Engineering C20* (2002), 19-26
- [128] [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr)
- [129] C. Mercier, P. Linko, J. M. Harper-Extrusion cooking, American Association of cereal chemists, Minesota, USA
- [130] S. Thymi, M. K. Krokida, A. Pappa, Z. B. Maroulis-Structural properties of extruded corn starch, *Journal of food engineering* 68 (2005), 519-526
- [131] C. I. Moraru, J. L. Kokini-Nucleation and expansion during extrusion and microwave heating of cereal foods, *Comprehensive Reviews Food Science and Food Safety* 2 (2003), 120-138
- [132] A. Tara-Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive, Thèse, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2005

- [133] J. Jamroz, W. Ciesielski, K. Pielichowski, P. Tomasik-Extrusion-cooking of potato starch and selected properties of the extrudates, *Polish journal of food and nutrition sciences* (1998), Vol. 7/48, No 1, 89-97
- [134] J. Y. Cha, D. S. Chung, P. A. Seib, R. A. Flores, M. A. Hanna-Physical properties of starch-based foams as affected by extrusion temperature and moisture content, *Industrial Corps and Products* 14 (2001), 23-30
- [135] R. K. Mittal, V. B. Gupta, P. Sharma-The effect of fibre orientation on the interfacial shear stress in short fibre reinforced PP, *Journal of Mat. Sci.* 22 (1987), 1949-1955
- [136] S. K. Goel, E. J. Beckman-Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II: Cell growth and skin formation, *Polymer engineering and science* 34 (1994), 1148-1156
- [137] S. H. Alavi, B.K. Gogoi, M. Khan, B. J. Bowman, S. S. H. Rizvi-Structural properties of protein-stabilized starch-based supercritical fluid extrudates, *Food Research International* 32 (1999), 107-118
- [138] C. A. Knutson-Isolation of water-miscible high-oil fractions from starch-oil composites, *Cereal Chemistry* 75 (1998), 351-353
- [139] N. Teramoto, K. Urata, K. Ozawa, M. Shibata-Biodegradation of aliphatic polyester composites reinforced by abaca fibre, *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004), 401-409
- [140] K. Kasuya, K. Takagi, S. Ishiwatari, Y. Yoshida, Y. Doi-Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters, *Polymer Degradation and Stability* 59 (1998), 327-332
- [141] Journées Techniques : Biomasse et environnement, Paris (2005)
- [142] U. S. Ishiaku, K. W. Pang, W. S. Lee, Z. A. Mohd. Ishak-Mechanical properties and enzymic degradation of thermoplastic and granular sago starch filled poly( $\epsilon$ -caprolactone), *European Polymer Journal* 38 (2002), 393-401
- [143] [www.lrmh.fr](http://www.lrmh.fr): Les champignons
- [144] A. Greco, B. Mayer, D. Phan-Etude de la résistance à l'eau d'un matériau à base d'amidon expansé, *Rapport Projet Long* (2006), EMA, Alès