



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par** *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*  
**Discipline ou spécialité :** *Sciences des Agroressources*

---

**Présentée et soutenue par** *Julien HUMBERT*  
**Le** *19 décembre 2008*

**Titre :** *Conception, élaboration et production d'agrocomposite à partir de tourteau de tournesol : étude du procédé d'extrusion-formulation-granulation et d'injection-moulage*

---

### JURY

*Mme Françoise SILVESTRE, Professeur INP Toulouse, Présidente*  
*M. Philippe CASSAGNAU, Professeur IMP/LMPB Villeurbanne, Rapporteur*  
*M. Patrice DOLE, Chargé de Recherche INRA Reims, Rapporteur*  
*M. Luc RIGAL, Ingénieur de Recherche INP Toulouse*

---

**Ecole doctorale :** *Sciences de la Matière*  
**Unité de recherche :** *Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET)*  
**Directeur(s) de Thèse :** *Luc RIGAL, Ingénieur de Recherche*  
**Rapporteurs :** *Noms des rapporteurs (s'ils ne font pas partie des membres du jury)*

à Delphine,  
à mes parents



# Remerciements

Les travaux de recherche qui font l'objet de ce mémoire ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle de l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET, Institut National Polytechnique de Toulouse), dirigé par le Professeur Marie-Elisabeth BORREDON.

Madame le Professeur Marie-Elisabeth BORREDON, je vous remercie de m'avoir accueilli au sein votre laboratoire.

Messieurs Philippe Cassagnau et Patrice Dole, je vous suis très reconnaissant d'avoir accepté de juger mon travail, et d'avoir pris le temps de rapporter ce mémoire peut être un peu trop long à votre goût.

Madame le Professeur Françoise SILVESTRE, je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour avoir accepté de présider le jury.

Cette thèse s'est déroulée sous la direction de Monsieur Luc RIGAL, que je remercie pour sa confiance, sa disponibilité et son écoute.

Je tiens également remercier la société AB7 industries pour avoir financé cette thèse, et plus particulièrement Monsieur Urbain Makoumbou qui m'a accueilli et suivi tout au long de ces travaux. Urbain, même si nous ne partageons pas toujours le même point de vu, tes conseils et ton écoute m'ont été très utiles, exception faite au niveau footballistique où ton admiration pour Sydney Govou faussait ton jugement...

Je veux également remercier tous mes collègues d'AB7 industries et notamment Christian, les blondes, Muriel, Tony, mon « petit » stagiaire Bertrand, et Clément qui fut un piètre amiral mais certainement le notaire le plus rock que je connaisse.

Ces trois ans de thèse passés au Laboratoire de Chimie Agroindustrielle ont été riches tant au niveau scientifique, que sur le plan humain... Je tiens donc à remercier les nombreuses personnes qui m'ont accompagné durant cette période.

Je veux particulièrement remercier Cathy, Anne, Virginie et Didier pour leur aide durant les manips, ainsi que Michel qui n'a jamais refuser de m'ouvrir le labo même en dehors des horaires d'ouvertures. Merci également aux secrétaires du Labo et spécialement à Marie-Christine pour son aide à distance dans la rédaction du manuscrit.

Amis thésards je vous avais promis de tous « déballer » ce que j'ai sur le cœur lors de mes remerciements, mais finalement, avec le recul de ma nouvelle vie j'ai décidé de faire amende honorable et ne déterrais donc pas les vieux dossiers. Je ne parlerai donc pas des pipelettes, Florina, Céline, Aurélie et Caroline dont les trois premières sont à présent mariées, sans doute l'effet thèse... Benoît t'es le prochain !!! Je me tairai également sur les penchants pour l'alcool d'Emilie, scout toujours prêt pour l'apéro !!! et quand on parle d'apéro Dorothée n'était jamais loin non plus... Laurent peut être le plus malin d'entre nous, parti pour travailler sur les fibres de chanvre... Philippe, supporter Nantes est déjà un lourd fardeau je n'en rajouterai pas d'avantage, tu as toute ma sympathie. Lupita je ne te pardonnerai jamais d'avoir voulu me tuer avec un verre de tequila frelatée. Je passerai sous silence les parties désespérées de QPUC de Sylvain, certainement le plus grand sycophante du labo, n'oublie jamais que la barbe ne fait pas le philosophe, pas plus que l'os ne fait le jambon. Antoine pourquoi a-t-il fallu attendre mon départ du LCA pour avoir une équipe du PSG à peu près potable, cela t'aurais évité de nombreuses moqueries et tu aurais gardé tes bouteilles de champagne. Laure le plus gros transfert de l'équipe agromatériaux, je te laisse l'EVOLUM bichonne là comme je l'ai fait. Jérôme arrête de courir avec ce short où tu risques de finir en prison pour exhibitionnisme, même Paris Hilton ne porterait pas un truc si court. Avant de le jeter donne-le à Eric histoire de voir si il peut faire du sport car personne ne l'a jamais vu. Fabien je te remercie d'avoir fait tomber les clichés que j'avais sur les rugbymen, notamment sur les fameuses troisièmes mi-temps qui ressemblent plus à des goûters/tisanes qu'à autre chose (du moins à Balma...). Je ne remuerai pas le couteau dans la plaie en parlant des amours déçus d'Olivier qui est la preuve vivante que l'on peut toucher le fond du seau et revenir à son zénith en moins d'une thèse. Par-dessus tout je ne n'évoquerai pas les vies sentimentales de Mathieu et Matthieu car il me faudrait rédiger le volume d'une seconde thèse et je n'en ai pas le courage. Vos histoires font passer les feux de l'amour pour des épisodes des bisounours et les liaisons dangereuses pour l'île aux enfants. Je ne peux dire lequel a fait le plus fort, je ne peux que vous donner un conseil, Mathieu avec le genre d'insecte que tu as sur ton balcon, change ta tapette à mouche pour une batte de baseball. Matthieu bien que tu pratiques le Polonais évite d'y aller...

Merci à tous du fond du cœur.

<b>Introduction</b> .....	6
---------------------------	---

**Chapitre I. : Bilan bibliographique** ..... 13

I.1. Introduction .....	15
I.2. Les Plastiques .....	18
I.2.1. Les polymères .....	18
I.2.2. Les plastifiants des polymères.....	27
I.2.3. Les charges des plastiques.....	41
I.2.4. Les lubrifiants des plastiques .....	42
I.2.5. Les autres additifs des plastiques .....	43
I.3. La biodégradabilité : définition et normes .....	45
I.3.1. Définitions de la biodégradabilité .....	46
I.3.2. Normes de biodégradabilité .....	49
I.3.3. Relation entre la structure du polymère et sa biodégradation .....	50
I.4. Les polymères biodégradables .....	51
I.4.1. Les polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique .....	51
I.4.2. Les polymères biodégradables issus des agroressources .....	56
I.5. Les biocomposites .....	75
I.5.1. Les composites .....	75
I.5.2. Les fibres végétales .....	77
I.5.3. Les matrices biodégradables .....	78
I.6. Les agromatériaux : un nouveau type de biocomposites.....	83
I.6.1. Le tourteau de tournesol : une base d'agromatériau .....	86
I.6.2. Description du tourteau de tournesol .....	87
I.6.3. Transformation du tourteau de tournesol en agromatériau .....	88

**Chapitre II. Etude de la transformation du tourteau de tournesol en agrogranulat biocomposite thermoplastique**..... 93

II.1. Caractéristiques et propriétés du tourteau de tournesol pour sa transformation en agromatériau.....	95
II.1.1. Composition du tourteau de tournesol et propriétés thermiques des protéines	95
II.1.2. Analyse PVT des extraits protéique et du tourteau de tournesol .....	97
II.1.3. Analyse Mécanique Dynamique des extraits protéiques et du tourteau de tournesol .....	106
II.1.4. Comportement rhéologique en phase fondue des extraits protéique et du tourteau de tournesol .....	110
II.2. Étude de l'extrusion granulation des tourteaux de tournesol .....	115
II.2.1. Extrusion-granulation du tourteau de tournesol avec l'eau comme seul plastifiant.....	118
II.2.2. Extrusion-granulation du tourteau de tournesol avec l'eau et le sulfite de sodium .....	130
II.2.3. Extrusion-granulation du tourteau de tournesol en présence de glycérol .....	139
II.2.4. Conclusion pour l'extrusion-granulation du tourteau avec l'eau, le glycérol et le sulfite .....	148
II.2.5. Production des agrogranulats de tourteau de tournesol par extrusion-granulation avec l'eau, le glycérol et le sulfite de sodium .....	149
II.3. Étude de la coextrusion-granulation du tourteau de tournesol et de biopolymères	153
II.3.1. Conclusions pour la coextrusion-granulation des mélanges tourteau de tournesol-biopolymères .....	164

II.4.	Etude de l'extrusion-compoundage-granulation du tourteau de tournesol avec des polymères biodégradables .....	166
II.4.1.	Extrusion-compoundage-granulation avec l'alcool polyvinylique (PVA).....	168
II.4.2.	Extrusion-compoundage-granulation avec le polycaprolactone (PCL) .....	174
II.4.3.	Production des agrogranulats Tourteau/PCL .....	181
II.5.	Conclusion.....	182
<b>Chapitre III.. Etude du moulage des agrogranulats composites de tourteaux de tournesol par injection pressage .....</b>		<b>185</b>
III.1.	Description du procédé d'injection-moulage appliqué à la mise en forme des agrogranulats : .....	187
III.1.1.	Description de la presse à injecter : .....	189
III.1.2.	Choix des conditions de plastification des agrogranulats .....	193
III.1.3.	Choix des conditions d'injection des agrogranulats dans un moule .....	200
III.2.	Etude de l'injectabilité des agrogranulats à base de tourteau de tournesol : .....	207
III.3.	Caractérisation mécanique des éprouvettes d'agrogranulats injectés .....	210
III.3.1.	Influence de la composition des agrogranulats sur le retrait .....	211
III.3.2.	Influence de la composition des agrogranulats sur les résistances mécaniques... .....	215
III.4.	Conclusions sur le moulage par injection-pressage des agrogranulats à base de tourteau de tournesol .....	221
<b>Chapitre IV. : Un exemple d'application, les pots horticoles.....</b>		<b>223</b>
IV.1.	Définition du cahier des charges pour un pot de repiquage horticole .....	225
IV.2.	Elaboration du moule de pot de repiquage.....	227
IV.3.	Choix des agrogranulats à base de tourteau de tournesol pour l'injection-moulage des pots de repiquage .....	230
IV.4.	Production de préséries de pots de repiquage .....	233
IV.4.1.	Production des agrogranulats .....	233
IV.4.2.	Production des pots de repiquage.....	238
IV.5.	Conclusion.....	240
<b>Conclusion Générale .....</b>		<b>234</b>
<b>Partie Expérimentale .....</b>		<b>238</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>		<b>257</b>

# Introduction

L'approvisionnement en matières premières a de tout temps été l'un des points-clefs du développement des activités de l'homme, avec l'acquisition de connaissances et la maîtrise de l'énergie. En 5000 ans, la gestion des ressources a toujours été un enjeu stratégique, source d'échanges mais aussi de conflits, qui est passé d'une échelle locale à l'échelle planétaire. Cet enjeu est encore plus sensible, en ce début de troisième millénaire, avec la perspective d'augmentation de la population mondiale, et donc de la demande en produits alimentaires, en énergie et en produits manufacturés. L'augmentation des activités de transformation des ressources et de consommation des produits qui en résultent se traduit par un impact environnemental croissant, qui lui aussi est passé, en moins d'un siècle, d'une échelle locale à l'échelle planétaire. A la question de l'épuisement des matières premières vient s'ajouter celle de l'impact de leur exploitation sur la génération de gaz à effet de serre, à l'origine du réchauffement climatique, et de l'accumulation des déchets.

Le pétrole est sans aucun doute actuellement l'une des matières premières autour de laquelle se cristallisent le plus d'interrogations. Objet d'un extraordinaire développement industriel au cours du vingtième siècle, les très nombreux produits auxquels il conduit, à travers son cracking, son raffinage et toute la synthèse organique élaborée à partir des synthons, sont omniprésents dans notre quotidien (gaz, carburants et fuels, solvants, huiles et paraffines, bitumes, etc.). Les matières plastiques d'origine pétrochimique, dont la fabrication représente 4 % de la consommation mondiale de pétrole, en sont un exemple remarquable. Leur très vaste gamme de propriétés mécaniques, qui s'étend de celles des composites haute performance pour la fabrication d'éléments de structure, à celles des polymères pour l'emballage, associées à leur aptitude à la mise en forme, à leur stabilité et leurs effets barrières vis-à-vis de l'eau et des agents bactériens et fongiques, et enfin à leur excellent rapport coût/performance dans de nombreux domaines, ont conduit à la substitution de multiples autres matériaux dans de nombreux secteurs d'application (le bois, les papiers et cartons, les fibres naturelles et les métaux dans le bâtiment, l'aménagement des espaces, la construction aéronautique, ferroviaire, navale et automobile, la mécanique et l'électromécanique, l'électroménager, le textile, la décoration, le loisir, l'emballage et de nombreux usages domestiques etc.). Cependant, que son origine soit l'épuisement de la

ressource non renouvelable qu'il constitue, l'instabilité politique et les conflits qui touchent les pays producteurs, l'inadéquation de la capacité d'extraction et de transformation avec la demande du marché, ou encore la spéculation, l'augmentation spectaculaire du prix du baril de pétrole en 30 ans, et son doublement en un an, a largement contribué au regain d'intérêt pour les ressources renouvelables ; d'autant plus que cette crise économique coïncide avec la prise de conscience collective de la nécessité de réduire les rejets de CO<sub>2</sub>, et donc le prélèvement sur le carbone fossile, responsable d'une grande partie de ces émissions, essentiellement à travers la production d'énergie, que ce soit pour l'industrie, le transport ou la thermorégulation de l'habitat. Les très importants programmes de recherche et développement mis en place sur les solutions alternatives pour la production d'énergie (solaire, éolienne, hydraulique, géothermique, pile à combustible, biocarburants, etc.), dont certaines sont d'ores et déjà présentes dans notre quotidien de consommateur, associés à une politique systématique d'économie d'énergie, permettront sans aucun doute de diminuer la pression économique et environnementale du carbone fossile. La directive européenne sur les biocarburants (8 mai 2003) qui vise pour 2020 la substitution de 20 % des carburants fossiles par des biocarburants illustre parfaitement cet objectif dans le domaine de l'énergie.

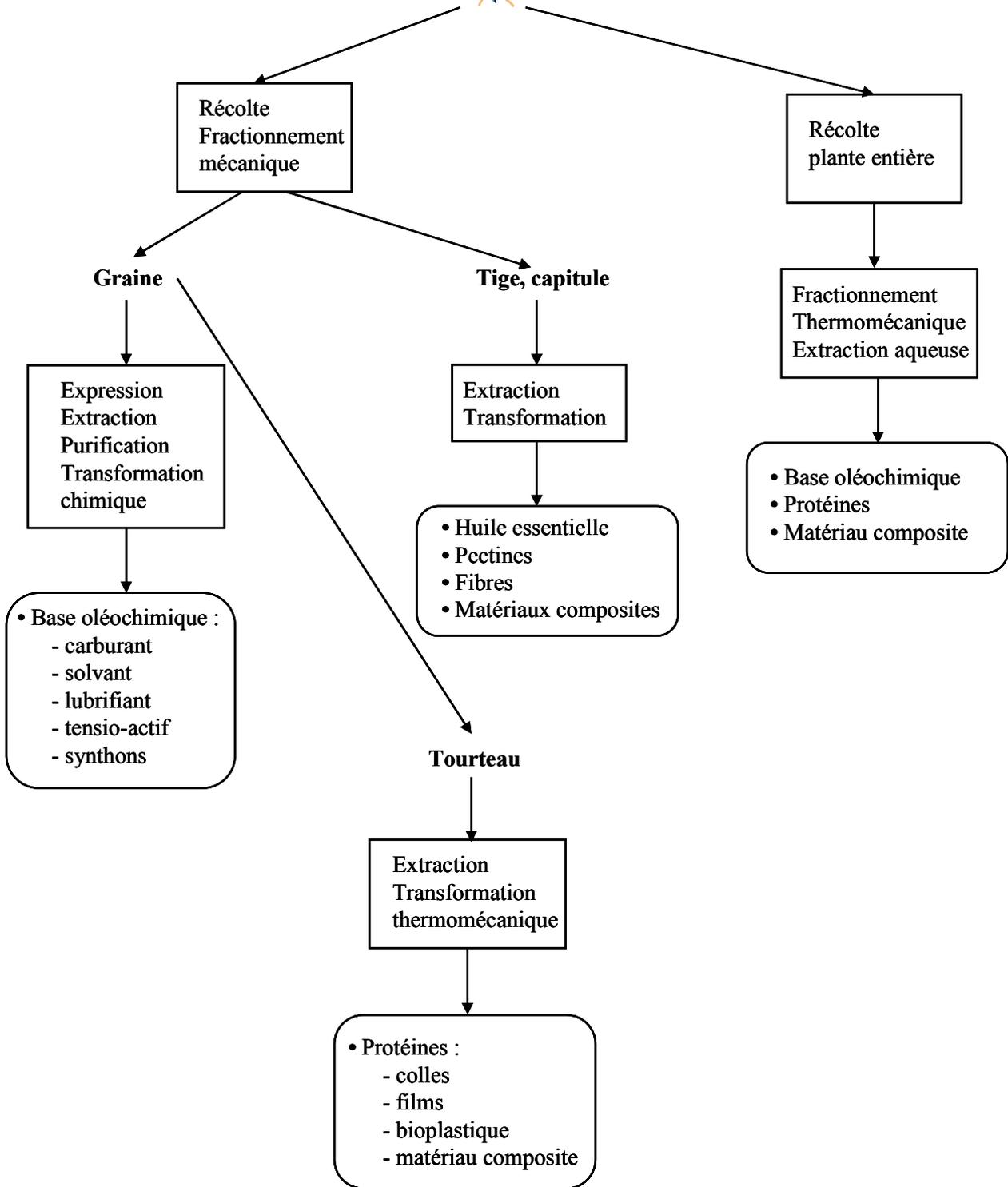
Mais l'énergie n'est pas le seul domaine en question pour un développement durable. Les molécules pour la chimie et les utilités, et les matériaux font aussi l'objet d'une double interrogation : il y a toujours la question du prélèvement de carbone fossile, mais surtout celle du devenir des produits en fin de vie. Leur recyclage direct comme matière première, outre qu'il n'est pas toujours techniquement possible, n'est pas sans poser le problème de la collecte, du tri et de la dilution dans nos déchets ; la combustion, outre la production de CO<sub>2</sub>, pose le problème de l'épuration des fumées. Enfin, les produits d'origine pétrochimique sont peu ou pas biodégradables, peu compatibles avec le cycle court de régénération de biomasse, et donc posent le problème de gestion des espaces pour l'enfouissement, en particulier de transfert de matière dans les eaux, voire d'accumulation dans la chaîne alimentaire. C'est probablement dans ces domaines que la biomasse, comme ressource renouvelable, et plus spécifiquement les agroressources, à travers le développement de la bioraffinerie (le fractionnement à l'image du craking et du raffinage pétrolier) et l'élaboration d'une «chimie verte», peuvent apporter une solution, durable si elle respecte les contraintes :

- de préservation des sols, d'adéquation à la ressource en eau, d'économie d'intrant et de préservation de la biodiversité, pour la production et

l'exploitation des sources agricoles, sylvicoles et marines, à l'équilibre avec la demande pour l'alimentation humaine,

- de minimisation des coûts en énergie et en matière, et des effluents et rejets pour les procédés,
- de recyclage en fin de vie des produits, intégrable dans le cycle de régénération de biomasse, sans provoquer plus d'émission de CO<sub>2</sub> que n'en consommerait la production de l'agroressource, ni provoquer l'accumulation de produits écotoxiques.

C'est dans cette perspective que se situent les travaux de recherche développés au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, depuis de nombreuses années. En particulier, le tournesol, dont la culture est largement développée en région Midi-Pyrénées (180 000 ha cultivés en 2005), en France (600 000 ha) et dans l'Union Européenne (3 600 000 ha) a fait l'objet d'études visant à proposer de nouvelles voies de transformation, intégrables dans le schéma d'une bioraffinerie de la plante entière, et alternatives au fractionnement des graines pour la production d'huiles alimentaires et de tourteaux pour l'alimentation animale :



Le tourteau de tournesol, issu de la délipidation des graines, a ainsi été étudié comme source de biopolymères protéiques pour l'obtention d'agromatériaux composites. Dans la suite de ces études, les travaux présentés dans ce mémoire de thèse, réalisés dans le cadre d'une convention CIFRE, en collaboration avec la société AB7 Industries, ont pour objectif le développement et le transfert à l'échelle pilote du procédé de transformation du tourteau de tournesol en agrogranulats composites thermoplastiques, et la mise au point des conditions de moulage par injection des agromatériaux pour la production de pré-séries d'objets d'usage.

Après avoir rappelé les principales caractéristiques des polymères et le rôle des plastifiants, des charges et autres additifs dans l'élaboration des matières plastiques, nous décrirons, dans le premier chapitre, les principaux polymères synthétiques issus des agroressources. Puis nous situerons les agromatériaux dans la classe des biocomposites et des composites, et présenterons les principaux résultats des travaux antérieurs sur le tourteau de tournesol.

Le second chapitre sera consacré à la mise au point du procédé d'extrusion-granulation du tourteau de tournesol, et à la formulation des agrogranulats par co-extrusion et compoundage avec d'autres sources de biopolymères ou des polymères biodégradables. Les propriétés des agrogranulats y seront comparées, et leur production à l'échelle pilote décrite.

Dans le troisième chapitre, les conditions du moulage par injection-pressage et les propriétés mécaniques des agromatériaux seront étudiées.

L'ensemble des données acquises sur le procédé et les agromatériaux à base de tourteau de tournesol seront exploitées dans le dernier chapitre à travers la production de pré-séries d'un objet pour un exemple d'application : les pots de repiquage pour l'horticulture.



## **Chapitre I. : Bilan bibliographique.**

### **Les plastiques biodégradables et les agromatériaux**



## I.1. Introduction

Le qualificatif « plastique » peut s'appliquer à un grand nombre de matériaux, relativement à leur modelage et aux actions qui ont le pouvoir de donner la forme, souvent associées à des notions esthétiques, d'arts et de beauté. La définition du mot plastique : « qui est susceptible de se déformer sous l'action d'une force extérieure et de conserver sa nouvelle forme lorsque la force a cessé d'agir » n'est apparue que relativement récemment (1842). Il est alors très vite associé systématiquement à la « matière plastique », dont les premières synthétisées à cette époque à partir de polymères d'origine végétale, puis par polymérisation de synthons (Tableau I-1), pour devenir le « plastique » de notre vocabulaire courant : « matière synthétique constituée de macromolécules obtenues par polymérisation et qui peut être moulée ou modelée » (mais qui est souvent rigide après fabrication) (Nouveau Petit Robert, 2000).

Ainsi, depuis sa première utilisation par Backeland vers 1909, le terme plastique sert dans le langage courant à désigner cette nouvelle classe de matériaux organiques qui se caractérisent par leurs excellents rapports propriété/poids et propriétés/prix.

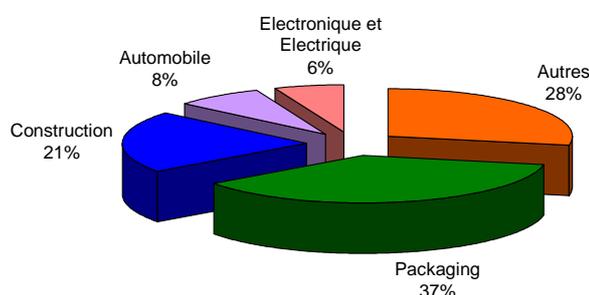
1833	Nitration de la cellulose	H. Braconnat
1847	Laques de nitrocelluloses	C. Schönbein
1868	Effet plastifiant du camphre sur la nitrocellulose- fabrication du celluloïde	J. Wesley- I Hyatt
1839	Vulcanisation du caoutchouc	C. Goodyear
1851	Fabrication de l'ébonite	-
1832	Première observation d'une polymérisation du chlorure de vinylidène	H.V. Regnault
1833	Description de la polymérisation du styrène	E. Simon
1866	Obtention d'un polymère résineux à partir du styrolène (styrène)	M. Berthelot
1907	Dépôt d'un brevet pour la fabrication d'une résine à mouler par compression à la base de phénol et de formaldéhyde	L.H. Backeland
1910	Création de la société Bakélite	L.H. Backeland

**Tableau I-1: Les premières matières plastiques.**

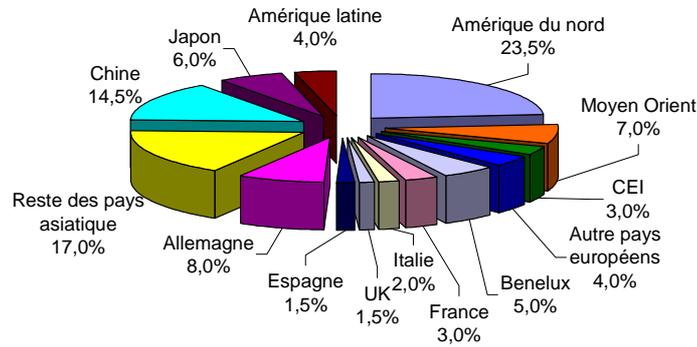
Avec le développement des connaissances en synthèse organique et de son industrie, en particulier de la pétrochimie, de très nombreux plastiques ont été commercialisés au cours du vingtième siècle (Tableau I-2). Leurs multiples applications (Figure I-1) les ont rendus omniprésents et indispensables aux sociétés industrialisées, au point que leur production est devenue un indice économique de développement (Figure I-2 et Figure I-3) et que la demande croissante des pays émergents pose la question des ressources à l'échelle mondiale. Toujours en croissance quant à ses applications en ce début de vingt-et-unièmes siècles, et ayant donné lieu au développement de nouvelles technologies très élaborées à travers la plasturgie, aucun autre matériau n'a connu une telle expansion dans un laps de temps aussi court (moins de 100 ans).

Polymères	Date de première production	Applications
PS	1933 : mise en production en Allemagne par le docteur Wulff	Isolant pour poste TSF, stylos, capsules pour tubes, éléments de masques à gaz...
PE	1939 : première usine en Allemagne, production de quelques centaines de tonnes par an.	Isolation des câbles à haute fréquence des radars. En 1944 premier tube pour canalisation d'eau en Grande Bretagne.
PVC	1935 : première production à Ludwigshafen (Allemagne)	Isolation des câbles aux Etats-Unis.
PP	1956 : Hoechst met en service le premier pilote de production du PP en Allemagne.	En 1962 il est utilisé comme ficelle et film agricole en France. En 1963 production des premières pièces injectées (bouchons, peignes, ...)
PUR	1940 : mise en production en Allemagne.	Isolation des sous marins et avions de combats.

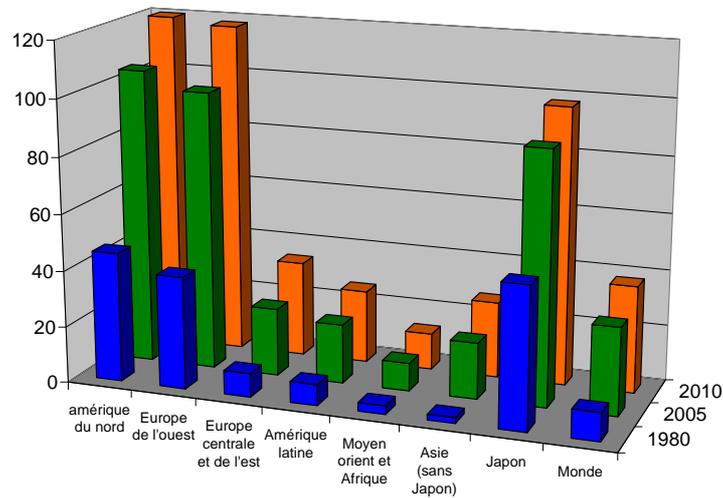
**Tableau I-2: Date de commercialisation des principaux plastiques et exemples d'applications.**



**Figure I-1: Domaines d'application des plastiques.**



**Figure I-2: Répartition de la production mondiale de plastique.**



**Figure I-3: Evolution de la demande en plastique en kilogramme par consommateur.**

Mais cette ascension « fulgurante » est aussi à l'origine des problèmes liés à la gestion des plastiques après leur utilisation avec la mise en place de réglementations de plus en plus contraignantes, des filières de collecte et de tri, et de la recherche de solutions économiquement viables pour leur recyclage. La pression croissante sur la diminution des rejets de CO<sub>2</sub> pour lutter contre le réchauffement climatique, et la contrainte de gestion des ressources fossiles ont amplifié cette dernière décennie la recherche de nouveaux plastiques dits biodégradables, dont le retraitement en fin de vie pourrait être intégré dans un système de recyclage court et économe en émission de CO<sub>2</sub>.

## **I.2. Les Plastiques**

En réalité, un plastique est un mélange assez complexe pouvant contenir jusqu'à plus d'une dizaine de constituants. Le plus important d'entre eux est le polymère qui donne au plastique ses propriétés physicochimiques et son appellation. La formulation d'un polymère est l'action de lui ajouter des additifs, en quantité plus ou moins grande, pour de multiples raisons telles que :

- ✓ protéger le polymère lors de sa mise en œuvre (par exemple avec un antioxydant),
- ✓ aider à sa mise en œuvre par modification des caractéristiques rhéologiques du mélange à l'état visqueux (par exemple avec un plastifiant, ou un lubrifiant),
- ✓ conférer au produit fini certaines propriétés spécifiques (par exemple avec un principe actif, un agent de conduction, etc).

Dans les paragraphes suivants nous décrirons les principaux constituants d'un plastique, leur fonction ainsi que leurs propriétés, et leur effet sur le matériau final, que nous illustrerons avec les exemples les plus connus de ces molécules.

### **I.2.1. Les polymères**

Les polymères sont les constituants de base des plastiques, qui leur confèrent l'essentiel de leurs propriétés physicochimiques.

#### **I.2.1.1. Définitions**

Un polymère peut être défini comme un système formé par un ensemble de macromolécules. La notion de polymère a été définie pour la première fois par Staudiger dans les années 1920, et la notion de macromolécules s'est imposée dans les années 1930 après s'être opposée à la théorie « micellaire ». Une macromolécule est une « grande » molécule d'origine naturelle ou synthétique, contenant généralement des atomes de C, H, O, N... en grand nombre.

Elle est issue de l'assemblage d'un grand nombre d'unités répétitives que l'on nomme monomères. Dans le cas des polymères de synthèse, cet assemblage est obtenu par un procédé de polymérisation, qui consiste à préparer la macromolécule en établissant des liaisons covalentes entre les monomères à l'aide d'une réaction chimique. Le polymère peut alors être

représenté en indiquant uniquement la structure chimique du motif de répétition et le nombre de motifs (Tableau I-3).

La nomenclature officielle suit les recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Elle consiste à nommer le motif de répétition suivant la nomenclature de la chimie organique, mettre ce nom entre parenthèse et le faisant précéder du préfixe poly (Tableau I-3). D'une manière générale on utilise aussi l'appellation poly(monomère).

Monomère	Polymère	Nom IUPAC	Nom courant	Abréviation
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$*-\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n^*$	polyméthylène	polyéthylène	PE
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$*-\left(\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\right)_n^*$	poly(1-méthyléthylène)	polypropylène	PP
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	$*-\left(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\right)_n^*$	polychloroéthylène	Polychlorure de vinyle	PVC
$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$*-\left(\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}\right)_n^*$	poly(1-phényléthylène)	polystyrène	PS

**Tableau I-3: Représentation et dénomination des quatre polymères synthétiques les plus utilisés.**

Beaucoup de propriétés physicochimiques des polymères sont liées à leur masse molaire, qui est directement proportionnelle au nombre de monomères contenus dans la macromolécule. Étant donné que chaque macromolécule constitutrice d'un polymère peut avoir un nombre de motifs de répétition différent, il n'est plus possible d'attribuer une masse molaire unique à un polymère, et on parlera alors de polymolécularité. C'est le cas de tous les polymères, à l'exception de quelques polymères naturels, obtenus via un processus enzymatique, que l'on qualifiera d'isomoléculaire.

A cause de leur polymolécularité, les dimensions moléculaires des systèmes polymères sont définies en termes de valeurs moyennes par les masses molaires moyennes en nombre ( $\overline{M}_n$ ) et en masse ( $\overline{M}_w$ ). La première est définie comme la somme  $\sum_i$  de toutes les masses molaires  $M_i$  des  $i$  familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion en nombre, soit  $N_i / \sum_i N_i$  :

$$\text{Équation I-1: } \overline{M}_n = \sum_i M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

$N_i M_i$  représentant la masse de chacune des familles d'espèces, leur somme  $\sum_i N_i M_i$  désigne la masse totale de l'échantillon. Par conséquent  $\overline{M}_n$  est égale à la masse totale de l'échantillon divisée par le nombre total de moles d'espèces polymères présentes.

La masse molaire moyenne en masse est définie comme la somme  $\sum_i$  de toutes les masses molaires  $M_i$  des  $i$  familles d'espèces présentes dans le système, chacune affectée de sa proportion en masse, soit  $N_i M_i / \sum_i N_i M_i$  :

$$\text{Équation I-2 : } \overline{M}_w = \sum_i M_i \frac{N_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

D'après cette équation, on constate que les chaînes les plus longues possèdent un poids statistique plus élevé que celui des chaînes courtes.

L'évaluation de la polymolécularité se fait grâce à l'indice de polymolécularité ( $I_p$ ) qui est défini comme le rapport de la masse molaire moyenne en masse sur la masse molaire moyenne en nombre :

$$\text{Équation I-3 : } I_p = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$$

La grande cohésion des polymères est le corollaire de leur grande masse molaire. En effet, la cohésion dépend essentiellement de l'intensité des interactions moléculaires qui se développent entre groupements moléculaires. Si elles ne sont pas plus fortes que dans le cas des monomères, elles sont beaucoup plus nombreuses du fait de leur répétition le long de la chaîne du polymère. Ce sont ces énergies cohésives considérables qui sont responsables des propriétés mécaniques et thermomécaniques des matériaux polymères.

Ces liaisons peuvent être de trois types :

- ✓ Les interactions de Van der Waals ( $\approx 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : forces d'attraction entre dipôles résultantes de l'addition des forces de Keesom (entre des dipôles permanents), des forces de Debye (entre un dipôle permanent et un dipôle induit) et de forces de London (entre dipôles induits).
- ✓ Les liaisons hydrogène, plus intense que les précédentes  $\approx 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  : elles se développent entre un atome d'hydrogène porté par un atome d'un élément fortement électronégatif (F, O ou N) et un autre groupement moléculaire contenant un atome fortement électronégatif. Ces liaisons sont très importantes dans les polymères naturels comme les protéines ou la cellulose.
- ✓ Les liaisons ioniques sont créées pour accroître la cohésion des polymères, ces dernières forment alors un réseau dit « physique ».

### I.2.1.2. Les propriétés thermomécaniques des polymères

On appelle propriétés thermomécaniques les caractéristiques mécaniques directement conditionnées par la température. Elles sont liées à l'état physique du matériau polymère dans un domaine de températures. Les températures spécifiques sont celles qui séparent deux états morphologiques d'un polymère comme :

- ✓ la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) qui sépare l'état vitreux à  $T < T_g$  de l'état caoutchoutique ou élastomère à  $T > T_g$ ;
- ✓ la température de fusion  $T_f$  et la température de cristallisation  $T_c$ .

A titre d'exemple, la Figure I-4 montre les différentes températures spécifiques d'un poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) mise en évidence par une analyse enthalpique différentielle (DSC) :

- ✓ A l'état vitreux les mouvements de segments de chaînes ne sont pas impossibles mais fortement ralentis, ce qui rend le matériau dur et cassant ; alors qu'à l'état caoutchoutique le mouvement d'un nombre limité de segments est possible, ce qui autorise un comportement d'écoulement visqueux du polymère.
- ✓ La fusion des polymères semi-cristallins correspond à une transition thermodynamique du premier ordre. Les zones cristallines des polymères passent à l'état liquide visqueux. On note que dans le cas des polymères à degré de polymérisation élevé, la température de fusion est indépendante de la masse molaire.
- ✓ La cristallisation n'est pas une transition symétrique de la fusion, car un phénomène de surfusion engendre un décalage entre la température de fusion et de cristallisation lors d'une expérience de montée et descente en température. La vitesse de refroidissement influe sur la surfusion : plus la vitesse sera grande, plus le décalage sera important jusqu'à obtenir une trempe, c'est-à-dire l'absence totale de cristallisation lors du refroidissement, et le maintient du polymère dans un état totalement amorphe.

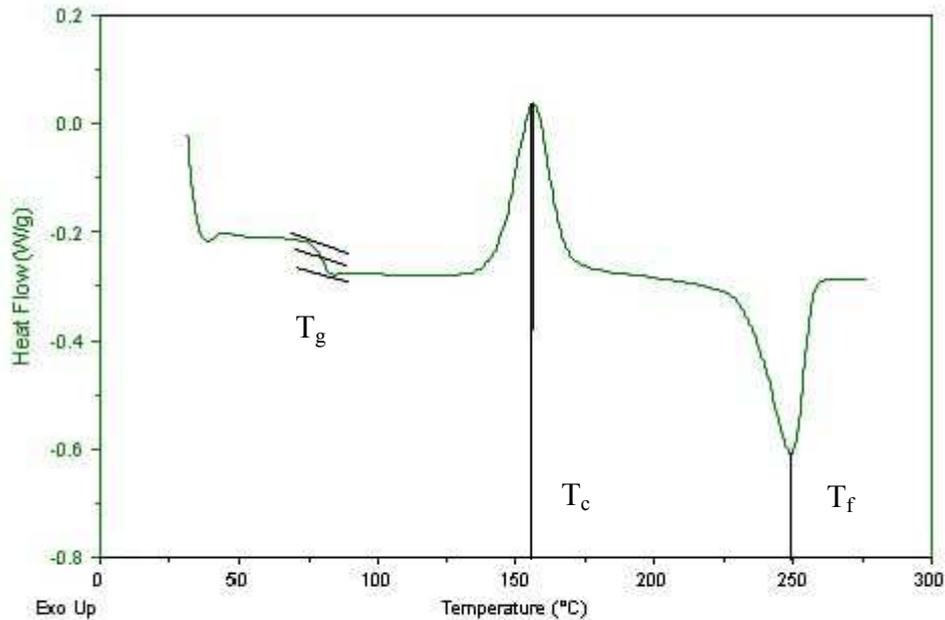


Figure I-4: Thermogramme d'un poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) obtenu par DSC (Fontanille 2002).

### I.2.1.3. Les propriétés mécaniques des polymères

Les polymères possèdent une propriété qui leur est propre : la viscoélasticité, qui traduit leur comportement intermédiaire entre celui des corps parfaitement élastiques et parfaitement visqueux.

#### I.2.1.3.1. La réponse élastique d'un matériau

Ce comportement est décrit par la relation entre la contrainte et la déformation, qui en résulte, et définit les modules élastiques :

- ✓ Un matériau pour lequel il existe une relation linéaire entre contrainte ( $\sigma$ ) et déformation ( $\epsilon$ ) sera dit parfaitement élastique ou hookéen. Son comportement est représenté par la loi de Hooke (Equation I-4) dans le cas d'une elongation uniaxiale, où  $E$  est appelé le module élastique de Young.

$$\text{Equation I-4 : } \sigma = E\epsilon$$

- ✓ Une équation semblable peut être écrite dans le cas d'une contrainte en cisaillement (Equation I-5), où  $G$  est le module élastique de Coulomb ou module de cisaillement, et  $\tau$  et  $\gamma$  les contraintes et déformation de cisaillement.

$$\text{Equation I-5 : } \tau = G\gamma$$

### **I.2.1.3.2. La réponse visqueuse d'un matériau**

Un comportement pour lequel il existe une relation linéaire entre contrainte  $\tau$  et vitesse de déformation en cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) sera dit comportement parfaitement visqueux ou newtonien. Il suivra donc l'équation de Newton (Equation I-6), où  $\eta$  est la viscosité en cisaillement ou viscosité newtonienne.

$$\text{Equation I-6 : } \tau = \eta \dot{\gamma}$$

Pour les fluides, la prise en compte du comportement visqueux en cisaillement est souvent suffisante pour modéliser leur rhéologie. Ainsi les équations d'états, reliant tous les états de contrainte possibles à tous les états de déformation possibles, sont simplifiées sous la forme particulière de lois d'écoulement.

### **I.2.1.3.3. Le comportement viscoélastique des polymères**

Le comportement viscoélastique est intermédiaire entre celui du corps parfaitement élastique et celui du corps parfaitement visqueux (Figure I-5). De tels matériaux suivent alors une loi de comportement qui lie la contrainte à la déformation, mais également à la vitesse de déformation.

De plus, on qualifie de linéaire un comportement viscoélastique pour lequel la relation entre contrainte et déformation est linéaire. Les modules observés ne sont alors pas fonction de l'amplitude de la déformation et la viscosité ne dépend pas de la vitesse de sollicitation.

Cette condition est très limitative, et la viscoélasticité linéaire n'apparaît que dans le cas de faibles déformations de l'ordre de quelques pourcents.

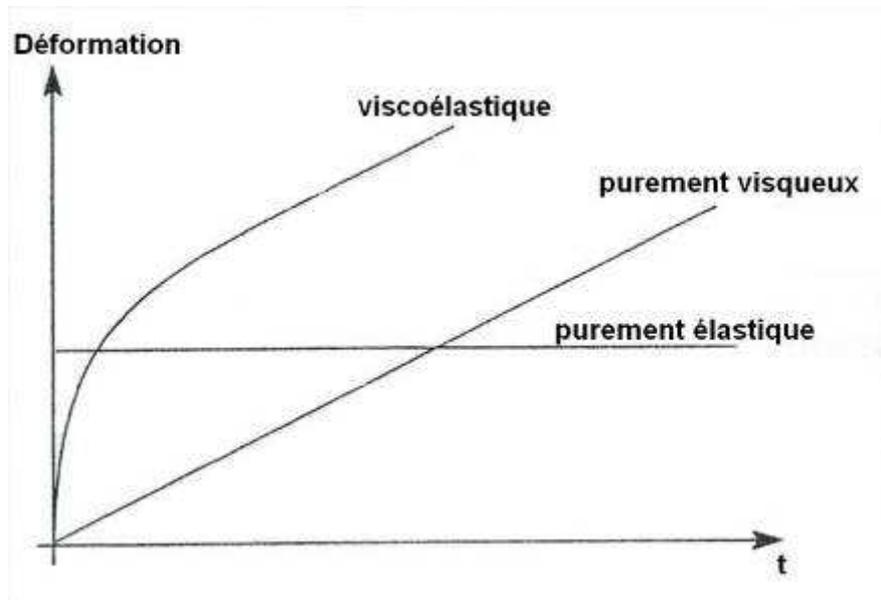


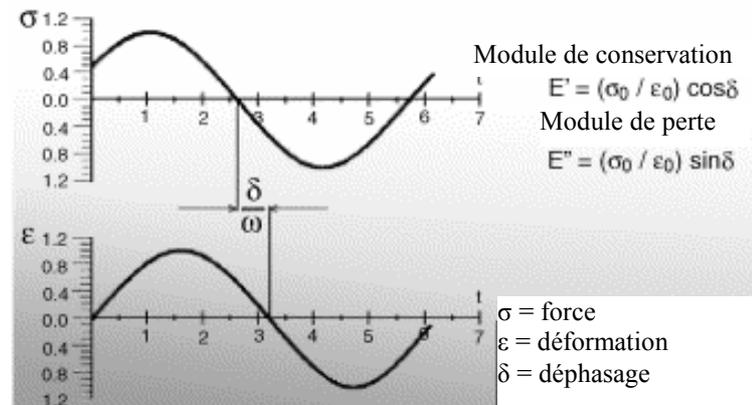
Figure I-5: Comportement typique d'un matériau viscoélastique.

Le comportement viscoélastique est typique des polymères. Une des méthodes les plus simples pour le caractériser est l'Analyse Mécanique Dynamique (AMD). Dans le cas de faibles déformations, un matériau polymère peut répondre de trois façons différentes à une sollicitation mécanique extérieure :

- ✓ Une déformation élastique instantanée impliquant une réversibilité spontanée,
- ✓ Une déformation viscoélastique au cours de laquelle intervient la composante temps, impliquant à la fois de la relaxation (réorganisation moléculaire) et une certaine irréversibilité,
- ✓ Une déformation visqueuse au-dessus de la transition vitreuse, irréversible et variant avec le temps.

Du point de vue expérimental on applique à un échantillon une contrainte périodique et l'on mesure la déformation résultante sur une large gamme de température, avec des fréquences qui peuvent être variables. Sous l'effet d'une force sinusoïdale, l'amplitude de la déformation du matériau viscoélastique est déphasée d'un angle ( $\delta$ ) (Figure I-6). Le module mécanique d'une telle réponse, est un module complexe  $E^*$ , avec une partie réelle en phase avec la sollicitation ( $E'$ ), appelé module de conservation, et une partie imaginaire en

quadrature ( $E''$ ), appelé module visqueux ou module de perte ou de dissipation. La tangente de l'angle de perte  $\delta$  est le rapport  $E''/E'$ .



**Figure I-6: Déformation et déphasage résultante d'une force sinusoïdale appliquée à un matériau viscoélastique (Schlesing 2004).**

Ces analyses permettent de caractériser les phénomènes de relaxation associés à des transitions du type transition vitreuse (relaxation primaire) ou sans manifestation thermique (relaxations secondaires).

#### **I.2.1.4. Comportement rhéologique en phase fondue**

L'étude du comportement rhéologique des polymères fondus fournit un outil précieux pour caractériser et améliorer les procédés de mise en forme des plastiques. Les polymères fondus sont des fluides non-newtoniens, qui ont un comportement pseudoplastique ou rhéofluidifiant. A partir d'un seuil du taux de cisaillement  $\dot{\gamma}$ , dit critique, la contrainte de cisaillement  $\tau$  augmente moins vite que le taux de cisaillement, et la viscosité ( $\eta = \tau / \dot{\gamma}$ ) diminue avec  $\dot{\gamma}$ .

Ce comportement particulier trouve son origine physique dans l'existence d'un réseau temporaire de macromolécules dû aux interactions physiques intermoléculaires (enchevêtrements). Pour des sollicitations lentes en cisaillement, ce réseau est sans cesse détruit sous les effets combinés de la déformation et du temps, et reconstruit par le mouvement brownien, d'où une viscosité constante. Par contre, pour des sollicitations rapides, le temps de contact intermoléculaire ne permet qu'une reconstruction partielle de ce réseau

(liée, en particulier, aux temps de relaxation des molécules), d'où une diminution de la viscosité.

Plusieurs modèles sont ainsi couramment utilisés pour représenter les courbes d'écoulement et la viscosité :

✓ Le modèle newtonien :  $\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0$  (Equation I-7)

La contrainte de cisaillement varie linéairement avec le taux de cisaillement et  $\eta_0$  est appelée viscosité newtonienne.

✓ La loi puissance ou d'Ostwald-De Waele :  $\eta = K \left| \dot{\gamma} \right|^{m-1}$  (Equation I-8)

Avec  $K$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}^m$ ) la consistance, et  $m$  l'indice de pseudoplasticité. Pour corps rigide plastique  $m=0$  et pour un fluide newtonien  $m=1$  ; plus  $m$  est faible, plus le polymère présentera un grand nombre d'enchevêtrements. Cette loi ne représente pas le plateau newtonien et conduit à une viscosité infinie pour un taux de cisaillement nul.

✓ Le modèle de Carreau-Yasuda :  $\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{(m-1)/a}$  (Equation I-9)

avec  $\eta_\infty$  la viscosité newtonienne à gradient de vitesse infini (généralement nulle dans le cas des polymères fondus),  $\lambda$  le temps caractéristique de la transition entre le régime newtonien et le régime pseudo-plastique,  $a$  le paramètre indiquant la courbure de cette transition, et  $m$  l'indice d'écoulement limite à fort gradient de vitesse.

Ces propriétés thermomécaniques, mécanique et rhéologique, inhérentes à la nature et à la structure moléculaire des polymères, comme de nombreuses autres, sont susceptibles d'être modifiées par le biais de la formulation. La formulation consiste à incorporer au polymère brut des substances étrangères au polymère, miscibles ou non avec lui. Ces produits sont d'origine variée (organique, minérale, naturelle, synthétique, etc...) et peuvent être incorporés en proportion très variable (inférieure au pourcent jusqu'à devenir majoritaire). Ainsi de nouveaux additifs sont proposés régulièrement pour améliorer la processabilité et les propriétés des polymères, alors que d'autres sont retirés du marché, car leur nocivité a été démontrée, comme par exemple certains phtalates [di (2-éthylhexyl) phtalate (DEHP), dibutyl phtalate (DBP) et benzyl butyl phtalate (BBP)]. Dans les paragraphes suivants les principaux additifs des polymères sont présentés suivant leur rôle.

## **I.2.2. Les plastifiants des polymères**

### **I.2.2.1. Généralités**

Les plastifiants sont des molécules dont l'introduction permet de « gonfler » le réseau physique du polymère sans le détruire, en diminuant l'intensité des interactions secondaires polymère-polymère. Les plastifiants agissent uniquement sur la partie amorphe des réseaux polymères. Ni la taille, ni la structure des parties cristallines du réseau ne sont affectées, tant que la température n'est pas trop proche de la température de fusion (Fedorko 2003).

L'effet principal des plastifiants est la diminution de la température de transition vitreuse du mélange avec le polymère, mais ils affectent également de nombreuses autres caractéristiques. En particulier ils diminuent les modules et contraintes à la rupture, la dureté et la viscosité ; et dans le même temps ils augmentent la flexibilité, l'élongation à la rupture et la ténacité.

Les principaux critères pris en compte lors du choix d'un plastifiant sont (Gächter 1985) :

- ✓ la compatibilité du plastifiant avec le polymère à plastifier,
- ✓ les caractéristiques des procédés de formage, et l'effet plastifiant sur les propriétés rhéologiques du polymère, en phase fondue,
- ✓ les propriétés thermiques, électriques et mécaniques attendues pour le produit fini,
- ✓ la résistance à l'eau, aux solvants, aux radiations solaires, aux conditions climatiques, et aux microorganismes, du polymère,
- ✓ la toxicité,
- ✓ et le coût.

### **I.2.2.2. Les plastifiants des polymères d'origine pétrochimique**

L'évolution de la production des plastifiants est intimement liée à la production des polymères, et elle a connu le même essor lors des trente dernières années. Le Tableau I-4 rassemble les principales familles de plastifiants, leurs principales caractéristiques et des exemples d'utilisations. Le PVC est le polymère le plus consommateur de plastifiant : à lui

seul, il utilise 80% des plastifiants consommés (Rahman 2004). Les plastifiants les plus utilisés sont les phtalates : ils représentent 92% des plastifiants produits à travers le monde, et le Di(2-ethylhexanyl) phtalate (DEHP) représente à lui seul 51% des phtalates.

La prédominance des phtalates sur le marché des plastifiants s'explique par deux raisons. La première est la grande flexibilité qu'ils apportent aux polymères. La deuxième est leur bonne compatibilité avec les polymères synthétiques d'origine pétrochimique, qui est due à leur noyau aromatique, et qui explique notamment l'excellente affinité qu'ils ont avec le PVC.

Cependant de récentes études (Joel A. Tickner 2001; Higuchi 2003; Shono 2003; Akingbemi 2004; Waring 2005) ont prouvé que ces composants, issus de la pétrochimie, dérèglent l'activité endocrine des rats et des lapins de laboratoire : ils seraient reprotoxiques et féminisants. De nombreux travaux en cours ont pour but de trouver des molécules de substitution aux phtalates.

Familles de plastifiants	Principales caractéristiques	Exemples	utilisations
Phtalates	Excellente compatibilité, capacité de gélification élevée, faible volatilité, bonne résistance à l'eau, bon marché, les terephthalates ont une grande résistance à la migration	DEHP, DIDP, DINP, DITDP, DBP	Plastiques médicaux, sols de cuisine, rideaux de douche, jouets, intérieur auto, packaging alimentaire, etc...
Phosphates	Retardateur de flamme, résistant à la chaleur, très soluble dans les résines vinyliques, basse température de fusion, mais accélère la dégradation thermique du PVC	Triphenyl phosphate, tris (2-ethylhexyl) phosphate, tricresyl phosphate, Kronitex®	Plastifiants et ignifugeants pour les objets calandrés, utilisés avec les sulfoamides, PVC, polyacrylates, dérivés cellulosiques.
Adipates	Faible viscosité, haute température de gel et de fusion, provoque plus de fragilité que les phtalates, relativement volatile et extractible.	Dibutyl adipate, bis(2-ethylhyl) adipate ou DEHA, diisodecyl adipate.	En combinaison avec des phtalates, diminue la température de flexibilité
Azelates	Augmente la flexibilité à basse température, moins sensible à l'eau que les adipates.	Bis(2-ethylhexyl) azelate	Avec des résines cellulosiques et des élastomères, contact avec la nourriture possible avec les PET et polyesters.
Sebacates (ester produit à partir du 2-ethylhexanol)	Très bonnes performances à basse température	Dibutyl sebacate, diotcyl sebacate	Dibutyl sebacate avec le polyisoprène, contact alimentaire, médical, et dans les plastiques pharmaceutiques.
Esters d'acides gras époxydés	Très peu volatil, agent de dispersion des pigments dans le PVC, effet coopératif de stabilisation thermique avec du Ca-Zn, peut stabiliser d'autre plastifiant en diminuant leur stabilisation	Epoxysearate de butyl et de cyclohexyl	Basse température d'application pour le PVC et ses copolymères
Benzoates	Fort pouvoir solvant, faible sensibilité à l'humidité, bonne résistance aux extractions organiques, bonne résistance UV et impact environnemental réduit	Benzoplast®, Benzoflex®	Sol vinyle, adhésifs PVOH, résine et mastic à base de polyuréthane, encre

Familles de plastifiants	Principales caractéristiques	Exemples	utilisations
Polyesters et autres plastifiants polymère (Mw entre 850 et 3500)	Très faible volatilité, bonne résistance à l'extraction et à la migration, augmente la résistance à la désagrégation	Poly(1,3 butyleneglycol adipate), poly(ethylene glycol) PEG, Admex®, Paraplex®	Compatible avec le PVC, l'acétate de cellulose butyrate et le nitrate de cellulose, utilisé dans les dispersions vinyliques, les films, les feuilles et l'isolation des câbles
Trimellitates	Très faible volatilité, bonne résistance à l'eau, stable à haute température, similaire aux phtalates au niveau de sa compatibilité et plasticité, moindre tendance à migrer, très onéreux	Triocetyl trimellitate (TOTM), octyl dibenzyl trimellitate	Tubes en PVC, sacs de stockage de sang, tube d'hémodialyse, cathéters
Esters d'acide sulfoniques et sulfamides	Moins volatils que les phtalates, rapide décoloration, résiste aux intempéries	n-Butyl benzenesulfonamide, toluenesulfamide	Esters d'acide sulfoniques utilisé avec le PVC, les sulfoamides sont spécialement utilisés avec les polyamides et les résines de cellulose pour le moulage
Esters d'acide monocarboxylique	Les esters avec des chaînes alkyles courtes sont trop volatiles, sensible à l'eau et présentent de faibles propriétés gélifiantes.	n-Butyl formate, éthyle lactate	Très utilisé comme plastifiant secondaires à basses températures et comme lubrifiants, plastifie le PVC
Huile végétale époxydée	Stable à la chaleur et aux rayonnements, résistant à l'extraction	Huile de soja époxydée, huile de lin époxydée, tallates	Utilisé principalement comme stabilisant thermique
Composés hydrocarbonés chlorés	Léger caractère de retardateur de flamme, compatibilité réduite, souvent coloré, odorant	Polychlorinated biphenyls (PCBs), polychlorinated 1-dodecene, 1-tetradecene, 1-hexadecene	Principalement utilisé comme plastifiant secondaire, pour réduire les coûts des mélanges et apporter un légers caractères de retardateur de flamme

Familles de plastifiants	Principales caractéristiques	Exemples	utilisations
Citrates	Fort pouvoir solvant pour le PVC et les acétates de cellulose, très efficace, non toxique; les citrates autres que les acétyles sont relativement volatils et sensibles à l'eau, idéal pour les plastiques médicaux	(acetyltri-n-hexyl citrate) Citroflex®A-6, (n-butyryltri-n-hexyl citrate) Citroflex® B-6	Avec les cellulosiques, PVC, PVOH, et autres films polymères et tubes flexibles utilisés dans le domaine médical et contact alimentaire
Oligomères	Offre de meilleures résistances à la migration et à l'extraction, faible volatilité, résistance aux intempéries, peut exsuder et/ou polymériser aux hautes températures.	(recorcinol bisdiphenyl phosphate) Fyrolflex® RDP-B, poly (butadiène diméthacrylate)	Applications dans l'automobile, la marine et l'aéronautique
Plastifiants polymérisables	Polymérise à température élevée durant la gélification du PVC	Allyle phtalique, acrylique esters, monochlorostyrene	Jouets, talons de chaussures
Elastomères	Utilisé à la place ou avec des plastifiants de faible poids pour le PVC afin d'augmenter la résistance à migrer, à la saponification, flexible à basse température	Caoutchouc Nitrile, éthylène/vinyle acétate copolymères, acrylonitrile/butadiène/styrène terpolymers	Semelle de chaussure, gainage de câbles, tubes, articles pour intérieur d'avion

**Tableau I-4: Principaux plastifiants utilisés pour les polymères (Rahman 2004).**

### **I.2.2.3. Les plastifiants des biopolymères et des polyesters bio ou chimio synthétiques biodégradables**

Les travaux sur l'utilisation des biopolymères (amidon, protéines, cellulose, lignine, etc...) et les polyesters d'origine bactérienne, comme les polyhydroxyalkanoates (PHA), ou obtenus par polymérisation chimique de monomères issus des ressources végétales, comme l'acide polylactique (PLA), pour l'élaboration de matériaux plastiques et leur mise en forme ont donné lieu à la recherche d'autres types de plastifiants adaptés aux propriétés de ces polymères.

#### **I.2.2.3.1. L'eau**

L'eau est le constituant majoritaire en masse des cellules végétales vivantes (à plus de 90% de matière fraîche), où elle joue le rôle de solvant pour les échanges de matière à travers les membranes et les parois, et pour les synthèses métaboliques. Elle est aussi le plastifiant naturel de tous les biopolymères constitutifs des édifices cellulaires. Son rôle a été largement étudié dans le domaine de l'agroalimentaire, en particulier à travers ses équilibres d'adsorption et de désorption isothermes avec les matières natives et transformées, car elle induit de fortes variations de leurs propriétés physicochimiques (structure, apparence, rhéologie, stabilité etc...), et sur leur conservation (activité de l'eau) (Chanvrier; Kalichevsky 1992; Noël 1995; Lourdin 1997; Pouplin 1999; Micard 2000; Mousia 2000; Irissin-Mangata 2001; Rouilly 2001; Brouillet-Fourmann 2002; Pu Chen 2005; Dautant 2007; Talja 2007). Mais l'eau est aussi bien connue pour ses effets sur les propriétés mécaniques des biopolymères de structure et de leurs assemblages. Un exemple classique est la variation des résistances, module et élongation à rupture de fibres végétales en fonction de leur taux d'hydratation (Figure I-7).

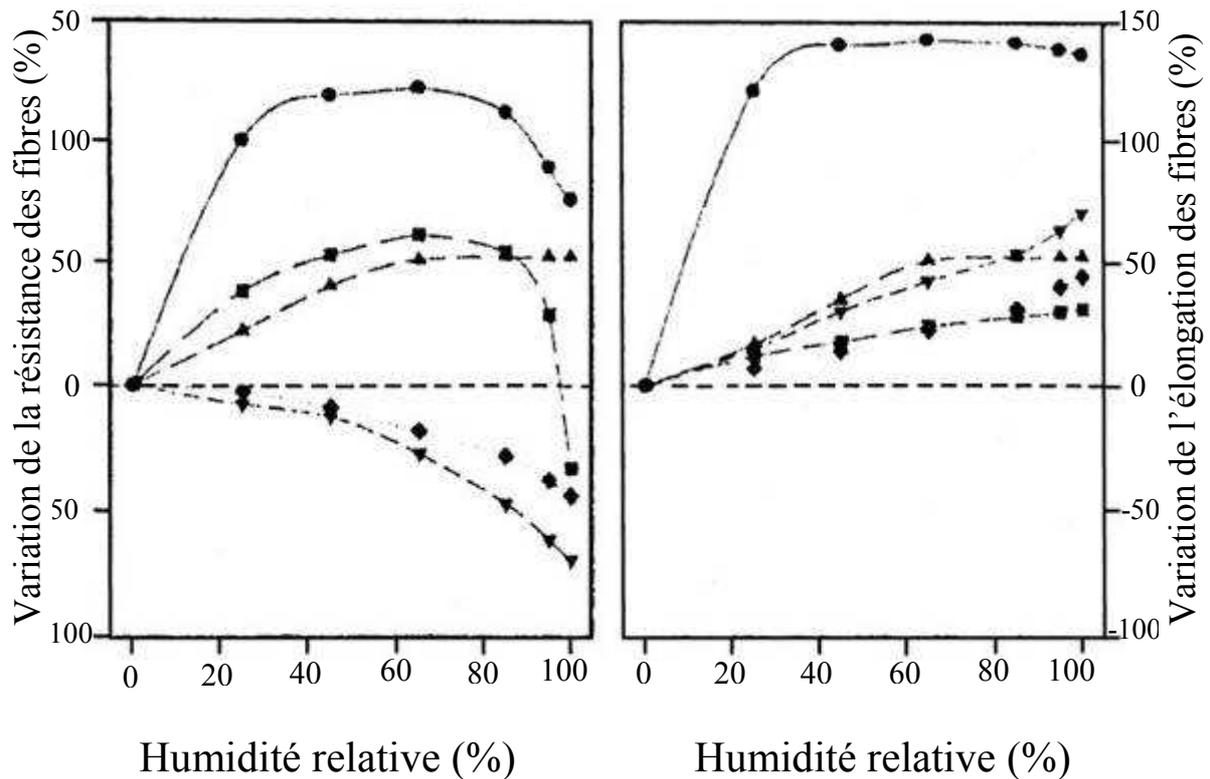


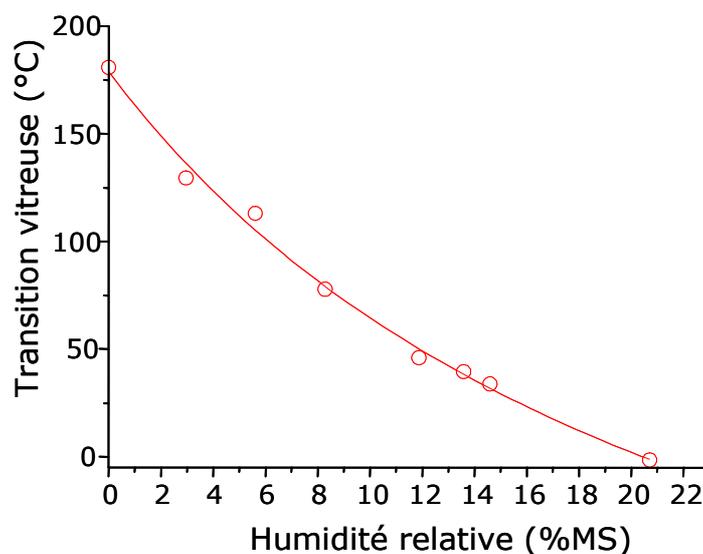
Figure I-8: Variation de la résistance et de l'élongation avec l'humidité relative pour la rayonne (▼), l'acétate de cellulose (◆), le coton(▲), le jute(●) et le lin(■) (Rowell 1996).

Pour des teneurs relativement faibles (quelques pourcents), en raison de sa forte affinité pour la plupart des biopolymères et de son aptitude à solvater de nombreux groupements fonctionnels présents dans ces biopolymères (fonctions, alcool, acide, amine, ester, etc...), l'eau agit de la même manière que les plastifiants usuels des polymères de synthèse : elle solvate les sites des interactions faibles intra et inter chaînes accessibles, et en particulier les liaisons hydrogène et gonfle le réseau physique, ce qui permet une plus grande mobilité des chaînes. De nombreux biopolymères voient ainsi leur transition vitreuse, voire leur structure semi-cristalline affectée par le taux d'hydratation.

C'est le cas en particulier des protéines, qui ont fait l'objet de nombreux travaux (Tableau I-5). Ainsi, la température de transition secondaire des isolats protéiques extraits de tourteaux de tournesol (Figure I-9) passe de 180 °C à 5 °C pour une augmentation de leur teneur en eau de 0 à 26 % (Rouilly 2001).

Origine des protéines	Travaux effectués	Références
Gluten	Etude de différents plastifiants et de leur influence sur la reprise en eau, leurs propriétés barrières, leurs propriétés mécaniques, l'évolution de leur température de transition vitreuse. Analyse de la viscosité et des propriétés thermomécaniques en fonction de l'humidité et de la température.	(Micard 2000; Irissin-Mangata 2001; Bengoechea 2007)
Gluten : gliadine et glutéline	Etude des fractions protéiques du gluten et de la variation de leur Tg avec l'humidité.	(Noël 1995; Micard 2000)
Isolat protéique de soja	Etude de l'effet de l'humidité sur la Tg et la microstructure des protéines plastifiées avec du glycérol. Analyse de la viscosité et des propriétés thermomécaniques en fonction de l'humidité et de la température.	(Pu Chen 2005; Bengoechea 2007)
Caséine	Etude des propriétés rhéologiques, et thermomécaniques en fonction de l'humidité des produits et des températures d'analyse.	(Bengoechea 2007)
Zéine	Etude du comportement rhéologique en extrusion en fonction de la teneur en eau, en triéthylène glycol (TEG) et en sodium dodécyle sulfate (SDS). Puis analyse des propriétés mécaniques des éprouvettes.	(Sessa 2006)
Composite de protéine de blanc d'œuf/amidon	Etude des propriétés thermomécaniques en fonction de l'humidité des composites et de leur microstructure.	(Wongsasulak 2006)
Isolat protéique de tourteau de tournesol	Etude des propriétés thermiques et de leur variation en fonction de l'humidité.	(Rouilly 2001)

**Tableau I-5: Différentes recherches menées sur la relation entre l'eau et les protéines d'origines diverses**



**Figure I-9: Evolution de la température de transition vitreuse des protéines extraite de tournesol en fonction de la teneur en eau (Rouilly 2003).**

Le comportement rhéologique des biopolymères est également fortement affecté par la concentration en eau. Ainsi, l'amidon qui a un comportement pseudo plastique, voit sa viscosité diminuer avec l'augmentation de sa teneur en eau pour un même taux de cisaillement (Martin 2003; Dautant 2007). Cet effet d'augmentation de l'indice de pseudoplasticité et de diminution du coefficient de consistance par l'eau est aussi observé pour les protéines végétales (Bengoechea 2007).

Au niveau des propriétés mécaniques des matériaux biopolymères, le parallèle avec les plastifiants issus de la pétrochimie est tout à fait valable : les modules et les contraintes à la rupture diminuent, alors que l'élongation augmente avec la teneur en eau (Pu Chen 2005; Zhang 2005; Hochstetter 2006).

Une autre propriété affectée par l'ajout de plastifiant à une matrice polymère est sa perméabilité aux gaz. Cette propriété est primordiale pour les applications de films d'emballage destinés à l'industrie agroalimentaire. Ainsi en augmentant le volume libre du réseau polymère, l'eau favorise la diffusion des gaz à travers ce dernier. Hochstetter et coll ont constaté ce phénomène dans le cas des films de gluten obtenus par extrusion pour la vapeur d'eau et l'oxygène (Hochstetter 2006).

### I.2.2.3.2. Le glycérol

Le glycérol, ou la glycérine (Figure I-10), est sans nul doute le plastifiant organique le plus souvent étudié dans le domaine des biopolymères. Cette molécule est connue depuis très longtemps, car c'est en 1783 que le chimiste suédois Carl Wilhelm Scheele l'isole pour la première fois en faisant bouillir de l'huile d'olive avec de l'oxyde de plomb.

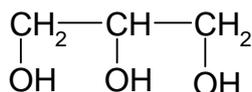


Figure I-10: Structure chimique du glycérol.

Le glycérol (1,2,3-Propanetriol) est issu de l'hydrolyse ou la saponification des triglycérides d'origine végétale ou animale, mais aussi, actuellement, de la transestérification des huiles végétales pour la préparation des esters d'huiles pour les carburants diesel. Le développement de la production de biodiesel, dont il est le produit secondaire, a conduit à une augmentation de sa production, et par conséquent à une diminution de son prix (<http://www.oleoline.com>) (site consulté le 24 mai 2008) (Figure I-11). La qualité Kosher correspond à un glycérol raffiné à 99,7%.

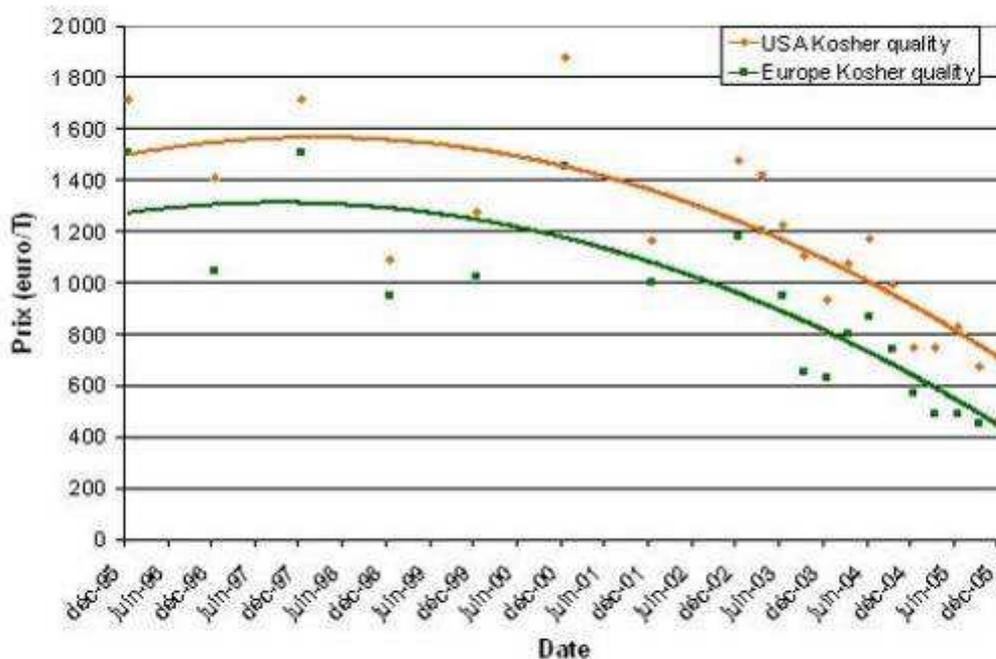


Figure I-11: Evolution du prix du glycérol aux Etats-Unis et en Europe.

Déjà directement utilisé dans de très nombreux domaines tels que la cosmétique, la médecine, ou l'agroalimentaire, en raison de sa totale innocuité, sa transparence, sa grande solubilité dans les solvants polaires, particulièrement l'eau et l'éthanol, et de son faible coût, cette molécule fait aussi l'objet de nombreux travaux comme synthon organique.

Comme tous les plastifiants, le glycérol diminue la  $T_g$ , la viscosité, les modules et les contraintes à la rupture des polymères auxquels il est incorporé, et augmente l'élongation. C'est le cas notamment pour les protéines (Grevellec 2001; Vaz 2002; Pu Chen 2005) et pour l'amidon (Lourdin 1997). Les films d'amidon réalisés par casting sont cassants, rigides et gondolés. Grâce à l'addition de glycérol dans des proportions allant de 20 à 30%, ces films deviennent suffisamment flexibles pour être manipulable (Talja 2007). Toutefois, pour des teneurs supérieures à 40% les films deviennent collants, ce qui montre que le glycérol exsude et n'est plus intégré à la matrice. Par ailleurs, la reprise en eau et la perméabilité à l'eau des films augmentent avec la concentration en glycérol. Ces propriétés s'expliquent respectivement par le fort pouvoir hygroscopique du glycérol et le fait que ce dernier augmente le coefficient de diffusion des films. Ces mêmes observations ont été faites pour les films de iota carraghénanes qui est un polysaccharide naturel extraits d'algues (Karbowski 2006). Cette étude a également montré que ce n'est pas seulement l'effet plastifiant du glycérol, mais surtout l'eau adsorbée par ce dernier qui a un impact sur la diffusion des molécules à travers le film.

Le glycérol a également été mélangé aux hémicelluloses de son de blé dans le but d'obtenir des films plus souples par casting (Maréchal 2001). Les répercussions de son incorporation sur les propriétés des films sont flagrantes. Ainsi, en additionnant 15% de glycérol en masse, on multiplie par 10 l'extensibilité des films, en ne divisant leur résistance mécanique que par 2 et en ne multipliant leur perméabilité à l'eau que par 1,5.

### **I.2.2.3.3. Les autres plastifiants**

Loin derrière l'eau et le glycérol en terme de nombre de publications, d'autres plastifiants des biopolymères et des polyesters biodégradables ont été étudiés, en particulier dans le cas des PHA et du PLA. Le Tableau I-6 rassemble les principales caractéristiques et les effets des familles de plastifiants proposées, ainsi que les application étudiées.

<b>Familles de plastifiants</b>	<b>Principales caractéristiques</b>	<b>Effets</b>	<b>Utilisations</b>	<b>Références</b>
Lipides	Huile de soja	Diminution de la Tg, augmentation de l'élongation et diminution de la contrainte à la rupture et des modules	Miscible à 20% avec le PBHV	(Choi 2004)
	Huile de soja époxydée	Diminution de la Tg, augmentation de l'élongation et diminution de la contrainte à la rupture et des modules	Miscible à 20% avec le PHB, le PBHV, le PVA	(Ritter 1995; Choi 2004)
Acides gras mono saturés	-chaînes courtes C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub>	Diminution de la perméabilité à l'eau par rapport au glycérol et de la Tg Mélange homogène avec le biopolymère. Diminution de la comptabilisation avec le nombre de carbone de l'acide	Réaction de polymérisation possible avec le gluten Hydrophobation des biopolymères plastifiés	(Pommet 2003)
	-chaînes C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	Diminution de la perméabilité à l'eau par rapport au glycérol Phénomène d'exsudation		
Polyols	-Xylitol :	Moins hygroscopique que le glycérol	pas d'effet plastifiant dessous 20% pour film en amidon	(Delville 2001)
	-sorbitol :	Phénomène de cristallisation susceptible d'augmenter les modules aux grandes concentrations. Moins hygroscopique que le glycérol. Augmente le taux de diffusion de l'eau à travers le matériau.	-pouvoir plastifiant moins prononcé que le glycérol dans les protéines de soja. -Effet plastifiant sur les protéines de soja avec 30%. -pas d'effet plastifiant en dessous de 30% pour film en amidon.	(Lourdin 1997; Delville 2001; Tummala 2006)
	-éthylène glycol	Diminution la Tg de l'amidon	Plastifiant de l'amidon à 20%	(Lourdin 1997)
	-diéthylène glycol		Plastifiant de l'amidon à 30%	(Lourdin 1997)
Polymères	Polyisobutylène	Diminution de la contrainte à la rupture et	Miscible jusqu'à 20% dans le PHB	(Bibers 1999)

<b>Familles de plastifiants</b>	<b>Principales caractéristiques</b>	<b>Effets</b>	<b>Utilisations</b>	<b>Références</b>
faibles masses	Polyéthylène glycol (PEG)	augmentation de l'élongation Agit majoritairement dans les zones amorphes.	Miscible dans les PHB, dans l'acétate de cellulose, dans l'amidon Non miscible dans le mélange PCL/protéine de soja	(Gada 1994; Delville 2001; Nakanishi 2001; Tummala 2006)
	Polycaprolactone		Miscible dans le PHBV et l'acétate de cellulose	
Polyéthers	Trihydroxy polyoxypropylene ether (laprol®)	Diminution de la contrainte à la rupture et augmentation de l'élongation.	Miscible jusqu'à 20% avec le PHB	(Bibers 1999)
Diester	Dibutyl sebacate		Diminution linéaire de la Tg avec la concentration et légère augmentation de la cristallinité.	Miscible jusqu'à 20% avec le PHB et avec le PLA
	Diocetyl sebacate	Miscible jusqu'à 20% avec le PHB		(Bibers 1999)
	Triacétine	Augmentation de la contrainte à la rupture, du volume libre, de la Tg et de la perméabilité des films. Diminution des modules.	Miscible avec le PLA ( $\leq 25\%$ ) et le PVA	(Ritter 1995; Yoshida 1999; Delville 2001)
	Diacétine		Non miscible avec l'amidon. Miscible avec l'acétate de cellulose.	(Lourdin 1997; Sastry 1998)
Citrates	Triéthyle citrate	Diminution de la Tg, augmentation de l'élongation et diminution de la contrainte à la rupture et des modules	Miscible à 20% dans le PBHV, dans le PVA, dans l'amidon et le PLA	(Ritter 1995; Delville 2001; Choi 2004; Hamann 2007)
	Acétyle tributyl citrate (ATBC)	Abaisse la température de dégradation et les modules mais augmente l'élongation à la rupture.	Miscible à 30% dans le PHB et dans le PLA ( $\leq 50\%$ )	(Yoshida 1999; Erceg 2005; Hamann 2007)

Familles de plastifiants	Principales caractéristiques	Effets	Utilisations	Références
	Acétyl triéthyl citrate (ATC)	L'élongation à la rupture augmente avec le pourcentage de ATC. Diminution du module élastique, de la résistance à la traction et de la Tg. Problème de migration de l'ATC.	Miscible dans le PVA, le PLA et les composés amidon/PLA.	(Ritter 1995; Jian-Feng Zhang 2004; Hamann 2007)
	tributyl citrate	Diminution linéaire de la Tg avec la concentration et légère augmentation de la cristallinité	Miscible jusqu'à 30% dans le PBSU, dans le PVA, dans l'amidon et dans le PLA ( $\leq 25\%$ )	(Ritter 1995; Tanaka 2000; Delville 2001)
Carbonates	Butylene carbonate	-	Miscible à 10% avec le PLA	(Imafuku 2007)
Amines	Diéthanolamine	Plus grand pouvoir plastifiant que celui du glycérol pour les propriétés mécaniques	Miscible dans le gluten de blé par casting jusqu'à 20% d'incorporation	(Irissin-Mangata 2001)
	Triéthanolamine	Plus grand pouvoir plastifiant que celui du glycérol pour les propriétés mécaniques	Incorporation dans le gluten de blé jusqu'à 20% pour le casting de film	(Irissin-Mangata 2001)
	Urée	augmente peu le phénomène d'adsorption de l'eau dans le biopolymère	Miscible dans l'amidon jusqu'à 40%	(Lourdin 1997; Delville 2001)
Acide lactique		Diminue la Tg de l'amidon	Plastifiant de l'amidon, miscible jusqu'à 20%	(Lourdin 1997)

Tableau I-6: Plastifiants des biopolymères et leur principales caractéristiques.

Dans le cas des biopolymères, l'une des principales difficultés du choix d'un bon plastifiant est qu'il doit être capable de former des interactions favorables avec le polymère, en particulier du type liaison hydrogène, mais aussi de limiter le plus possible la reprise en eau. Ces caractéristiques sont souvent antagonistes.

### **I.2.3. Les charges des plastiques**

On qualifiera de charge tout composé pulvérulent ou fibreux, non miscible avec le polymère, et qui forme avec lui un matériau composite. Les charges, qui peuvent être de nature minérales ou organiques sont de deux types selon leur fonction :

- ✓ les charges de dilution, dont la fonction est de remplacer une part de la matrice du matériau en préservant ses propriétés d'usage. Le rôle de ces charges est essentiellement de diminuer le prix de revient du composite obtenu.
- ✓ les charges fonctionnelles ou renforts, dont l'effet est d'ouvrir à la matrice polymère des usages pour lesquels elle ne serait pas utilisable seule, notamment par augmentation des propriétés mécaniques.

Les charges de dilution sont utilisées pour les composites de grande diffusion, et au-delà de la diminution du coût, elles peuvent apporter un effet positif sur les propriétés mécaniques, électriques, ou thermiques. On retrouve parmi ces charges :

- les charges organiques : telles que les farines de bois, d'écorces de fruit et de noyaux, les fibres végétales, les pâtes de cellulose. Les avantages de ces matières cellulosiques sont leur coût peu élevé et leur faible densité.
- les charges minérales : telles que les craies, le calcaire, le marbre, le carbonate de calcium et magnésium, qui a des propriétés de retardeur de flamme ou le carbonate de calcium, très utilisé avec le PVC en raison de son caractère hydrophobe. La silice est également utilisée comme charge, soit pure soit combinée avec des oxydes métalliques, car elle améliore les propriétés diélectriques, la résistance à la chaleur et à l'humidité. Les charges les plus utilisées dans les thermoplastiques synthétiques sont les talcs car ils contribuent à améliorer l'isolation thermique, la résistance à l'eau, et surtout facilitent le démoulage. Les argiles et aluminosilicates sont également très

répandus, les plus employés étant le kaolin, la vermiculite et le mica ; viennent ensuite les oxydes et hydrates métalliques.

Au-delà de l'incorporation de matières végétales brutes comme les particules et sciures de bois dans des matières plastiques d'origine synthétique à seule fin de leur donner un aspect « naturel », en conservant leur aptitude à la mise en forme par les techniques plasturgiques d'extrusion ou d'injection moulage (Augier 2007), l'incorporation de fibres végétale (chanvre, lin, coton, ramie, kapok, etc...) dans les composites plastiques, en substitution des fibres de verres ou de carbone, a fait l'objet de très nombreux travaux ces dernières années (Bledzki 1999; Li 2000; Joshi 2004; Jianmin Chen 2008). Le marché mondial de tels composites est en pleine expansion avec des estimations de croissance de 200% pour le PVC, de 130% pour le polypropylène et de 40% pour le polyéthylène, entre 2003 et 2010 (Haihong Jiang 2004). Nous reviendrons à la fin de ce chapitre sur le cas des biocomposites associant des fibres d'origine végétale à des biopolymères, et en particulier le cas des nouveaux agromatériaux.

#### **I.2.4. Les lubrifiants des plastiques**

La fonction principale d'un lubrifiant est d'augmenter l'aptitude à la mise en forme du compound de matière plastique en facilitant le démoulage pour les pièces injectées ou leur extrusion soufflage pour les films. Les lubrifiants sont soit incorporés directement à la résine par le producteur, soit ajoutés par le formateur via un compoundage. Ils sont très utilisés avec les polyoléfines et spécialement avec le polyéthylène (Markarian 2007).

Le mécanisme d'action de cet additif est simple : il diminue les frictions entre les films polymères, mais aussi entre le polymère et les équipements de mise en forme (vis de plastification, fourreau, moule, etc...). Les lubrifiants migrent à la surface de la pièce durant son processus de plastification pour former une fine couche qui diminue le coefficient de friction entre le plastique et l'appareillage de mise en oeuvre.

Les produits utilisés sont majoritairement des graisses ou des dérivés d'acides gras que l'on ajoute dans des proportions allant de 0,5% à 3% du compound. Incorporés en trop forte proportion, ils peuvent défavoriser le convoyage du compound dans les vis de transport et de plastification (phénomène de patinage) et provoquer une baisse du rendement de mise en forme.

Parmi les dérivés d'acides gras, les amides sont les plus utilisées car elles sont incompatibles avec de nombreux polymères, ce qui favorise leur migration ou exsudation à la surface, où elles forment une structure cristalline qui diminue le phénomène de friction, le but étant d'atteindre un coefficient de friction inférieur à 0,2 (Murphy 2001).

Nom	Structure	Lubrification	Anti-adhérent	Stabilité thermique
Oleamide	Amide primaire insaturé (C18)	+++	++	+
Erucamide	Amide primaire insaturé (C22)	+++	++	++
Oleyle palmitamide	Amide secondaire	++	+	+++
Stearyl erucamide	Amide secondaire	++	++	+++
Stearamide	Amide primaire saturé (C18)	++	+++	+

**Tableau I-7: Principales amides commercialisées comme lubrifiant pour les polymères.**

La plupart des fabricants commercialisent des mélanges de ces amides pour combler les lacunes des uns avec les atouts des autres. En effet, les amides insaturées qui possèdent grâce à leur grande vitesse de migration, d'excellentes propriétés lubrifiantes, s'oxydent facilement à l'air ce qui provoque une coloration des objets. Elles sont mélangées avec des saturées pour minimiser ces inconvénients. (Ashutosh H. Sharma 1997)

Contrairement aux autres additifs, les lubrifiants ont peu d'effet sur les propriétés du matériau final, dont ils améliorent la productivité du moulage en diminuant le temps de cycle. Cependant l'utilisation de lubrifiants peut affecter les propriétés de surface et interférer avec les opérations de post traitement comme la peinture ou la gravure des objets.

### **I.2.5. Les autres additifs des plastiques**

Les additifs autres que ceux précédemment cités sont souvent utilisés dans de moindre proportion, mais confèrent au matériau final les propriétés nécessaires à son usage. En dehors des additifs fonctionnels destinés à apporter des propriétés de couleur, d'odeur, de toucher, de vectorisation d'activités biologiques, ou de résistance au feu, nombreux d'entre eux sont destinés à améliorer la résistance à la dégradation durant la mise en forme du plastique ou pendant son utilisation.

✓ Les antioxydants et les stabilisants thermiques :

L'objectif principal de ces composés est de prévenir l'oxydation des plastiques par la chaleur, spécialement pendant le procédé de mise en forme, mais également pour augmenter la durée de vie de l'objet fini. Le phénomène d'autoxydation intervient lorsque les chaînes de polymères réagissent avec les molécules d'oxygène pour former des hydroperoxydes, ce qui entraîne la rupture de la macromolécule et la création de radicaux alkyles. Ce phénomène est initié par la chaleur, les rayonnements, les contraintes mécaniques et les impuretés restantes dans le polymère (résidu de catalyseur) (Murphy 2001). Ce processus chimique a pour conséquence la perte des propriétés mécaniques de l'objet et sa décoloration.

Pour limiter cette dégradation, des antioxydants ou des stabilisants thermiques est ajoutés, qui soit réagissent avec les radicaux et empêchent ainsi leur propagation, soit réagissent avec les hydroperoxydes pour éviter les ruptures des chaînes. Les composés les plus utilisés dans ce but sont le plomb, le baryum, le cadmium, les composés phénoliques, les phosphites/phosphonites.

✓ Les agents anti-UV :

Leur fonction est de protéger le matériau des rayons UV, susceptibles de casser les liaisons chimiques du polymère (photodégradation), ce qui engendre la perte des propriétés physiques, l'apparition de craquelures à la surface du matériau, l'aspect farineux de sa surface et le ternissement des couleurs.

Leur rôle est d'absorber l'énergie reçue, sans réémettre dans le visible. Les principaux produits utilisés sont la benzophénone et le benzotriazol. Il faut noter également que l'introduction de certains pigments (oxyde métallique, noir de carbone) favorise aussi la résistance aux UV, de même que l'application d'un revêtement.

Les plastiques sont donc des mélanges assez complexes pouvant contenir de nombreux constituants autres que le polymère. Leur présence, imposée par des contraintes liées à la plasturgie de ces matériaux, à l'usage des objets formés et à leur coûts de fabrication doit aussi être aujourd'hui analysée en relation avec cette nouvelle contrainte de plus en plus prioritaire qu'est devenue le recyclage des matières plastiques. En particulier, ils devront être pris en compte dans la recherche de nouveaux plastiques biodégradables

### I.3. La biodégradabilité : définition et normes

La recherche d'une nouvelle fonctionnalité de biodégradabilité pour les plastiques est une option de plus en plus envisagée pour remédier au problème de la fin de vie de ces matériaux. Il y a encore quelques années, en dehors de la combustion, et plus exactement de l'incinération, pour la production d'énergie, qui n'est pas sans poser le problème de rejets de composés traces dans l'atmosphère et bien sûr de CO<sub>2</sub> d'origine fossile, la seule solution durable envisagée était le recyclage comme matériaux. Mais du fait de son coût élevé (Figure I-12), des problèmes techniques et du plus faible prix des matières premières, il est resté très longtemps marginal. En effet, le recyclage sera toujours limité par la multiplicité des plastiques collectés, incompatibles entre eux pour des applications matériaux, qui nécessite la collecte sélective, le nettoyage et le tri. Ces opérations sont complexes et coûteuses, et encore difficiles à automatiser.

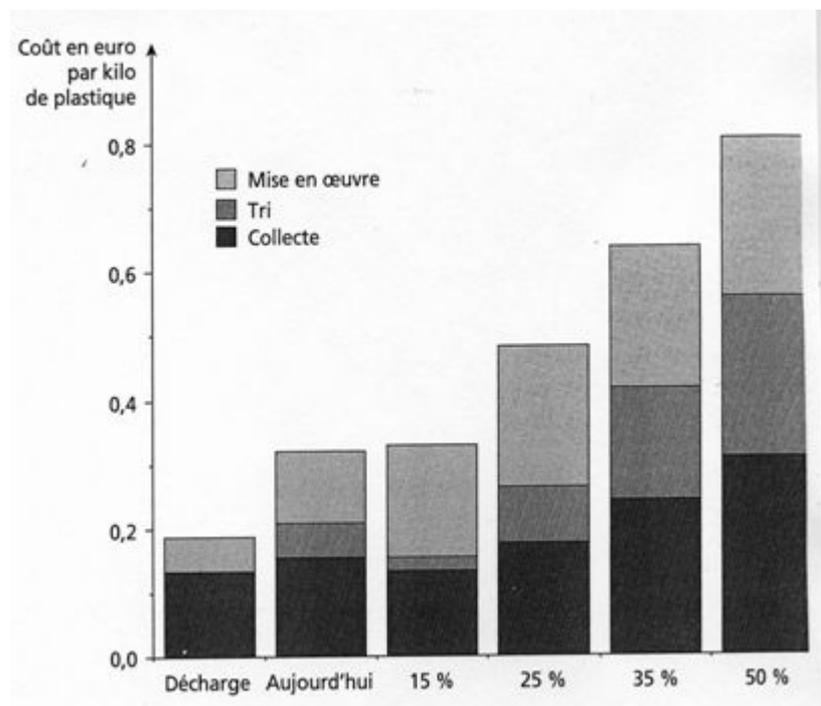


Figure I-12: Prix de revient du traitement des déchets plastiques pour différents taux de recyclage matière (Duval 2004).

Aujourd'hui, grâce à la prise de conscience des nuisances environnementales engendrées par les plastiques et du fait de la montée du prix des matières premières, le recyclage connaît un second souffle, et dans son sillage les recherches sur les plastiques biodégradables. Ainsi, de 1980 à 1990, seulement une trentaine d'articles et quinze dépôts de brevets traitant de la thématique des plastiques biodégradables. Lors de la décade suivante ce n'est pas moins de

1250 articles et presque 600 brevets qui sont publiés sur le sujet, sans compter les multiples colloques et congrès consacrés aux avancées du domaine (Duval 2004).

La biodégradabilité est devenue au fil des dernières années une thématique de recherche et un enjeu économique et social, qui a nécessité une mise au point sur sa définition et d'importants travaux de normalisation.

### **I.3.1. Définitions de la biodégradabilité**

La notion de biodégradation ne faisait pas partie du paradigme scientifique des plastiques. Son introduction est venue se confronter avec d'autres propriétés proches, telles que la durabilité, la fragmentation ou la dégradation.

#### **I.3.1.1. La dégradation**

La durabilité des matériaux est définie en relation à leur durée de vie. En effet, tout objet possède, par conception, des marges vis-à-vis de la défaillance ou de la perte de fonction au delà desquelles il est considéré comme désuet. La durée de vie d'un objet est donc le laps de temps entre sa mise en usage et sa mise hors service. Pour pouvoir déterminer et prévoir sa mise hors service, il faut comprendre pourquoi et comment ses propriétés initiales se dégradent sous l'effet d'une ou plusieurs contraintes. Ces contraintes peuvent être induites par l'environnement extérieur, ou bien être engendrées par la fonction même de l'objet. Pour les matériaux plastiques, les principaux processus de dégradation sont d'origine thermique, photochimique, radiochimique, biochimique, ou mécanique.

La dégradation ne doit pas être confondue avec la biodégradation qui implique des organismes vivants, le devenir des produits de cette dégradation et la notion de déchets ultimes non assimilables par le cycle biologique.

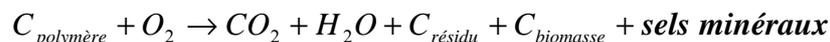
#### **I.3.1.2. La biodégradation**

En 1992, un colloque international regroupant les experts du monde entier de la biodégradabilité s'est déroulé à Annapolis (Etats-Unis). L'objectif de ce colloque était la mise

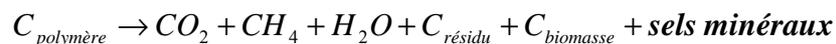
au point de définitions, normes et tests. Il a abouti à un consensus général sur les points clefs suivants (Van der Zee 2005):

- ✓ un objet manufacturé biodégradable doit relever d'un traitement particulier comme le compostage, l'épuration des eaux usées, la dénitrification, ou le traitement des boues anaérobiques.
- ✓ La vitesse de dégradation d'un objet manufacturé biodégradable doit être en accord avec son retraitement et les autres composants de ce traitement dans lequel il est introduit, permettant ainsi le contrôle de l'accumulation.
- ✓ Les déchets ultimes d'une biodégradation aérobie d'un objet manufacturé biodégradable doivent être le dioxyde de carbone, l'eau et les minéraux, et les produits intermédiaires font partie de la biomasse et de la matière humique.
- ✓ Les matériaux doivent se dégrader de manière sûre, et sans avoir d'impact négatif sur leur procédé de traitement ; il en est de même pour l'utilisation de leurs déchets ultimes de traitement.

Les processus de biodégradation en milieu aérobie et anaérobie peuvent être représentés par les équations chimiques respectives :



**Équation I-10: Biodégradation d'un polymère en milieu aérobie.**



**Équation I-11: Biodégradation d'un polymère en milieu anaérobie**

Une biodégradation sera qualifiée de complète lorsqu'il n'y a plus de trace de résidu. Les organismes de standardisation tels que l'European Committee for Standardization (CEN), l'International Standards Organization (ISO), et l'American Society for Testing and Materials (ASTM) qui ont proposés des définitions pour la biodégradabilité des matières plastiques (Tableau I-8), ont dès lors été encouragés à mettre au point des tests normalisés de biodégradation.

Abréviation	Nom	Zone géographique d'application	Caractéristiques de l'organisme	Définition des plastiques biodégradables
ASTM	American Society for Testing and Materials	USA/Canada	Ouvert	Un plastique est dit « dégradable » lorsque la dégradation résulte de l'action naturelle des micro-organismes tels que les bactéries, les champignons et les algues.
CEN	Comité Européen de Normalisation	UE et les pays de l'EFTA et la République Tchèque (EFTA : Iceland, Norway, Switzerland)	Adhésion limitée aux organismes de standardisations nationales	Un matériau est dit « dégradable » lorsque la dégradation résulte de l'action naturelle des micro-organismes. Le matériau doit être ultimement converti en eau, dioxyde de carbone et/ou méthane et une nouvelle biomasse.
DIN	Institut Allemand de la normalisation	Allemagne	Ouvert	Un matériau plastique est dit « biodégradable » si tous les composés organiques suivent un processus complet de biodégradation. Les conditions environnementales et le taux de biodégradation doivent être déterminés par des méthodes normalisées.
ISO	Organisation Internationale de Standardisation	Le monde	Adhésion limitée aux organismes de standardisations nationales	Un plastique est dit « biodégradable » lorsqu'un changement significatif dans sa structure chimique et dans des conditions environnementales spécifiques, entraîne une perte de ses propriétés. Elles doivent être mesurées par des méthodes normalisées applicables aux matériaux plastiques et la durée de l'exposition qui détermine sa classification. Le changement de la structure chimique résulte de l'action naturelle des micro-organismes.
JIS	Institut Japonais de standardisation	Japon	Dépend du ministère de l'économie et de l'industrie (MITI)	Les matériaux polymères se transforment en composés de masses moléculaires plus faibles dans au moins une étapes du processus de dégradation. Celui-ci se fait au travers du métabolisme en présence de micro-organismes.
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques.	Les pays membres	Adhésion limitée aux coordinateurs nationaux de l'OCDE	

Tableau I-8: Principaux organismes de standardisation pour la biodégradabilité des matériaux (de Wilde 2005).

Bien que le mécanisme de biodégradation soit habituellement défini comme une dégradation causée par une activité biologique, elle peut être aidée, et parfois même initiée, par un mécanisme abiotique comme la photodégradation ou une réaction d'hydrolyse, (Figure I-13).

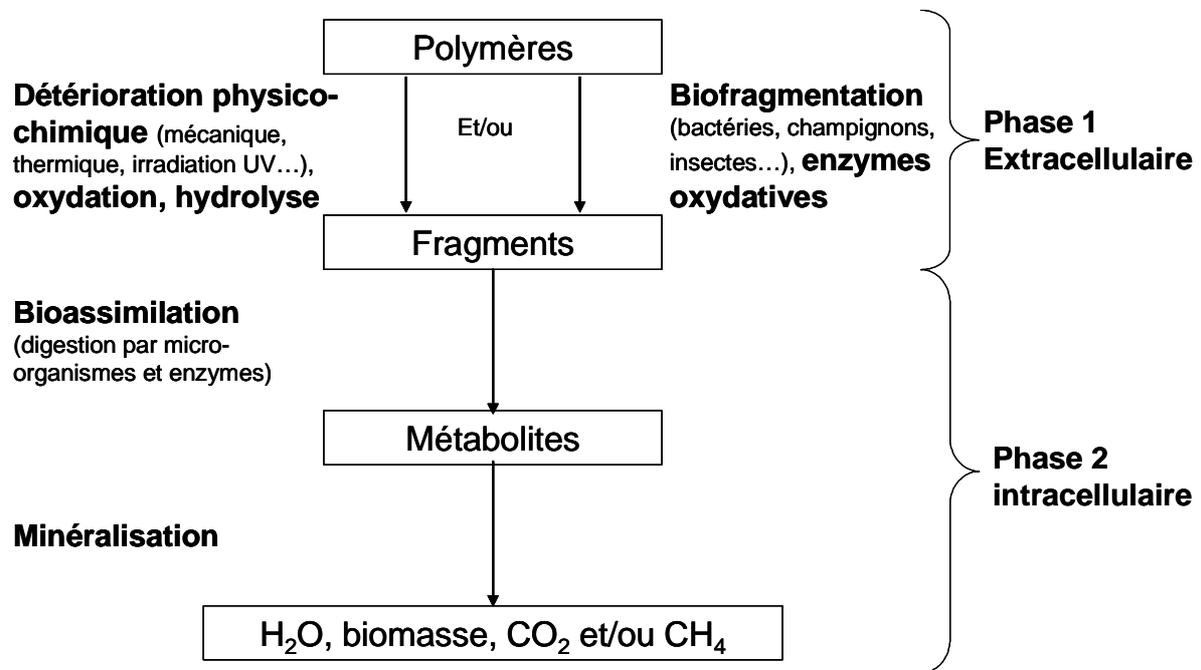


Figure I-13: Les deux phases essentielles de la biodégradation.

### I.3.2. Normes de biodégradabilité

Le besoin de normaliser la biodégradabilité s'est fait ressentir au niveau des consommateurs et des acteurs industriels : les premiers voulant être sûrs que leurs achats soient bien biodégradables, et les seconds voulant apporter la preuve avérée de cette propriété de leurs produits. Sans norme ou label, de nombreuses matières plastiques ont été qualifiées de biodégradables sans qu'il soit fait référence à la cinétique, aux conditions ni à l'accumulation des produits de dégradation.

Les deux caractéristiques primordiales qui sont le taux et la vitesse de dégradation d'un matériau sont très dépendantes du milieu dans lequel il est traité. Les principaux facteurs agissant sont :

- ✓ Le taux d'humidité,
- ✓ L'oxygène disponible,

- ✓ La température,
- ✓ La concentration en microorganismes,
- ✓ La concentration en sels(de Wilde 2005).

Le Tableau I-9 donne les principales normes internationales et nationales de mesure de la biodégradabilité, ainsi qu'un bref aperçu de leur principe.

Milieu de dégradation	Normes internationales	Normes nationales	principes
Aquatique aérobique	ISO 14852 (1999)	ASTM D5209 ; EN 14047 ; JISK 6951	CO <sub>2</sub> dégagé est mesuré et converti pour calculer le pourcentage de biodégradabilité. La durée maximum du test est de 6 mois.
Aquatique aérobique	ISO 14851 (1999)	ASTM D5271 ; EN 14048; JIS K 6950	O <sub>2</sub> consommé est mesuré, le pourcentage de biodégradation est calculé en comparant la demande en O <sub>2</sub> biologique à la demande en O <sub>2</sub> chimique.
Compost	ISO 14855 (1999)	ASTM D5338-98e1 ; EN 14046; JIS K 6953	L'échantillon est mélangé à un compost de nature déterminée et mis en incubation dans des conditions définies de température, humidité et O <sub>2</sub> . le CO <sub>2</sub> dégagé est mesuré et comparé à un blanc pour déterminer le pourcentage de biodégradation.
	ISO 14855 amendement 1		La matrice du composte est minérale inerte. Elle permet d'extraire et de déterminer les concentrations de métabolites et de biomasse.

**Tableau I-9: Normes internationales et nationales sur la biodégradabilité avec leurs principales caractéristiques.**

### **I.3.3. Relation entre la structure du polymère et sa biodégradation**

Le facteur le plus important concernant la vitesse de biodégradation, outre les conditions environnementales, est la nature du polymère, tant au niveau de sa structure chimique que de sa morphologie.

- ✓ Influence de la structure chimique du polymère :

Les polymères pétrochimiques tels que le PP, PS et PE ont leur chaîne carbonée constituée essentiellement de liaisons covalentes C-C. Ces dernières étant très stables, elles requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation (Briassoulis 2004). La photo-

dégradation est généralement considérée comme étant le résultat d'un processus d'oxydation qui change la structure primaire du polymère par scission de chaîne ou réticulation. Les rayonnements ultraviolets (situés entre 290 et 400nm) du spectre solaire sont les plus nocifs pour les polymères à usage extérieur. Le polyéthylène pur ne peut pas, en théorie, absorber de rayonnements dans la zone 290 et 400nm. La photo-oxydation est induite par la présence des impuretés résultantes du procédé de polymérisation comme les catalyseurs ou bien des additifs comme les plastifiants, lubrifiants, etc.

À l'opposé, il y a des liaisons du type ester ou amide qui sont facilement clivables car assez réactives. Ces liaisons sont très fréquentes dans les biopolymères ce qui explique leur propriété de biodégradation.

✓ Influence de la morphologie du polymère :

De très nombreux paramètres morphologiques vont aussi jouer sur la biodégradabilité du polymère tels que sa masse molaire, sa cristallinité, ses surfaces ou sa stéréochimie. Généralement, plus la masse molaire d'un polymère augmente, plus sa biodégradation sera lente du fait de sa moindre hydrophilie (Gu 2003). Il est également bien connu que le degré de cristallinité joue un très grand rôle, depuis que l'on a mis en évidence que les micro-organismes s'attaquaient aux zones amorphes (Bikiaris 2006).

## **I.4. Les polymères biodégradables**

Les différents polymères biodégradables peuvent être regroupés par famille.

### **I.4.1. Les polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique**

La biodégradabilité d'un polymère ne provient pas du fait qu'il soit issu ou non des agroressources, mais découle de la structure chimique du polymère, des conditions mise en œuvre pour sa dégradation et des caractéristiques du milieu dans lequel il est placé. Ainsi, plusieurs polymères issus de la pétrochimie peuvent être qualifiés de biodégradables selon les normes précédemment citées.

## I.4.1.1. Les polyesters

### I.4.1.1.1. Le polycaprolactone (PCL)

Le polycaprolactone est un polyester semi-cristallin synthétisé par polymérisation catalytique avec ouverture de cycle du  $\epsilon$ -caprolactone (Brocchini 1998)(Figure I-14). Deux types de PCL sont à distinguer selon leur masse molaire. Le premier groupe, ayant des masses de quelques milliers de grammes par mole, et qui se trouve sous forme liquide, sert de précurseur pour les polyuréthanes, de diluant pour peintures, et de plastifiants pour les résines vinyliques. Le second type de PCL concerne celui de plus grande masse molaire (supérieure à 20000), qui possède de bonnes caractéristiques mécaniques (Tableau I-10).

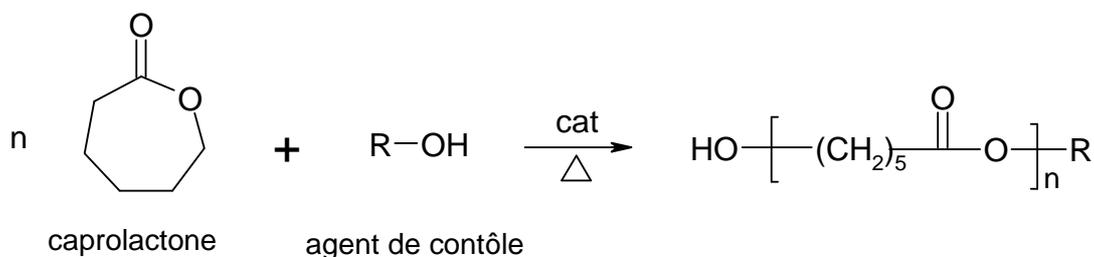


Figure I-14: Polymérisation de la  $\epsilon$ -caprolactone (Brocchini 1998).

Il est généralement utilisé pour modifier les propriétés d'autres plastiques biodégradables, et notamment de l'amidon thermoplastique. Il est ainsi utilisé pour des applications en agriculture, comme matrice pour relarguer des pesticides et des fertilisants, mais également pour fabriquer des emballages.

Les deux principaux fabricants de PCL sont Union Carbide (USA) et Solvay (Belgique), qui le commercialisent respectivement sous les appellations TONE et CAPA.

Nom	Polycapolactone	Polybutylène succinate-co-adipate	Alcool polyvinylique	Acide polylactique	PHBV	PEA	PBAT
Formule	$\text{HO} \left[ \text{-(CH}_2\text{)}_5 \text{-} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{-O} \right]_n \text{R}$	Figure I-15	$(\text{-CH}_2\text{CHOH-})_n \text{-} (\text{-CH}_2\text{CHOCOCH}_3\text{-})_m$	Figure I-16	Figure I-20		
Fabricant (nom commercial)	Solway (CAPA 680)	Showa Highpolymer (Bionolle 3000)	Celanese Corporation (Clevol E)	PLA Dow-Cargill (Natureworks)	Monsanto (Biopol D400G) HV=7 mol%	Bayer (BAK 1095)	Eastman (Easter Bio 14766)
densité	1,11	1,23	1,23-1,30	1,25	1,25	1,07	1,21
Point de fusion (°C)	65	114	-	152	153	112	110-115
Tg (°C)	-61	-45	>80	58	5	-29	-30
Cristallinité (%)	67	41	40-50	0-1	51	33	20-35
Module (MPa)	190	249		2050	900	262	52
Elongation à la rupture (%)	>500	>500	150-400	9	15	420	>500
Contrainte à la rupture ou max (MPa)	14	19	-	-	-	17	9
biodégradation	100	90	-	100	100	100	100
Perméabilité à l'eau à 25°C (g/m <sup>2</sup> /jour)	177	330	1500-2000 <sup>C</sup>	172	21	680	550
Tension de surface (γ) (mN/m)	51	56	-	50	-	59	53
γ <sub>d</sub> (dispersive)	41	43	-	37	-	37	43
γ <sub>p</sub> (composante polaire)	11	14	-	13	-	22	11

Tableau I-10: Propriétés physicochimiques de polymères biodégradables commerciaux.

### I.4.1.1.2. Polyesters aliphatiques

Les polyesters aliphatiques sont issus de la polycondensation de diols avec des diacides carboxyliques. Ces copolymérisations sont réalisables en mélangeant différents monomères, diols ou acides, afin de faire varier les propriétés du matériau final.

En particulier, la société Showa Highpolymer au Japon produit une famille de polyesters aliphatiques basée sur les acides succiniques. Ils sont commercialisés sous la marque Bionolle®, et regroupent plusieurs types de polyesters aliphatique succinate (Figure I-15) :

- ✓ le polybutylène succinate (PBSU) issu de la polymérisation de 1,4-butanediol et de l'acide succinique, dont le nom commercial est Bionolle 1000,
- ✓ le polybutylène succinate-co-adipate (PBSA) issu de la polymérisation de 1,4-butanediol, de l'acide succinique et de l'acide adipique, dont le nom commercial est Bionolle 3000,
- ✓ le polyéthylène succinate (PESU) issu de la polymérisation de 1,2-ethanediol et de l'acide succinique.

Les propriétés physicochimiques du PBSA sont données dans le Tableau I-10 à titre d'exemple.

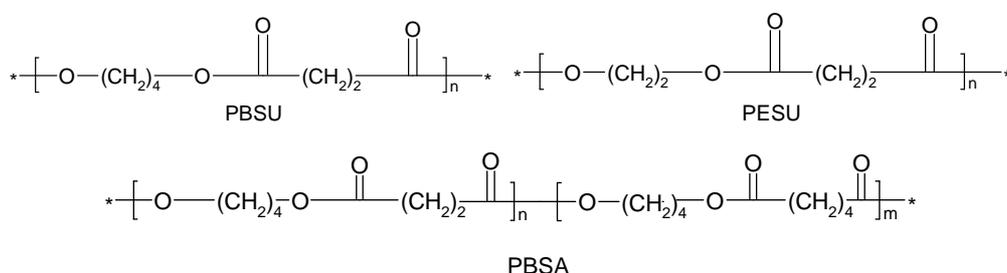


Figure I-15: Structures du PBSU, du PESU et du PBSA.

### I.4.1.2. L'alcool polyvinylique (PVA)

L'alcool polyvinylique (PVA) est apparu dans les années 1930 et sa gamme d'utilisation n'a cessé de croître depuis. Aujourd'hui le PVA est utilisé dans un grand nombre de secteurs qui vont de l'agroalimentaire au médical, en passant par l'emballage. Il va sans dire que la qualité du PVA dans le domaine médical doit être supérieure à celle pour l'industrie, tant au niveau de sa pureté que du taux de solvant résiduel. Sa grande diffusion

vient du fait qu'il fait partie des quelques polymères synthétiques biodégradables disponibles commercialement.

A titre indicatif les propriétés générales du PVA sont résumées dans le Tableau I-11. Elles dépendent des conditions de synthèse du PVOH (DeMerlis 2003).

CAS No.	9002-89-5	Référence <sup>a</sup>
Masse molaire	30,000–200,000	(Rowe 2006)
Structure chimique	$(-\text{CH}_2\text{CHOH}-)_n(-\text{CH}_2\text{CHOCOCH}_3-)_m$	(Iyakuhin 1996)
Formule brute	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_n(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2)_m$	(Iyakuhin 1996)
Apparence physique	inodore, poudre de couleur blanche	(Rowe 2006)
Densité	1,19–1,31	(Rowe 2006)
Solubilité	Insoluble dans les aliphatiques, les hydrocarbures aromatiques, esters, cétones, et les huiles; hydrosolubles	(Rowe 2006)

**Tableau I-11: Propriétés physiques et chimiques générales du PVA.**

<sup>a</sup> : USP/NF, 2000: UnitedStates Pharmacopoeia et National Formulary

Le PVA ne résulte pas de la polymérisation de l'alcool vinylique car ce dernier n'existe que sous la forme d'un équilibre très déplacé vers l'acétaldéhyde correspondant. En fait, le PVA provient de l'hydrolyse du polyvinyle acétate. De nombreuses propriétés du PVA telles que sa solubilité dans l'eau et sa biodégradabilité, peuvent être contrôlées en faisant varier la masse molaire et le degré d'hydrolyse du polyvinyle acétate : hydrolysé à moins de 70% le PVA auquel il conduit ne sera pas biodégradable (Bohlmann 2005).

Le PVA est donc un polymère commercial qui est vendu avec ses caractéristiques physico-chimiques, dont un exemple est donné par celui produit par Celanese Corporation (Tableau I-10 :Clevol E).

### I.4.1.3. Les polyesteramides

La société Bayer a développé et commercialisé deux grades de polyesteramides biodégradables non aromatiques. Le BAK 1095 issu de la copolymérisation statistique du caprolactame, du butanediol et de l'acide adipique, et le BAK 2195 à partir de l'acide

adipique et de l'hexamethylenediamine (nylon6,6) (Grigat 1998), dont les caractéristiques physicochimiques sont données dans le Tableau I-10. Bayer a arrêté la production de BAK en 2001 pour deux raisons principales :

- ✓ son coût élevé,
- ✓ il était désavantagé par la législation allemande vis-à-vis des polymères biodégradables issus des ressources renouvelables (Stefan 2004).

## I.4.2. Les polymères biodégradables issus des agroressources

### I.4.2.1. L'acide polylactique (PLA) :

Le PLA est sans doute actuellement le polymère issu des agroressources le plus concurrentiel des plastiques synthétiques, tant au niveau de ses propriétés (Tableau I-10) qu'au niveau commercial. La première synthèse du PLA a été effectuée en 1932 par Carothers et coll.(Carothers 1932), mais le faible poids moléculaire du polymère alors obtenu a conduit à l'abandon des recherches. Ce problème a pu être résolu ultérieurement grâce à l'amélioration du procédé de purification du produit de départ de la polymérisation : le lactide (Figure I-16) (Lunt 1998).

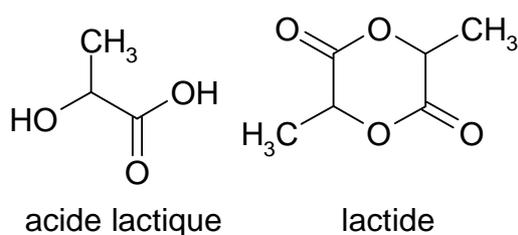


Figure I-16: Structure chimique de l'acide lactique et de son dimère le lactide.

Il est obtenu par déshydratation de l'acide lactique en polyesters linéaire, qui par dépolymérisation réversible donne le lactide, dimère cyclique de l'acide lactique. Naturellement présent dans le lait cru, la viande, le sang et dans certains microorganismes, l'acide lactique a été isolé pour la première fois en 1780 par le chimiste suédois Scheele et sa commercialisation date de 1881. Aujourd'hui 85% de sa production est destinée à l'industrie agroalimentaire qui l'utilise comme agent tampon, agent aromatisant, acidulant, ou agent antibactérien (Garlotta 2001).

L'acide lactique peut être produit soit par voie chimique, soit par voie biologique. Cette dernière est aujourd'hui le principal moyen de production, car en plus d'être peu chère, elle peut être énantiosélective, ce qui n'est pas le cas de la synthèse chimique qui conduit à un mélange racémique de D et de L acide lactique. La voie biologique consiste en la fermentation de sucre en acide lactique par une bactérie, avec une étape préliminaire de saccharification dans le cas des polysaccharides (Hofvendahl 1999). Le faible prix de l'acide lactique s'explique pour deux raisons : tout d'abord les nets progrès du rendement des procédés de fermentation qui dépassent actuellement les 90% ; puis par le faible coût des matières premières (Stevens 2002). En effet, les produits de départ sont la plupart du temps des sous-produits tels que les lactosérums, les mélasses de sucre, le son de blé, mais également toutes sortes d'amidons (orge, maïs, pomme de terre, blé, etc)(Parajo 1996; Chatterjee 1997; Xiaodong 1997; Anuradha 1999; Hofvendahl 1999).

Le PLA peut être obtenu par deux modes de synthèse différents (Figure I-17) :

- ✓ dans le premier, la polymérisation de l'acide lactique se fait par condensation, ce qui produit en général du PLA de faible poids moléculaire, sorte de prépolymère. Ces derniers peuvent être couplés à des réactifs afin d'allonger leur chaîne et obtenir ainsi des polymères de poids moléculaire plus important. Récemment, Mitsui Toatsu Chemicals a breveté un nouveau procédé permettant d'obtenir un PLA de grande masse (>300000g/mol) grâce à un solvant azéotropique anhydre à haut point d'ébullition (Ohta 1994; Yoshida 1996).
- ✓ Le second mode de synthèse présente l'avantage de ne pas utiliser de solvant ; il a été développé par la société Cargill, à partir des prépolymères auxquels on fait subir une réaction de dépolymérisation sous pression réduite pour obtenir du lactide. La polymérisation de ce dernier, par ouverture de cycle, est menée en présence d'un catalyseur métallique, dont le plus courant est l'octoate d'étain (Rajeev 2005).

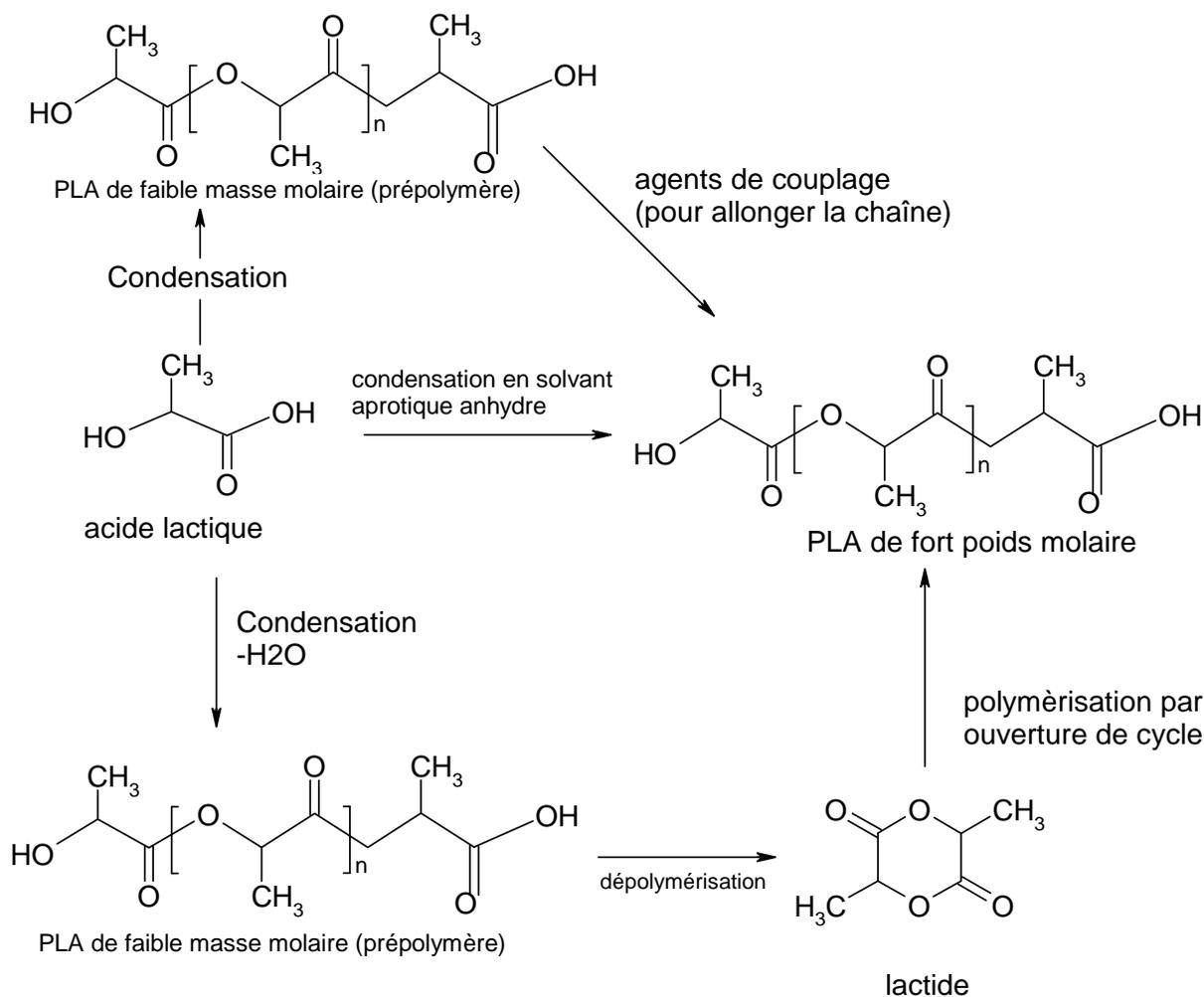


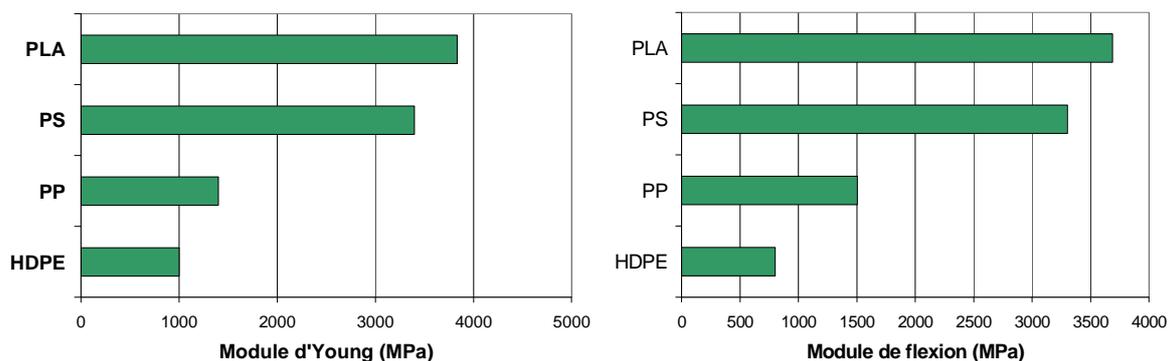
Figure I-17: Principales méthodes de synthèse du PLA (Lunt 1998).

Certaines propriétés du PLA diffèrent, qu'il soit synthétisé par l'une ou l'autre des méthodes. Ainsi, alors que la Tg du polymère est d'environ 58-59°C pour les deux voies de synthèse, la température de fusion est d'environ 163°C pour le procédé de condensation et de 178°C pour la polymérisation par ouverture de cycle (Huang 2005). De nombreux facteurs de la polymérisation, tels que le choix de l'initiateur, de l'agent de transfert, de la concentration en catalyseur, du rapport monomère sur initiateur, du temps et de la température de polymérisation, affectent les propriétés du polymère (Rajeev 2005). De plus, les propriétés mécaniques et la cristallinité du PLA sont très dépendantes de la masse molaire et de la stéréochimie de la chaîne carbonée (Gabriele Perego 1996; Yoshida 1999). Cette dernière est facilement contrôlable par le choix du monomère (D-lactide, L-lactide, D,L-lactide (ou meso-lactide) pour former des stéréo-copolymères à bloc ou statistique (Garlotta 2001). Par exemple un copolymère L-lactide et D-lactide aura une température de fusion plus basse que

l'homopolymère PL-LA. Les propriétés du copolymère varient avec son degré de pureté optique, le 50/50 DL polylactique acide étant totalement amorphe (Huang 2005).

Pour faire varier plus amplement encore les propriétés du PLA, d'autres monomères ont été testés comme l'acide hydroxyacétique (acide glycosique) (Park 1995; Yoshida 1999), l'oxyde d'éthylène (Cohn 1988), les acides hydroxycarboxyliques (Yoshida 1999) et le 6-hexanolactone (caprolactone) (Yoshida 1999; Cohn 2005). Cette dernière figure parmi les plus intéressantes car elle conduit à des copolymères dont les propriétés sont assez éloignées du PLA (grande flexibilité et caractère hydrophobe prononcé). Ainsi Mundargi et coll ont montré qu'un copolymère PCLA tribloc (PLA-PCL-PLA) possède un très bon module de flexion (30 MPa) et une grande élongation (600%). Le degré de polymérisation ainsi que le rapport entre chaque bloc permet d'obtenir une grande plage de vitesse de dégradation du matériau (Mundargi 2007).

D'un point de vue mécanique, le PLA avec 100% d'unité L se rapproche le plus du comportement d'un polystyrène (module élevé et faible élongation) (Figure I-18). Ceci est dû à son taux de cristallinité, entre 40% et 75%, avec une température de fusion située autour de 180-184°C (Huang 2005). Ces caractéristiques en font un bon matériau pour des applications comme les fibres non tissées, les couverts jetables, les gobelets ou les films alimentaires (Lunt 1998). Dans ce derniers cas, le manque de souplesse du PLA oblige à le formuler avec des plastifiants tels que son propre monomère, le lactide, ou des prépolymères de faibles poids (Huang 2005). Toutefois, la tendance actuelle est de lui préférer les copolymères avec la PCL pour ces applications.



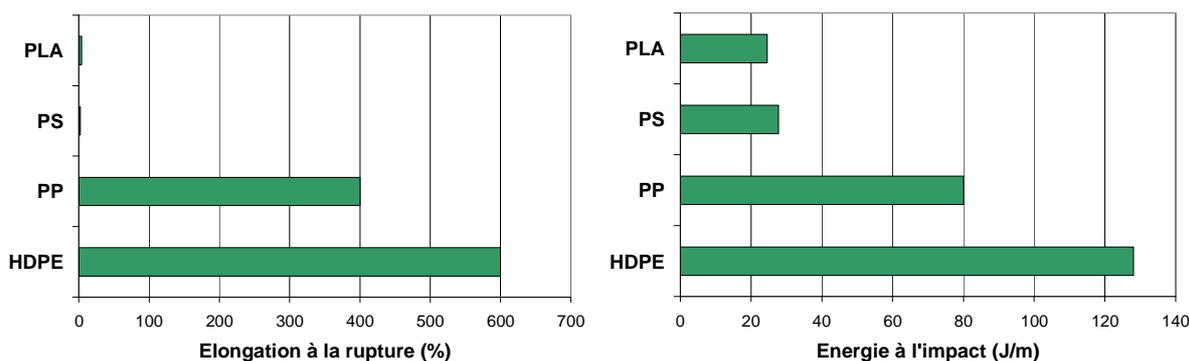


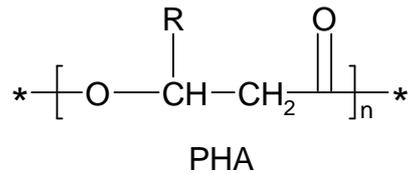
Figure I-18: Comparaison des propriétés mécaniques du PLA et de polymères usuels (Dorgan 2000).

Les objets produits par injection moulage du PLA sont généralement considérés comme étant amorphes à cause de la cinétique de cristallisation lente de ce polymère. Dans des conditions particulières (long temps de refroidissement, addition d'agents nucléants), les objets injectés peuvent être semi-cristallins (Gabriele Perego 1996). Toutefois, ces conditions nuisent à la productivité car elles allongent le temps de cycle de fabrication.

A l'instar de la PCL, une grande partie du PLA et de ces copolymères sont souvent destinés à des applications dans le domaine médical, car leur prix reste élevé. Cependant, le mélange avec des biopolymères meilleurs marchés comme l'amidon pourrait apporter une solution pour diminuer son prix, bien que les propriétés du compound risquent d'être moindres (Martin 2001; Huneault 2007; Sarazin 2008).

#### I.4.2.2. Les polyhydroxyalkanoates : PHA, PHB, PHV

Les polyhydroxyalkanoates (PHA) (Figure I-19) sont une famille de polyesters de réserve produits par des microorganismes. Ce sont des polyesters biologiques, optiquement actifs, synthétisés par polymérisation enzymatique. Les PHA sont tous stéréospécifiques car l'enzyme PHA synthase polymérise uniquement l'acide 3-hydroxyalkanoïque dans sa configuration R (Sudesh 2000). Les polymères ainsi obtenus peuvent avoir une masse molaire allant de 200000 à 3000000 g.mol<sup>-1</sup> suivant la nature des microorganismes et les conditions de croissance. Une fois synthétisé le polymère est stocké dans les zones intracellulaires et peut représenter jusqu'à 90% de la masse sèche de la cellule.



**Figure I-19: Structure chimique des PHA**

Plus de 100 différentes unités monomères ont été identifiées comme constituants des PHA, ce qui conduit à de nombreuses possibilités de structures pour le polymères final (Pandey 2005). Le plus connu est le poly[R-3-hydroxybutyrate] (P[3HB] ou PHB), qui peut être produit à partir de nombreux microorganismes naturels. A l'intérieur de la cellule, le PHB est totalement amorphe, alors qu'une fois extrait il devient semicristallin avec un taux de cristallinité de 55 à 80% (Sudesh 2000). La température de fusion des cristaux est de 180°C, tandis que sa température de transition vitreuse est d'environ 4°C. La masse moléculaire en poids varie en fonction du système biologique utilisé, entre 10<sup>4</sup> et 3.10<sup>6</sup> g/mol, avec une polydispersité de 2. Ses autres caractéristiques sont proches de celles du polypropylène (Tableau I-10). En dépit de ses bonnes caractéristiques, le PHB reste un matériau fragile très peu déformable. Cette fragilité provient de la formation de grands domaines cristallins, dont la forme est proche de sphérulite (Kumar Sudesh 2005). Afin de palier ce défaut, on peut le plastifier avec des esters de citrate, mais dans des limites excluant des applications de filmage (Averous 2004).

A l'instar du PLA, les PHA peuvent être copolymérisés avec d'autres monomères hydroxyalkanoates dans le but d'améliorer les propriétés du polymère final. Ces copolymères sont toujours produit par des procédés enzymatiques, et contiennent des comonomères allant de 3 à 14 atomes de carbones. Parmi les plus étudiés se trouve le poly[3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate] (P[3HB-co-3HV] ou PHBV) (Figure I-20). Ce dernier peut être produit soit par fermentation bactérienne de sucres comme le glucose, auquel on ajoute de l'acide propénoïque ou de l'acide valérique, soit par réaction chimique à partir de butyrolactone et valerolactone (Averous 2004). La voie chimique étant minoritaire, nous ne détaillerons les propriétés que du PHBV issu du procédé de fermentation. Le PHBV possède un degré de cristallinité légèrement moins élevé que celui du PHB, compris entre 50 et 70%. Ce taux diminue en fonction du pourcentage de copolymère hydroxyvalerate (HV). La particularité des cristaux de PHBV est qu'ils sont isodimorphique. C'est le comportement typique d'un copolymère statistique où les deux monomères peuvent cristalliser et les unités monomères de l'un sont incluses dans le cristal de l'autre, et vice versa (Bluhm 1986). Orts et coll ont montré

que la température de fusion diminue en fonction du taux de HV, sans que cela soit dû à la diminution de la cristallinité, mais plutôt aux changements que cela induit dans la structure cristalline (Sarazin 2008). La méthode la plus simple pour contrôler la concentration d'unité monomère HV dans le PHBV est d'agir sur la concentration de la source de carbone qui contribue à la formation de HV. Ainsi des variations de 0 à 85% d'unité HV dans le PHBV ont pu être atteintes (Sudesh 2000).

Plusieurs sociétés commercialisent le PHBV, dont l'une des pionnières, Monsanto, sous la marque Biopol®. La société Metabolix a racheté les droits à Monsanto en 2001, et commercialise actuellement ce produit. Les propriétés physico chimique sont rassemblées dans le Tableau I-10.

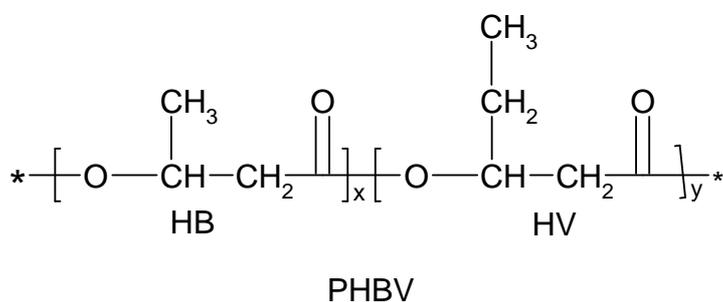


Figure I-20: Structure chimique du PHBV.

D'autres copolymères de PHA ont été étudiés, dont quelques uns ont révélé de bonnes caractéristiques. Malheureusement, ils ne sont actuellement pas produits en quantité industrielle et leur diffusion est restreinte. Le Tableau I-12 montre une comparaison des copolymères de PHA notamment le poly[R-3-hydroxybutyrate-co-4- hydroxybutyrate] (P(3HB-co-4HB)) et le poly[R-3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate] (P(3HB-co-3HHx)).

Nom des PHA	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	Tensile strength (MPa)	Elongation to break (%)
P(3HB)	4	180	43	5
P(3HB) haut poids molaire	4	185	62	58
P(3HB-co-20%3HV)	-1	145	20	50
P(3HB-co-16%4HB)	-7	150	26	444
P(3HB-co-10%3HHx)	-1	127	21	400
P(3HB-co-6%3HD)	-8	130	17	680

Tableau I-12: Comparaison des caractéristiques de différents PHA.

### **I.4.2.3. Les biopolymères**

Les biopolymères regroupent les polymères de réserve ou de structure présents dans la cellule végétale ou animale.

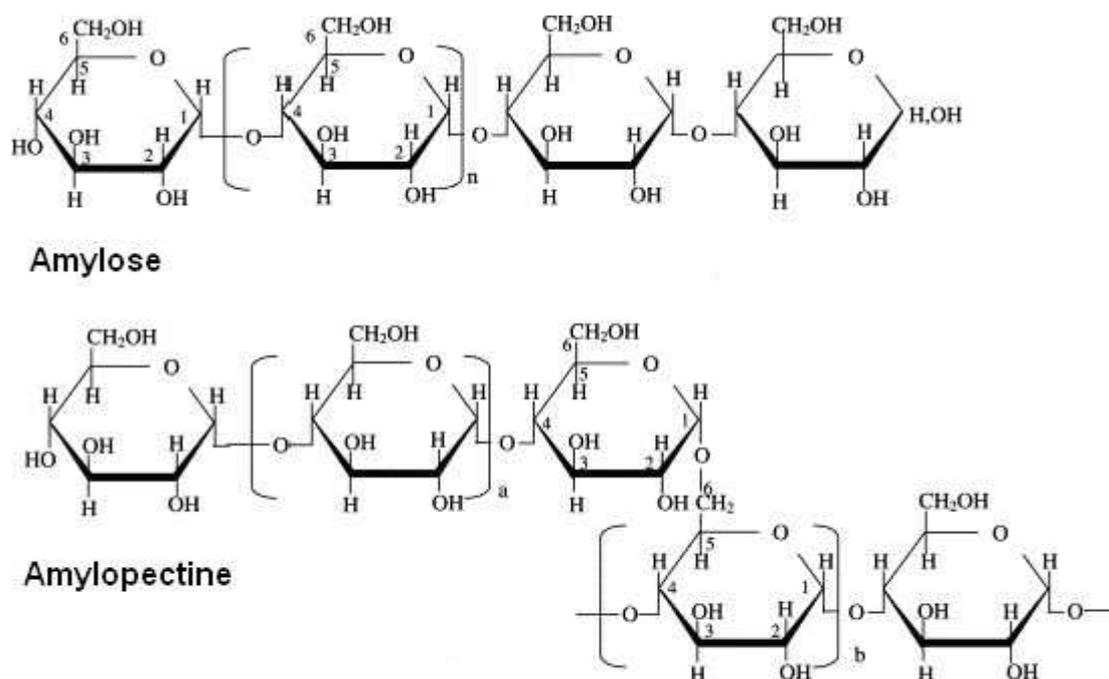
#### **I.4.2.3.1. Les Polysaccharides**

Les polysaccharides sont des macromolécules résultantes de la polycondensation de monosaccharides, par formation de liaisons osidiques. Ils présentent une très grande variété de structure et de composition osidique, et peuvent être classés en deux grandes catégories selon leur fonction dans la cellule :

- ✓ Les polysaccharides de réserve, dont l'hydrolyse pourvoit aux besoins en glucide des cellules,
- ✓ Les polysaccharides de structure qui servent de matériaux de construction pour les parois cellulaires du végétal.

##### **I.4.2.3.1.1. L'amidon**

L'amidon est de loin la substance de réserve la plus répandue chez les végétaux supérieurs. Les plantes le synthétisent à partir du glucose, un sucre simple produit lors de la photosynthèse. C'est donc un homopolymère ayant le glucose pour monomère. La polycondensation naturelle du glucose génère deux types de liaisons, entre les carbones 1 et 4 ou 1 et 6 (Figure I-21), qui donnent naissance à deux familles d'amidons : l'amylose, linéaire, et l'amylopectine, ramifiée (Tester 2002).



**Figure I-21 : Structure chimique des amidons (liaison 1 et 4, et liaison 1 et 6).**

Ces deux familles, synthétisées par des enzymes différentes (Tester 2004), et dont les pourcentages varient selon l'origine végétale, sont à l'origine d'une grande variété d'édifices macroscopiques qui font de l'amidon une substance hétérogène.

L'amylose est constitué de macromolécules linéaires, dont les unités en conformation bateau anhydro D-glucopyranose, sont reliées entre elles par des liaisons glucosidiques de type  $\alpha$ -(1,4). La chaîne carbonée d'amylose prend une configuration hélicoïdale dont le pas est de six glucoses par tour ; cette structure forme un canal central de nature hydrophobe, et qui permet l'établissement d'interactions avec de nombreuses molécules hydrophobes. Le degré de polymérisation (DP) de l'amylose varie de 250 et 6000 selon son origine végétale (Blennow 2000; Paul 2001; Yoshimoto 2002; Takeda 2003).

L'amylopectine quant à elle, est constituée d'une chaîne carbonée ramifiée. La chaîne principale est constituée, comme pour l'amylose, par des unités anhydro-glucose liées entre elles par des liaisons de type  $\alpha$ -(1,4). Les ramifications sont liées à la chaîne principale par des liaisons de type  $\alpha$ -(1,6), qui représentent environ 5 à 6% des liaisons totales. Le DP de l'amylopectine est largement supérieur à celui de l'amylose (>40000 unités monomères).

Au fur et à mesure de sa production par la cellule, l'amidon se dépose en couches successives pour former un grain compact. Ces grains d'amidon sont des entités semi-

cristallines (environ 70% de zone amorphe et 30% de zone cristalline), insolubles, très peu hydratées, denses, de taille et de morphologie différentes selon l'espèce végétale.

Pour acquérir les propriétés thermoplastiques nécessaires à sa mise en œuvre comme matière plastique, l'amidon doit subir le procédé de déstructuration en milieu faiblement hydraté de ces granules semi-cristallines conduisant à une matrice polymère homogène et amorphe : on parle alors d'amidon thermoplastique (TPS).

#### I.4.2.3.1.2. La cellulose

La cellulose est un homopolysaccharide de structure. En 1838 le chimiste français Anselme Payen relate la découverte d'une fibre solide rémanente après traitement de plusieurs tissus de plante par des solutions acides et ammoniacales, et après une série d'extractions aqueuses, alcooliques et à l'éther. Il détermina que la formule moléculaire de cette dernière était  $C_6H_{10}O_5$  par analyse élémentaire, et observa son isomérisme avec l'amidon. C'est un an plus tard que le terme de cellulose fut utilisé pour qualifier ce constituant des plantes.

La cellulose est de loin le biopolymère issu des agroressources le plus abondant ; on estime sa production à environ  $1,5 \times 10^{12}$  tonnes par an, soit  $3,4 \times 10^{10}$  tonnes de  $CO_2$  fixé (Dieter Klemm 2005). C'est un polymère linéaire, composé d'unités de anhydroD-glucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -1,4. Les cycles pyranosiques ont une conformation  ${}^4C_1$ , ce qui signifie que les groupements  $-CH_2OH$  et  $-OH$  ainsi que les liaisons glycosidiques, sont tous en position équatoriale par rapport aux plans moyens des cycles, permettant l'établissement de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaire (Figure I-22).

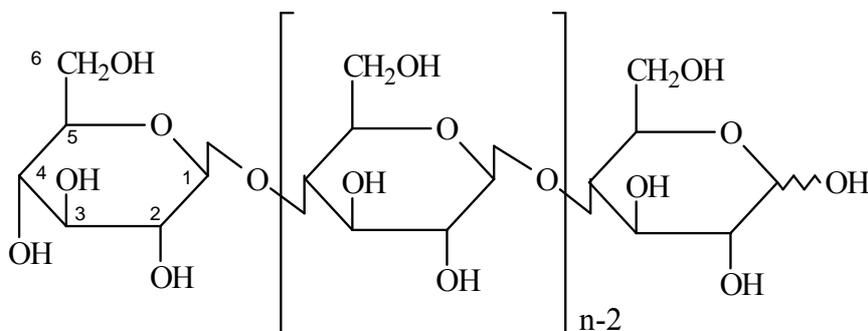
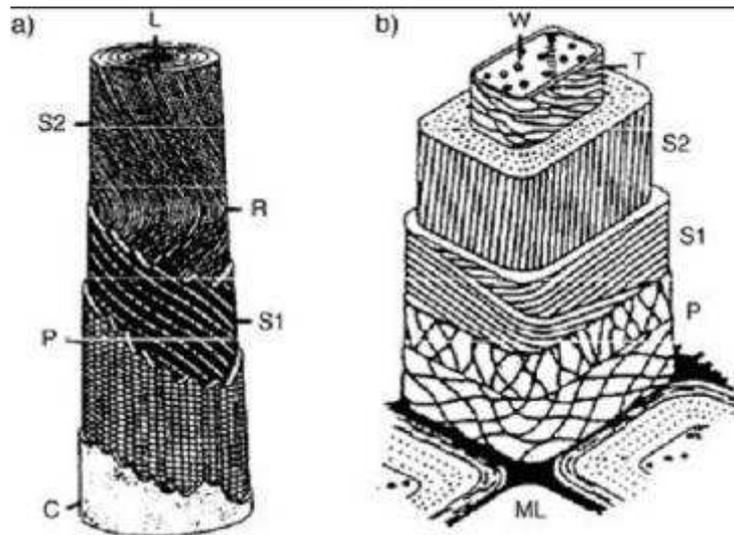


Figure I-22: Structure moléculaire de la cellulose ( $n=DP$ , degré de polymérisation).

La longueur de la chaîne, qui dépend de son degré de polymérisation, varie selon l'origine et le traitement de la matière première. Pour le bois, le degré de polymérisation est généralement comprise entre 300 et 1700, alors que pour les plantes fibreuses comme le coton elle se situe entre 800 et 10000 (Dieter Klemm 2005).

Une telle structure moléculaire confère à la cellulose ses propriétés de chiralité, d'hydrophilie, bien qu'insoluble dans l'eau, de dégradation, et une bonne réactivité grâce à ses nombreux groupements OH, exploités pour l'obtention de nombreux dérivés cellulosiques comme les esters et éthers de celluloses produits industriellement depuis de nombreuses années. Elle influe également sur son organisation supramoléculaire du fait de ses nombreux réseaux de liaisons hydrogènes. Ces derniers sont à l'origine de zones de grand ordre (cristallines) et d'ordre moins élevé (amorphes), ce qui permet de considérer la cellulose comme un biopolymère semi-cristallin. Néanmoins, les températures de transition vitreuse de la zone amorphe et de fusion de la zone cristalline sont estimées respectivement, entre 230 et 245 et plus de 400°C. Elles ne peuvent être atteinte, car la cellulose tend à se dégrader à partir de 180°C (Klemm 2002). Il faut toutefois nuancer ces points, car d'autres études ont montré que lors d'analyses ATG, la perte de masse se situait autour de 350°C, ce qui est bien supérieure à la valeur précédente (Le Van 1989). Cette différence a pour origine la définition de la dégradation de la cellulose, cette dernière mettant en jeu de nombreux phénomènes complexes et concomitants : dépolymérisation, perte d'eau, baisse des propriétés mécaniques, dégagement de COV, etc.

D'un point de vue supramoléculaire, les molécules de celluloses s'organisent par le biais de leurs liaisons hydrogènes pour former des microfibrilles, qui s'organiseront elles-mêmes en fibrilles, à partir desquelles se forment les fibres ultimes. La cellulose se retrouve ainsi dans les composés du squelette cellulaire de toutes les plantes, mais son organisation structurale diffère selon leur origine (Figure I-23). En association avec d'autres biopolymères tels que les hémicelluloses, lignines et pectines, cette organisation structurale apporte des propriétés mécaniques différentes aux composites naturels que sont les fibres ultimes de bois, de coton, de chanvre ou de lin.



C: couche de cuticule, L: lumen, ML : lamelle moyenne, P : couche de cellulose pariétale primaire, R : point de retournement, S1 : couche 1 de cellulose pariétale secondaire, S2 : couche 2 de cellulose pariétale secondaire, T : cellulose pariétale tertiaire, W : wart layer.

**Figure I-23: Structure hiérarchique de parois cellulaires de plantes, a) coton et b) fibre de bois (Dieter Klemm 2005).**

L'insolubilité de la cellulose dans l'eau et les principaux solvants organiques, lié à sa structure supramoléculaire, et ses propriétés physicochimiques peuvent être largement modifiées par transformation chimique. Les deux familles de produits commercialement disponibles les plus largement diffusées sont :

✓ Les esters de cellulose :

L'estérification de la cellulose donne accès à un très grand nombre de matériaux dont les synthèses et propriétés sont très variées. En effet, la cellulose peut former des esters avec un grand nombre d'acides organiques, ou minéraux. Les propriétés dépendront du groupement fonctionnel et du degré de substitution (DS) des esters formés. Le DS est donné par le nombre de groupement hydroxyle ayant réagi par unité glucose ; il est donc au maximum égal à 3 (Klemm 2002). Des études ont montré notamment, que la biodégradabilité dépend du DS : plus il est élevé et plus le matériau se dégrade lentement (Edgar 2001).

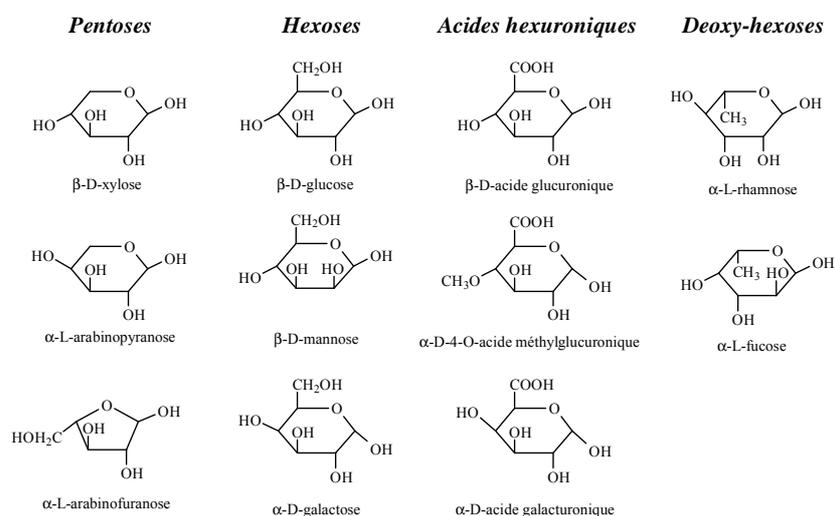
✓ Les éthers de cellulose :

La plupart des éthers de cellulose sont solubles dans l'eau, et pour certains dans les solvants organiques. Pour les éthers aussi, un grand nombre de réactifs sont possibles et donc de nombreux produits sont synthétisés. Parmi les alkylations les plus répandues on trouve : l'hydroxyéthylation, la mercaptoalkylation, le cyanoéthylation

et la carboxyméthylation (Klemm 2002). Du fait de la nature chimique de la liaison éther, ces produits sont moins, voire non biodégradables.

### I.4.2.3.1.3. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides de structure, souvent ramifiés, avec un degré de polymérisation d'environ 150, soit dix fois moins que la cellulose native. Leur hydrolyse conduit aux monomères constitutifs, tels que le xylose, le glucose, l'arabinose, etc (Figure I-24). La définition de cette famille est large puisqu'elle regroupe l'ensemble des polysaccharides pariétaux non cellulosiques extraits des parois cellulaires en milieu alcalin, à l'exception des pectines.



**Figure I-24: Principaux sucres constitutifs des hémicelluloses.**

Les hémicelluloses sont classées en fonction du sucre majoritaire dans leur composition. Elles possèdent un grand nombre de fonctions hydroxyles. Toutefois, contrairement au cas de la cellulose, et à l'exception des xylannes peu substitués, l'absence de réseau cristallin les rend plus réactives que celles de la cellulose, et elles sont considérées comme des biopolymères essentiellement amorphes.

Les hémicelluloses extraites de nombreuses plantes sont plus ou moins ramifiées, ce qui confère des propriétés épaississantes voire gélifiantes aux hydrocolloïdes (Brisson 1996). Certaines d'entre elles, très substituées, conduisent par casting à des films souples et résistants. C'est le cas des arabinoxylannes extraits de son de blé (Raynal-Ioualalen 1996; Maréchal 2001) dont les films ont un comportement mécanique fragile avec une faible déformation à la

rupture (environ 2%). La perméabilité de tels films est de  $6,48 \cdot 10^{-11} \text{ g}_{\text{eau}}/(\text{s.m.Pa})$  (selon la norme ASTM E96-95), soit 100 fois plus qu'un film en polymère synthétique, mais 5 à 40 fois moins que d'autres films en biopolymères (amidon et protéines) (Maréchal 2001).

#### **I.4.2.3.1.4. Les Pectines**

Les pectines constituent un autre groupe d'hétéropolysaccharides de structure, qui se trouvent essentiellement dans la lamelle moyenne et dans la paroi primaire des cellules, avec comme fonction d'assurer la cohésion du tissu végétal jeune.

Les pectines sont formées d'une chaîne principale, composée d'un enchaînement linéaire d'unités d'acide  $\alpha$ -D-galacturonique lié en 1-4. Régulièrement entre ces monomères s'intercalent des molécules de L-rhamnopyranose, par des liaisons 1-2 ou 1-4, ce qui provoque une déviation de l'axe principale de la chaîne polymère. Les fonctions acides des groupements galacturoniques sont sous la forme acide, ou estérifiées par du méthanol, et certaines de leurs propriétés physico-chimiques, comme les comportements rhéologiques, dépendent de leur degré de méthylestérification (DME). Ainsi, les chaînes pectiques peuvent gélifier un milieu aqueux lorsque leur degré de méthylation dépassent 50% ou par l'intermédiaire de cations divalents lorsque leur degré de méthylation est faible (Voragen 1995). Les deux principales sources commerciales de pectines industrielles sont les marcs de pomme et les pulpes de citrus (écorces d'agrumes), co-produits de l'industrie des jus de fruits. Elles sont aussi abondamment présentes dans la pulpe de betterave (Damiot 1998) ou les tiges et capitules de tournesol (Vandenbossche Marechal 1998).

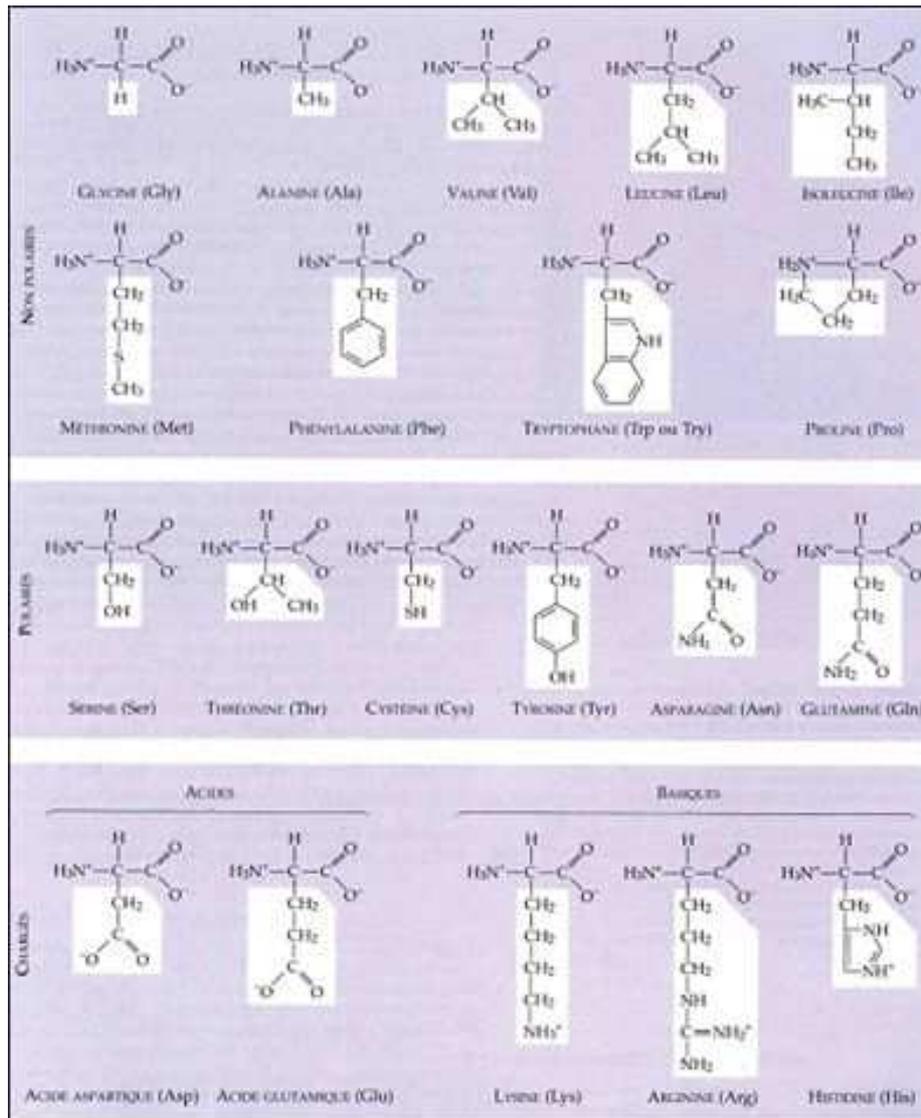
Ces propriétés gélifiantes permettent la formation de films par casting, et l'incorporation de glycérol permet l'obtention de matériaux dotés d'une certaine souplesse (Jorda 2003). Par ailleurs des films extrudés ainsi que des pièces moulées par injection ont été obtenues à partir de pulpe de betterave thermoplastifiée par extrusion bivis (Rouilly 2002).

Des films ont aussi été obtenus en mélangeant les pectines avec l'alcool polyvinylique (Fishman 2006) et l'amidon (Fishman 2000).

#### **I.4.2.3.2. Les protéines**

Les protéines sont des biopolymères rencontrés sous forme de réserve dans les graines (corpuscules), mais aussi sous forme de structure dans les parois jeunes en développement, et enfin sous forme métabolique, avec les enzymes.

Du point de vue du polymériste, les protéines sont des macromolécules résultantes de la polycondensation d' $\alpha$ -amino-acides carboxyliques. En général, le terme de protéine est réservé aux composés dont la masse molaire est supérieure à  $10^4 \text{ g.mol}^{-1}$ , et celui de polypeptide aux chaînes plus courtes. La complexité de la structure moléculaire des protéines naturelles vient du fait qu'elles sont issues de la polymérisation de 20 comonomères, dont les formules sont données dans la Figure I-25.



**Figure I-25: Les 20 acides aminés naturels des protéines (Campbell 1995).**

La distribution de ces acides aminés à l'intérieur de la chaîne macromoléculaire définit la structure primaire des protéines. Les groupements latéraux des monomères jouent un rôle prépondérant dans l'organisation de la structure macromoléculaire et supramoléculaire. Ils sont à l'origine de très nombreuses interactions de natures diverses, telles que des contraintes stériques, interactions de Van der Waals, interactions électrostatiques, interactions

hydrophobes, et des liaisons covalentes disulfures ou des liaisons hydrogènes. Ce sont ces dernières qui déterminent la structure dite secondaire, par l'agencement entre les groupements C=O et N—H pour optimiser la formation des liaisons hydrogènes.

La structure tertiaire correspond à des arrangements relatifs préférentiels de séquences ordonnées plus ou moins longues. On la représente schématiquement par un assemblage tridimensionnel des structures secondaires.

La structure quaternaire qualifie l'organisation supramoléculaire des protéines associées par des liaisons interchaînes de même type que celles précédemment citées. Dans les cellules végétales, certaines structures tertiaires globulaires s'accumulent sous forme de corpuscules protéiques pour constituer des réserves.

Bien que ces différentes structures soient stables à l'état natif, elles peuvent être détruites sous l'effet de la température, de la pression ou d'un agent chimique : c'est le phénomène de dénaturation. La dénaturation provoque le redéploiement des chaînes polypeptidiques, qui, sous l'effet de la chaleur, deviennent plus mobiles, ce qui permet leur plastification. Il faut toutefois préciser que cette mobilité acquise par les protéines est restreinte, du fait du caractère ramifié de leur structure.

Les propriétés thermiques des protéines se distinguent en deux catégories : celles liées à leur dénaturation, et celles liées à leur Tg. Ces deux transitions ont été étudiées en profondeur car elles engendrent d'importantes modifications de comportement. L'eau agit sur la dénaturation des protéines, ce qui permet de travailler à des températures de l'ordre de 120°C et une humidité relative de 30% pour obtenir la dénaturation des protéines de tourteau de tournesol (Rouilly 2003). De même, l'eau est aussi un plastifiant des protéines extraites du tourteau de tournesol car elle diminue sa Tg quand on augmente sa concentration (Figure I-9).

Les propriétés mécaniques intrinsèques des protéines sont très peu décrites dans la littérature. Dans les matériaux étudiés, elles sont très souvent mélangées à des plastifiants ou à d'autres biopolymères pour faciliter leur mise en forme. Le Tableau I-13 rassemble quelques valeurs de résistance de matériaux obtenus à partir d'isolats protéiques de soja (90% de protéine) avec 10% de glycérol, de gluten de blé (77% de protéine) avec 30% de glycérol, ou de tourteau de tournesol (35% de protéine).

Type de protéine	Mise en forme	Contrainte max. (MPa)	Module d'Young (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Références
Isolat protéique de soja	Injection moulage	33-35	690	10-17	(Vaz 2002; Pu Chen 2005)
Gluten de blé	Thermoformage (130°C, 9,3 MPa)	4	10	260	(Kunanoppa rat)
Tourteau de tournesol	Injection moulage (130°C en buse)	3,4	230	-	(Rouilly 2006)

**Tableau I-13: Propriétés mécaniques de matériaux plus ou moins riche en protéine.**

#### I.4.2.3.3. La lignine

L'étymologie du terme lignine est dérivée du mot latin « lignum » qui signifie bois. La lignine est l'un des trois composants majoritaire du bois, avec les polysaccharides et les extractibles. Elle y représente de 19 à 30 % des constituants selon l'origine du bois.

Sa concentration et sa structure varient énormément avec la nature des plantes dont elle est issue, mais aussi sa localisation à l'intérieur de la plante, de l'âge de la plante et d'autres facteurs naturels.

Polymère tridimensionnel et amorphe constitué de structures phenylpropane méthoxylées, elle est le résultat de la polymérisation de trois précurseurs monomères : les alcools p-coumarylique, coniferylique et sinapylique. Le processus de polymérisation est initié par l'oxydation du groupement hydroxyl porté par le cycle phénolique des monomères, et se développe via une catalyse enzymatique complexe de déshydrogénation. Les seuls sites de réaction possibles sur la lignine sont les groupements hydroxyles, qu'ils soient d'origine phénolique ou alcoolique. Le Tableau I-14 donne un exemple de leur répartition dans les bois tendres (Alen 2000).

Groupe fonctionnel	Lignine extraite de conifère (%)
Méthoxyle	90-95
Hydroxyle phénolique	20-30
Hydroxyle Aliphatique	115-120
Carbonyle	20

**Tableau I-14: Les groupes fonctionnels présents dans la lignine et leur répartition (pour 100 C-9 motifs).**

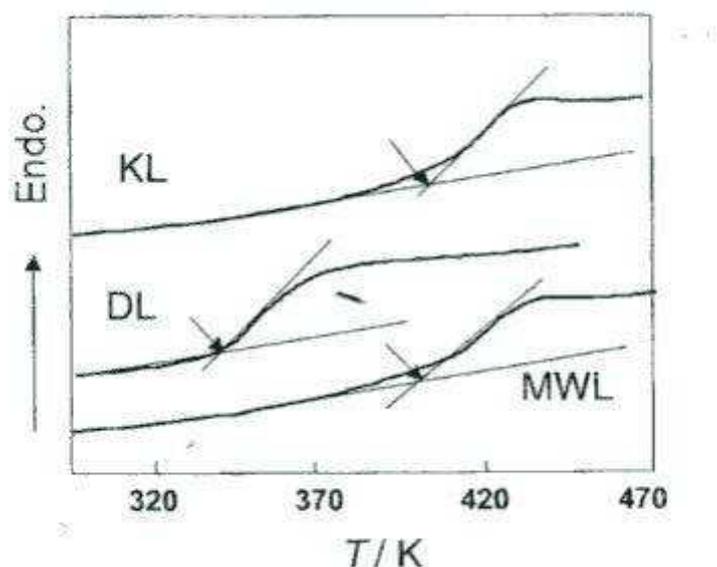
Résultat d'un processus biosynthétique à l'intérieur de tissus vivants, la structure de la lignine est complexe. Le Tableau I-15 décrit un exemple des différentes liaisons rencontrées dans la lignine, et leur répartition. La liaison majoritaire est la liaison  $\beta$ -o-4.

Type de liaison	Structure du dimère	Répartition (pour 100 motifs)
$\beta$ -O-4	Phénylpropane $\beta$ -aryléther	45-50
$\alpha$ -O-4	Phénylpropane $\alpha$ -aryléther	6-8
$\beta$ -5	Phénylcoumaran	9-12
5-5	Biphényle et dibenzodioxocine	18-25
4-O-5	Diaryle éther	4-8
$\beta$ -1	1,2-Diaryle propane	7-10
$\beta$ - $\beta$	$\beta$ - $\beta$ -structures liées	3

**Tableau I-15: Nature et proportion des différents types de liaisons des motifs de la lignine (Chakar 2004).**

La lignine est obtenue industriellement essentiellement comme produit secondaire de l'industrie papetière (pâtes chimiques issues des procédés Kraft et bisulfite). La plupart du temps, elle est brûlée comme combustible et pour la génération des réactifs de cuisson du bois. Les produits commerciaux les plus connus sont les lignosulfonates, issus du procédé au sulfite, sous forme acide ou de sel.

La lignine ne possède pas de transition de phase thermodynamique du premier ordre, tel que la fusion ou la cristallisation. Elle se trouve donc soit dans un état vitreux, soit caoutchouteux selon la température, et seule sa transition vitreuse et/ou sa décomposition sont observables lors de son analyse thermique. Rappelons que l'état vitreux est un état de non équilibre thermodynamique, et de ce fait que la température de transition vitreuse dépend du temps, et est influencée par les conditions de sa mesure (Iijima 1999). La température de cette transition varie avec le type de lignine Figure I-26.



**Figure I-26: Thermogramme de la lignine kraft (KL), lignine extraite au dioxane (DL) et de la milled wood lignin (MWL).**

En effet, la mobilité moléculaire de la lignine est liée à sa masse molaire ainsi qu'à sa distribution de masse molaire. Par conséquent la valeur de la Tg de la lignine dépendra de Mw et de  $i=M_w/M_n$  ; or ces derniers dépendent des conditions d'isolement de la lignine. De façon générale, la Tg augmente avec la masse molaire de la lignine. Un autre facteur influençant la Tg est l'histoire thermique du polymère, il faudra donc le prendre en compte lors de l'analyse thermique de la lignine.

Comme pour les autres biopolymères, la Tg de la lignine est très sensible à la présence d'eau. Ainsi, la Tg de la lignine extraite au dioxane chute de plus de 100 degrés en présence de traces d'eau (Figure I-27). L'insertion de groupements volumineux tels que les groupements méthoxy ou acétyl favorise le déplacement de la chaîne principale et diminue la Tg (Iijima 1999).

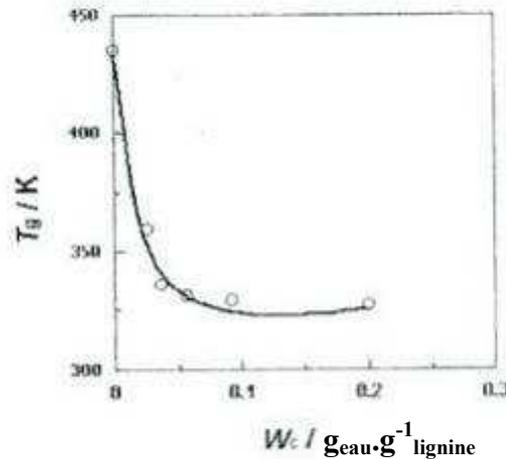


Figure I-27 : Relation entre la Tg de la lignine extraite au dioxane et sa teneur en eau.

## I.5. Les biocomposites

Comme nous l'avons déjà évoqué, nombre de matières plastiques sont en réalité des composites.

### I.5.1. Les composites

Un matériau composite est une association de matériaux différents par leur nature chimique et par leurs propriétés, dans le but d'améliorer ses performances en terme de facilité de mise en œuvre, de résistances physiques, mécaniques et chimiques. On désigne sous le terme de matrice, la phase continue qui est souvent un polymère thermodurcissable ou thermoplastique (TD ou TP). Elle a pour rôle de lier les renforts, d'assurer leur protection contre les attaques chimiques, et le bon transfert des contraintes sur ces renforts. Le terme de renfort est utilisé pour désigner la phase discontinue qui apporte les propriétés mécaniques aux composites, le terme de charge étant alors plutôt réservé aux composés n'ayant pas d'interaction moléculaire fortes avec la matrice (paragraphe I.2.3).

Les avantages des matériaux composites généralement décrits par rapport aux matériaux traditionnels sont :

- ✓ l'adaptation du matériau à sa fonction,
- ✓ l'optimisation sur le poids et les contraintes,

- ✓ l'obtention de performances nouvelles, sous sollicitations mécaniques spécifiques (impact, fatigue, allègement sans pertes de propriétés),
- ✓ l'abaissement des coûts, directs (fabrication) et indirects (durée de vie).

Bien que dans son sens le plus large, le terme composite regroupe une très grande variété de type de matériaux, naturels ou néoformés, sans préciser la nature de la matrice, des renforts ou des charges, ni même leurs proportions, les composites dans le domaine des matières plastiques qualifient le plus souvent les mélanges polymères-fibres (composites à fibres). Il pourra s'agir de fibres longues (ou techniques), texturées ou tissées, associées à une matrice thermodurcissable (composite haute performance), voire thermoplastique, ou de fibre courtes incorporées dans une matrice thermoplastique (composites injectés ou extrudés) (Tableau I-16).

Applications	poids relative (%)	prix moyen en €/kg	type de composite	procédé de transformation
Automobile	36	6	Grande diffusion	compression SMC/BMC; Injection des TPR; RTM; RIM; estampage TRE
Ferroviaire	2	6		moulage contact/projection; drapage; RTM
Construction nautique	5	6		moulage contact/projection; drapage; RTM; compression SMC/BMC
Construction civile	20	3		moulage contact/projection; drapage; RTM; compression SMC/BMC; injection des TPR; RTM; imprégnation en continu; estampage TRE; pultrusion; enroulement filamenteux
Construction industrielle	8	5		moulage contact/projection; RTM; compression SMC/BMC; imprégnation en continu; pultrusion; enroulement filamenteux
Electricité électronique	15	4,5		compression SMC/BMC; Injection des TPR
Divers	1	3		RTM; RIM; imprégnation en continu; estampage TRE
Aéronautique	4	38		Haute performance
Matériel médical	1	15	moulage contact/projection; enroulement filamenteux	
Sports et Loisirs	8	9	moulage contact/projection; drapage; compression SMC/BMC; injection des TPR; RTM; estampage TRE; pultrusion; enroulement filamenteux	

**Tableau I-16: Données relatives aux matériaux composites à matrice polymère en France (Berreur 2002).**

Elaborés au départ sur la base de critères d'amélioration des performances techniques, et de diminution des coûts, de nombreux travaux de recherches ont été engagés sur l'obtention de biocomposites pour répondre aux contraintes croissantes et de plus en plus strictes sur le

recyclage des produits en fin de vie, l'économie du carbone fossile et pour contribuer à minimiser la production de gaz à effet de serre tant au niveau de la production industrielle que du recyclage des produits.

Au-delà des composites de types panneaux de particules ou de fibres thermopressées ou des pièces thermoformées en présence de résines thermodurcissables (urées formol, phénol-formol, MDI, ...) et des plastiques chargés par des particules ou fibres de bois, ces travaux ont concerné dans un premier temps la substitution des fibres d'origine synthétique (verre, carbone, polymère) par des fibres végétales (paragraphe I.2.3), voire animales, puis la mise en œuvre de matrices polymères biodégradables.

### **I.5.2. Les fibres végétales**

Les avantages mis en avant pour les fibres végétales sur les fibres et renfort traditionnels, telles que les fibres de verre ou de carbone, sont multiples : moindre coût, faible densité, grande ténacité, diminution de l'usure des outils, diminution des irritations dermiques et respiratoires, bonnes propriétés thermiques et bien sûr la biodégradabilité (Baley 2005).

Leur principal inconvénient est leur affinité pour l'eau ; ce caractère hydrophile diminue leur compatibilité avec les matrices polymères qui sont hydrophobes. De nombreux travaux ont été menés pour améliorer les propriétés d'interface des fibres végétales, et leur compatibilité avec les phases polymères synthétiques (Valadez-Gonzalez 1999; Brahmakumar 2005). Un autre désavantage est la dégradation thermique de ces fibres qui entraîne l'émission de composés volatils ; ainsi, la plupart des procédés de mise en œuvre de ces composites fibreux sont limités à des températures inférieures à 200°C (Baillie 2004).

Bien qu'elles ne soient pas toujours exploitées pour leurs caractéristiques de longueur, comme dans le cas des compounds fibres/polymères thermoplastique pour l'injection pressage, la plupart des fibres végétales citées dans la littérature et exploitées industriellement sont des fibres longues, dites libériennes qui peuvent être extraite de la tige ou de l'écorce de tige (fibres douces) ou de feuille de tronc ou d'enveloppe de fruits (fibres dures). A l'exception de la fibre de coton, issue des poils unicellulaires qui recouvrent la graine, constituée quasi exclusivement de fibrilles de cellulose, la composition en lignine-hemicellulose-cellulose de ces fibres longues et l'organisation des microfibrilles est assez variable (Tableau I-17), et influe sur leurs caractéristiques mécaniques (Tableau I-18). Ces caractéristiques mécaniques varient significativement avec la teneur en eau de la fibre (Figure

I-8) l'eau jouant le rôle de plastifiant des biopolymères constitutifs, en particulier des hémicelluloses et lignines, dont elle abaisse les températures de transition vitreuse (paragraphe I.2.2.3.1). Ainsi, la déshydratation poussée des fibres cellulosique les rend très friables.

Type de fibre	Cellulose (wt-%)	Lignine (wt.-%)	Hémicelluloses (wt.-%)	Pectine (wt.-%)	cire (wt.-%)	Micro-fibrille/spiral angle (Deg.)	Teneur en eau
Ecorce							
Jute	61–71.5	12–13	13.6–20.4	0.2	0.5	8.0	12.6
Lin	71	2.2	18.6–20.6	2.3	1.7	10.0	10.0
Chanvre	70.2–74.4	3.7–5.7	17.9–22.4	0.9	0.8	6.2	10.8
Ramie	68.6–76.2	0.6–0.7	13.1–16.7	1.9	0.3	7.5	8.0
Kenaf	31–39	15–19	21.5	–	–	–	–
Feuille							
Sisal	67–78	8.0–11.0	10.0–14.2	10.0	2.0	20.0	11.0
Feuilles d'ananas	70–82	5–12	–	–	–	14.0	11.8
Henequen	77.6	13.1	4–8	–	–	–	–
Graine							
Cotton	82.7	–	5.7	–	0.6	–	–
Fruit							
Noix de coco	36–43	41–45	0.15–0.25	3–4	–	41–45	8.0

**Tableau I-17: Composition chimique de quelques fibres naturelles d'après (Mohanty 2000; Baillie 2004; Baley 2005).**

Fibre	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Diamètre (µm)	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Elongation à la rupture (%)
Cotton	1.5–1.6	–	287–800	5.5–12.6	7.0–8.0
Jute	1.3–1.45	25–200	393–773	13–26.5	1.16–1.5
Flax	1.50	–	345–1100	27.6	2.7–3.2
Chanvre	1,07	–	690	35	1.6
Ramie	1.50	–	400–938	61.4–128	1.2–3.8
Sisal	1.45	50–200	468–640	9.4–22.0	3–7
Feuilles d'ananas	1,53	20–80	413–1627	34.5–82.51	1.6-3
Coir	1.15	100–450	131–175	4–6	15–40
E-glass	2.5	–	2000–3500	70	2.5
S-glass	2.5	–	4570	86	2.8
Aramid	1.4	–	3000–3150	63–67	3.3–3.7
Carbon	1.7	–	4000	230–240	1.4–1.8

**Tableau I-18: Comparaison de quelques propriétés entre les biofibres et les fibres usuelles d'après (Mohanty 2000; Baillie 2004; Baley 2005).**

### I.5.3. Les matrices biodégradables

De nombreuses matrices polymères biosynthétiques, semi biosynthétiques ou chemosynthétiques (Mohanty 2000) décrites dans la littérature (Tableau I-19) peuvent être considérées comme des matrices biodégradables, bien qu'il ne soit pas a priori possible de

valider qu'elles répondent actuellement aux normes internationales et européennes sur la biodégradabilité des matériaux (paragraphe I.3).

Type de polymère	Fabricant	Nom des produits	
<b>Les chemosynthétiques</b>			
alcool Polyvinylique (PVA)	Idroplast	Hydrolene®	
	Novon	Aqua-NOVON®	
	Planet Polymer	Aquadro™	
	Texas Polymer	Vinex™	
	Dupont	Elvanol®	
	Celanese Corporation	Clevol®	
Copolyester aromatique	BASF	Ecoflex	
	DuPont	Biomax®	
	Eastman	Easter Bio™	
Copolyester aliphatique	Showa Highpolymer	Bionolles	
	Ire Chemical	EnPol G4000	
Polycaprolactone (PCL)	Birmingham Polymers	Poly(ε-caprolactone)	
	Planet Polymer	Enviroplastic®-C	
	Solvay	CAPA®	
	Union Carbide	TONE®	
	Daicel	Celgreen	
Poly(ester amide) (PET)-modified	Bayer	BAK	
Polyglycolide (PGA)	Alkermes	Medisorb®	
	Birmingham Polymers	Poly(glycolide)	
	Boehringer Ingelheim	Resomer®	
	PURAC	PURASORB® PG	
<b>Les semi-biosynthétiques</b>			
Les acétates de Cellulose	Mazzucchelli	BIOCETA®	
	Planet Polymer	EnviroPlastic®-Z	
<b>Les biosynthétiques</b>			
Polyhydroxyalkanoates (PHA)	Metabolix	PHA	
	Biomer	Biomert™	
	Copersucar	Biocycle	
	Monsanto	Biopol®	
	Proter & Gamble	Nodax™	
	PHB Industrial S/A		
	Metabolix, Inc.	PHA, Biopol®	
	Acide Polylactique (PLA)	Alkemers	Medisorb®
		Birmingham Polymers	Poly(L-lactide) & Poly(DL-lactide)
		Dainippon Ink Chemical	CPLA
Mitsui Chemical		Lacea®	
Boehringer Ingelheim		Resomer®	
Cargill Dow Polymers		EcoPLA®	
Chronopol		Heplo™	
Hygail		PLA	
Neste		Poly(L-lactide)	
PURAC		PURASORB® PL/PD/PDL	
Amidon et mélanges	Mitsubishi Plastics, Inc.	PHA, Biopol®	
	Shimadzu Corporation	Lacty	
	AVEBE	Paragon™	
	BioPlastic (Michigan)	Envar™	
	BIOTEC	Bioplast®, Bioflex®, Biopur®	

	Buna Sow Leuna	Sconacell®
	Earth Shell	Starch-based composite
	Midwest Grain	Polytriticum™ 2000
	Novamont	Mater-Bi™
	Novon	Poly-NOVON®
	Starch Tech	ST1, ST2, ST3, RenEW
	Supol	Supol
	Hayashibara	Pullulan
	Rodenburg Biopolymers	Solanyl®
	Vegeplast	Vegemat®
	Biochemical Labs	
	Groen Granulaat	Ecoplast
Autres mélanges	Alkermers	Medisorb®
	Bio Plastic (Colorado)	Biocomposite material
	Birmingham Polymers	Poly(DL-lactide-co-caprolactone) & Poly(DL-lactide-co-glycolide)
	Boehringer	Resomer®
	Planet Polymer	EnviroPlastic®-U
	PURAC	PURASORB® PLG, PURASORB® PDLG

**Tableau I-19: Classification des matrices biodégradables d'après(Mohanty 2000; Averous 2004; Baillie 2004).**

Outre l'amidon, qui a sans aucun doute fait l'objet du plus grand nombre de travaux (Averous 2004), plusieurs autres biopolymères comme les protéines, les pectines ou les lignines ont été étudiées comme matrices biopolymères, seule ou en mélange et mise en œuvre pour l'obtention de biocomposites fibreux (Tableau I-20).

	<b>Module de traction (MPa)</b>	<b>Elongation (%)</b>	<b>Résistance à la traction (MPa)</b>	<b>Procédé de fabrication</b>	<b>Références</b>
<b>Composites</b>					
PHBV/20 masse % 0/90/0 fibres d'ananas	2158	3.0	46.0	Compression	Luo and Netravali, 1999[29]
TPS/16 masse % Pulpe de bois	320	11.0	11.0	Mélange intensif/compression	(Morais 2005)
TPS/5 masse % Clay hybrids	–	57.2	3.3	Mélange intensif/injection	(Park 2002)
TPS(35%glycérol)/20 % masse cellulose (l=60µm)	119	20	14	Extrusion mono vis/injection	(Averous 2004)
TPS(35%glycérol)/20 % masse cellulose (l=300µm)	130	15	5	Extrusion mono vis/injection	
TPS(35%glycérol)/10 % masse cellulose (l=60µm)	41	29	3,5	Extrusion mono vis/injection	
Acétate de cellulose (30% citrate)/30% masse chanvre	5600	-	78 (flexion)	Extrusion bi vis/injection	(Mohanty 2004)
TPS/20 masse % Flax	–	–	36.4	Extrusion bi vis/injection	(Wollerdorfer 1998)
[50% Farine de soja (30% glycérol) + 50% BAK]/40% gazon Indien	2000	-	12	Extrusion bi vis/injection	(Liu 2004)
Mater-BiY/20 masse % flax	3900	–	47.0	Extrusion bi vis/injection	(Lanzillotta 2002)

	<b>Module de traction (MPa)</b>	<b>Elongation (%)</b>	<b>Résistance à la traction (MPa)</b>	<b>Procédé de fabrication</b>	<b>Références</b>
Mater-BiY/20 masse % sisal	1183	10.0	18.6	Mélange intensif/calandrage	(Ali 2003)
Mater-BiZ/20 masse % sisal	257	8.0	12.7	Mélange intensif/calandrage	(Viviana P. Cyras 2001)
Mater-BiZ/20 masse % sisal	117	–	6.7	Mélange intensif-calandrage	(Ali 2003)
PLA/20 masse % Flax	5700	–	66.0	Extrusion bi vis-injection	(Lanzillotta 2002)
Soy protein Isolate/20 masse % ramie fibre (l=10mm)	550	10.0	17.0	Mixing-compression	(Lodha 2002)
Ethylène vinyle alcool + amidon de maïs avec acétate de cellulose /5 et 10 masse % hydroxyapatite	2470(5%) 2000(10%)	–	27.25 (5%) 27.74 (10%)	Extrusion bi vis-injection	(Gomes 2001)

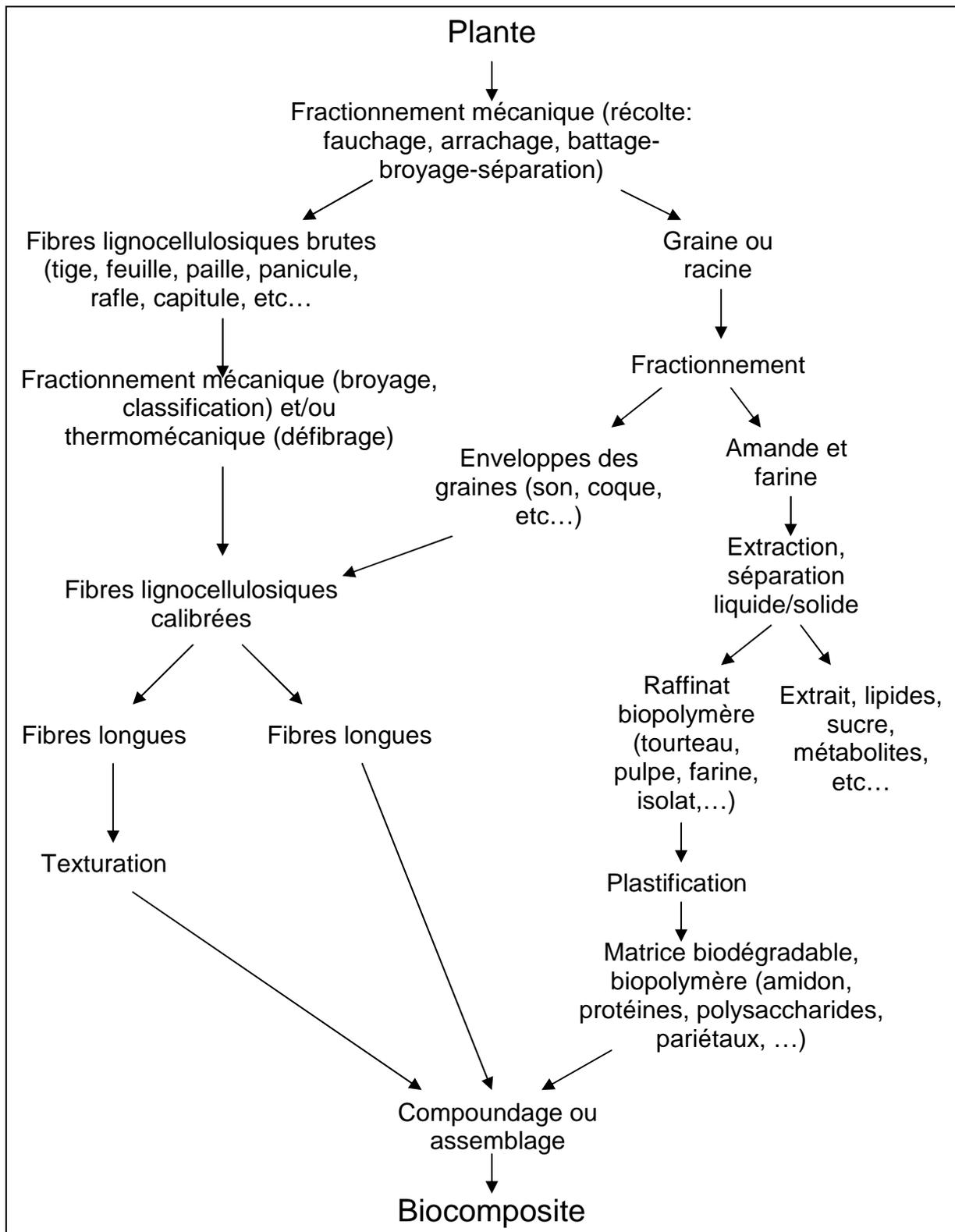
**Tableau I-20: Propriétés de quelques biocomposites.**

## **I.6. Les agromatériaux : un nouveau type de biocomposites**

La matière végétale peut être, de façon simplifiée, considérée comme un matériau composite, organisé à plusieurs niveaux d'échelle structurale :

- ✓ A l'échelle macroscopique, les différents organes des plantes sont tous organisés en assemblages cellulaires, définissant une structure alvéolaire, formés par les parois cellulaires. La taille, la forme et le contenu de ces alvéoles sont très variables selon la fonction de l'organe et la nature des tissus qui le constituent.
- ✓ A l'échelle micro et nanoscopique, les parois des alvéoles formant l'édifice végétal sont constituées d'assemblage de microfibrilles de cellules (quelques nm de longueur) formant des fibres (quelques dizaines de nm de longueur et quelques  $\mu\text{m}$  de longueur), associées à des hémicelluloses, des pectines et des lignines, selon la nature des cellules.
- ✓ A l'échelle macromoléculaire, outre le caractère composite des parois, certains contenus cellulaires d'organes spécialisés comme les graines ou les feuilles, contiennent des biopolymères, synthétisés par la plante pour constituer des réserves, et qui s'organisent en structure supramoléculaire, comme par exemple les corpuscules protéiques des graines oléagineuses ou les grains d'amidon des graines de céréales.

Cette représentation globale et simplifiée de la matière végétale permet de montrer que par le choix d'une plante ou d'une partie de plante, il est possible de disposer des ingrédients pour l'élaboration de biocomposites formés d'une matrice biopolymère et de fibres végétales (Figure I-28). En fait, nombre de ces ingrédients sont déjà disponibles sous formes raffinées, comme issues des filières de production agricole et sylvicole, et de leur transformation agroindustrielle, que ce soit pour l'agroalimentaire, les matériaux, la chimie ou l'énergie.



**Figure I-28: Les constituants de la matière végétale pour l'élaboration de biocomposites.**

Leur transformation en matériau permet de définir une nouvelle classe de biocomposites, les agromatériaux, caractérisés par le fait qu'ils sont constitués d'un mélange d'une matrice biodégradable formée de biopolymères (amidon, protéines, pectines,

hémicelluloses, lignines, etc...) et de fibres végétales plus ou moins raffinées (fibre lignocellulosique, cellulosique). Cette transformation met en jeu trois étapes principales de procédé : le fractionnement mécanique ou thermomécanique des fibres brutes, la thermoplastification des biopolymères, et l'assemblage ou le mélange des deux fractions. Les deux premières étapes peuvent menées séparément sur les ingrédients extraits des matières premières végétales, avant leur assemblage, ou simultanément, in situ dans une matière première qui contient des fibres et les biopolymères.

Cette dernière stratégie a été développée avec succès pour l'obtention de différents types d'agromatériaux (Tableau I-21) grâce à la mise en œuvre de la technologie bi-vis. Les agromatériaux de type thermoplastique, obtenus à partir de tourteau de tournesol en sont un exemple particulièrement significatif (Rouilly 2002; Généau 2006).

Matière première	Transformation en extrudeuse bi-vis	Agromatériau produit	Référence
Paille de blé	Défibrage thermomécanique et extraction alcaline des hémicelluloses et lignine	Plaques de fibres thermopressées	(Magro 1995)
Paille et son de blé	Défibrage thermomécanique et extraction alcaline (arabinoxylane de son, xylane de paille et lignine)	Plaques de fibres thermopressées, films hémicellulosiques	(Maréchal 2001)
Pulpe de betterave	Déstructurations et plastification thermomécanique	Pièces moulables par injection	(Rouilly 2002)
Tourteau de tournesol	Déstructurations et plastification thermomécanique	Pièces moulables par injection	(Rouilly 2002; Généau 2006)
Maïs plante entière	Déstructurations et plastification thermomécanique	Pièces moulables par injection	(Peyrat 2000)
Tournesol plante entière	Extraction aqueuse des lipides et protéines déstructuration et défibrage thermomécanique	Plaques thermopressées et pièces thermomoulées	(Evon 2008)

**Tableau I-21: Exemples d'agromatériaux obtenus par transformation directe de matières végétales.**

### **I.6.1. Le tourteau de tournesol : une base d'agromatériau**

Le tourteau de tournesol est le coproduit solide de la trituration industrielle des graines de tournesol et l'extraction de son huile. Le procédé industriel est décomposé en plusieurs étapes qui, suivant les pays ou régions, peuvent varier dans leur ordre d'enchaînement ainsi que dans les moyens technologiques utilisés (Karleskind 1996) :

✓ Préparation des graines :

Cette première étape a pour but de séparer les graines des grosses impuretés telles que les tiges, les feuilles, les cailloux et autres pièces métalliques susceptibles d'être ramassées avec ces dernières. Le triage se fait par tamisage et passage entre des aimants.

✓ Décorticage :

Le décorticage est loin d'être systématique, et notamment en France, où il est quasiment abandonné. En effet, le décorticage, qui a pour but de séparer la coque de l'amande, permet de pour diminuer la friction et l'usure des presses, et d'améliorer la qualité de l'huile (Isobe 1992) ; le tourteau ainsi obtenu est aussi plus riche en protéines. Mais l'inconvénient de cette étape est la diminution du rendement d'extraction (perte d'amande). Elle est toutefois encore pratiquée en Argentine, où l'on trouve du tourteau décortiqué à la vente.

✓ Broyage et aplatissage :

Ces deux opérations ont le même but : faciliter l'extraction de l'huile. Le broyage augmente le rapport surface/volume et l'aplatissage facilite la rupture de la structure cellulaire et la libération des huiles.

✓ Cuisson et séchage :

La cuisson s'effectue à une température d'environ 80°C, ce qui permet de stabiliser l'humidité des graines entre 5 et 8%. De plus, les bactéries, champignons et enzymes susceptibles d'affecter la qualité de l'huile ou de faire coaguler les protéines membranaires, défavorisant ainsi l'extraction, sont détruites. Le séchage est réalisé à 110°C, ramenant l'humidité des graines autour des 3% et diminuant par la même occasion la viscosité de l'huile.

✓ Pressage :

C'est l'opération qui exprime l'huile des cellules de l'amande par une action mécanique de cisaillement et de compression, et à la fin de laquelle un tourteau, qualifié de « gras » car contenant encore 15 à 20% de lipides, est recueillie.

✓ Extraction :

Le solvant le plus utilisé industriellement pour l'extraction de l'huile résiduelle du tourteau gras est l'hexane. Malgré sa grande efficacité, de nombreuses recherches sont entreprises pour le remplacer par un solvant moins toxique pour l'environnement et la santé. En Amérique du Nord, il est de plus en plus remplacé par l'isohexane, permettant un meilleur accord avec les nouvelles législations sur les émissions atmosphériques. Après extraction, le tourteau ne contient plus que 1 à 2% d'huile et environ 30% d'hexane (Campbell 1983). Il doit donc subir une étape de désolvatation qui se fait par séchage à l'air chaud.

Au cours de ce processus, les différents constituants de la graine subissent de nombreuses modifications qui affectent leur structure finale dans le tourteau (Tableau I-22).

<b>Etape</b>	<b>Contrainte</b>	<b>Conséquences</b>
Aplatissage	Passage entre 2 cylindres lisses	Formation de flocons de 0,3 mm d'épaisseur Rupture de la coque Augmentation de la surface de contact
Cuisson	Cuisson à la vapeur à 80°C Séchage à 100°C	Réglage de l'humidité (3-5%) Augmentation de la fluidité de l'huile accroissement de la plasticité des graines Dénaturation de fractions protéiques stérilisation
Pressage	Cisaillement/compression	Rupture de la structure cellulaire Expression de l'huile et coproduits
Extraction	Hexane	Solubilisation de l'huile
Désolvatation	Entraînement à la vapeur 80°C Toastage vapeur 110-115°C Séchage 95-100°C	Coagulation de fractions protéiques Fixation des composés phénoliques sur les protéines Réglage de l'humidité pour conservation

**Tableau I-22: Contraintes et conséquences des principales étapes du procédé huilier industriel sur la structure des constituants du tourteau (Rouilly 2002).**

### **I.6.2. Description du tourteau de tournesol**

Ainsi produit en proportion moyenne de 55% massique de la graine triturée, pour un rendement en huile de 43% (<http://www.prolea.com> 2008), le tourteau de tournesol représente un gisement de matière végétale de près de 0,75 Mt/an en France et 8,37 Mt/an en Europe, disponible sous forme concentrée sur les sites des huileries dont la capacité de traitement des graines se situe aujourd'hui autour de 400000 t/an.

Soumis à des variations liées aux évolutions de la demande en huile (composition en acide gras pour l'huile alimentaire, pour la lipochimie et développement des applications carburant) et du marché des matières riches en protéines pour l'alimentation animale, qui constitue actuellement son unique débouché, le cours du tourteau de tournesol s'est situé entre 100 et 150 €/t ces dernières années, mais a vu son prix bondir cette année à 223 €/t (<http://www.web-agri.fr> au 05/04/2008).

Ce prix, associé à sa composition fait du tourteau de tournesol une matière première intéressante pour l'obtention d'agromatériaux :

- ✓ 30 à 35% de la matière sèche est constituée par des protéines, provenant essentiellement de l'amande délipidée, qui pourront former la matrice du biocomposite.
- ✓ 40 à 45% de la matière sèche correspondant à des fibres lignocellulosiques, dont près de 90% proviennent des coques broyées au cours du procédé d'extraction de l'huile.

### **I.6.3. Transformation du tourteau de tournesol en agromatériau**

La transformation du tourteau de tournesol en agromatériau a fait l'objet d'une succession de travaux au Laboratoire de Chimie Agroindustrielle (Tableau I-23) :

<b>Objet de l'étude</b>	<b>Principaux résultats</b>	<b>Références</b>
Etude et modélisation de l'extraction liquide/solide des protéines de tourteau de tournesol.	-Validation d'un modèle de solubilisation/diffusion des protéines en fonction du pH et de la température.	(Leyris 1998)
Caractérisation des propriétés fonctionnelles des isolats protéiques.	-Protéines dénaturées partiellement hydrolysées en polypeptides -Température de transition 156°C -Propriétés épaississantes et adhésives.	(Leyris 2000; Rigal 2000; Silvestre 2000)
Propriétés adhésives des isolats protéiques de tournesol.	Formulation de colle d'assemblage et de résine thermodurcissable pour panneaux de fibres.	(Vandenbossche Marechal 1998)
Comportements thermique et rhéologique des protéines extraites de tourteau de tournesol.	Détermination des Tg des IP en fonction de leur teneur en eau.	(Rouilly 2001; Orliac 2002; Orliac 2003;
Modification des propriétés des films thermomoulés.	Etude de la dénaturation des globulines de tournesol. Propriétés mécaniques et interfaciales des films protéiques thermomoulés Injection moulage des IP de tournesol. Extrusion de films IP de tournesol.	Orliac 2003; Rouilly 2003; Rouilly 2006)
Caractérisation et formulation d'agromatériaux réalisés à partir de tourteau de tournesol.	Etude du comportement rhéologique et thermique du tourteau de tournesol. Injection moulage du tourteau de tournesol extrudé et formulé. Etude agronomique de pots de repiquage en tourteau de tournesol extrudé et formulé.	(Géneau 2006)

**Tableau I-23: Travaux antérieurs sur la transformation du tourteau de tournesol effectués au Laboratoire de Chimie Agroindustrielle.**

Ils ont permis d'établir les points suivants :

- ✓ Les protéines de tourteau de tournesol, essentiellement globulaires ne sont pas totalement dénaturées lors de l'extraction industrielle des lipides (Rouilly 2003). Leur dénaturation thermique se traduit par un pic endothermique observé par analyse enthalpique différentielle (AED) à une température variant de 190 à 120°C en fonction de leur teneur en eau (0 à 30%).
- ✓ Les protéines extraites par voie alcaline (pH 12, 50°C) et précipitées sont totalement dénaturées, et présentent une transition vitreuse dont la température varie de 180 °C à 5°C pour une teneur en eau croissante de 0 à 26% (Figure I-9). Ces isolats protéiques peuvent être mis en forme par injection moulage et

extrudés sous forme de films lorsqu'ils sont formulés avec un mélange eau/glycérol (Orliac 2003; Rouilly 2006). Lorsque les conditions d'extraction alcaline des protéines sont trop dures ( $\text{pH} \geq 12$ ,  $\text{température} \geq 50^\circ\text{C}$ ), les protéines sont partiellement hydrolysées en polypeptides, mais conservent leur propriétés adhésives permettant de les mettre en œuvre comme résine thermodurcissable pour l'obtention de panneaux de fibres (Vandenbossche Marechal 1998).

- ✓ La déstructuration, en extrudeur bi vis, en condition faiblement hydratée (30% d'eau) et une température de  $100^\circ\text{C}$ , provoque la dénaturation et la plastification des protéines (Géneau 2006). Les granulats d'extrudés obtenus, se présentent sous forme d'un mélange hétérogène d'agrégats de fibres partiellement défibrées et d'une matrice protéique. L'analyse du comportement rhéologique en phase fondue au rhéomètre capillaire des extrudats broyés et hydratés à 30% d'eau montre bien qu'il s'agit d'un composite thermoplastique qui peut s'écouler à  $120^\circ\text{C}$  avec des viscosités inférieures à 200 Pa.s dès lors que le taux de cisaillement sera supérieur à  $200 \text{ s}^{-1}$ , valeurs largement atteintes dans les conditions d'extrusion en filière ou d'injection pressage.
- ✓ L'agromatériau ainsi obtenu peut effectivement être mis en forme par injection (Rouilly 2002; Géneau 2006).

Sur la base de ces résultats et à la lumière des données bibliographiques que nous venons de décrire, l'objectif de notre travail expérimental est de développer au stade pilote le procédé de transformation du tourteau de tournesol en agrogranulats composites thermoplastiques, et de mettre au point les conditions de leur moulage par injection-pressage en vue du transfert à l'échelle industrielle de la production de ces agromatériaux.

Dans le chapitre suivant, après avoir confirmé et complété par de nouvelles analyses les propriétés des constituants du tourteau de tournesol, et en particulier les propriétés thermomécaniques et rhéologiques des protéines qu'il contient, nous décrirons les processus de sa transformation en extrudeur bi-vis, et le rôle des différents additifs sur la déstructuration des assemblages natifs, la dénaturation et la thermoplastification des protéines, la plastification et la granulation du mélange agrocomposite extrudé. La production de nouveaux grades de biocomposites sera

ensuite étudiée par coextrusion du tourteau avec d'autres sources de biopolymères et compoundage avec des polymères biodégradables.



## **Chapitre II. Etude de la transformation du tourteau de tournesol en agrogranulat biocomposite thermoplastique**



## II.1. Caractéristiques et propriétés du tourteau de tournesol pour sa transformation en agromatériau

### II.1.1. Composition du tourteau de tournesol et propriétés thermiques des protéines

Le tourteau de tournesol issu de la trituration industrielle des grains est un mélange hétérogène (Figure II-1) :

- ✓ de morceaux de coques (50% de la matière sèche du tourteau), en forme de plaques (1,21 à 2,61mm de longueur, 0,21 à 0,85mm de largeur, 0,14 à 0,22mm d'épaisseur) constituées d'un assemblage de fibres lignocellulosiques (cellulose : 41%, hémicellulose : 20%, lignine : 25% de matière sèche de coque),
- ✓ et de particules d'amande délipidées (50% de la matière sèche de tourteau ; 1,5 à 2% de lipides résiduels), plus ou moins agglomérées, contenant 56% de protéines.



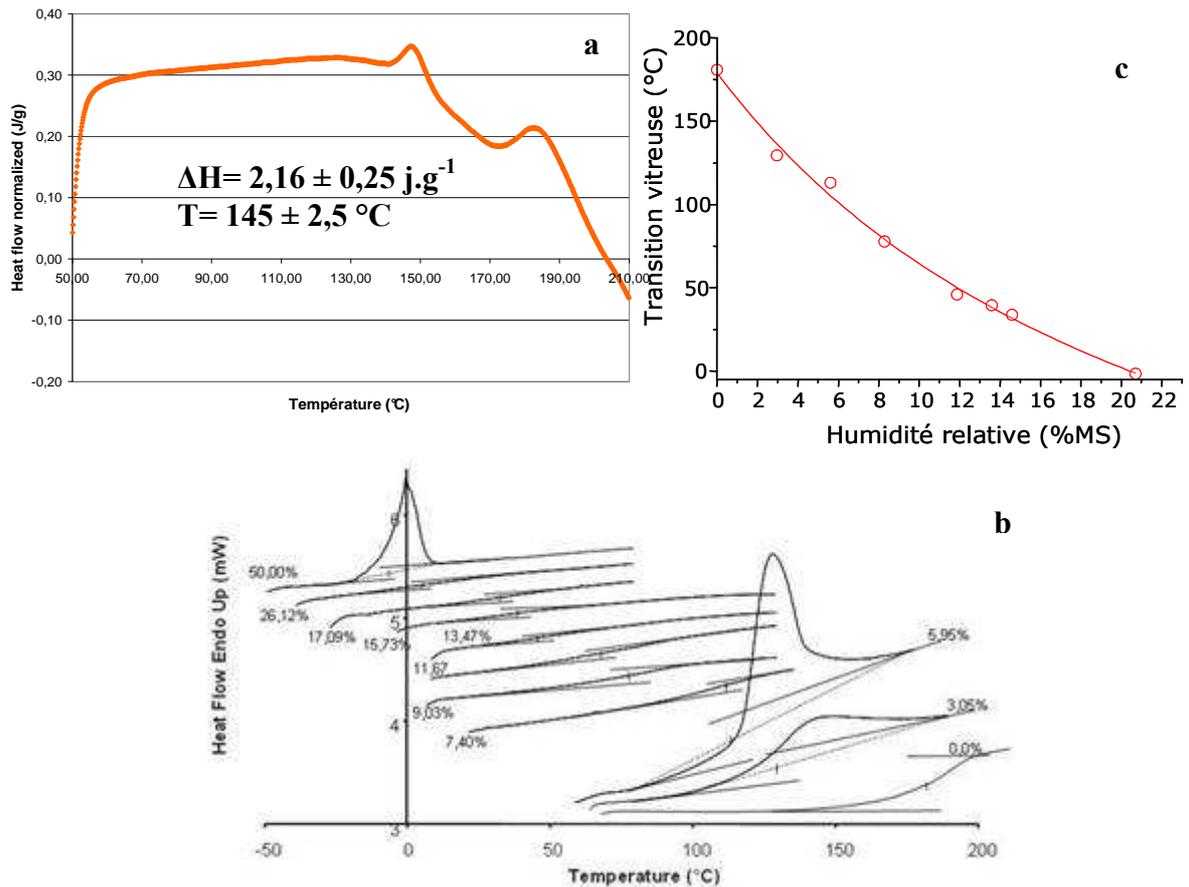
Figure II-1: Observation en microscopie optique du tourteau de tournesol mis en œuvre dans cette étude.

Ces protéines, majoritairement de type globuline (Figure II-2), et bien qu'une forte proportion soient devenues insolubles (Géneau 2006), ne sont pas totalement dénaturées par le procédé d'extraction de l'huile comme le montre la présence d'un pic endothermique observé en analyse enthalpique différentielle (AED) (Figure II-3 a). Extraites par voie alcaline (pH12) et isolées par précipitation acide, elles présentent une transition secondaire dont la température varie en fonction de leur teneur en eau (Figure II-3 b et c) (Rouilly et coll., 2001).

Fractions	Répartition %		
	Gueyasuddin 1970	Leyris 1998	Geneau 2006
globulines	56,2	36,6	28,9-34,4
albumines	22,	11,7	0,2-0,7
glutélines	17,0	21,5	17,3-25,3
prolamines	1,3	3,8	2,1-3,0



**Figure II-2: Composition et structure des protéines du tourteau de tournesol, observation au microscope électronique à balayage des structures globulaires.**

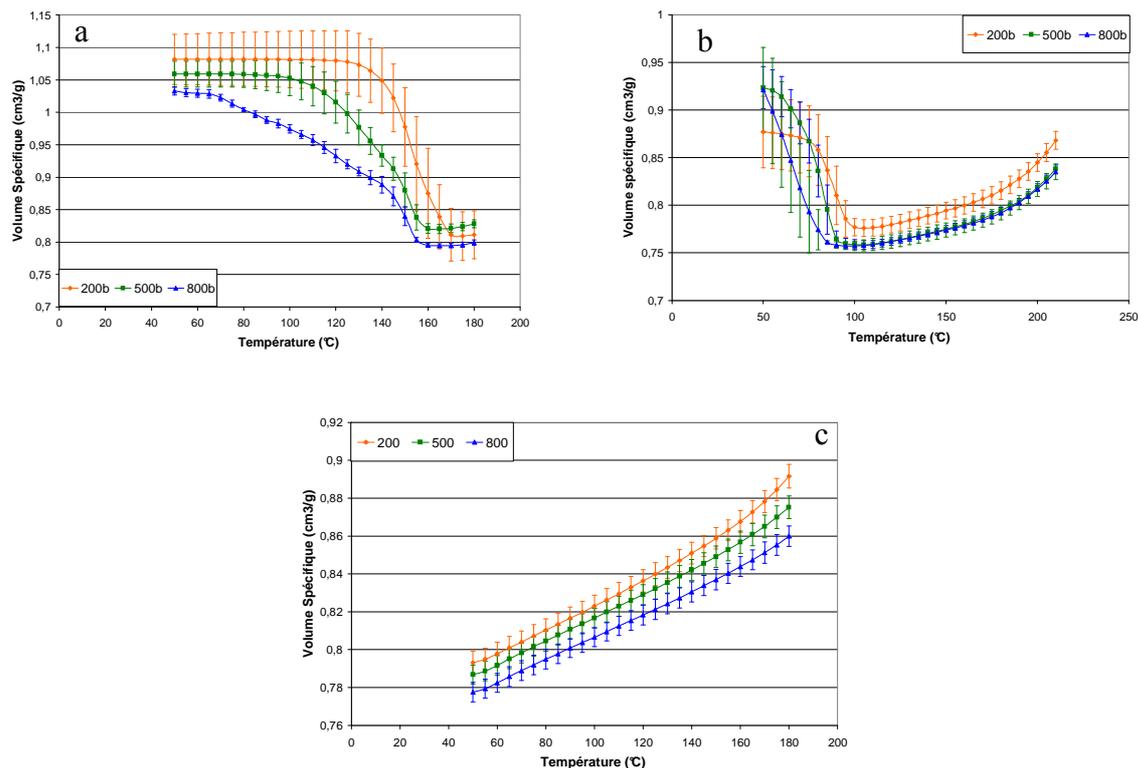


a : Thermogramme AED du tourteau de tournesol, b : Thermogramme AED des protéines extraites du tourteau de tournesol (Rouilly 2002), c : Evolution de la température de transition des protéines extraites de tournesol en fonction du taux d'hydratation (Rouilly 2001).

**Figure II-3: Propriétés thermiques des protéines du tourteau de tournesol.**

### II.1.2. Analyse PVT des extraits protéique et du tourteau de tournesol

Les analyses PVT (partie expérimentale n°IV.1) des isolats protéiques extraits par nos soins du tourteau de tournesol (partie expérimentale n°V) mettent en évidence plusieurs phénomènes en fonction de leur état d'hydratation (Figure II-4).



**Figure II-4: Analyses PVT des protéines extraites de tourteau de tournesol sèche (a), à MS=92% (b) et à MS=80 % (c).**

a) dans le cas de l'extrait protéique sec, l'augmentation de la température à pression constante se traduit par une nette diminution du volume spécifique (Figure II-4a). Cette densification débute à d'autant plus faible température que la pression imposée est élevée, présente une nette inflexion dans la zone de 145 à 155°C, pour s'achever à des valeurs proches de  $0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (densité  $1,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) au trois pressions envisagées, pour des températures comprises entre 160 et 170°C (Tableau I-21).

Pression (bar)	Température (°C)		
	Début densification	Inflexion	Fin densification
200	125	155	170
500	105	155	160
800	70	155	160

**Tableau II-1: Températures caractéristiques de densification des protéines sèches extraites de tourteau de tournesol.**

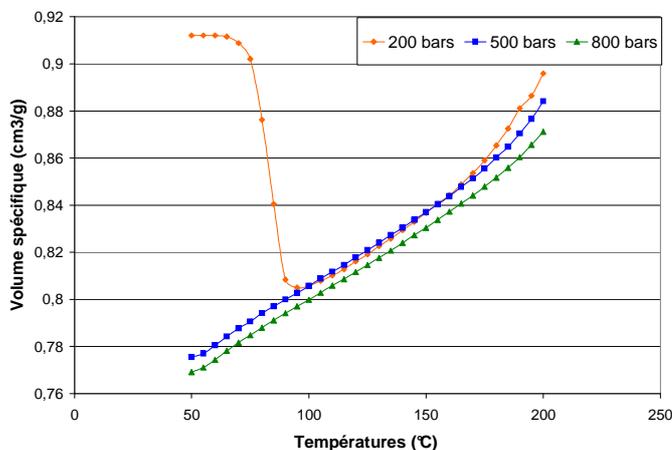
Cette transformation de la poudre d'extrait protéique s'apparente à un phénomène de frittage. En effet, le frittage est défini comme le passage d'un compact pulvérulent (poudre) à un matériau cohérent sous l'action de la chaleur. Au cours de cette transformation le volume de la pièce frittée diminue en général (phénomène de retrait). La consolidation du compact s'effectue par la formation de liaisons entre les grains ; s'il y a fusion au cours du frittage, celle-ci est très localisée pour les matériaux réfractaires, ou ceux qui se décomposent avant de fondre. Le frittage est un moyen pour produire des pièces à des températures inférieures aux températures de fusion ou de décomposition (Bernache-Assollant 2005). On parle alors de frittage en phase solide, lorsque tous les constituants restent solides, et la densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains.

Par ailleurs, lorsqu'un matériau fritte difficilement, un moyen efficace pour le densifier totalement consiste à appliquer une pression en même temps que l'on chauffe; on parle alors de frittage sous charge. L'application d'une pression permet d'abaisser sensiblement les températures et les temps de frittage. Le rôle de la pression est double : elle permet la mise en compression des grains aux points de contact, et la réorganisation des grains par glissement au cours du frittage (Coble 1970).

Dans le cas de notre extrait, le phénomène de densification par frittage des grains serait amplifié par la transition des protéines vers un état caoutchoutique, voire fondu, dont la température se situe autour de 160 à 170°C pour des très faibles taux d'hydratation.

- b) A l'appui de cette dernière hypothèse, la densification de la poudre protéique à un taux d'hydratation de 8% se produit, pour les trois pressions appliquées, à des températures nettement plus faibles (Figure II-4b : de 65 à 85°C) situées autour de la température de transition des protéines déterminée en DSC à ce taux d'hydratation (Figure II-3 c). Cette densification, comme le phénomène de frittage, est irréversible comme le montre le diagramme PVT obtenu pour trois cycles successifs d'application de la pression (200, 500 puis 800 bars) de 50 à 180°C avec refroidissement à 50°C entre chaque cycle (Figure II-5). Lorsque l'hydratation de l'extrait est encore plus élevée (20% d'eau), le phénomène de densification n'est plus observable sur les diagrammes PVT (Figure II-4c) : la

température de transition des protéines à de tels taux d'hydratation est inférieure à la température ambiante, et la poudre protéique est densifiée dès l'application de la contrainte de pression à 50°C.



**Figure II-5: Diagramme PVT d'isolat protéique de tourteau de tournesol (MS=92%) à trois pressions consécutives (200, 500 et 800 bars)**

- c) Par contre, à partir de l'état de densité maximum de l'extrait protéique, l'augmentation de la température provoque une nouvelle augmentation du volume spécifique, quasi linéaire jusqu'à des valeurs proche de 160°C, et 180°C respectivement pour des taux d'hydratation de l'isolat protéique de 20 et 8%. Ce comportement, classiquement observé avec les polymères synthétiques, traduit l'augmentation du volume occupé par les polymères dans leur état fondu sous l'effet de l'agitation des macromolécules provoqué par l'élévation de température. Cette augmentation du volume spécifique est d'autant plus sensible que les protéines sont plastifiées par l'eau.

Plusieurs modèles prédictifs des comportements PVT ont été développés. Ainsi, Sato et coll. ont développé un modèle prédictif à partir d'équations d'état se basant sur la théorie de la cellule modifiée par les contributions de groupes (Dee 1988) (group contribution modified cell model equation of state, GCMCM EOS) applicable aux polymères fondus. Ce modèle requiert seulement la connaissance de la structure de la molécule pour prévoir son comportement *PVT* (Sato 1998; Yoshiyuki Sato 2000). Rodgers a comparé ce modèle à cinq autres, et démontré qu'il fait partie des modèles les plus précis pour 56 polymères.

L'équation d'état de la cellule modifiée peut s'écrire par :

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 0,8909r} - \frac{2}{\tilde{T}} \left( \frac{1,2045}{\tilde{V}^2} - \frac{1,011}{\tilde{V}^4} \right) \quad (1),$$

Où  $r$  est le coefficient correcteur du volume libre, qui est égal à 1,07  $\tilde{V}$ ,  $\tilde{P}$  et  $\tilde{T}$  sont les variables réduites :

$$\tilde{V} = \frac{V}{V^*} \quad (2); \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (3); \quad \text{et} \quad P = \frac{P}{P^*} \quad (4)$$

avec  $V^*$ ,  $T^*$  et  $P^*$  les paramètres caractéristiques :

$$V^* = \frac{\sigma^3}{M_0} \quad (5); \quad T^* = \frac{qz\varepsilon^*}{cR} \quad (6); \quad \text{et} \quad P^* = \frac{cRT^*}{sM_0V^*} \quad (7)$$

Les approximations suivantes sont utilisées :  $qz = s(z-2) + 2 \approx s(z-2)$  et  $c = s/3$  (9)

Où  $\sigma$  est le diamètre de la sphère dure d'un segment,  $M_0$  est la masse molaire du segment,  $\varepsilon^*$  est l'énergie caractéristique d'interaction mer-mer,  $z$  (=12) est le nombre de coordination,  $3c$  sont les degrés de liberté externe,  $qz$  est le nombre de plus proches voisins par chaîne, et  $R$  est la constante des gaz parfaits. Notons qu'en insérant l'approximation (9) dans les équations (6) et (7) les «  $c$  » disparaissent.

De plus, le nombre de variables indépendantes est de 3. A l'aide des méthodes des contributions des groupes,  $V^*$ ,  $\varepsilon^*$  et  $M_0$  sont déterminées comme des variables indépendantes et sont calculées à l'aide des équations :

$$V^* = \frac{\sum_k n_k R_k}{M_r} \quad (10); \quad \varepsilon^* = \sum_k \sum_l \theta_k \theta_l (e_{kk} e_{ll})^{1/2} \quad (11); \quad \theta_k = \frac{n_k Q_k}{\sum_l n_l Q_l} \quad (12); \quad Q_k = \frac{A_{wk}}{C_A} \quad (13);$$

$$M_0 = \frac{M_r}{\sum_k n_k a_k} \quad (14).$$

Où  $n_k$  est le nombre de groupe  $k$  dans un monomère,  $R_k$  est le paramètre du volume du noyau dur du groupe  $k$ ,  $M_r$  est la masse molaire du monomère,  $\theta_k$  est la fraction de la surface du groupe  $k$  dans le monomère,  $e_{kk}$  est le paramètre d'interaction énergétique entre les groupes  $k$ - $k$ ,  $Q_k$  est le paramètre de surface du groupe  $k$ , et  $a_k$  est le paramètre de la masse molaire du groupe  $k$ .

Pour appliquer un tel modèle au cas complexe des protéines du tourteau de tournesol plusieurs hypothèses simplificatrices sont nécessaires.

- Hypothèse I: Les protéines du tourteau de tournesol sont majoritairement composées de globulines (paragraphe 1.4.4.1 et Figure II-2), dont la composition en acides aminés est donnée dans le Tableau II-2.

<b>Acides Animés</b>	<b>Globuline</b>
Asp	119
Thr	39
Ser	51
Glu	184
Pro	47
Gly	85
Ala	70
Cys	13
Val	68
Met	15
Ile	52
Leu	74
Tyr	23
Phe	49
Try	-
Lys	27
Hist	22
Arg	61

**Tableau II-2: Compositions en acides aminés en g.mol<sup>-1</sup> des globulines du tourteau de tournesol.**

En première approximation, les protéines de tournesol seront modélisées comme des polymères des acides aminés principaux des globulines. La chaîne macromoléculaire est ainsi simplifiée en supprimant les acides suivant Cystéine, Méthionine, Lysine et Histidine, qui sont minoritaires.

- Hypothèse 2 : pour simplifier les calculs, la chaîne macromoléculaire protéique est assimilée à un homopolymère, dont le motif de répétition sera composé de la moyenne des différents segments de tous les co-monomères (Tableau II-3).

Acides Aminé	tournesol Glob.	% Glob.	Segments par acide amine									
			CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	CH	C	COO	OH	NH	CH=CH	C=CH	NH <sub>2</sub>
Asp	119	12,9	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0
Thr	39	4,2	1	0	1	0	0	1	0	0	0	0
Ser	51	5,5	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0
Glu	184	20,0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0
Pro	47	5,1	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0
Gly	85	9,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ala	70	7,6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Val	68	7,4	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0
Ile	52	5,6	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0
Leu	74	8,0	2	1	1	0	0	0	0	0	0	0
Tyr	23	2,5	0	1	0	0	0	1	0	2	1	0
Phe	49	5,3	0	1	0	0	0	0	0	2	1	0
Try	-											
Arg	61	6,6	0	3	0	0	0	0	1	0	0	2
<b>Total</b>	<b>922</b>	<b>100,0</b>	<b>8</b>	<b>14</b>	<b>4</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>2</b>

Tableau II-3: Répartition des différents acides amines et de leur segments associés dans les protéines de tournesol.

Les chaînes macromoléculaires des protéines du tourteau de tournesol seront donc considérées comme des homopolymères ayant pour motif de répétition un monomère modèle composé de 2,8254 segments, dans les proportions décrites dans le Tableau II-4.

Segments	Composition moyenne
CH <sub>3</sub>	0,5390
CH <sub>2</sub>	1,1497
CH	0,2527
C	0,0000
COO	0,3286
OH	0,1226
NH	0,0662
CH=CH	0,1562
C=CH	0,0781
NH <sub>2</sub>	0,1323
<b>Total</b>	<b>2,8254</b>

Tableau II-4: Répartition des différents segments dans le monomère moyen de la chaîne protéique idéalisée.

Sous ces hypothèses, le modèle GCMCM EOS permet de tracer les diagrammes PVT pour les pressions de 200, 500 et 800 bars (Figure II-6).

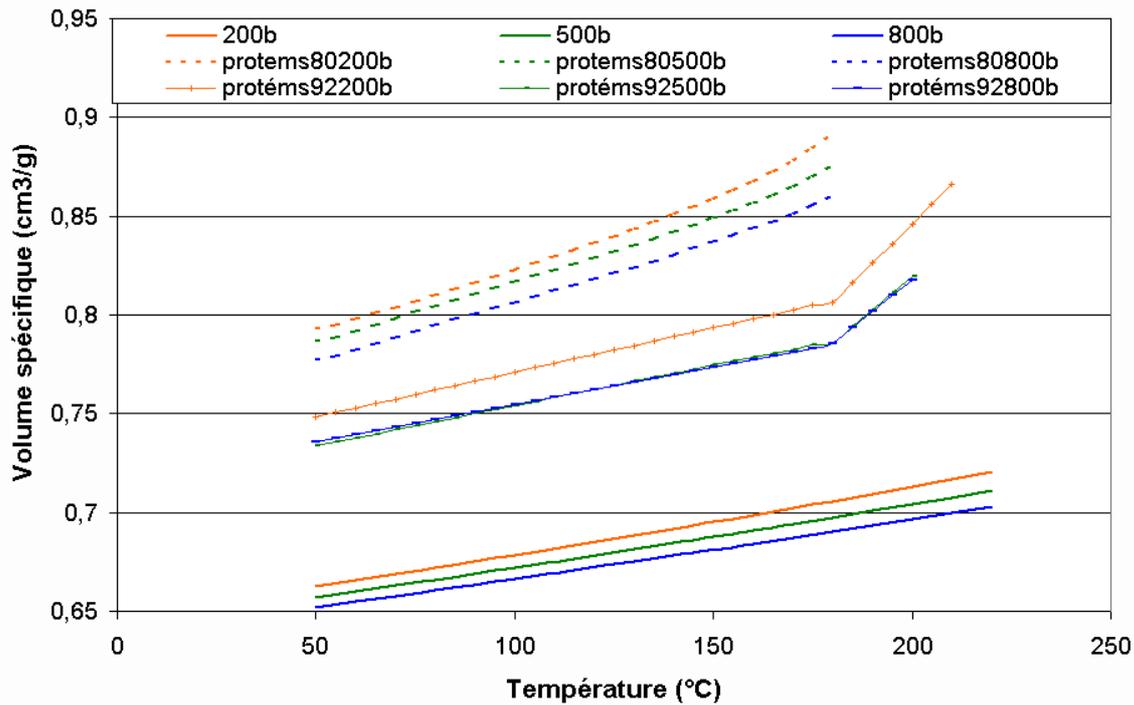


Figure II-6: Comparaison du modèle prédictif GCMCM EOS (Trait plein) et des analyses PVT sur des protéines extraites (92 et 80 % MS) pour des pressions de 200, 500 et 800 bars.

	Pente des diagrammes PVT pour les protéines		
	MS=80%	MS=92%	Modèle
200 bars	$7,08 \times 10^{-4}$	$4,91 \times 10^{-4}$	$3,52 \times 10^{-4}$
500 bars	$6,21 \times 10^{-4}$	$4,39 \times 10^{-4}$	$3,25 \times 10^{-4}$
800 bars	$5,89 \times 10^{-4}$	$4,07 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-4}$

Tableau II-5: Comparaison des pentes des diagrammes PVT pour les protéines.

La comparaison des courbes modèles et des courbes expérimentales obtenues pour les protéines extraites, dans le domaine de linéarité de l'augmentation du volume spécifique, met en évidence deux points :

- ✓ Les valeurs de volume spécifique calculées à partir de la protéine modèle sont inférieures aux valeurs expérimentales, d'autant plus que la protéine extraite est hydratée. La présence d'eau, qui plastifie les protéines et donc tiendrait à augmenter le volume libre du système, n'est cependant pas suffisante pour expliquer ces écarts, puisque le volume spécifique minimum atteint dans le cas de l'extrait protéique sec reste supérieur (Figure II-6 :  $0,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Les hypothèses simplificatrices de modélisation de la protéine, qui ne prennent pas

en compte le caractère polypeptidique ramifié des protéines pourraient expliquer cet écart.

- ✓ La pente des domaines de linéarité des diagrammes PVT expérimentaux diminue avec le taux d'hydratation et se rapproche de celle du modèle (Tableau II-5). La comparaison avec le cas des extraits protéiques secs n'est pas directement possible puisque le domaine de linéarité est décalé vers les valeurs élevées de température ( $>180^{\circ}\text{C}$ ). Néanmoins, l'extrapolation des courbes conduit aussi à des valeurs de pente proches du modèle.

Malgré ces différences avec le modèle, les extraits protéiques se comportent bien, à partir d'une première transition, comme un matériau proche d'un homopolymère de type polyamide. Cette première transition se traduit par des valeurs maximum de densité du matériau sous pression, à une température dépendante de son taux d'hydratation, proche de la valeur de la transition vitreuse observée en DSC au même taux d'hydratation. Notons cependant, que les diagrammes PVT des extraits protéiques hydratés font aussi apparaître un second changement de pente des courbes de volume spécifique à une température élevée ( $180^{\circ}\text{C}$  pour 8% d'eau et  $160^{\circ}\text{C}$  pour 20% d'eau) (Figure II-4 b et c). Ce changement de pente est aussi caractéristique de la transition vitreuse des polymères classiques vers un état fondu. Il pourrait donc indiquer l'existence d'une seconde transition dans le cas de nos extraits protéiques, transition cependant moins sensible au taux d'hydratation. L'hypothèse d'une transformation chimique (réaction des protéines entre elles ou avec d'autres coproduits extraits à température et pression élevées) ou d'une dégradation des protéines dans cette zone de température n'est pas à exclure. Rappelons cependant que les analyses ATG des extraits protéiques avaient montré que la perte de masse entre  $150$  et  $200^{\circ}\text{C}$  est peu significative (Géneau 2006).

Les diagrammes PVT du tourteau brut (92% de matière sèche) (Figure II-12) révèlent un comportement très voisin de celui des protéines à taux d'eau équivalent (Figure II-4 a). Les différences des températures pour les transitions observées et de volume spécifique du matériau peuvent être imputées à la présence de fibres dans le tourteau. Mais l'équivalence des diagrammes PVT tend à confirmer que le comportement du mélange fibre-protéine que constitue le tourteau est bien directement lié à celui des protéines.

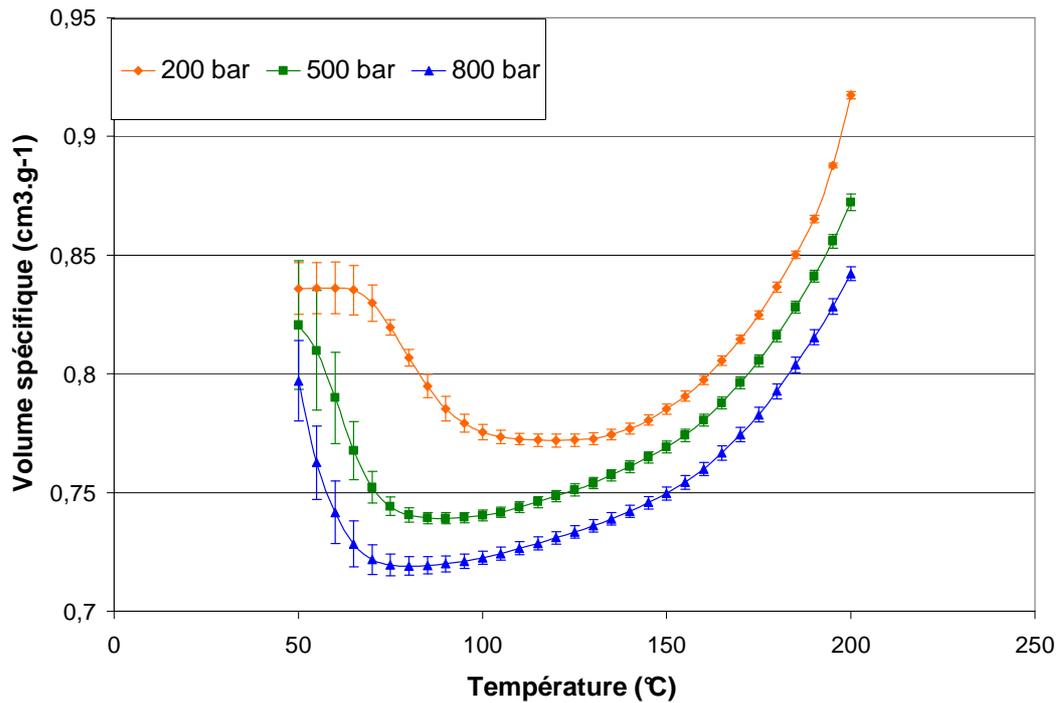


Figure II-7: Diagrammes PVT du tourteau (92 % MS)

### II.1.3. Analyse Mécanique Dynamique des extraits protéiques et du tourteau de tournesol

Les spectres des analyses mécaniques dynamiques (AMD) (partie expérimentale n°IV.4) des extraits protéiques à différents taux d'hydratation sont rassemblés dans la Figure II-8.

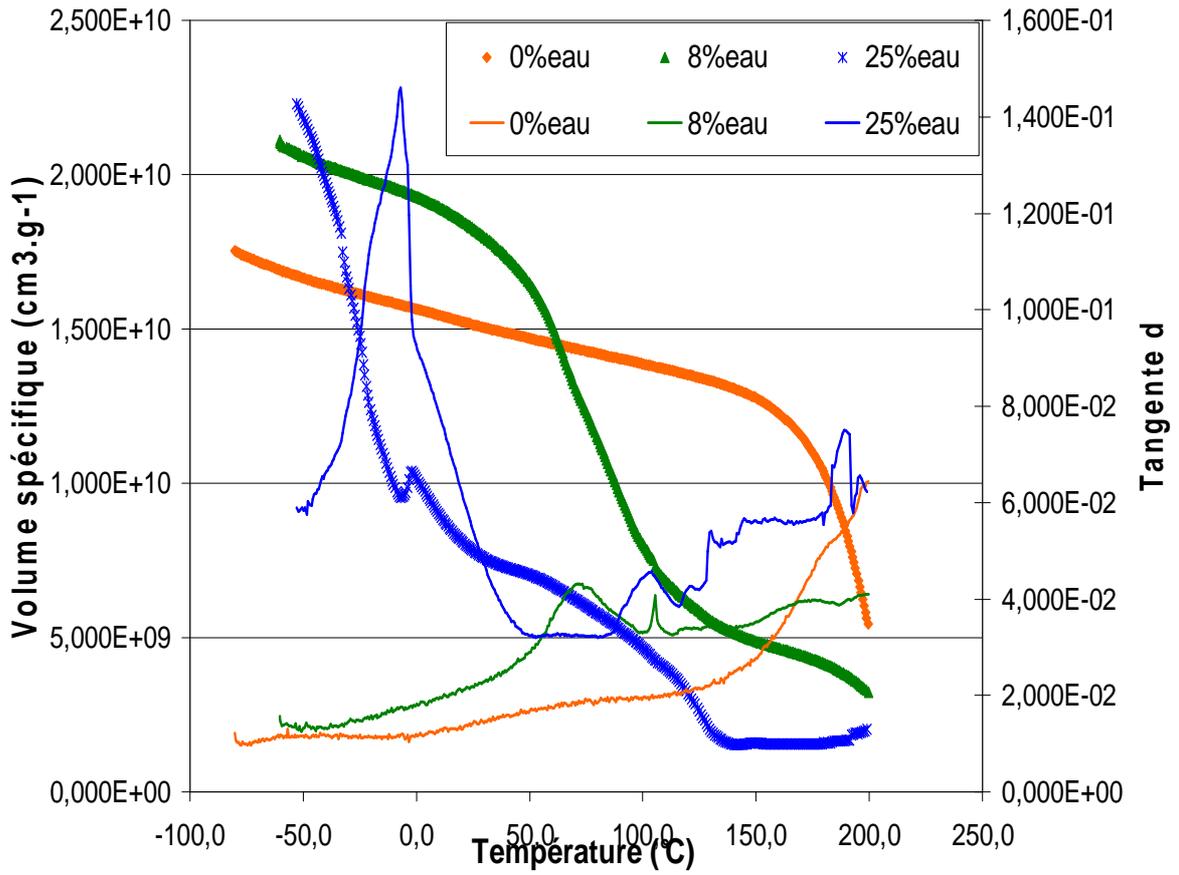


Figure II-8: Spectres de l'analyse dynamique des extraits protéiques à différents taux d'hydratation.

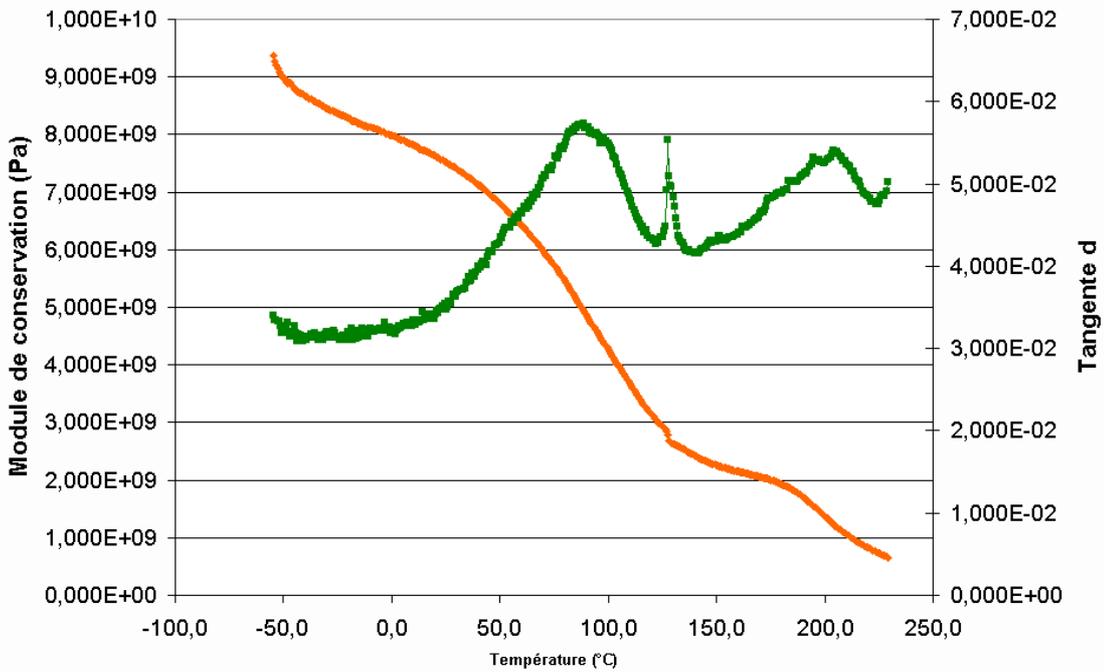


Figure II-9: Spectres de l'analyse dynamique du tourteau de tournesol à un taux d'hydratation de 8%.

Le module de conservation  $E'$ , qui traduit l'énergie conservée et restituée par le matériau grâce à sa déformation réversible (déformation élastique) diminue avec l'augmentation de la température en suivant une courbe d'allure sigmoïde, avec un ou plusieurs points d'inflexion plus ou moins marqués en fonction du taux d'hydratation du matériau. La principale et nette chute du module de conservation se situe dans la même zone de température que celle observée sur les diagrammes PVT pour la densification du matériau, à taux d'hydratation équivalent. Il en est de même pour le tourteau de tournesol.

Parallèlement aux changements de pentes observés pour le module de conservation, le module de perte  $E''$ , qui traduit l'énergie dissipée sous forme de chaleur par frottements internes et écoulement visqueux, conduisant à une déformation non réversible (déformation plastique) passe par un maximum. Le facteur de perte (tangente  $\delta = E''/E'$ ) permet d'évaluer la perte d'énergie par rapport à celle restituée, et indique par ses maxima, de façon plus sensible, les températures associées aux phénomènes de transition du comportement viscoélastique du matériau. Pour l'extrait protéique, le maximum du facteur de perte, associé à la première chute du module de conservation, et qui est le plus net, se situe à une température très voisine, à taux d'hydratation équivalent, de celle observée en DSC pour la transition vitreuse des protéines d'une part, et pour l'inflexion des courbes sur les diagrammes PVT dans la phase de densification (Tableau II-6). Il en est de même dans le cas du tourteau, ce qui confirme une fois de plus l'existence d'une transition secondaire des protéines du tourteau de tournesol qui déterminera les propriétés viscoélastiques de ce matériau.

Température (°C)	Extrait protéique			Tourteau brut
	Sec ( $\approx 0\%$ eau)	8% d'eau	25% d'eau	6-7% d'eau
Transition DSC	170-180	75	< 0	-
Inflexion densification PVT	155	65-85	-	85-95
Maximum tg $\delta$ AMD	170	70	10	70

**Tableau II-6: Comparaison des températures de la première transition observée pour l'extrait protéique et le tourteau de tournesol.**

Remarquons cependant que les analyses AMD font apparaître aussi d'autres maximums du facteur de perte associé à des chutes du module de conservation, qui indiquent aussi l'existence d'autres phénomènes de transition (Tableau II-7). Masqués dans le cas de l'extrait protéique sec, ils apparaissent de façon plus ou moins nette et se déplacent de façon plus ou moins sensible avec le taux d'hydratation. Le spectre AMD du tourteau fait apparaître lui aussi deux maximum de tangente  $\delta$ , à des températures proches de celles observées pour les protéines extraites, au même taux d'hydratation.

<b>Extrait protéique (% eau)</b>	<b>Températures des maxima du facteur de perte (en °C)</b>				
Sec ( $\approx 0\%$ )	-	-	-	-	170-200
25%	-10	-5	100	130	170
8%	70	110	-	130	160
<b>Tourteau brut (8% d'eau)</b>	70	-	-	135	180

**Tableau II-7: Température des maxima du facteur de perte observé sur les spectres AMD de l'extrait protéique et du tourteau de tournesol.**

Difficiles à attribuer avec certitude en l'état actuel des connaissances sur la structure des protéines en fonction de leur état de transformation, ces différents maxima du facteur de perte révèlent l'hétérogénéité du tourteau de tournesol pour sa transformation en matériau composite. En effet, les protéines susceptibles de former la matrice thermoplastifiée du composite sont en réalité une famille de biopolymères (globuline, albumine, glutéline, prolamine), sensibles à la dénaturation (protéines solubles et insolubles), et à la dépolymérisation en fonction des conditions de transformation (Géneau 2006), qui ne conduisent donc pas aux mêmes transitions en fonction de la température et de l'hydratation. Par ailleurs, d'autres biopolymères, comme les polysaccharides pariétaux (hémicelluloses, pectines) sont aussi présents dans l'amande et susceptible de conduire à des phénomènes de transition.

En dépit de cette complexité, le principal phénomène de transition, attribué à une transition vitreuse des protéines et plus spécifiquement des globulines, apparaît nettement prépondérant, et l'effet de cette transition sur les caractéristiques viscoélastiques des protéines extraites et du tourteau de tournesol permet d'envisager l'étude de son écoulement en phase « fondue ».

## II.1.4. Comportement rhéologique en phase fondue des extraits protéique et du tourteau de tournesol

Finement broyé (28% de particules de taille inférieure à 0,5mm et 59% compris entre 0,5 et 0,8 mm et 13% supérieure à 0,8mm) le tourteau hydraté à 25% d'eau peut effectivement s'écouler dans un rhéomètre constitué d'une extrudeuse monovis équipée d'une filière capillaire (partie expérimentale n°IV.3) à 120°C, avec un comportement rhéofluidifiant, qui peut être correctement représenté par la loi-puissance d'Ostwald de Waele ( $\eta = K|\dot{\gamma}|^{m-1}$ ) (Figure II-10).

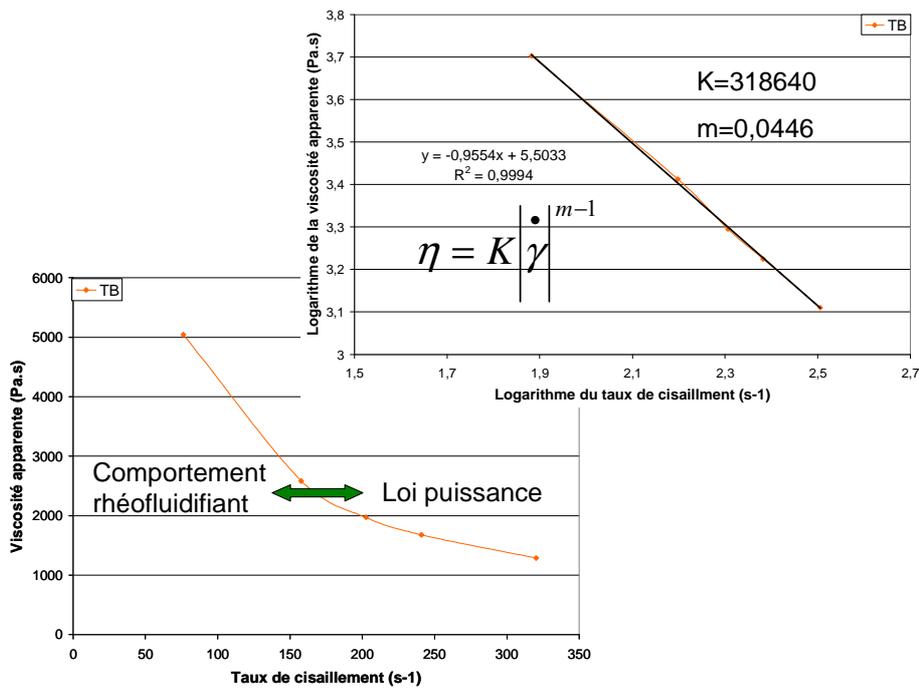


Figure II-10: Comportement rhéologique du tourteau de tournesol hydraté à 25% et extrudé en monovis à 120°C à travers une filière capillaire.

De même, l'extrait protéique hydraté à 25% s'écoule avec un comportement rhéofluidifiant, mais avec des viscosités nettement plus faibles à taux de cisaillement équivalent (Figure II-11). Cette différence peut évidemment être attribuée à la présence de la charge fibreuse dans le tourteau de tournesol. Par contre, dans les deux cas, la valeur de la consistance K, obtenue par extrapolation du modèle loi puissance est très élevée, et est

associée à un indice de pseudoplasticité très faible (proche de 0). Ce qui confirme que le comportement à l'écoulement sous contrainte thermomécanique du tourteau de tournesol est bien régi par celui des protéines, à taux d'hydratation équivalent. En dépit de la transition des protéines ( $T \approx 0^\circ\text{C}$  à 25% d'eau), l'enchevêtrement du réseau biopolymère reste très élevée à faible taux de cisaillement. Cependant, le faible indice de pseudoplasticité montre qu'une légère augmentation du taux de cisaillement dans la gamme de 100 à 200  $\text{s}^{-1}$  permet théoriquement d'atteindre rapidement des viscosités compatibles avec un écoulement du matériau.

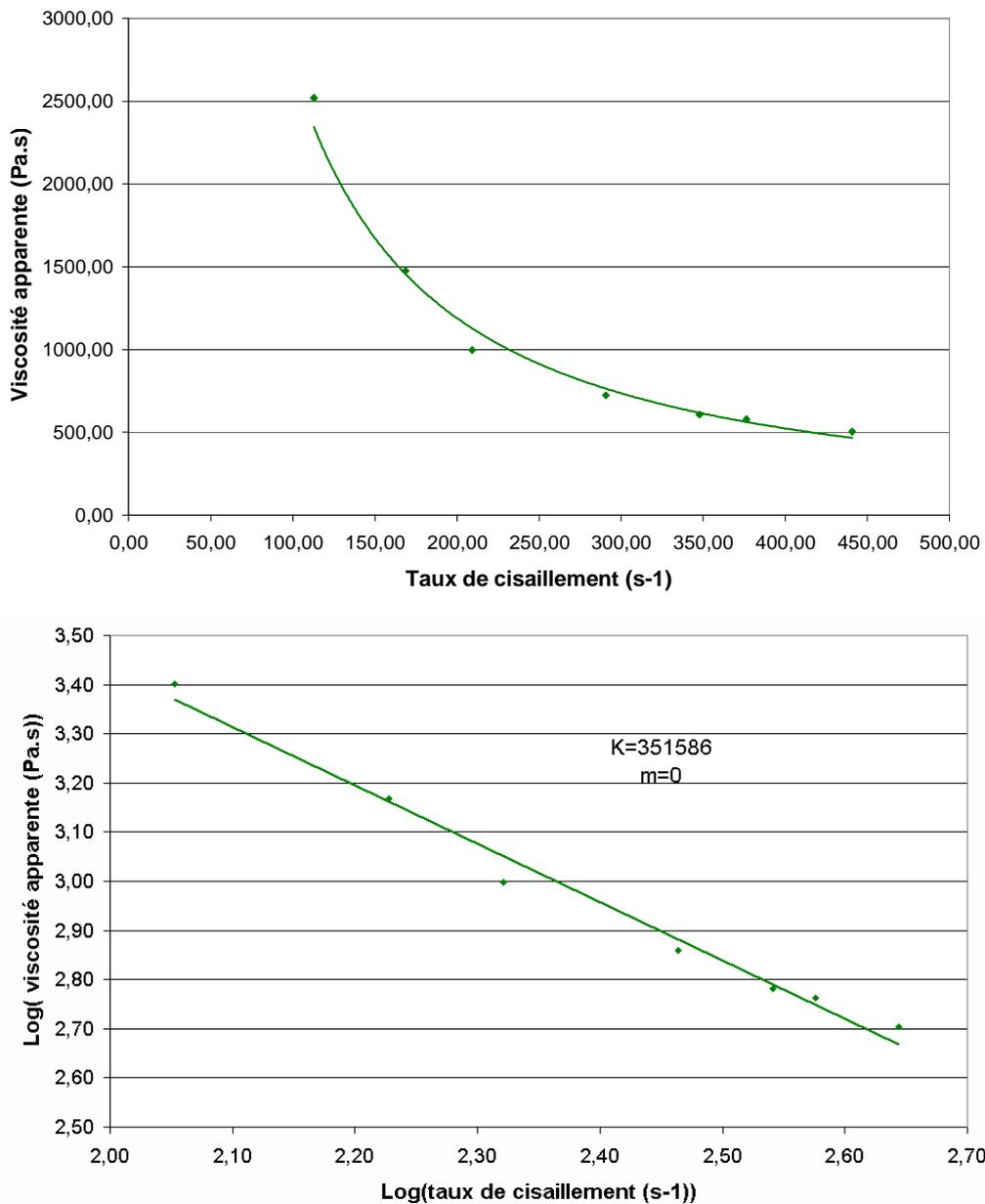


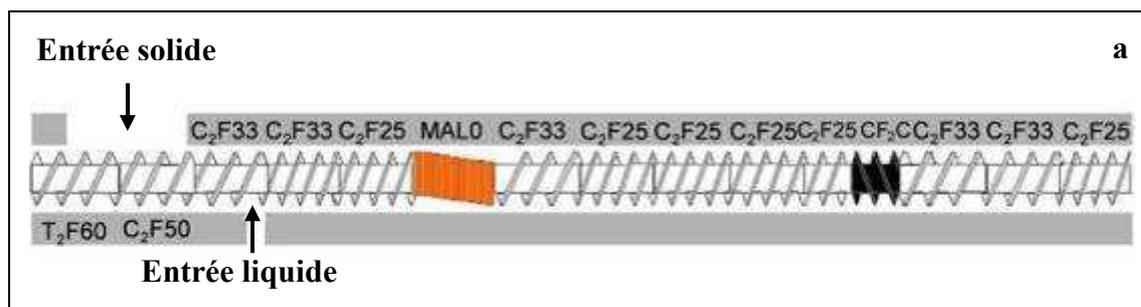
Figure II-11: Comportement rhéologique de l'extrait protéique de tourteau de tournesol, hydraté à 25% et extrudé en monovis à 120°C à travers une filière capillaire.

Toute la difficulté sera, comme nous le verrons par la suite, d'appliquer cette contrainte de cisaillement dans des conditions ne conduisant pas à la dégradation des protéines du fait de l'auto-échauffement dans le système mécanique d'application de la contrainte, et préservant l'équilibre d'hydratation des protéines pour ne pas déplacer leur température de transition vers des valeurs supérieures à la température de consigne choisie.

En conclusion, le tourteau industriel de tournesol peut donc bien être considéré comme une matière première pour l'obtention d'un biocomposite dans lequel :

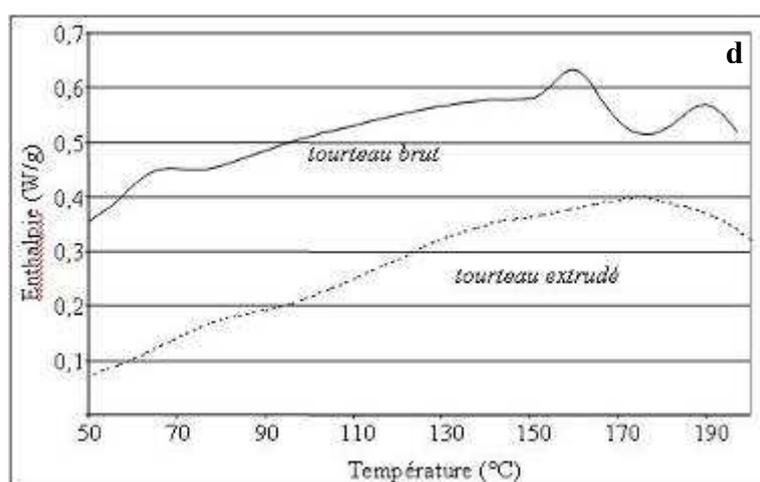
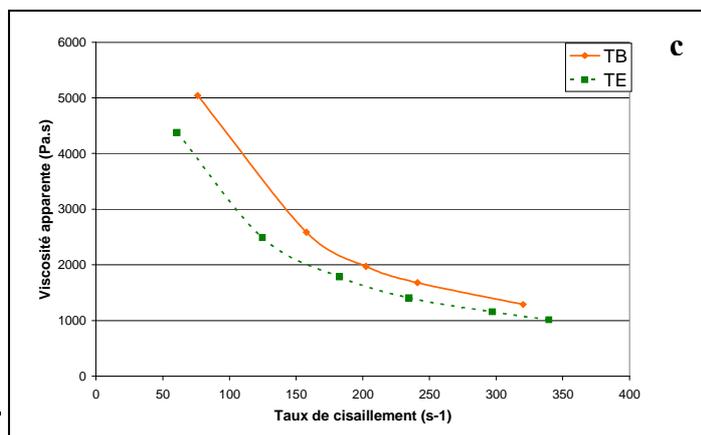
- ✓ La fraction protéique, qui représente 31% de la matière sèche du tourteau, issue à 90% de la poudre d'amande délipidée, sous une forme peu dénaturée (Géneau 2006), contribuerait à la formation de la matrice biopolymère thermoplastique,
- ✓ Et la fraction fibreuse, qui représente 45% de la matière sèche du tourteau, issue à 88% des morceaux de coque sous forme d'amas plaquettaires, contribuerait à la formation d'un renfort.
- ✓ L'obtention d'un tel biocomposite nécessitera cependant trois transformations élémentaires pour permettre la mise en forme de l'agromatériau par injection pressage :
  - 1) La dénaturation des protéines au sens de la déstructuration des assemblages supramoléculaires (structure quaternaire sous forme d'agrégats corpusculaires sphérique des globulines en particulier). Première étape de la transformation, elle peut être suivie par AED à travers l'évolution du pic endothermique correspondant à ce type de structure (Rouilly 2003) (Figure II-3). Elle peut être comparée à la déstructuration des granules d'amidon dans le cas des farines de céréales (Roberta C. R. Souza 2002), conduisant à une transition vers une structure amorphe du réseau biopolymère, dont la température est très sensible au taux d'hydratation.
  - 2) La plastification des protéines, au sens de l'insertion de molécules d'eau entre les chaînes du réseau biopolymère, qui permet de diminuer la température de sa transition vitreuse vers un état caoutchoutique, puis de liquide visqueux, dont l'écoulement sous contrainte thermomécanique devient possible. La plastification des protéines peut être observée en AMD (Géneau 2006) et à travers les diagrammes P.V.T..

- 3) La déstructuration des morceaux de coques de tournesol, au sens d'une réduction de la taille des particules et surtout d'un défibrage de ces assemblages de fibres lignocellulosiques, permettant leur incorporation dans la matrice protéique pour obtenir un mélange plus homogène. Elle peut être suivie à travers l'observation microscopique du mélange, dont l'aptitude à l'écoulement peut être qualifiée par rhéométrie capillaire.
- 4) La destruction des amas fibreux de coque de tournesol, la dénaturation et la plastification par l'eau des protéines peuvent être obtenues par traitement du tourteau dans un extrudeur bi-vis, équipé d'un profil de vis adapté pour obtenir un effet de cisaillement contrôlé, à 30% de taux d'hydratation du tourteau et 100°C de température du fourreau, en l'absence de filière en sortie de l'extrudeur (Figure II-12)(Rouilly 2002). L'extrudat obtenu se présente alors sous forme d'agglomérats de taille assez variable, souples, formés d'une matrice d'apparence continue dans laquelle sont emprisonnées des fibres de petites tailles, associées cependant à des fragments fibreux de plus grandes tailles. La dénaturation des protéines n'est pas totale, mais le tourteau extrudé hydraté à 25% d'eau s'écoule effectivement en phase fondue à 120°C dans la filière capillaire.



**Conditions opératoires d'extrusion** **b**

Température de consigne du fourreau (°C)	100
Vitesse de rotation de vis (t.min <sup>-1</sup> )	200
Alimentation solide (kg.h <sup>-1</sup> )	22,3
Alimentation liquide (kg.h <sup>-1</sup> )	6,5
Débit sortie (kg.h <sup>-1</sup> )	26,2
Matière sèche en sortie (%)	78,8
Intensité (A)	40-45



a : Profil de vis utilisé par Rouilly ; b : Conditions opératoires d'extrusion ; c : Rhéolométrie capillaire de TB et TE ; d : Analyse enthalpique différentielle de TB et TE .

**Figure II-12: Conditions d'extrusion d'après Rouilly et caractéristiques du tourteau extrudé (TE) comparée au tourteau brut (TB) (Rouilly, 2002).**

A partir de ces acquis, l'objectif de cette première partie de notre étude est d'améliorer les propriétés des granulats de l'agromatériau obtenu par extrusion bivis du tourteau de tournesol en vue de sa mise en forme par injection pressage, dans des conditions adaptées pour la production industrielle de pièces d'usage.

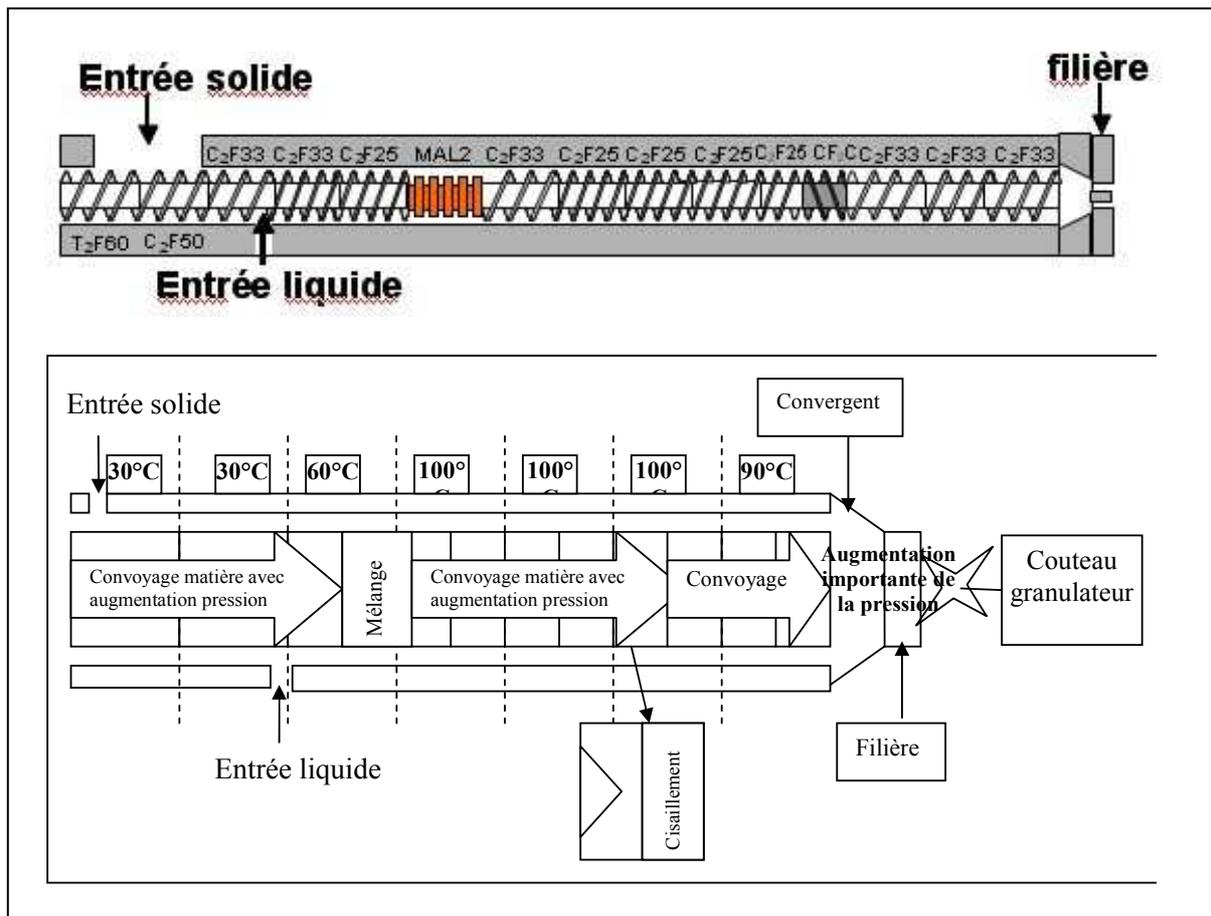
Deux voies ont été envisagées pour atteindre cet objectif :

- ✓ D'une part, la mise en œuvre d'une étape d'extrusion-granulation en sortie de l'extrusion bi-vis, permettant d'obtenir des granulats de taille reproductible, stabilisés et aptes à une plastification contrôlée dans la vis de l'unité d'injection de la presse à injecter ;
- ✓ D'autre part, la formulation et le compoundage du tourteau de tournesol lors de l'extrusion bi-vis avec des biopolymères ou des polymères biodégradables, en vue d'obtenir une amélioration des propriétés rhéologiques, mécaniques et de durabilité des matériaux biocomposites mis en forme.

## **II.2. Étude de l'extrusion granulation des tourteaux de tournesol**

Couramment mise en œuvre pour la formulation et le compoundage (mélange de charges, de polymères ou de colorants) des polymères synthétiques, en raison de son efficacité pour le micromélange en phase fondue, la technique d'extrusion bi-vis est particulièrement bien adaptée à la production de granulats en continu, obtenus par granulation ou découpe d'un ou plusieurs joncs extrudés à travers la ou les filières.

Étudiée dans le cas de la plastification et la granulation de biopolymères comme l'amidon (Ernst Walenta 2001; Roberta C. R. Souza 2002) ou du maïs plante entière (vegemat®, (Rigal 2000)), le procédé complet n'avait pas été mis en œuvre pour le tourteau de tournesol. À partir du profil de vis et de la configuration de l'extrudeur bi-vis mis en œuvre pour la déstructuration et la plastification des tourteaux (Figure II-12) plusieurs adaptations ont été nécessaires pour étudier son extrusion à travers une filière et la granulation par un couteau granulateur (Figure II-13) :



**Figure II-13: Configuration et profil de vis de l'extrudeur pour la transformation du tourteau de tournesol en granulats d'aromatériau.**

L'extrudeuse bi-vis mise en œuvre pour cette étude (Figure II-14) est du type BC 45 à vis corotatives et interpénétrées, fabriquée et commercialisée par la société Clextal (Firminy, France) dont les caractéristiques sont décrites en partie expérimentale n°VI.1.



**Figure II-14: Photo de l'extrudeur Clextral BC 45.**

- ✓ Après la zone d'introduction du solide par l'intermédiaire d'une trémie doseuse volumétrique, l'eau est injectée dans le second module et l'ensemble est convoyé par des vis à pas direct conjuguées doubles filet ( $C_2F$ ), autonettoyante et de pas décroissant (33 à 25 mm).
- ✓ Dans le troisième module, une série de 10 malaxeurs bilobes (MAL2) sont montés avec un angle de  $45^\circ$  et assurent un premier travail mécanique de mélange, de façon plus efficace que les malaxeurs monolobes mise en œuvre précédemment.
- ✓ Le mélange obtenu est ensuite convoyé par des vis à pas direct du même type que précédemment ( $C_2F33$  et 25) vers le second élément de vis restrictif constitué par une paire de vis contre-filet conjuguées à double filet (CFC2) de pas 25mm, ajourées par des demi-lunes (Figure II-15). Ces contre-filets assurent une montée en pression de la matière et un second travail de cisaillement intense.
- ✓ Le mélange est ensuite repris par des vis à pas direct ( $C_2F33$ ) et convoyé vers la plaque avant du fourreau constituée par un convergeant conique et une filière à 8 trous coniques de 10,5 (en entrée) et 3 mm (en sortie) de diamètre et 27 mm de longueur.
- ✓ En sortie de la filière, un couteau granulateur équipé de quatre couteaux est monté pour assurer la découpe des joncs extrudés.



**Figure II-15: Contre-filets utilisés dans cette étude.**

### **II.2.1. Extrusion-granulation du tourteau de tournesol avec l'eau comme seul plastifiant**

Les conditions opératoires de l'extrusion-granulation du tourteau avec l'eau comme seul plastifiant sont les mêmes que celles mise en œuvre pour l'étude de l'extrusion en l'absence de filière et de couteau granulateur (Tableau II-8). Le choix d'une température de consigne des modules du fourreau limitée à 100°C est destiné à limiter la génération d'une trop forte proportion de vapeur d'eau et le dégazage par filière. Bien que cette dernière soit refroidie, le fonctionnement de l'extrudeur, dans ces conditions, est cyclique :

- ✓ Après un temps de stabilisation du régime, la matière est éjectée de la filière de façon violente, par dégazage de l'eau qui propulse le tourteau sous forme de poudre. La pression dans la filière chute (de 40 à 20 bars) ainsi que la pression en butée de l'arbre (de 40 à 25 bars).
- ✓ L'extrusion s'interrompt alors, correspondant à une phase d'accumulation de la matière dans le convergent puis reprend progressivement par la filière, alors l'intensité du courant moteur augmente progressivement de 30 jusqu'à 45 ampères, valeur à partir de laquelle un nouveau dégazage se produit.

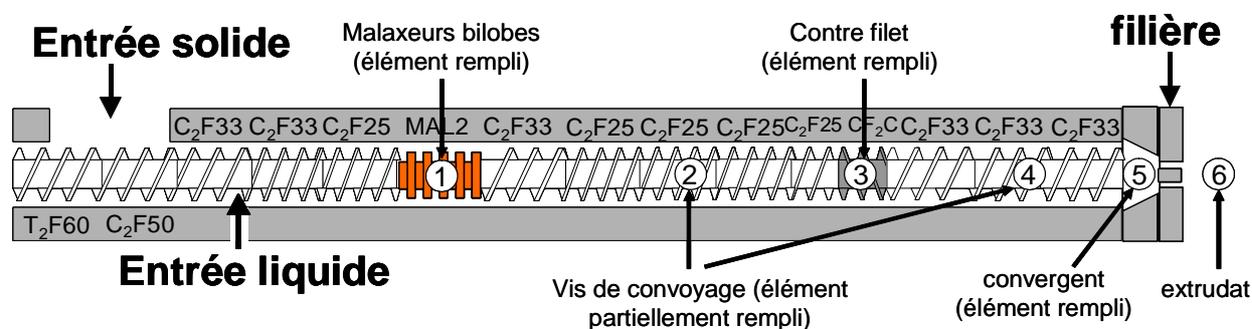
Température des éléments du fourreau (°C)	100
Température de la filière (°C)	43
Vitesse de rotation des vis (tr/min)	200
Alimentation solide (kg.h <sup>-1</sup> )	23
Alimentation liquide (kg.h <sup>-1</sup> )	7,5
Débit de sortie (kg.h <sup>-1</sup> )	27
Pression filière (bar)	20-40
Pression butée (bar)	25-40
Matière sèche en sortie (%)	73
Intensité moyenne courant moteur (A)	30-45
Quantité de chaleur spécifique Q <sub>cs</sub> (W.h/Kg)	30
Energie mécanique spécifique* (W.h/Kg)	242

\* valeur moyenne calculée sur un cycle

**Tableau II-8: Conditions opératoires de l'extrusion-granulation du tourteau de tournesol avec l'eau (TE).**

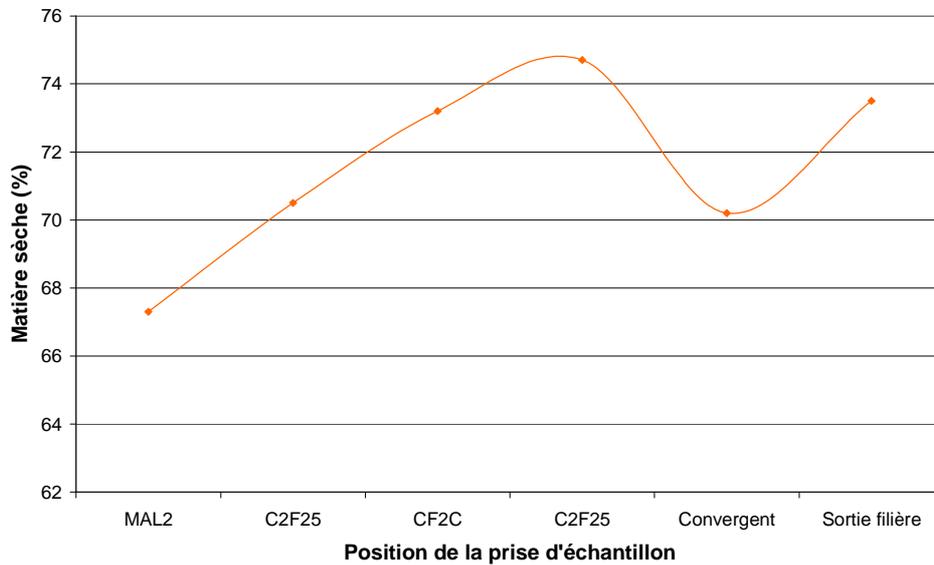
### II.2.1.1. Evolution du tourteau de tournesol lors de l'extrusion :

L'ouverture du fourreau après arrêt brutal de l'extrudeur pendant une phase d'extrusion permet alors d'observer l'évolution de la transformation du tourteau dans les différentes zones. L'analyse des échantillons prélevés le long des vis en cinq endroits du profil (Figure II-16) met en évidence plusieurs points :



**Figure II-16: Localisation des prises d'échantillons sur le profil de vis.**

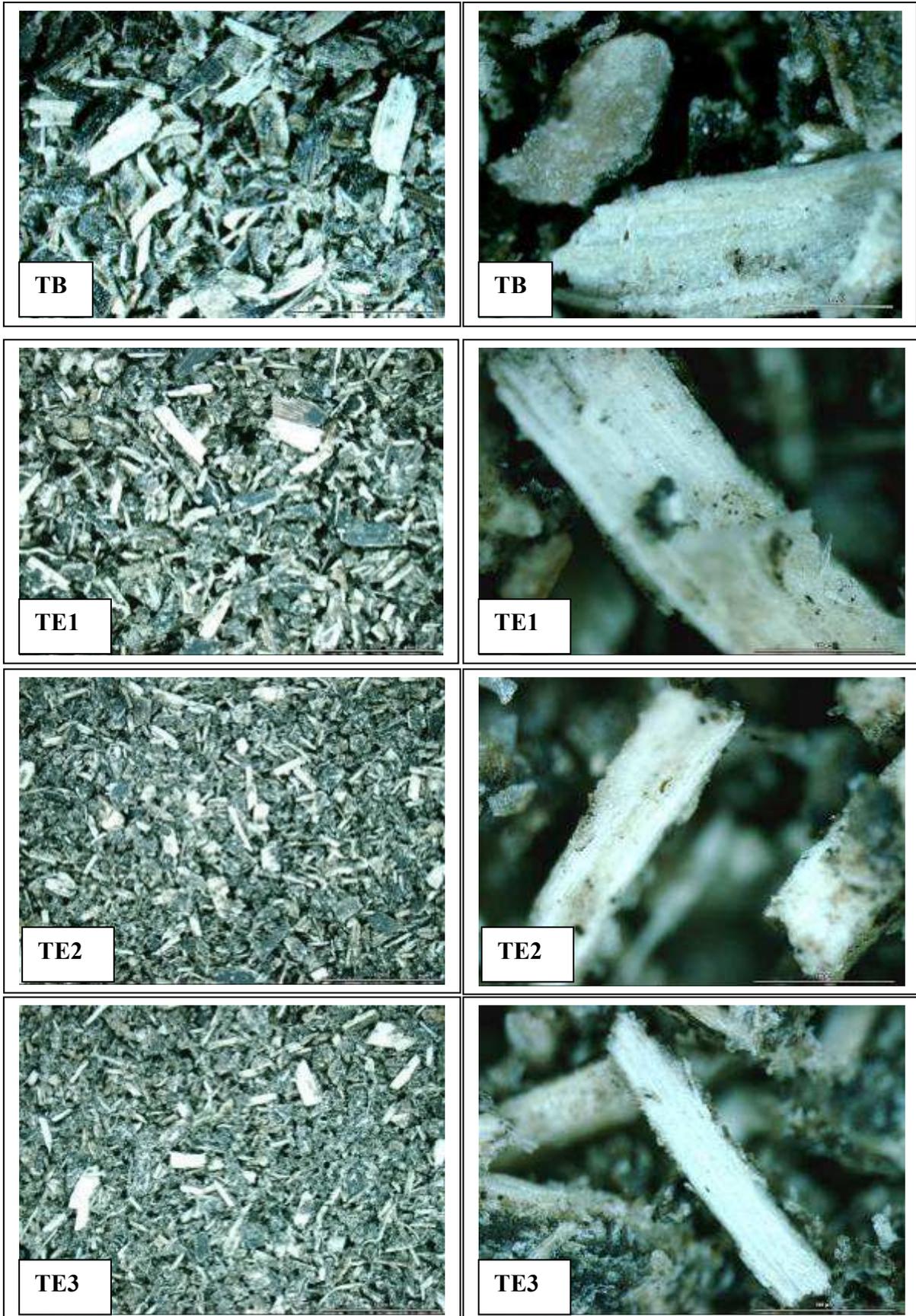
- a) La matière sèche des échantillons évolue significativement le long du profil (Figure II-17) :

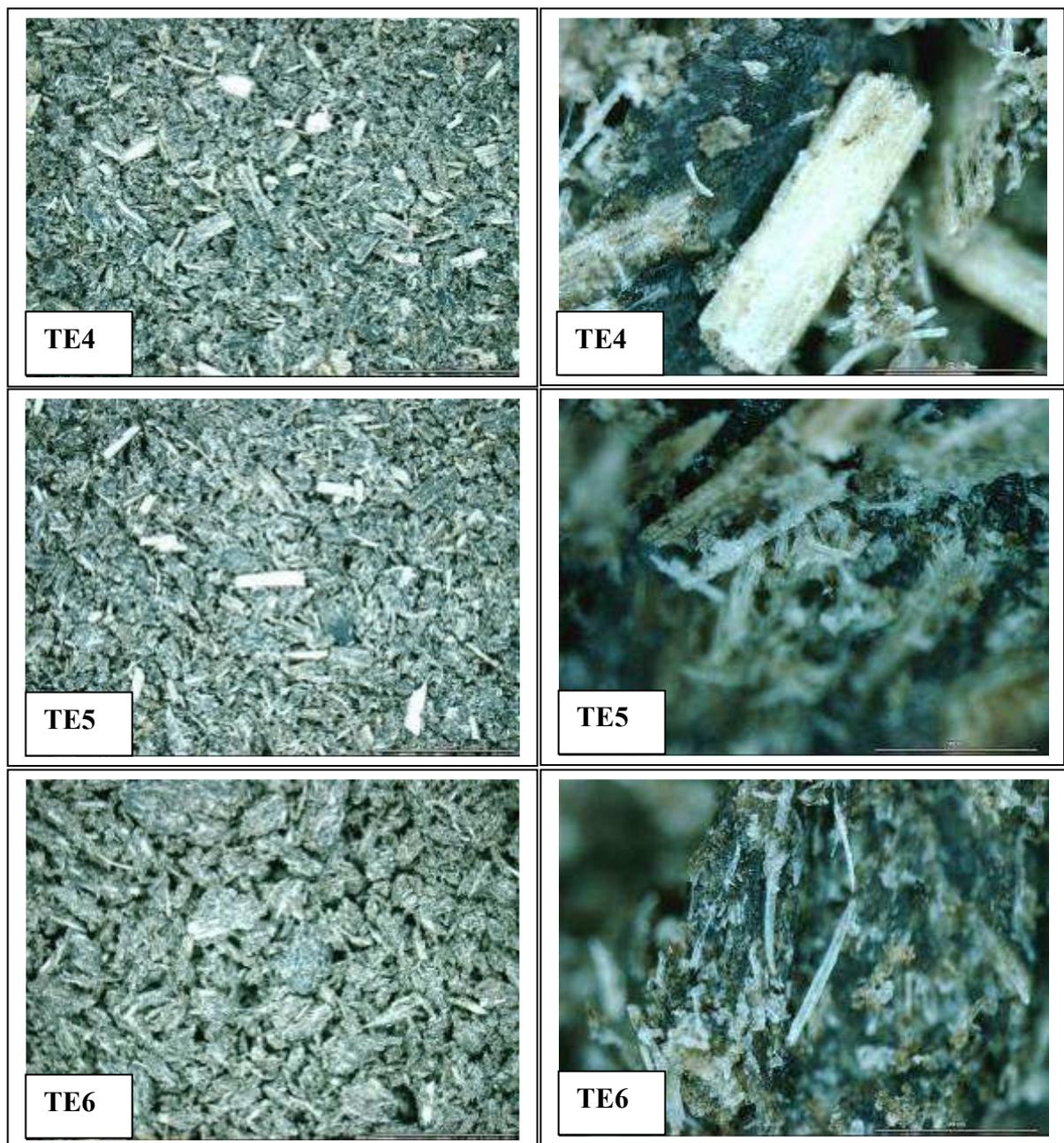


**Figure II-17: Evolution de la matière sèche en fonction de l'avancement dans la vis pour l'extrusion-granulation tourteau/eau (TE).**

- ✓ Dans les bilobes malaxeurs, elle est de 66,5%, légèrement inférieure à la valeur théoriquement définie par le débit d'introduction d'eau calculé pour atteindre un taux d'hydratation du mélange eau-tourteau de 70%. Ceci pourrait traduire une légère accumulation de l'eau dans cet élément restrictif et son efficacité pour le mélange eau/tourteau.
- ✓ Puis la matière sèche augmente régulièrement jusqu'à 75% dans les éléments de vis de convoyage en aval des contre-filets, ce qui pourrait traduire le passage à l'état vapeur d'une partie de l'eau, lié à la température de consigne de 100°C et à l'auto-échauffement de la matière, dans des conditions de faible pression.
- ✓ Dans le convergent, avant la filière, la matière sèche diminue à nouveau (70%) valeur proche de celle de consigne (30% d'humidité) ce qui traduit l'effet de compression exercée dans cette zone.
- ✓ Par contre, le dégazage dans la filière se traduit par une augmentation de la matière sèche de l'extrudat (73%).

b) La destruction des morceaux de coques se traduit par un défibrage progressif dans les éléments restrictifs du profil de vis (Figure II-18) :





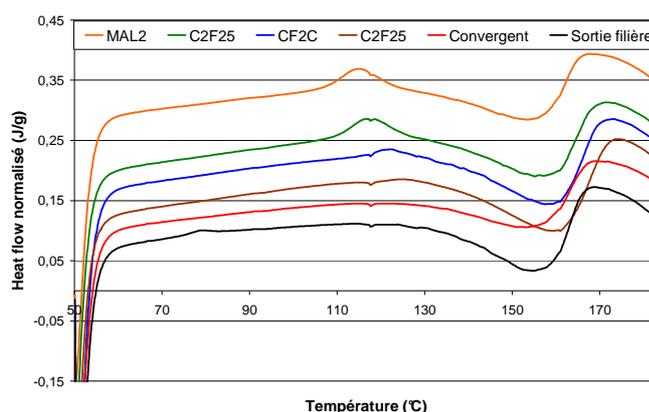
**Figure II-18: Observation microscopique des échantillons prélevés dans les vis lors de l'extrusion-granulation tourteau/eau (TE).**

- ✓ Peu sensible dans les malaxeurs bilobes, qui assurent essentiellement un effet de mélange de l'eau et du tourteau, sans effet de broyage significatif, le défibrage commence effectivement dans les contre-filets.
- ✓ Mais c'est surtout dans le convergent et le passage dans la filière qu'il devient très net, avec la disparition quasi-totale des plaquettes de coques. Le travail thermomécanique intense dans la plaque avant (convergent et

filière) explique en partie les valeurs élevées d'énergie mécanique spécifique calculée (240 Wh/kg), par comparaison à celle de l'extrusion menée dans des conditions similaires, mais en l'absence de plaque avant et de filière (145 Wh/kg, (Géneau 2006)).

c) L'analyse enthalpique différentielle des échantillons prélevés (Figure II-19) montre l'évolution de la dénaturation des protéines :

Echantillon	Pic	Temp (°C)	Enthalpie (J.g <sup>-1</sup> )
1 :MAL2	Oui	115,3	1,696
2 :C <sub>2</sub> F <sub>25</sub>	Oui	118,1	1,539
3 :CF <sub>2</sub> C	Oui	122,2	0,489
4 :C <sub>2</sub> F <sub>25</sub>	Non	-	0
5 :convergent	Non	-	0
6 : Sortie filière	Non	-	0

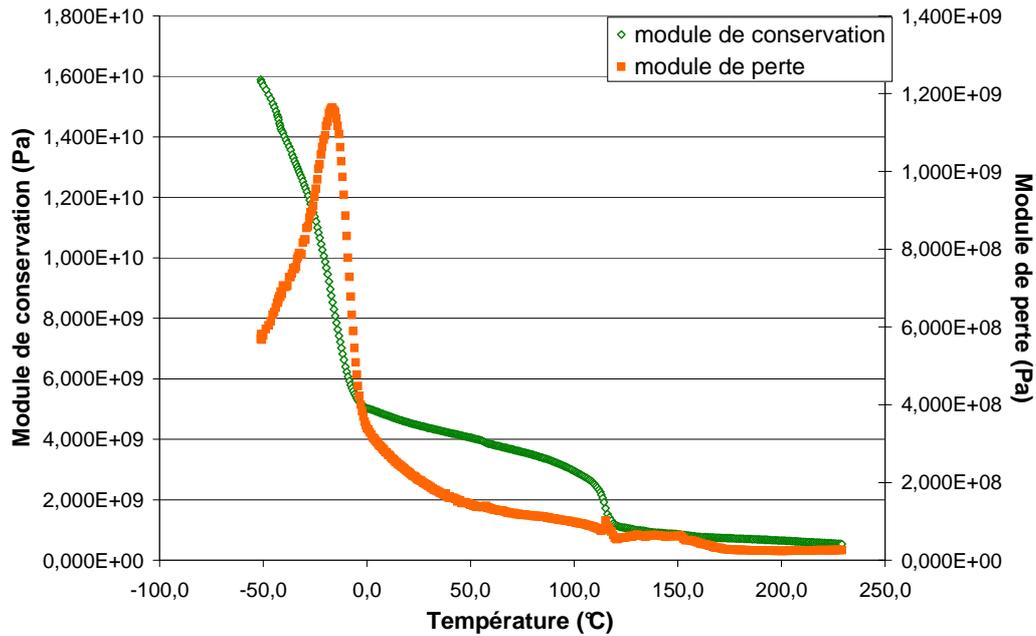


**Figure II-19: Evolution des thermogrammes AED des échantillons prélevés dans les vis lors de l'extrusion-granulation tourteau/eau (TE) et valeur des enthalpies des pics de dénaturation des protéines.**

Très peu modifié dans les malaxeurs bilobes, l'enthalpie du pic endothermique traduisant leur dénaturation est diminuée d'un facteur 3 au niveau des contre-filet, pour disparaître complètement dans tous les échantillons prélevés en aval. Les protéines sont totalement dénaturées après le passage à travers les contre-filets.

### II.2.1.2. Caractérisation du tourteau extrudé

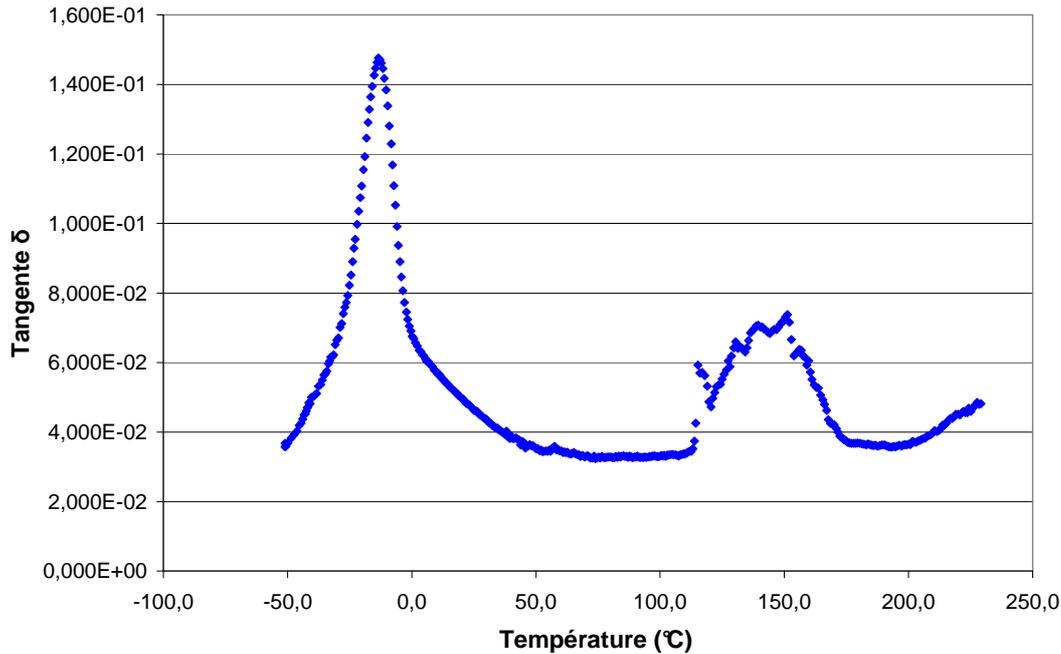
Bien que n'ayant pu être obtenus sous forme de granulat, l'Analyse Mécanique Dynamique des extrudats obtenus en sortie de filière et finement broyés (partie expérimentale n°IV.4) permettent de qualifier la viscoélasticité du matériau (Figure II-20) :



**Figure II-20: Spectres de l'analyse dynamique du tourteau de tournesol extrudé-granulé avec de l'eau (27% d'eau) (TE).**

Le module de conservation  $E'$  diminue avec l'augmentation de la température en suivant une courbe d'allure sigmoïde, avec deux points d'inflexion nettement prononcés. Le module de perte  $E''$  passe par un maximum net pour la première chute du module de conservation, et situé à  $-15^{\circ}\text{C}$ , et moins prononcé pour la seconde.

Le tourteau extrudé-granulé avec l'eau se comporte donc comme un matériau viscoélastique, dont la composante visqueuse, qui permettrait son écoulement sous contrainte thermomécanique, augmente bien avec la température, avec deux seuils de température pour lesquels le module de conservation chute significativement. Le facteur de perte (tangente  $\delta = E''/E'$ ) (Figure II-21) permet d'évaluer la température de ces transitions à  $-15^{\circ}\text{C}$  pour la première et  $150^{\circ}\text{C}$  pour la seconde.



**Figure II-21: Evolution du facteur de perte (tangente  $\delta = E''/E'$ ) lors de l'analyse mécaniques dynamiques du tourteau de tournesol extrudé avec l'eau seule (TE, 27% d'eau).**

L'attribution des maxima des facteurs de perte aux phénomènes de transition d'un état vitreux à un état caoutchoutique ou fondu des biopolymères, et en particulier des protéines, nécessite plusieurs remarques préalables :

- 1) Les analyses mécaniques dynamiques des poudres sont réalisées à pression atmosphérique sous courant d'air. L'évaporation d'eau contenue dans l'échantillon sous l'effet de l'élévation de la température n'est donc pas à exclure lors de l'analyse. Or les températures de transition vitreuse des biopolymères sont sensibles au taux d'hydratation, du fait du rôle plastifiant de l'eau. Ceci pourrait expliquer en partie la forme étalée du pic du facteur de perte (à  $T > 100^\circ\text{C}$ ) et l'imprécision qui entache la détermination de la température des maxima.
- 2) Les spectres AMD de l'extrudat séché (huit heures à l'étuve à  $50^\circ\text{C}$ ) et déshydraté, ne contenant plus que 8% et 0% d'eau (Figure II-22 et Figure II-23) montrent bien le déplacement des chutes du module de conservation et des maxima de facteur de perte vers des valeurs plus élevées des températures, voire leur disparition (Tableau II-9).

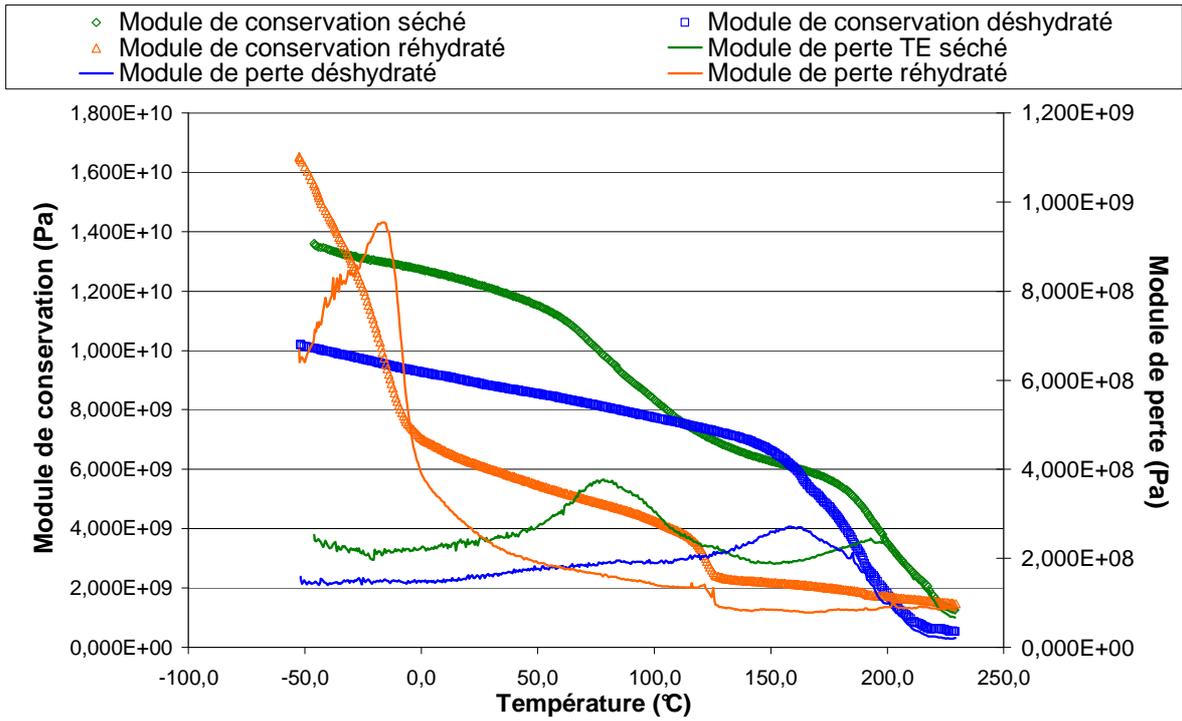


Figure II-22: Module de conservation et de perte du tourteau de tournesol extrudé avec l'eau seule TE pour différents taux d'hydratation de l'extrudat.

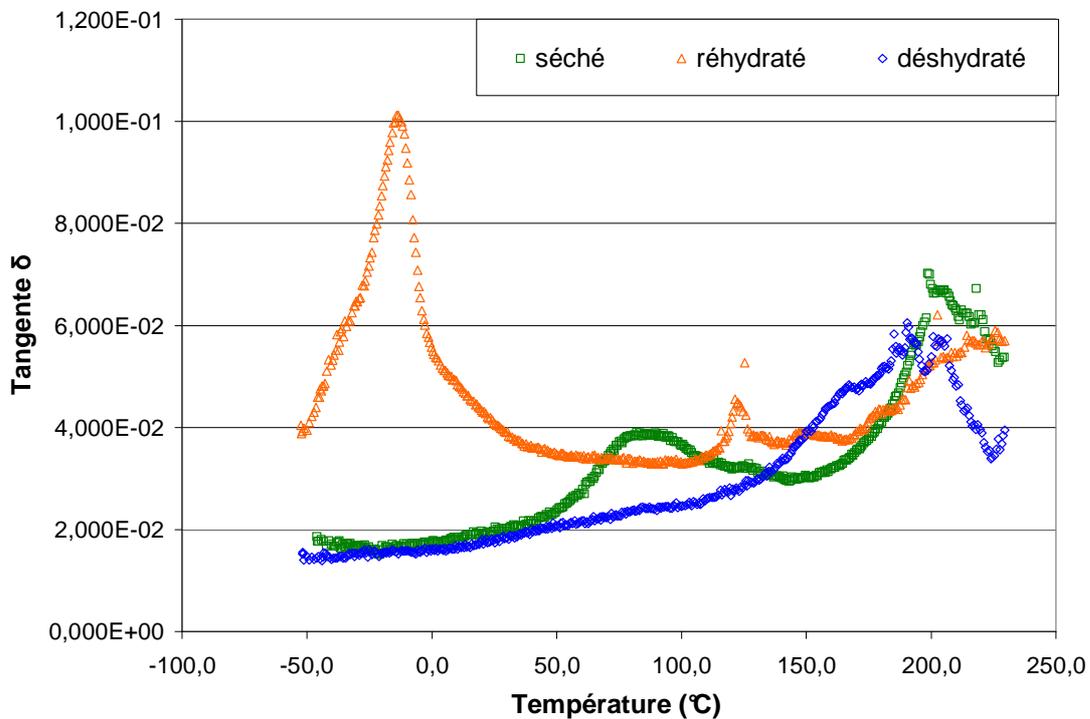


Figure II-23: Facteur de perte (Tangente  $\delta$ ) du tourteau de tournesol extrudé avec l'eau seule TE pour différents taux d'hydratation de l'extrudat.

	Température (°C)	
	Premier maximum	Second maximum
TE sortie de filière 27% d'eau	-12	150
TE séché (8% d'eau)	87	205
TE déshydraté ( $\approx$ 0% d'eau)	-	205
TE réhydraté (25% d'eau)	-12	216

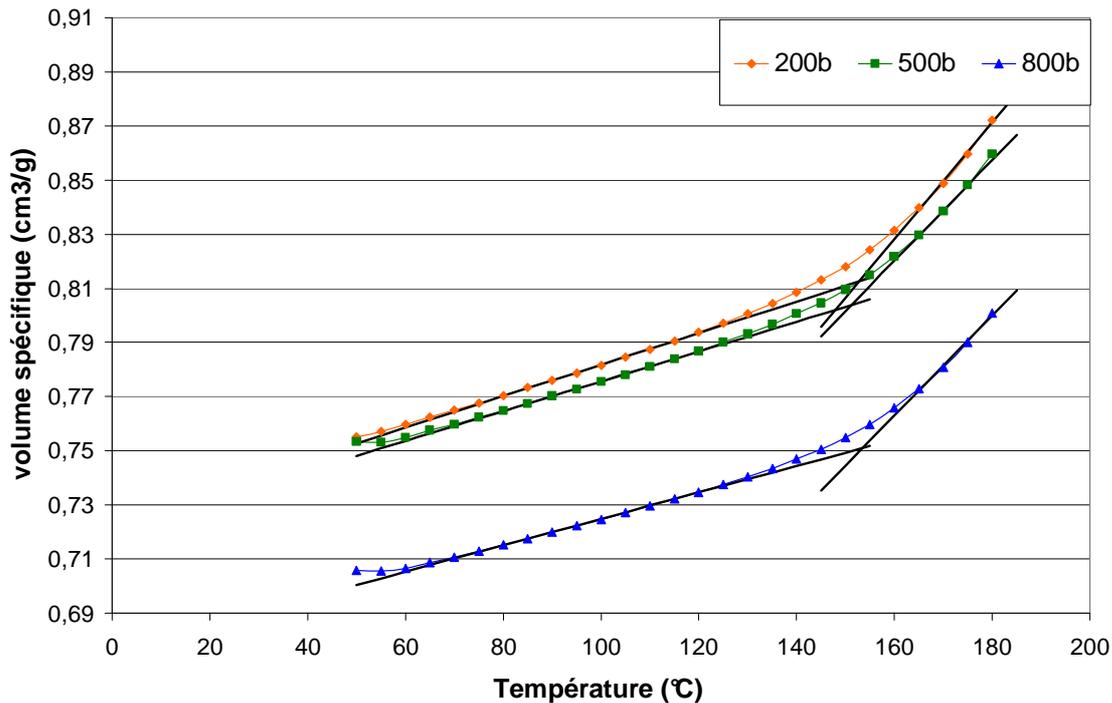
**Tableau II-9: Valeur des maxima du facteur de perte relevées sur les spectres AMD du tourteau extrudé-granulé pour différents taux d'hydratation.**

Mais le spectre AMD obtenu pour un tourteau extrudé séché puis réhydraté à 25% d'eau montre que le déplacement des températures des maxima de  $\text{tg } \delta$  n'est pas le même : si la température du premier pic est identique à celle du tourteau en sortie de filière, celle du second reste nettement plus élevée même si un maximum intermédiaire apparaît autour de 120-130°C. Ceci pourrait indiquer que la répartition de l'eau dans le matériau n'est pas la même en sortie de l'extrusion que lors d'une simple réimprégnation du matériau sec à pression et température ambiante.

Ces remarques préalables soulignent donc toute la difficulté à comparer directement les températures des maxima des facteurs de perte avec celles des transitions vitreuses déterminées pour les protéines et le tourteau de tournesol par les autres méthodes d'analyse.

Cependant plusieurs hypothèses, cohérentes avec l'ensemble des résultats obtenus, peuvent être émises et permettent de montrer le degré de transformation du tourteau extrudé.

- 1) L'hydratation des fibres et de la matrice protéique dans le tourteau extrudé-granulé avec l'eau diminue la cohésion interfaciale fibre/matrice. La déformation non réversible du matériau par glissement des fibres est facilitée aux faibles températures. Ceci expliquerait pour partie la chute très importante du module de conservation observée pour des taux d'hydratation de 27%. Même à des taux d'hydratation plus faibles (8%), la chute du module de conservation qui se produit à plus haute température (à partir de 50°C) est nette. La phase de frittage des particules conduisant à une première densification du matériau à faible température et sous une pression élevée, observée sur les diagrammes PVT du tourteau natif (Figure II-7), n'est plus observable sur le tourteau extrudé-granulé, même à un taux d'hydratation équivalent (Figure II-24).



**Figure II-24: Diagrammes PVT du tourteau extrudé-granulé avec l'eau seule et séché (10% d'eau).**

Ceci traduit bien l'effet de plastification des protéines et d'homogénéisation du mélange avec les fibres obtenu lors de l'extrusion du tourteau avec de l'eau.

- 2) Le spectre AMD du tourteau extrudé ne révèle plus que deux maximums du facteur de perte, à deux températures correspondant à celles observées pour le tourteau brut à taux d'hydratation équivalent (Tableau II-7 et Tableau II-9). La disparition du maximum de  $\text{tg } \delta$  à 135°C traduit bien une transformation de structure des protéines lors de l'extrusion, qui pourrait être attribuée à leur dénaturation. Remarquons cependant que ce maximum est détectable dans les extraits protéiques à 8% d'eau, qui sont pourtant totalement dénaturés d'après les analyses DSC (partie expérimentale n° V). Le premier maximum du facteur de perte observé pour le tourteau extrudé, dont la température se déplace très nettement avec le taux d'hydratation, comme dans le cas de l'extrait protéique et du tourteau, pourrait être attribué à une transition vitreuse des chaînes latérales des protéines, déployées par la dénaturation, et plus facilement plastifiées par l'eau. Une telle hypothèse pour cette transition de type  $\beta$  a déjà été émise par plusieurs auteurs (Pu Chen et coll, 2005). L'augmentation linéaire du volume spécifique du tourteau extrudé avec la température observée sur les diagrammes

PVT du tourteau de tournesol extrudé entre 60 et 140°C (Figure II-24) avec une pente très voisine de celles observées pour les protéines et le tourteau brut au même taux d'hydratation (Tableau II-5) tend à confirmer l'hypothèse de cette première transition des protéines.

La correspondance entre le second changement de pente du volume spécifique observé sur les diagrammes PVT du tourteau extrudé et le second maximum du facteur de perte dans le spectre AMD est plus délicate. En effet, à 10 et 8% d'hydratation initiale, les températures de ces événements se situent respectivement à 150 et 205°C. Remarquons cependant que pour un taux d'hydratation de 27%, le tourteau extrudé, tel que sorti de l'extrudeur, voit la température du second maximum de  $\text{tg } \delta$  diminuer à 150°C. Rappelons que l'équilibre d'hydratation du matériau pour les deux types d'analyse n'est pas le même (système ouvert en AMD avec évaporation d'eau au cours de l'analyse et système fermé pour le PVT avec perte d'eau impossible). Sous l'hypothèse que cette seconde transition du comportement du matériau en fonction de la température soit attribuée à une transition vitreuse des chaînes principales des protéines, ces résultats indiqueraient que leur plastification par l'eau est moins facile que celle des chaînes substituantes. Difficile à réaliser par simple adsorption, l'extrusion permet de l'obtenir efficacement et la plastification persisterait même après séchage partiel jusqu'à 10% d'eau.

### **II.2.1.3. Conclusions pour l'extrusion du tourteau avec l'eau comme seul plastifiant**

Dans le fourreau de l'extrudeur bi-vis, pour une température de consigne de 100°C, la température de la matière hydratée, située entre 25 et 30% d'eau, atteint des valeurs supérieures dans la zone des contre-filets et le convergent de la filière, du fait de son auto-échauffement sous l'effet des fortes contraintes de cisaillement imposées dans ces éléments restrictifs. Mesurées par ailleurs dans le cas d'un écoulement stable de l'extrudeur, ces températures matière atteignent des valeurs proches de 120°C. Elles sont donc largement supérieures à la température de la première transition des protéines, et devraient permettre un écoulement stable du mélange dans la filière. Cependant, l'analyse du comportement rhéologique des protéines extraites et du tourteau a mis en évidence le très fort

enchevêtrement des biopolymères, se traduisant par une consistance très élevée (très forte viscosité à faible taux de cisaillement) et par un indice de pseudoplasticité très faible (chute très rapide de la viscosité pour une faible variation du taux de cisaillement paragraphe II.1.4). Ces caractéristiques d'écoulement pseudoplastique persistent après extrusion du tourteau en l'absence de filière (Géneau 2006). Lors de la phase de remplissage du convergent à l'entrée de la filière, la viscosité du mélange diminue rapidement sous l'effet du cisaillement, et le tourteau extrudé s'écoule de plus en plus rapidement dans les filières installées, avec un débit croissant avec la chute de viscosité.

Lorsque ce débit atteint des valeurs supérieures au débit d'alimentation en tourteau dans la zone du convergent, la pression en amont de la filière chute, et l'absence de perte de charge, par défaut du remplissage du convergent conduit au dégazage de l'eau.

Sans exclure que l'étude de l'influence des variables débit d'alimentation en tourteau, vitesse de rotation des vis, et géométrie des filières sur les temps de séjour du mélange dans le convergent pourrait permettre de trouver un point de fonctionnement stable de l'extrudeur, il nous est apparu plus accessible de rechercher une modification des caractéristiques d'écoulement du mélange sous contrainte thermomécanique. L'option d'une augmentation de la température d'extrusion, jusqu'à des valeurs de 150°C pour lesquelles la seconde transition des protéines pourrait être obtenue, n'a pas été retenue. D'une part les courbes d'écoulement en extrudeur monovis équipé d'un capillaire n'ont jamais pu être obtenues à de telles températures en raison des pressions excessives générées et du dégazage systématique du mélange. D'autre part les injections à 150°C du tourteau extrudé se sont avérées impossibles.

La modification des caractéristiques d'écoulement du tourteau de tournesol a donc été recherchée à travers sa formulation en extrusion.

## **II.2.2. Extrusion-granulation du tourteau de tournesol avec l'eau et le sulfite de sodium**

Parmi les nombreuses interactions possibles entre chaînes polypeptidiques susceptibles de stabiliser les structures protéiques (I.4.2.3.2), les ponts disulfures formés entre motifs acides aminés soufrés sont souvent considérés comme responsables d'une rigidification du matériau protéique (Taylor 2006), de façon comparable au phénomène de vulcanisation du caoutchouc. Par exemple, c'est le cas dans l' $\alpha$ -kératine de nos cheveux ou de la laine, qui contient une forte proportion de cystine. La rupture des liaisons disulfures par un agent

réducteur diminue la viscosité en phase fondue des protéines et modifie leur caractéristiques (stabilité, pouvoir moussant, hydrophobie,...) (Chan 1993). L'agent réducteur le plus couramment mis en œuvre est le sulfite de sodium. Dans le cas des protéines de tournesol, et bien que ne contenant qu'une faible proportion d'acides aminés soufrés, plus importante dans la fraction albumine que dans les globulines (Leyris 1998; Géneau 2006), le traitement par le sulfite de sodium des tourteaux extrudés permet effectivement de diminuer leur viscosité (Rouilly 2002; Géneau 2006).

C'est donc le sulfite de sodium qui a été choisi pour étudier ses effets dans le cas de l'extrusion-granulation.

Les essais sont menés comme précédemment avec l'extrudeur bi-vis BC45 équipé des mêmes profils de vis et filière. Le sulfite de sodium est introduit avec l'eau (66g.l<sup>-1</sup> de sulfite de sodium dans l'eau) à proportion de 2,6g pour 100g de tourteau sec (8,6g pour 100g de protéines soit 86.10<sup>-3</sup> moles pour 7.10<sup>-3</sup> moles d'équivalent pont S—S). Les conditions opératoires de l'extrusion-granulation sont rassemblées dans le Tableau II-10.

Température des éléments du fourreau (°C)	100
Température de la filière (°C)	45
Vitesse de rotation des vis (tr/min)	200
Alimentation solide (kg.h <sup>-1</sup> )	19
Alimentation liquide (kg.h <sup>-1</sup> )	7,5
Débit de sortie (kg.h <sup>-1</sup> )	24
Pression filière (bar)	14
Pression butée (bar)	19
Matière sèche en sortie (%)	73
Intensité moyenne du courant moteur (A)	28
Energie mécanique spécifique (W.h/Kg)	215

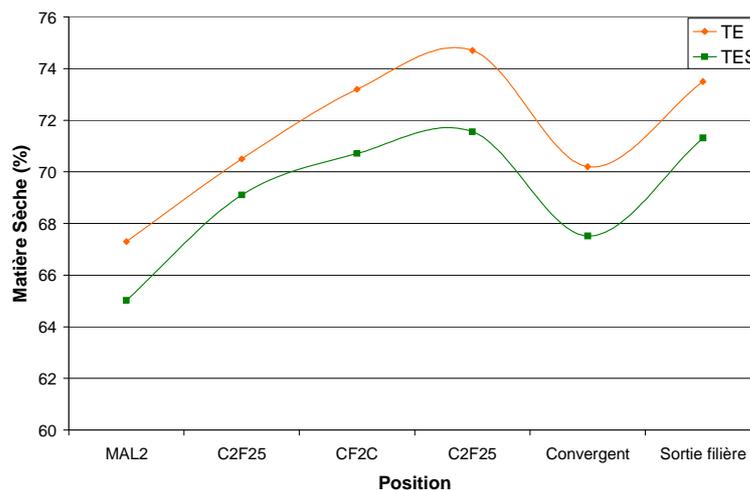
**Tableau II-10: Conditions opératoires de l'extrusion-granulation du tourteau avec de l'eau et le sulfite de sodium (TES).**

A la différence du cas de l'eau comme seul additif au tourteau, et après un court régime transitoire de remplissage des différentes zones du fourreau, le fonctionnement de l'extrudeur est stable (variations de l'intensité du courant moteur entre 26 et 29 A). Le mélange s'écoule régulièrement en sortie de filière, sans dégagement intempestif de vapeur. La pression dans la filière, la pression butée et l'intensité du courant moteur sont stables et plus faibles que lors de

l'extrusion du tourteau avec l'eau seule, se traduisant aussi par une énergie mécanique spécifique moyenne plus faible.

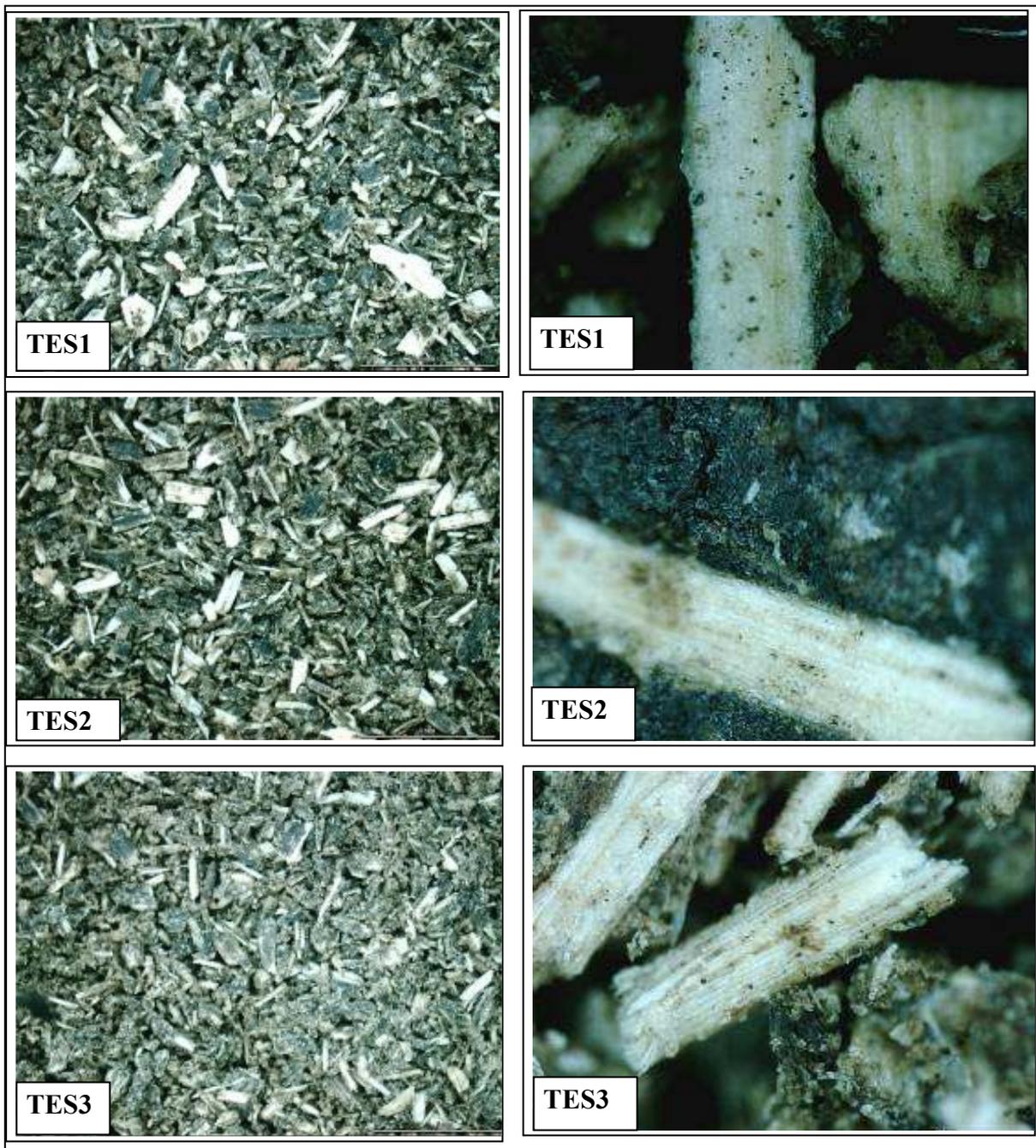
L'analyse des échantillons prélevés le long des vis (figure II.15) après l'arrêt brutal de l'extrudeur et ouverture du fourreau met alors en évidence les points suivants :

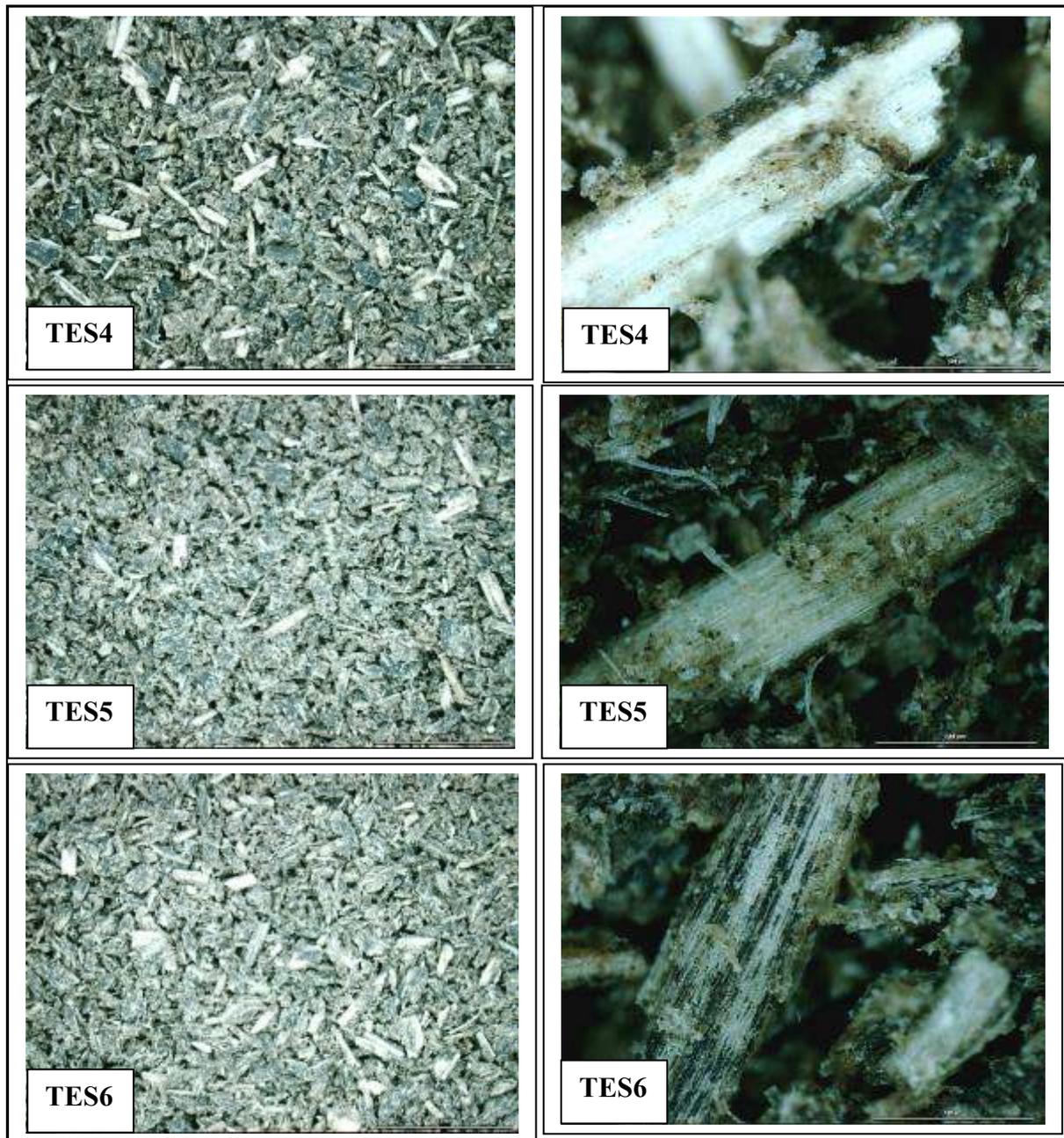
- a) La matière sèche du mélange évolue de façon comparable au cas de l'extrusion avec l'eau seule mais les teneurs en eau sont systématiquement plus élevée (de 1,40 à 3,14% d'eau supplémentaire) (Figure II-25). Dès la mise en contact du sulfite de sodium avec les protéines de tourteau dans les malaxeurs bilobés, le gonflement par l'eau des protéines semble favorisé. Cette observation doit cependant être pondérée par le fait que le ratio eau/tourteau dans l'extrudeur pour cet essai est légèrement plus élevé ( $Q_{\text{eau}}/Q_{\text{tourteau}}=0,41$  en présence de sulfite, pour 0,34 dans le cas précédent). Ce qui se traduirait, si toute l'eau injectée était adsorbée dans le tourteau, par une teneur en matière sèche du mélange de 69,4% au lieu de 67,5% dans l'essai précédent. Cependant, l'adsorption d'eau dans les malaxeurs est plus élevée en présence de sulfite puisque la teneur en matière sèche du mélange n'est plus que de 64,5%. La comparaison des isothermes d'adsorption d'eau des extrudats granulés (partie expérimentale n°IV.2) obtenus en présence et en l'absence du sulfite confirme bien la plus grande affinité pour l'eau du matériau traité au sulfite.



**Figure II-25: Evolution de la matière sèche en fonction de l'avancement dans les vis pour l'extrusion granulation du tourteau eau-sulfite (TES).**

b) L'observation à la loupe binoculaire (Figure II-26) révèle la même progression du défibrage des morceaux de coques de tournesol dans le convergent et la filière. Le défibrage est cependant un peu moins poussé, faisant apparaître encore quelques morceaux de fibres de plus grande taille dans le granulat extrudé en présence de sulfite, ce qui n'était plus le cas avec l'eau seule (Figure II-18). Cette différence pourrait s'expliquer par la plus grande fluidité du mélange obtenu avec le sulfite, et la régularité de son écoulement, ce qui n'était pas le cas avec l'eau seule (détente brutale au niveau de la filière pouvant s'apparenter à une explosion à la vapeur).





**Figure II-26: Observation à la loupe binoculaire des échantillons prélevés le long des vis lors de l'extrusion-granulation tourteau/eau/sulfite (TES).**

- c) L'évolution du pic de dénaturation des protéines observé en AED (Figure II-27) montre que la dénaturation n'est totale qu'à partir du convergent alors qu'elle l'était à la sortie du contre-filet en l'absence de sulfite (Figure II-19). Ceci traduit bien l'effet fluidifiant du traitement au sulfite conduisant à un moindre cisaillement dans le contre-filet du fait du meilleur écoulement du mélange.

Echantillon TES (% eau)	Températures des maxima du facteur de perte (en °C)		
TES Sortie filière (≈73%)	-11,5	140	221
TES séché (8%)	-	83,5	227
TES déshydraté (≈0%)	-	-	194,5
TES réhydraté	-16,1	140	-

Tableau II-11: Valeurs des maxima du facteur de perte relevés sur les spectres AMD des granulats tourteau/eau/sulfite pour différents taux d'hydratation.

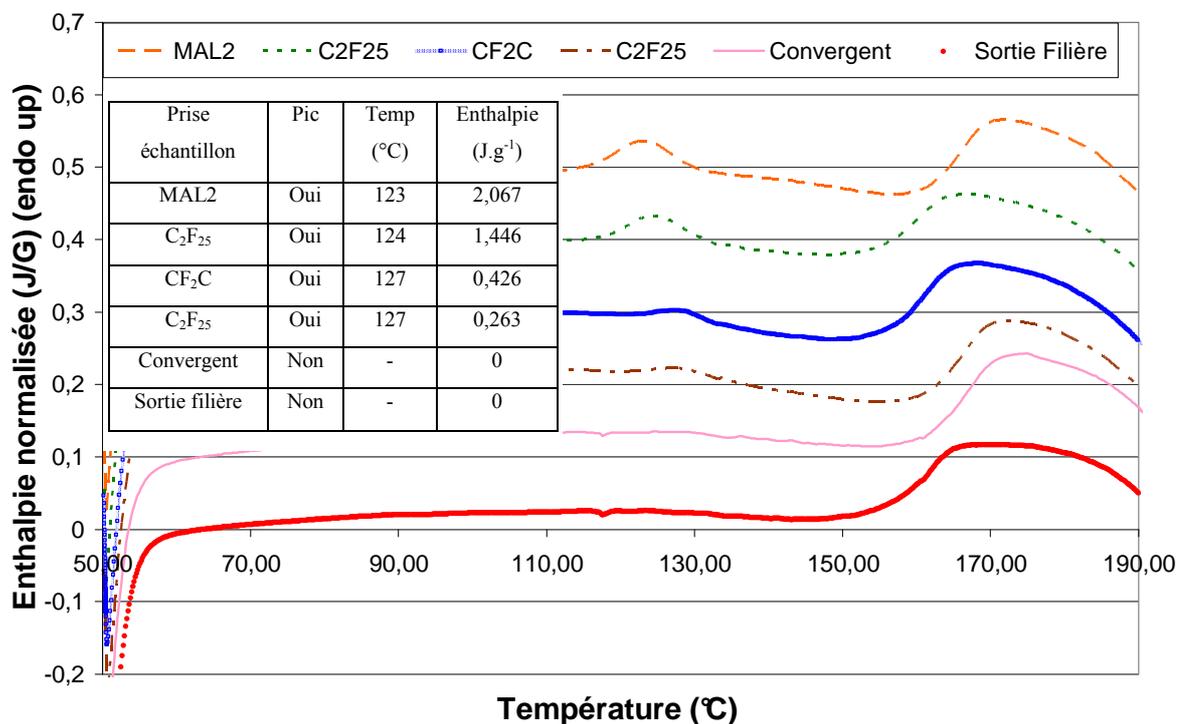


Figure II-27: Evolution des thermogrammes AED des échantillons prélevés dans les vis lors de l'extrusion granulation tourteau/eau/sulfite (TES) et valeur des enthalpies des pics de dénaturation des protéines.

- d) L'analyse mécanique dynamique des granulats extrudés avec le sulfite (Figure II-28) met en évidence les mêmes maximums des facteurs de perte que précédemment (Tableau II.11). Le déplacement des températures est très voisin en fonction des taux d'hydratation.

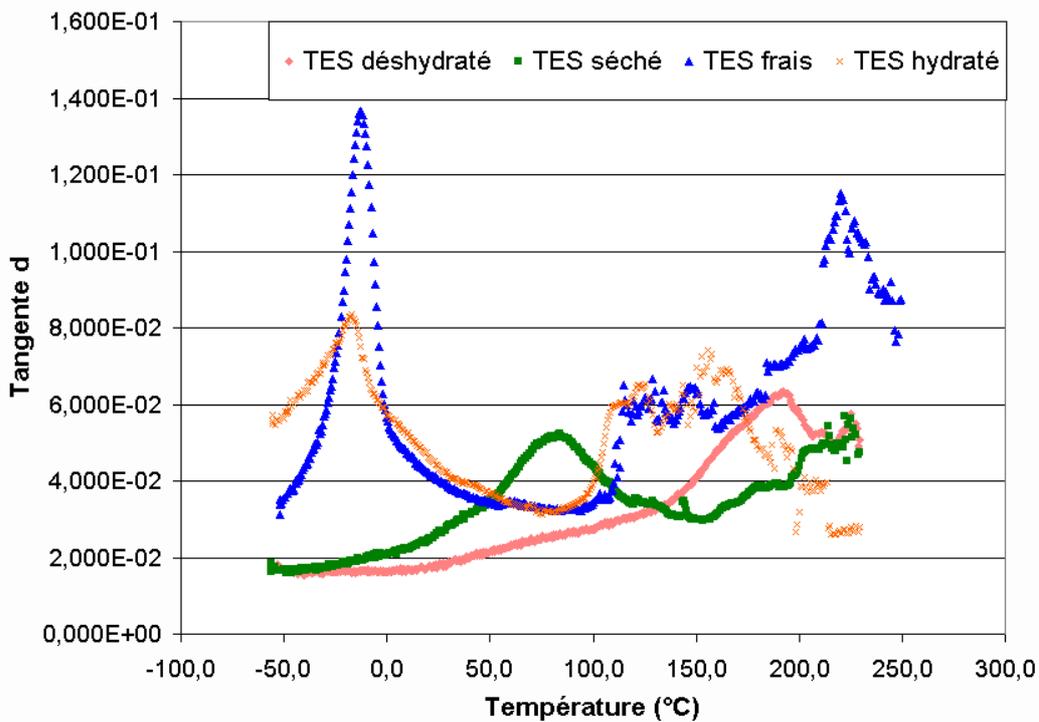
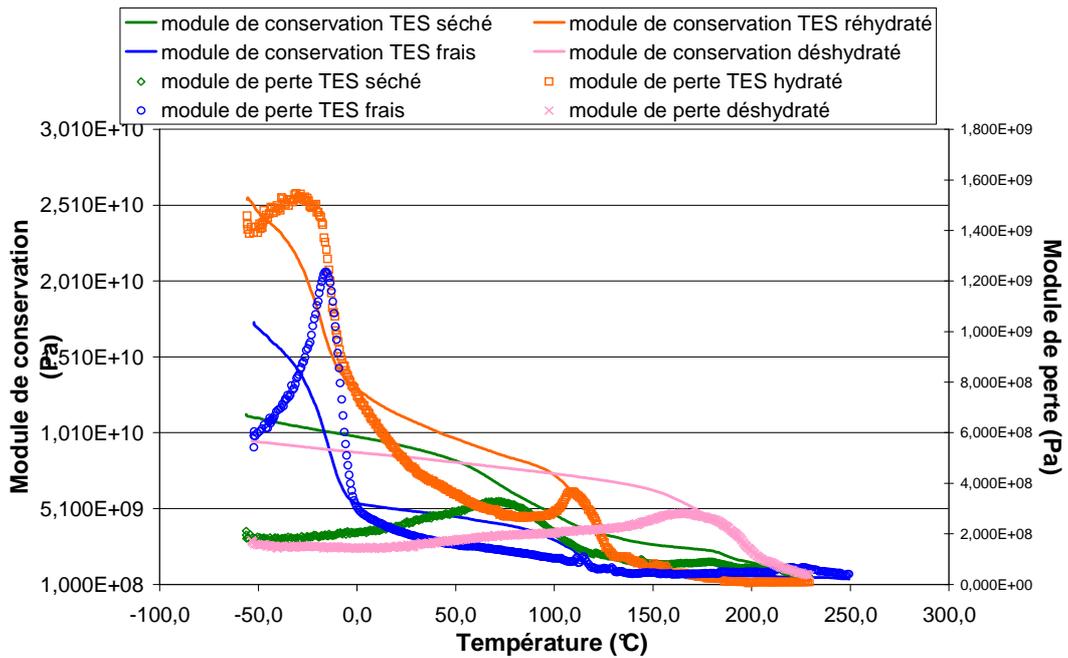
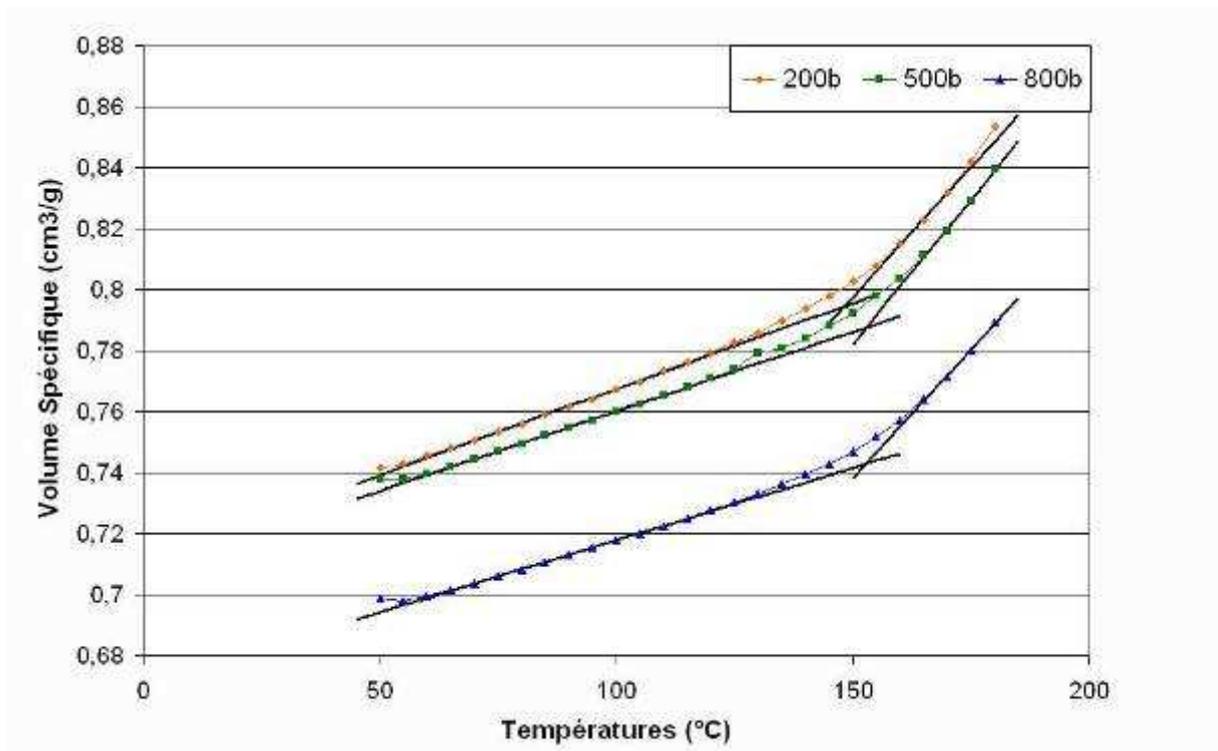


Figure II-28: Spectres de l'analyse mécanique dynamique du tourteau de tournesol extrudé-granulé avec l'eau et le sulfite pour différents taux d'hydratation du granulat.

- e) Les diagrammes PVT du tourteau extrudé et granulé avec le sulfite de sodium (Figure II-28) révèlent les mêmes changements de pente du volume spécifique en fonction de la température que pour le tourteau extrudé avec l'eau seule (Figure

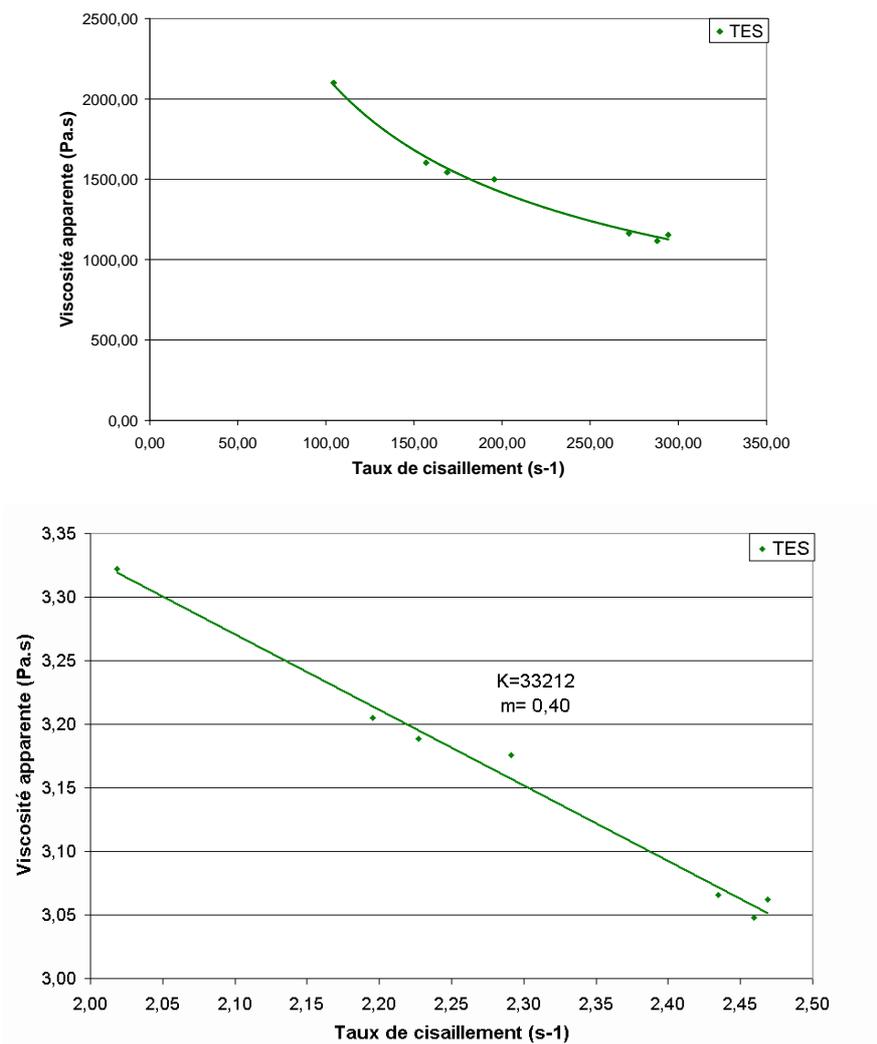
II-24). La température du second changement de pente ne change pas (148 à 153°C). Alors que la première transition est légèrement décalée vers les températures plus faibles. L'action préférentielle du sulfite de sodium sur les chaînes protéiques latérales plus accessibles par rapport à celle se situant au cœur de l'amas protéique pourrait expliquer cette légère différence.



**Figure II-29: Diagrammes PVT du tourteau extrudé-granulé avec l'eau et le sulfite de sodium (TES) (8 % d'eau).**

Il apparaît donc que le sulfite de sodium n'agit pas de façon sensible sur les transitions observées pour les protéines, mais qu'il modifie nettement le comportement à l'écoulement du mélange dans la filière.

- f) En effet, c'est au niveau du comportement rhéologique en phase fondue que la différence est la plus spectaculaire. Ainsi, à 130°C et pour une teneur en eau de 25%, les courbes d'écoulement obtenues au rhéomètre capillaire (Figure II-30) permettent de calculer par extrapolation de la loi puissance des valeurs de consistance  $K$  de 33000 Pa.s<sup>m</sup>, soit 10 fois plus faibles que celles observées dans le cas du tourteau brut. L'indice de pseudoplasticité  $m$  calculé est alors de 0,4, valeur traduisant bien la forte diminution de l'enchevêtrement des biopolymères grâce, à l'action du sulfite de sodium.



**Figure II-30: Comportement rhéologique du granulat de tourteau/eau/sulfite (TES) à 25% d'eau et T=120°C.**

Cet effet très significatif du sulfite de sodium sur l'enchevêtrement des protéines et la viscosité se traduit directement sur la régularité de l'écoulement du mélange à travers les filières de l'extrudeur bi-vis. Assimilées à des capillaires de rayon 1,5 mm et de largeur 4 mm, les données relevées lors de l'extrusion (Tableau II-12) conduisent à une valeur calculée de la viscosité apparente du mélange de  $130 \text{ Pa.s}^{-1}$ .

Dimension capillaire	R=1,5 mm L=4mm
Débit massique du mélange (kg.h <sup>-1</sup> )	
-tourteau	19
-eau	7,5
-sulfite	26,5
-total théorique	24
Densité apparente du mélange (estimation)	1,35
Pression filière (ΔP en bar)	14
Indice de pseudoplasticité du mélange (estimation)	0,4
Taux de cisaillement :	
$\dot{\gamma} = \frac{3m+1}{m} \frac{Q}{\pi R_c^3}$	2028 s <sup>-1</sup>
Contrainte à la paroi de la filière :	
$\tau_w = \Delta P \frac{R}{2L}$	2,6×10 <sup>5</sup> Pa
Viscosité à la sortie de l'extrudeur :	
$\eta(\dot{\gamma}) = \tau(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma}$	770 Pa.s <sup>-1</sup>

**Tableau II-12: Calcul de la viscosité apparente du mélange du tourteau/eau/sulfite dans la filière d'extrusion bi-vis.**

### **II.2.3. Extrusion-granulation du tourteau de tournesol en présence de glycérol**

Le glycérol a été étudié par de nombreux auteurs pour la plastification de biopolymères comme l'amidon (Van Soest 1996; Lourdin 1997; Roberta C. R. Souza 2002; Martin 2003) ou les protéines (Grevellec 2001; Jerez 2005; Pu Chen 2005; Zhang 2005). Il abaisse les températures de transitions vitreuses, les viscosités, les modules et contraintes à ruptures des matériaux formés. Par ailleurs, incorporé à raison de 10,5% dans le tourteau extrudé à l'eau, il en diminue la consistance et augmente l'indice de plasticité, pour un taux d'hydratation de 25% (Rouilly 2002). Ces résultats ont été confirmés par Geneau, pour des taux

d'incorporation plus élevés (20 à 30%). De même lorsque le tourteau est extrudé en présence d'eau et de glycérol (10,5% par rapport au tourteau introduit), la viscosité du mélange mesuré au rhéomètre capillaire à 25% d'humidité est plus faible, avec une consistance de 43300 Pa.s<sup>m</sup> et un indice de pseudoplasticité de 0,25 (Géneau 2006).

Il apparaissait donc intéressant d'étudier l'extrusion granulation du tourteau en présence du glycérol, et en présence ou en l'absence de sulfite.

Les essais sont menés avec les mêmes profils de vis et configuration que précédemment (Figure II-13). Le glycérol, comme le sulfite, est introduit avec l'eau, à proportion de 9g pour 100g de tourteau sec, en substitution à l'eau (28g pour 100g de tourteau sec). Les conditions opératoires de l'extrusion-granulation sont rassemblées dans le Tableau II-13.

Paramètres	Conditions	
	TEGS	TEG
Température des éléments du fourreau (°C)	100	100
Température de la filière (°C)	41	40
Vitesse de rotation des vis (tr/min)	200	200
<b>Alimentation solide (kg.h<sup>-1</sup>)</b>	21	22
✓ Débit tourteau sec (kg.h-1)	19,00	19,90
<b>Alimentation liquide (kg.h<sup>-1</sup>)</b>	7,5	7,5
✓ Débit d'eau (kg.h <sup>-1</sup> )	5,33	5,62
✓ Débit de glycérol (kg.h <sup>-1</sup> )	1,80	1,88
✓ Débit de sulfite (kg.h-1)	0,37	0
Rapport eau/Tourteau sec	0,28	0,28
Rapport glycérol/Tourteau sec	0,09	0,09
Rapport sulfite/Tourteau sec	0,02	0
Débit de sortie (kg.h <sup>-1</sup> )	29	25
Matière sèche en sortie (%)	76	77
Intensité moyenne du courant moteur (A)	31	42
Energie mécanique spécifique (W.h/Kg)	211	277

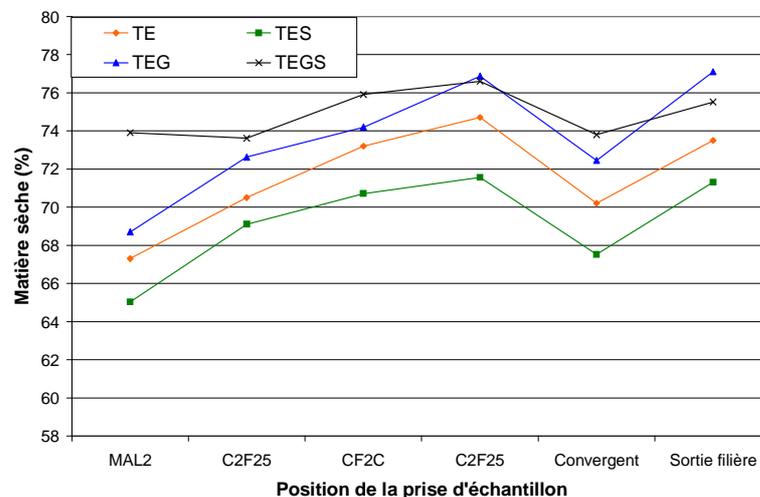
**Tableau II-13: Conditions opératoires des extrusions-granulations tourteau/eau/glycérol/sulfite de sodium (TEGS) et tourteau/eau/glycérol (TEG).**

En l'absence de sulfite, les mêmes phénomènes d'instabilité de fonctionnement de l'extrudeur se traduisant par un écoulement discontinu dans la filière, sont observés, comme dans le cas de l'extrusion menée avec l'eau seule. En outre la diminution du taux d'eau par rapport au tourteau du fait de sa substitution par le glycérol (22,1% de taux d'hydratation) se traduit par une nette augmentation de la pression (6 à 59 bar), de l'intensité du courant moteur (25 à 58 A) et par conséquent de l'énergie mécanique spécifique moyenne (277Wh/kg). Il apparaît donc que le glycérol ne joue pas le même rôle plastifiant que l'eau sur les protéines de tourteau.

En revanche, la présence du sulfite permet de retrouver, malgré la diminution du taux d'hydratation du mélange, un comportement très voisin de celui obtenu en l'absence de glycérol (Pression à la filière : 15 à 20 bars, pression en butée : 20 à 25 bars, intensité du courant moteur : 29 à 32 A), et une énergie mécanique spécifique très proche (211 Wh/kg).

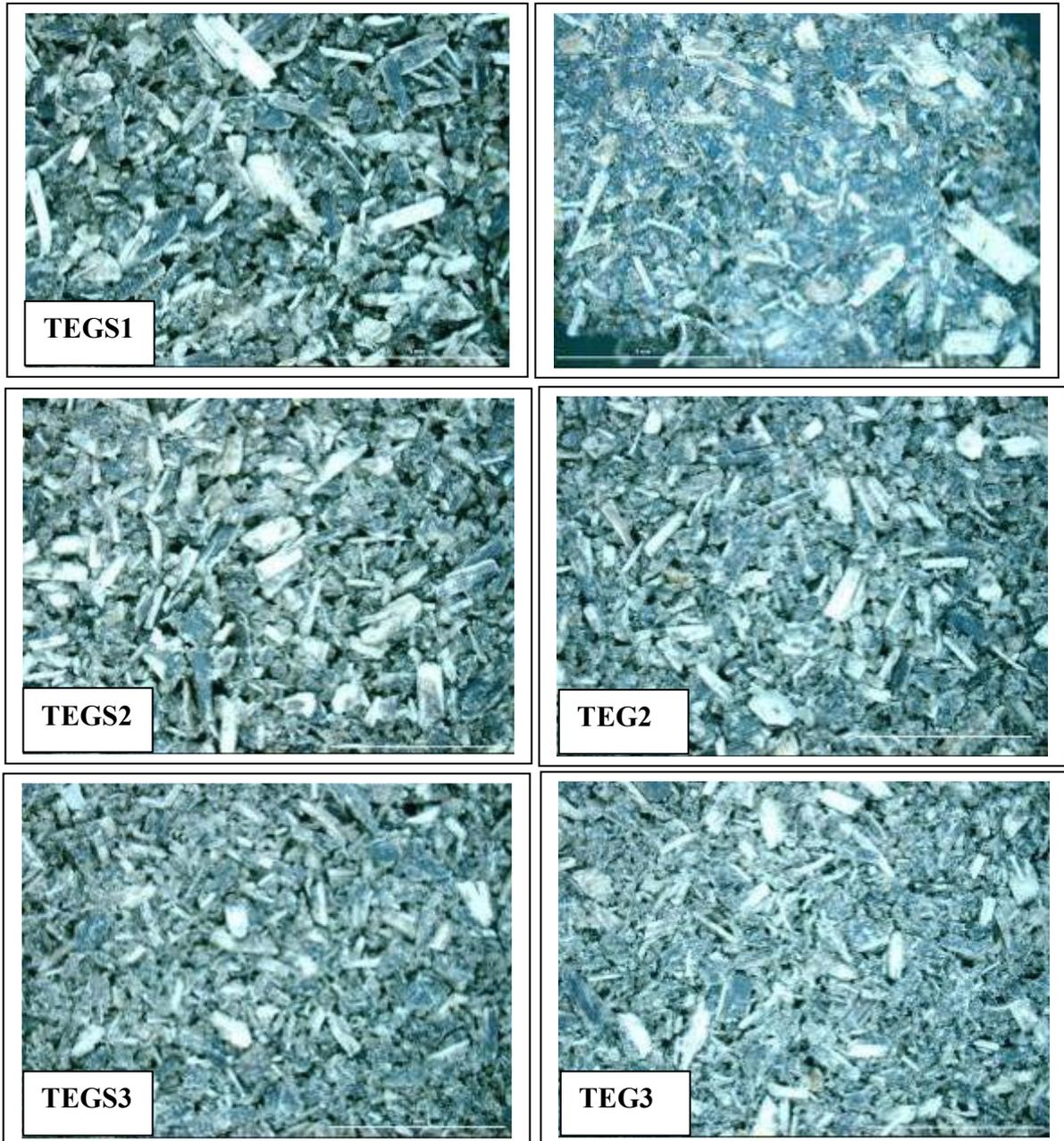
L'analyse des échantillons prélevés le long des vis après arrêt brutal de l'extrudeur et ouverture du fourreau montre que :

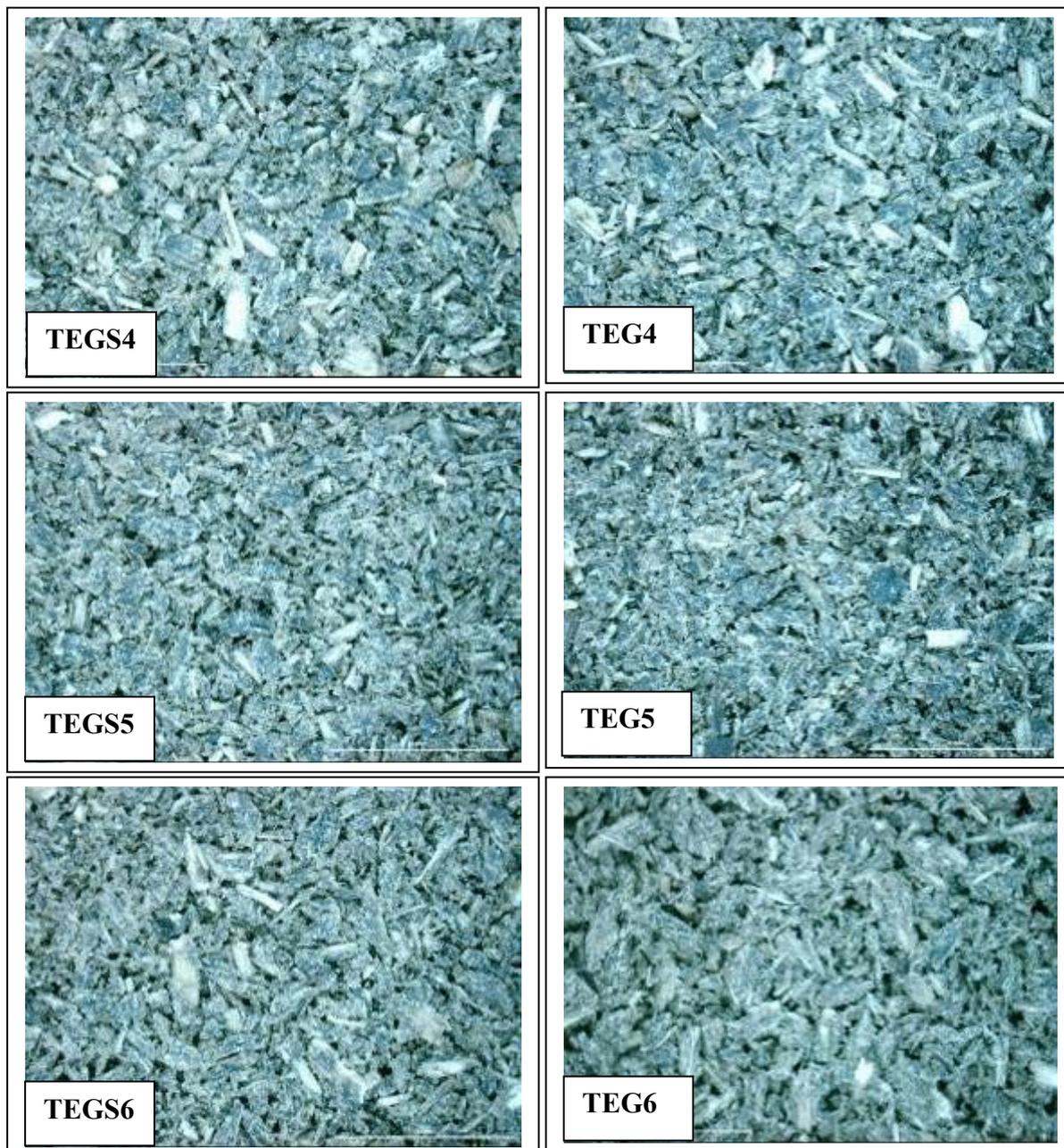
- a) Le taux d'hydratation du mélange avec le glycérol (Figure II-31) suit la même évolution qu'avec l'eau/sulfite, mais pour des valeurs logiquement plus élevées puisque moins d'eau est injectée dans l'extrudeur (matière sèche calculée à l'introduction : 72%). Par contre, la présence du glycérol semble modifier l'action du sulfite de sodium précédemment observée : les taux d'hydratation du mélange restent plus faible jusqu'au contre-filet en présence de sulfite. Ceci pourrait indiquer que le glycérol s'adsorbe préférentiellement à l'eau dans le tourteau lorsque le déploiement des chaînes polypeptidiques est favorisé. Remarquons cependant qu'en aval des contre-filets, la matière sèche du mélange glycérol sulfite est légèrement plus faible (TEG : 77%, TEGS : 76%).



**Figure II-31: Evolution de la matière sèche en fonction de l'avancement dans les vis de l'extrudeur pour l'extrusion granulation du tourteau/eau/glycérol (TEG) et sulfite (TEGS).**

b) Comme avec l'eau seule, les coques de tournesol sont très nettement défibrées en présence du glycérol (Figure II-32), alors que le traitement avec le mélange glycérol/sulfite laisse apparaître des morceaux de fibre de coque de plus grande taille.





**Figure II-32: Observation à la loupe binoculaire des échantillons prélevés le long des vis lors des extrusions tourteau/eau/glycérol TEG et tourteau/eau/glycérol/sulfite TEGS.**

- c) La présence du glycérol diminue la dénaturation des protéines, d'autant plus qu'il se combine à l'effet du sulfite de sodium : les protéines ne sont totalement dénaturées que dans le convergent de la filière (Tableau II-14).

Prise échantillon	TEG			TEGS		
	Pic	Temp (°C)	Enthalpie (J/g)	Pic	Temp (°C)	Enthalpie (J/g)
MAL2	oui	116	1,873	oui	126	1,996
C2F25	oui	119	1,517	oui	126	2,024
CF2C	oui	121	0,372	oui	130	0,419
C2F25	oui	123	0,109	oui	129	0,364
Convergent	non	-	-	non	-	-
Sortie filière	non	-	-	non	-	-

**Tableau II-14: Evolution de la valeur de l'enthalpie du pic de dénaturation des protéines des échantillons prélevés dans les vis lors de l'extrusion tourteau/eau/glycérol (TEG) et tourteau/eau/glycérol/sulfite (TEGS).**

- d) L'analyse mécanique dynamique des tourteaux extrudés (Figure II-34) montre que la présence du glycérol modifie les températures des transitions correspondantes aux maximums du facteur de perte :
- ✓ Après séchage, le premier maximum de  $\text{tg } \delta$  apparaît à une température plus faible en présence de glycérol qu'en son absence. Ceci pourrait indiquer que le glycérol joue bien un rôle de plastifiant pour cette transition. En présence d'eau (granulat frais non séché ou réhydraté), le déplacement de la transition vers les faibles températures est encore plus net en présence du glycérol. Ces observations apparaissent cohérentes avec l'attribution de cette transition aux chaînes latérales substituantes des protéines : plus accessibles, elle pourraient effectivement être plastifiées par le glycérol et de façon complémentaire à la plastification par l'eau.
  - ✓ Par contre après séchage, le second maximum de  $\text{tg } \delta$  disparaît, ou en tout cas n'est plus visible dans la gamme de température explorée. Le glycérol ne serait pas un plastifiant efficace des chaînes principales des protéines. Le second maximum du facteur de perte réapparaît dans le cas du granulat frais non séché ou réhydraté, mais à une température un peu plus élevée en présence de glycérol qu'en son absence. Cette différence pourrait être liée au moindre taux d'hydratation du tourteau en sortie de la filière, et à la moins

bonne plastification des chaînes principales des protéines en présence du glycérol.

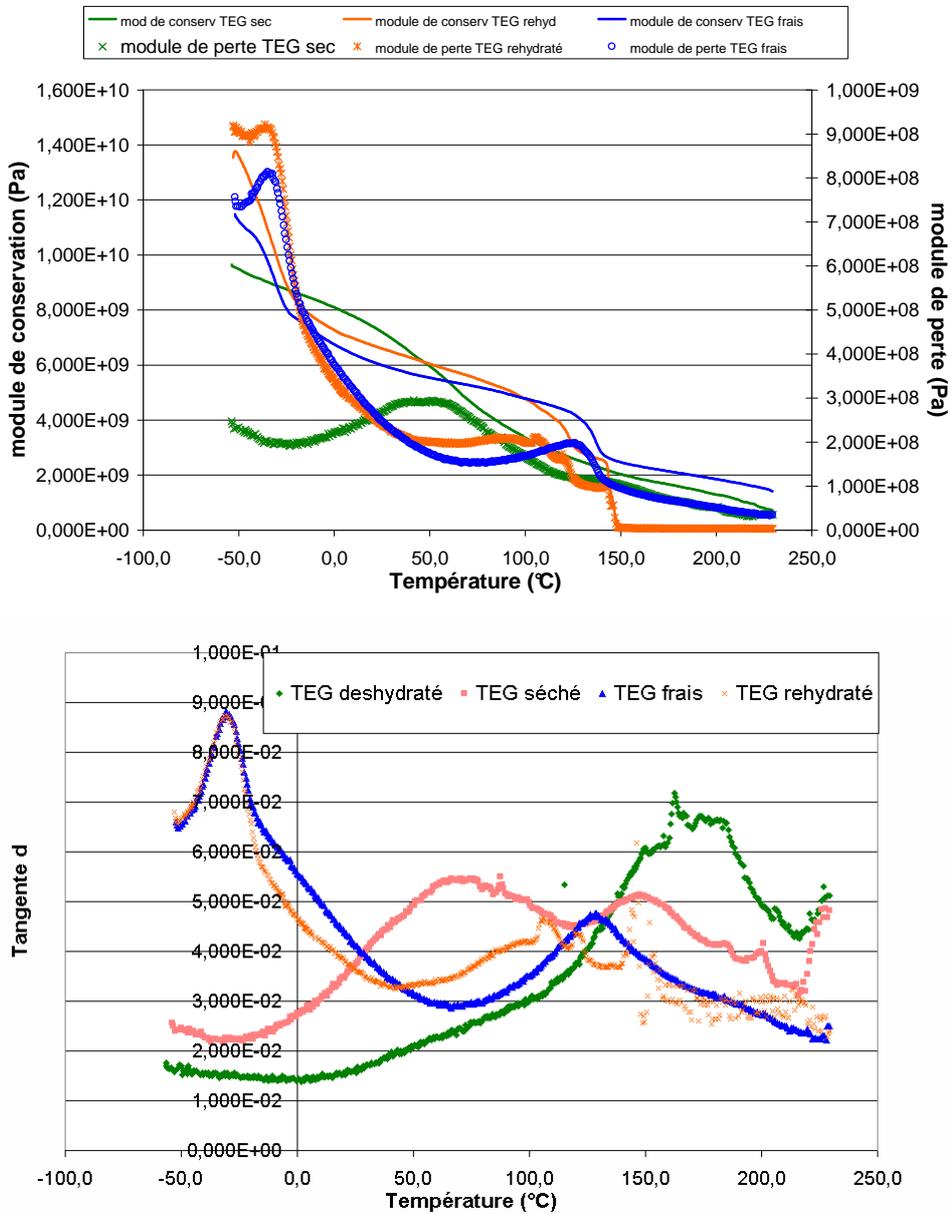


Figure II-33: Spectres de l'analyse mécanique dynamique du tourteau de tournesol extrudé avec l'eau et le glycérol (TEG) pour différents taux d'hydratation de l'extrudat.

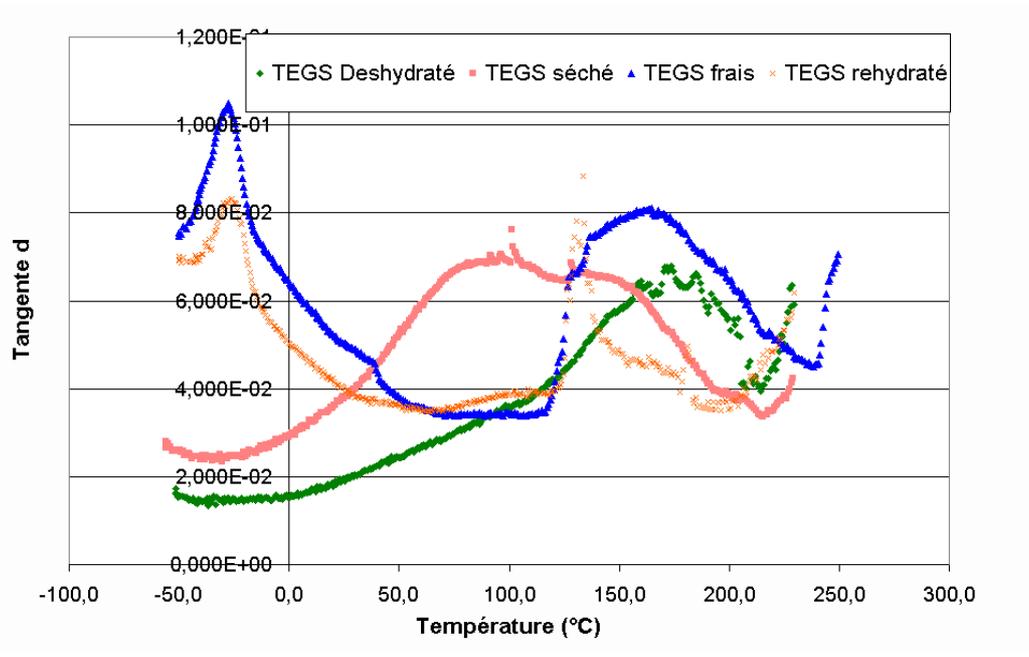
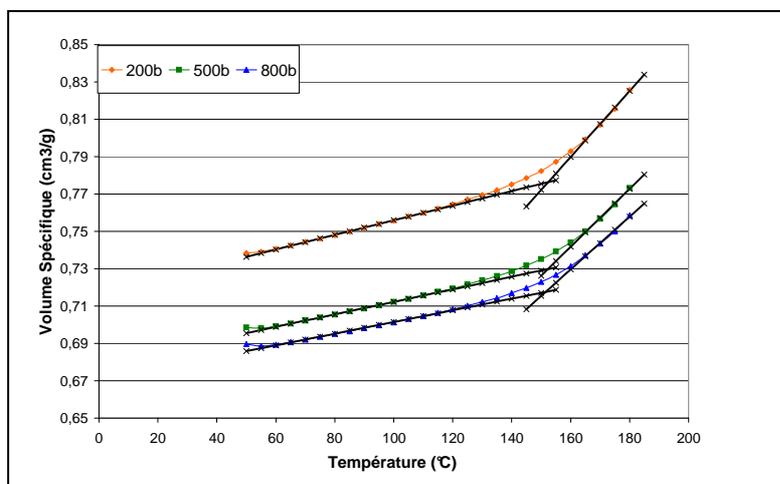


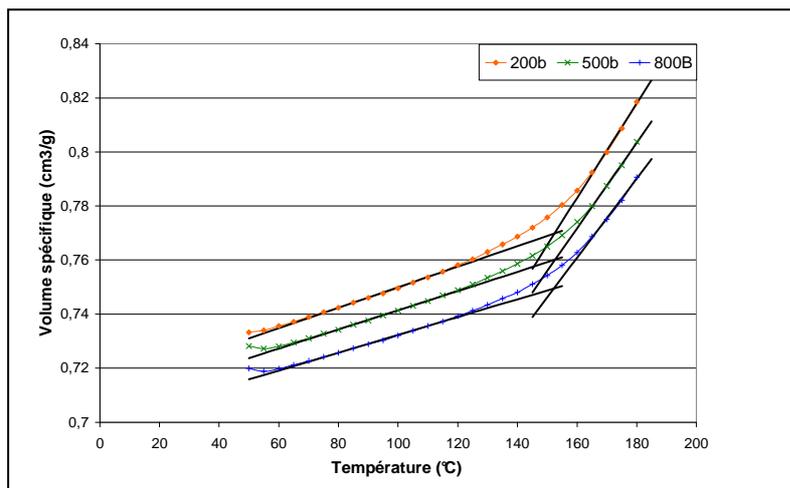
Figure II-34: Spectres de l'analyse mécanique dynamique du tourteau de tournesol extrudé avec l'eau, le glycérol et le sulfite (TEGS) pour différents taux d'hydratation de l'extrudat.

e) Tout comme pour les analyses PVT des extrudats TE et TES, les courbes de volume spécifique des extrudats TEG et TEGS en fonction de la température présentent également deux changements de pente (Figure II-35 et Figure II-36). Ces transitions se situent aux mêmes températures qu'en l'absence de glycérol. Ce dernier ne semble donc pas affecter la température des transitions. Les valeurs un peu plus faibles du volume spécifique pourraient s'expliquer par le fait que le glycérol jouerait un rôle lubrifiant des protéines, améliorant ainsi leur réorganisation sous l'effet de la pression.



Isobare (bars)	1 <sup>ère</sup> transition (°C)	2 <sup>nd</sup> transition (°C)
200	55	153
500	55	153
800	55	153

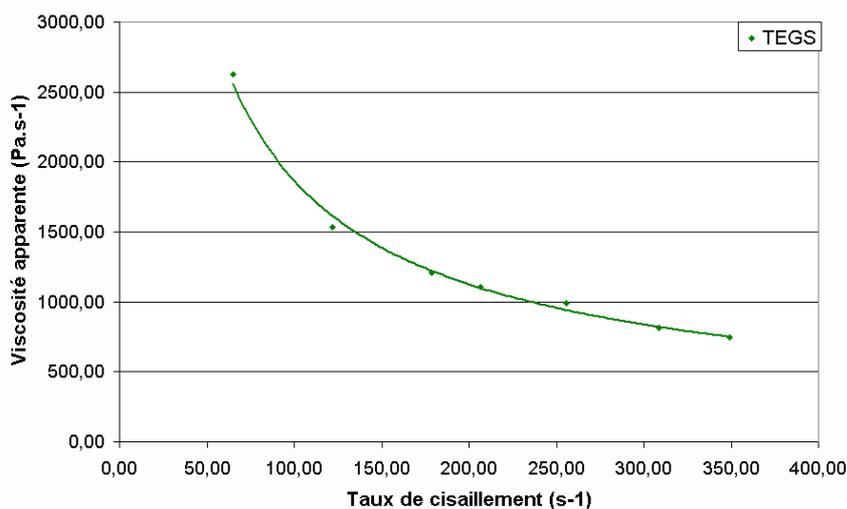
Figure II-35: Diagrammes PVT de l'extrudat tourteau/eau/glycérol (TEG) (8% eau).



Isobare (bars)	1 <sup>ere</sup> transition (°C)	2 <sup>nd</sup> transition (°C)
200	57	153
500	55	153
800	56	153

Figure II-36: Diagrammes PVT de l'extrudat tourteau/eau/glycérol/sulfite (TEGS) (8% d'eau).

- f) Comme en l'absence de glycérol, l'apport du sulfite de sodium pour l'écoulement du mélange en présence du glycérol est confirmé par l'analyse des courbes d'écoulement au rhéomètre capillaire (Figure II-37). A 130°C et à un taux d'hydratation de 25%, le granulat de tourteau glycérolé et sulfité s'écoule avec une viscosité plus faible à taux de cisaillement identique. Le mélange possède une consistance  $K = 53740 \text{ Pa}\cdot\text{s}^m$  et un indice de pseudoplasticité de 0,27.



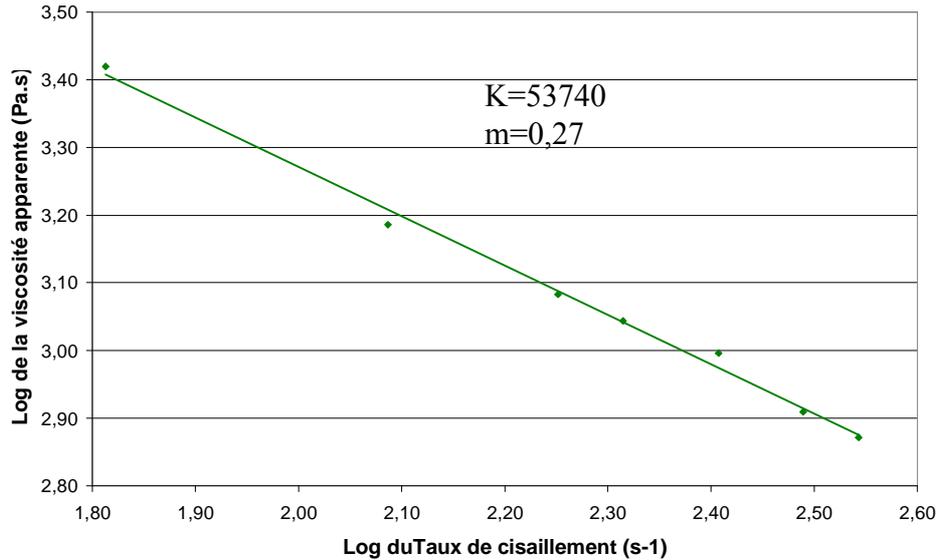


Figure II-37: Comportement rhéologique du granulat de tourteau/eau/glycérol/sulfite (TEGS) à 8% d'eau et 130°C.

#### II.2.4. Conclusion pour l'extrusion-granulation du tourteau avec l'eau, le glycérol et le sulfite

L'extrusion bi-vis du tourteau de tournesol faiblement hydraté (25 à 30% d'eau) permet effectivement de déstructurer les assemblages biopolymères qu'il contient et de les plastifier. La déstructuration porte essentiellement :

- ✓ D'une part sur les fibres de coque de tournesol, dans les contre-filets et surtout dans le convergent et la filière montée en sortie du fourreau de l'extrudeur.
- ✓ D'autre part sur la fraction protéique de l'amande délipidée qui est totalement dénaturée en aval des contre-filets. De plus, les polypeptides sont plastifiés par l'eau qui déplace les températures de transition vers des valeurs de -15°C pour la première, qui correspondrait à une transition secondaire des chaînes substituantes déployées par la dénaturation, et 150°C pour la seconde qui correspondrait à la transition des chaînes principales.

Cependant le biocomposite obtenu présente des caractéristiques de consistance et d'indice de pseudoplasticité difficilement compatibles avec son écoulement en filière de conformation en jonc, dans les conditions de fonctionnement de l'extrudeuse bi-vis. L'ajout de sulfite de sodium, dans un rapport au tourteau sec de 4%, avec l'eau injectée dans l'extrudeur, permet de diminuer la consistance du mélange et d'augmenter très

significativement son indice de pseudoplasticité. Son écoulement dans la filière devient alors régulier et contrôlable, et la granulation devient possible. Cet effet est essentiellement attribué à la coupure des ponts disulfures dans les macromolécules protéiques, ce qui diminue leur enchevêtrement et favorise leur plastification par l'eau. La fluidification du mélange eau/tourteau déplace légèrement l'effet de défibrage des coques et de dénaturation des protéines vers le convergent de la filière.

Le glycérol s'avère beaucoup moins efficace que l'eau comme plastifiant des biopolymères dans l'extrudeuse bi-vis. En revanche, en présence de sulfite de sodium son introduction en substitution d'une partie de l'eau (25% de substitution de l'eau) permet de minimiser l'humidité des agrogranulats et d'abaisser encore leur viscosité en phase fondue.

Les agrogranulats obtenus par extrusion-granulation du tourteau de tournesol en présence du mélange eau/glycérol/sulfite, introduits respectivement dans un rapport 28, 9 et 2g pour 100 grammes de tourteau sec, ont été choisis comme grade de référence pour la suite de notre étude. Leur production pour l'étude des conditions de moulage par injection et la production d'objet a été menée avec un extrudeur bi-vis de plus grande capacité.

#### **II.2.5. Production des agrogranulats de tourteau de tournesol par extrusion-granulation avec l'eau, le glycérol et le sulfite de sodium**

La production d'agrogranulats tourteau-eau-glycérol-sulfite (grade TEGS) est réalisée avec l'extrudeur bi-vis du type Clextral Evolum HT 53 installé dans la halle de démonstration AGROMAT.

Les principales caractéristiques de cet extrudeur sont rassemblées dans le tableau II.15, et sa description détaillée est donnée en partie expérimentale n° VI.2.

Diamètre de vis (mm)	53
Nombre de module du fourreau	9
Vitesse de rotation des vis ( $t.min^{-1}$ )	300
Longueur d'un module (mm)	212 (4×53)
Couple maximum par arbre (N.m)	1033
Pression maximale en continu (bar)	275
Puissance moteur à vitesse maximum de rotation des vis (kW)	260

**Tableau II-15: Caractéristiques techniques de l'extrudeur bi-vis Evolum HT 53.**

La configuration et le profil de vis (Figure II-38) sont les mêmes que pour les essais en extrudeur BC 45 adapté à la taille du fourreau (9 modules) par des zones de convoyage (vis à pas direct) plus longues. Trois zones spécifiques sont ainsi définies :

- ✓ Une zone d'homogénéisation du mélange solide/liquide, avec une série de malaxeurs bilobes montés à 90° dans le module 5.
- ✓ Une zone de cisaillement intense, avec des contre-filets ajourés placés dans le module 8.
- ✓ Un convergent suivi du couple filière/couteaux granulateur monté à la fin du fourreau pour mettre l'extrudat sous forme de pellet.

Le tourteau est introduit dans le premier module par l'intermédiaire d'un doseur pondéral et d'un introducteur à vis. L'eau, le glycérol et le sulfite sont injectés dans le module 2 par l'intermédiaire d'une pompe doseuse.

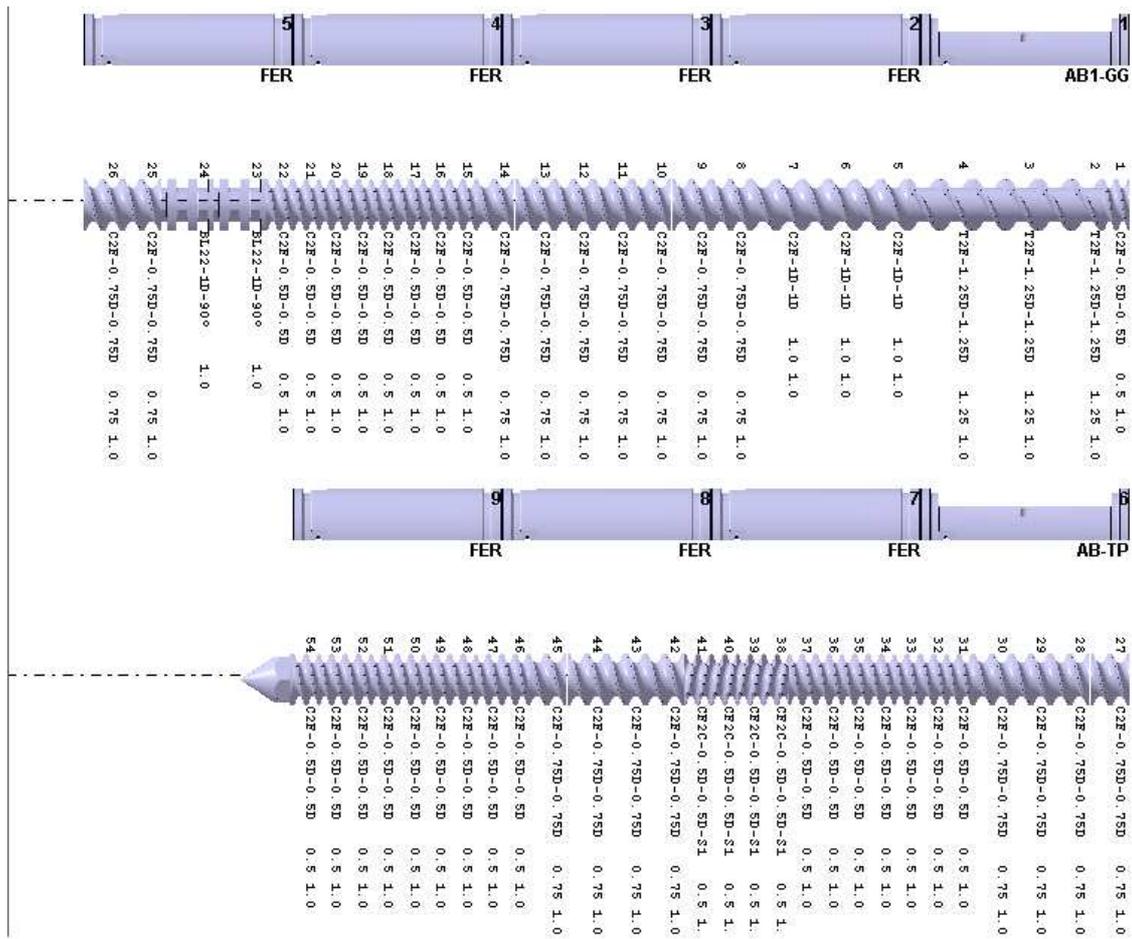


Figure II-38: Profil de vis utilisé pour la production d'agrogranulats sur l'Evolum HT 53.

Les conditions opératoires de l'essai de production des agrogranulats TEGS sur l'Evolum HT 53 ainsi configurées (450 kg de granulats produits sur 7 heures de fonctionnement) sont rassemblées dans le Tableau II-16.

- La température de consigne des fourreaux est de 100°C. Trois capteurs de pression et température placés juste avant les malaxeurs bilobes (capteur 1), au niveau des contre-filets (capteur 2) et à l'entrée du convergent (capteur 3) permettent de relever la température et la pression de la matière dans le fourreau correspondant. Si le mélange solide/liquide dans les malaxeurs bilobes se fait à une température proche de la consigne et à pression atmosphérique, l'accumulation de matière dans les contre-filets se traduit par un auto-échauffement jusqu'à 116°C et une pression de 21 bars. De même dans le convergent de la filière, la température de la matière atteint 114°C. Les températures, nettement supérieures à celles de la transition attribuée aux chaînes latérales des protéines à des taux

d'hydratation élevés (30%), sont aussi proches des températures pour lesquelles la seconde chute du module de conservation du mélange est observée dans les analyses mécaniques dynamiques du mélange (2). Ce qui permet au mélange de s'écouler régulièrement à travers les filières, avec une perte de charge de 40 bars.

<b>Paramètres</b>	<b>Conditions</b>
Température des éléments du fourreau (°C)	100
Vitesse vis (tr/min)	300
<b>Alimentation solide (kg.h<sup>-1</sup>)</b>	55
✓ Débit tourteau sec (kg.h <sup>-1</sup> )	49,5
<b>Alimentation liquide (kg.h<sup>-1</sup>)</b>	21,5
✓ Débit d'eau	15,91
✓ Débit glycérol	5,16
✓ Débit sulfite de sodium	0,86
Débit de sortie (kg.h <sup>-1</sup> )	72,95
Pression butée (bar)	40
Température/pression matière 1 (°C/bar)	92/0
Température/pression matière 2 (°C/bar)	116/21
Température/pression matière 3 (°C/bar)	114/40
Matière sèche en sortie (%)	75,5
Intensité moyenne moteur (A)	60
Energie mécanique spécifique (W.h/Kg)	167

**Tableau II-16: Conditions et paramètres relevés durant la production d'agrogranulats sur l'Evoluum.**

- Le débit d'entrée du tourteau est de 55 kg.h<sup>-1</sup> (2,6 fois plus que lors des essais sur BC 45), pour un débit de liquide (71% d'eau, 24% de glycérol, 5% de sulfite de sodium) porté à 21,5 kg.h<sup>-1</sup> pour respecter les ratio eau, glycérol et sulfite choisi par rapport au tourteau (respectivement 43,2 ; 8,4 ; et 1,7 g pour 100 g de tourteau sec). La matière sèche des granulats extrudés avec un débit de 72,95 kg.h<sup>-1</sup> est de 75,5%, faisant apparaître une légère perte d'eau lors de l'extrusion (estimée à 16,5% de l'eau introduite). Par contre le bilan en matière sèche est quasiment bouclé (49,5

kg.h<sup>-1</sup> de tourteau sec + 5,16 kg.h<sup>-1</sup> de glycérol + 0,86 kg.h<sup>-1</sup> de sulfite= 55,52 kg.h<sup>-1</sup> introduit pour 55,07 g de granulat sec en sortie).

- L'augmentation de la vitesse de rotation des vis (300 tr.min<sup>-1</sup>) nécessaire pour stabiliser l'écoulement du mélange, associée à celle des débits d'entrée, se traduisant par un coefficient de remplissage de l'extrudeur plus élevé (0,255 dans l'Evolum 53 pour 0,142 dans la BC 45) conduit à des valeurs d'intensité moyenne du courant moteur de près du double de ceux observés dans le cas de la BC45 (respectivement 60 et 31 A). Mais au bilan, l'énergie mécanique spécifique consommée pour la production sur l'Evolum 53 est diminuée de 20% par rapport au tourteau transformé (167 Wh.kg<sup>-1</sup> pour 211 Wh.kg<sup>-1</sup> précédemment).
- Les granulats obtenus en sortie du couteau granulater sont de bonne qualité, sous forme de petits cylindres réguliers de 3mm de diamètre et de 4mm de longueur. Ces agrogranulats ont été conditionnés (séchage jusqu'à 10% de matière sèche) pour leur stockage, en vue de la production d'objets moulés par injection pressage (Chapitre 4).

### **II.3. Etude de la coextrusion-granulation du tourteau de tournesol et de biopolymères**

Les agrogranulats obtenus par extrusion-granulation des tourteaux de tournesol conduisent par injection moulage à des matériaux dont nous décrirons les caractéristiques dans le chapitre 3. Moduler les propriétés de ces matériaux moulés s'avère souvent nécessaire en fonction des contraintes liées à leur mise en œuvre pour un usage déterminé (résistance, mécanique, tenue à l'eau, etc...). Le mélange de biopolymères, y compris de fibres, par compoundage a déjà été étudié dans ce sens par plusieurs auteurs (Tableau I-20).

Notre objectif a donc été d'étudier l'influence de la présence de plusieurs biopolymères ajoutés sur l'extrusion-granulation des tourteaux de tournesol et les propriétés des agrogranulats résultants. Trois types de biopolymères sont choisis, en fonction de leurs caractéristiques, de leur disponibilité et de leur prix (Tableau II-17). A la différence du cas des biocomposites obtenus par compoundage, les biopolymères ajoutés sont introduits sous forme

de produits ou coproduits de transformation agro-industrielle, directement avec le tourteau, de telle sorte qu'ils sont coextrudés avec ce dernier pour être granulés en sortie de filière.

Co-produit agroindustriel	Origine et disponibilité	Prix	Biopolymères
Gluten de maïs	Amidonnerie, production européenne (2002) : $300.10^5$ T/an	/	70% MS de protéines (65% zéine et 35 glutéline), 16% amidon, 7% matière grasse, 1% fibre, 1% cendres (Lodovico Di Gioia 1999 May )
Farine de grain de maïs	Production européenne (2006) : $77.10^6$ T/an	201€/T	62% amidon, 15% eau, 8,5% protéine, 10,5% cendre et fibre
Lignosulfonates	Papeteries (procédés au sulfite), production mondiale (2006) : $800.10^3$ T/an	211€/T	90% lignosulfonate (8% de soufre, 11% de sodium), 4,5% sucre réduit, 5% eau

**Tableau II-17: Biopolymères et coproduits agro-industriels choisis pour l'étude.**

Les mélanges tourteau de tournesol/coproduits riches en biopolymères sont réalisés dans un mélangeur rotatif. Les proportions de coproduits ajoutés au tourteau sont choisies pour obtenir une quantité totale de biopolymères protéines, d'amidon, de lignosulfonate supérieure à 40% de la matière sèche (Tableau II-18).

Les essais sont réalisés avec l'extrudeur bi-vis BC 45. La configuration et le profil de vis choisis sont les mêmes que pour l'extrusion-granulation du tourteau de tournesol (2). Le mélange liquide (eau : 81%, glycérol : 14%, sulfite de sodium : 5%) est injecté comme précédemment en amont des malaxeurs bilobes. La température de consigne du fourreau est de 100°C et la vitesse de rotation des vis est fixée à 200 tr.min<sup>-1</sup>.

Les conditions opératoires de la coextrusion-granulation et les résultats obtenus pour les différents mélanges sont rassemblées dans le Tableau II-19.

Essai	T		TG		TL		TM		TGL		TGM		TLM		TGLM	
	g	%MS	g	%MS												
<b>Tourteau de tournesol</b>	100	100	100	87	100	80	100	62	100	72	100	57	100	54	100	50
Protéine		35		30		28		22		25		20		19		17
fibres		36		31		29		22		26		20		19		17
<b>Gluten de maïs</b>			15	13					15	11	15	9			15	7,5
Protéine				9						8		6				5
Amidon				2						2		1				1
<b>Grain de maïs broyé</b>							60	38			60	35	60	33	60	30
Protéine								4				3		3		3
Amidon								27				25		24		22
<b>Lignosulfonates</b>					25	20			25	17			25	14	25	12

**Tableau II-18: Composition en tourteau et coproduits agroindustriels des mélanges étudiés.**

Conditions opératoires	T	TG	TL	TM	TGL	TGM	TLM	TGLM
Débit de solide (kg.h <sup>-1</sup> )	23,5	22	22	21	24	22,44	25	23,43
Kg (MS).h <sup>-1</sup>	21,17	19,83	19,9	18,9	21,84	20,39	22,54	21,04
Débit liquide (kg.h <sup>-1</sup> )	7,9	6,54	7,9	7,9	7,9	7,7	7,8	7,7
Eau/solide	0,41	0,38	0,43	0,45	0,40	0,41	0,39	0,41
Débit granulat (kg.h <sup>-1</sup> )	31	26,32	30	26,35	31,8	27,22	33	29,23
MS granulat (%)	81	78	77	74	74	74	77	74
Pression en butée (bar)	27	26	17	15	13	15	13	12,5
Temp. filière (°C)	45	45	45	45	45	45	45	45
Pression filière (bar)	37,8	32	20,1	23,5	20,6	23,7	21,5	20,5
Intensité moteur (A)	42	40	30	33	27,4	32,1	27	26,20
EMS (Wh.kg <sup>-1</sup> )	262	265	200	221	166	208	156	163

**Tableau II-19: Conditions opératoires des différentes coextrusion-granulation.**

Pour tous les mélanges étudiés, la coextrusion-granulation conduit à l'obtention de granulats dans des conditions d'écoulement stable (absence de phénomène de dégazage brutal). Cependant la présence de farine de maïs dans le mélange se traduit systématiquement par une tendance des agrogranulats à s'agglomérer entre eux et à former des grappes d'une dizaine de pellets en sortie du couteau granulateur. Le pouvoir collant de l'amidon hydraté en est sans doute la cause.

Si le gluten ne modifie que peu la pression en butée, l'intensité du courant moteur et la pression dans la filière par comparaison au tourteau seul, la présence des lignosulfonates et/ou du grain de maïs broyé diminue systématiquement les valeurs de ces variables internes. Un effet de synergie entre ces deux types de biopolymères apparaît même puisque les mélanges les contenant tous les deux conduisent aux plus faibles valeurs d'énergie mécanique spécifiques (156 et 163 Wh.kg<sup>-1</sup> pour TLM et TGLM), inférieures de 40% à celle pour le tourteau seul et de 20 et 27% à celles du mélange tourteau/lignosulfonate (TL : 200 Wh.kg<sup>-1</sup>) ou tourteau/farine de grain de maïs (TM : 221 Wh.kg<sup>-1</sup>). Ces résultats pourraient traduire le rôle fluidifiant de ces deux biopolymères (amidon et lignosulfonate) sur le mélange.

Les analyses réalisées sur les différents granulats obtenus font ressortir les points suivants :

- a) Les matières sèches des extrudats des mélanges sont voisines de celles du tourteau (TEGS : 76%) sans que l'on puisse raisonnablement interpréter les faibles écarts à cette valeur. Tout au plus, il semble que la présence de la farine de maïs tende à la diminuer (74% de MS), ce qui pourrait être lié au pouvoir rétenteur d'eau de l'amidon.
- b) La présence du gluten ou de la farine de maïs ne modifie pas la dénaturation des protéines du tourteau de tournesol, qui est totale en sortie de l'extrudeur (Figure II-39). A l'opposé la présence de lignosulfonate perturbe cette dénaturation comme en témoigne la présence systématique du pic correspondant dans les thermogrammes AED des mélanges coextrudés les contenant (Tableau II-19). La teneur en lignosulfonate n'apparaît pas directement proportionnelle au pourcentage de dénaturation estimé, bien que ce dernier tende à diminuer lorsqu'elle décroît. Mais la dénaturation est plus faible dans le cas du mélange tourteau/lignosulfonate/grain de maïs broyé, pour lequel l'énergie mécanique spécifique est aussi la plus faible. L'effet de fluidification du mélange apporté par les lignosulfonate, en synergie ou non avec l'amidon, minimise les contraintes de cisaillement imposées au mélange dans les éléments restrictifs de l'extrudeur, et la déstructuration des protéines du tourteau de tournesol n'est plus totale.

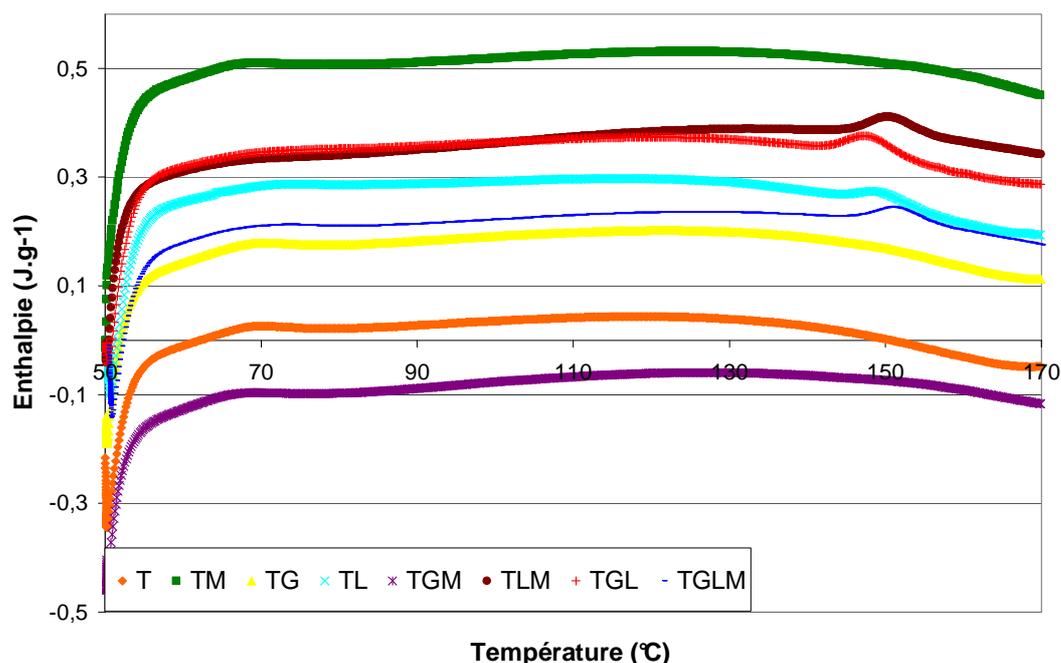


Figure II-39: Analyse AED des mélanges de tourteau de tournesol/biopolymères extrudés-granulés (8% d'eau)

Essais	Teneur en lignosulfonate dans le mélange (%MS)	Pic de dénaturation (°C)	Enthalpie de dénaturation <sup>1</sup> (J.g <sup>-1</sup> )	Pourcentage de dénaturation (%)
TL	20	149,3	0,818	62
TGL	17	148,0	0,911	58
TLM	14	150,5	1,205	44
TGLM	12	150,9	0,955	56

<sup>1</sup>: Calculé par rapport à l'enthalpie du pic de dénaturation pour le tourteau natif (2,16 J.g<sup>-1</sup>)

Tableau II-20: Comparaison des pics de dénaturation des protéines des mélanges contenant de la lignine.

- c) Les courbes d'évolution des modules de conservation et de perte, et du facteur de perte obtenues en AMD (Figure II-40) montrent que les comportements viscoélastiques des agrogranulats coextrudés avec le gluten, le maïs broyé ou les lignosulfonates sont voisins de celui du tourteau extrudé. Mais elles font apparaître plusieurs différences pour les températures des maximums de tangente  $\delta$  qui pourraient être attribuées aux phénomènes de transition des biopolymères présents (Tableau II-21) :

-Alors que la coextrusion avec le gluten ne modifie pas significativement les courbes obtenues avec le tourteau seul, la présence de maïs broyé fait apparaître un pic de transition vers 115°C.

-La coextrusion du tourteau avec les lignosulfonates provoque une légère diminution de la température du premier maximum du facteur de perte (de 70 à 63°C), mais ne modifie pas significativement celle du second (entre 170 à 190°C).

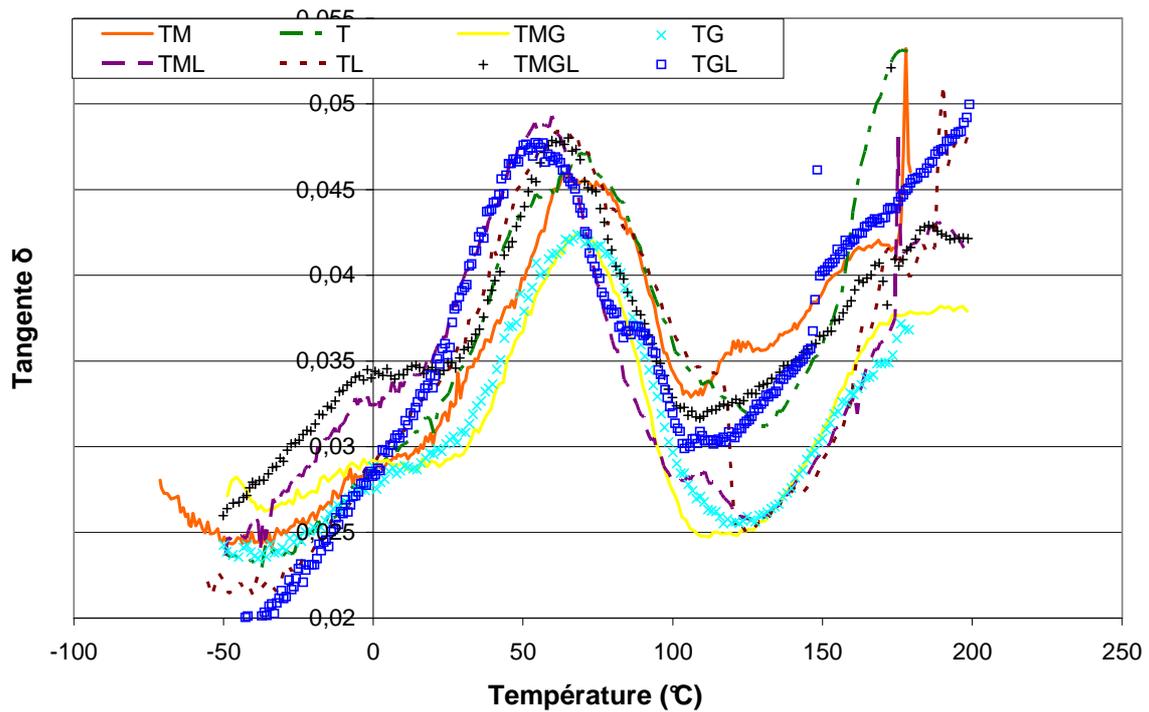


Figure II-40: Spectres mécaniques dynamiques (tangente  $\delta$ ) des différents mélanges de tourteau de tournesol et de biopolymères coextrudés-granulés (8% d'eau).

Echantillon	1 <sup>er</sup> maximum (°C)	Maximum intermédiaire (°C)	2 <sup>nd</sup> maximum (°C)
T	70	-	177
TG	69,3	-	>180
TL	63	-	175,4
TM	74	120	171
TGL	63,3	89	-
TGM	69,5	116	173
TLM	57,8	111	191,6
TGLM	66,4	115,5	187

Tableau II-21: Température des maxima de tangente  $\delta$  pour les mélanges coextrudés-granulés.

Comme nous l'avons déjà dit, l'attribution des phénomènes de transition aux différents biopolymères présents dans les granulats est délicate au regard des analyses menées sur les coproduits avant extrusion (Figure II-41).

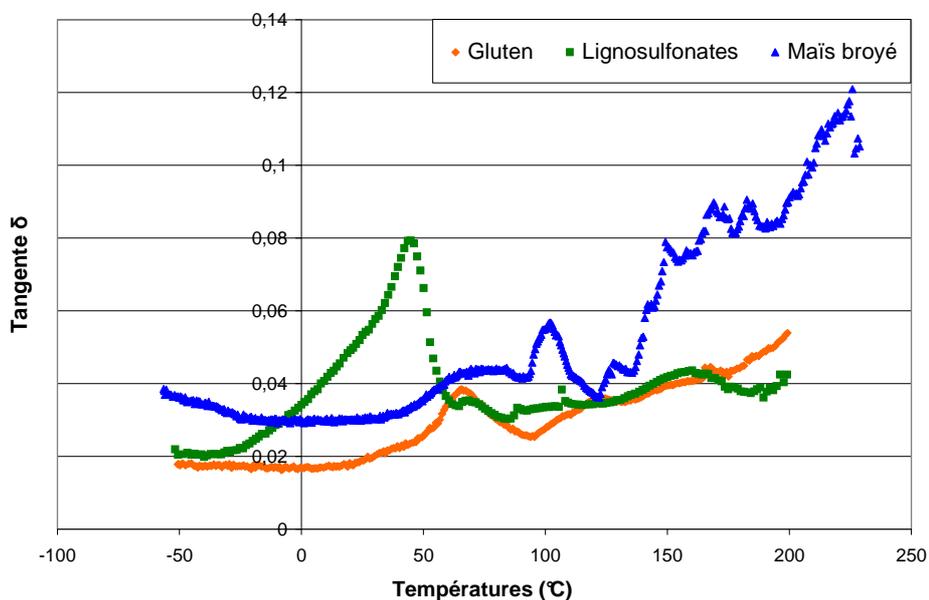


Figure II-41: Spectre de l'analyse mécanique dynamique (tangente  $\delta$ ) des coproduits avant leur coextrusion.

Cependant plusieurs observations peuvent être faites :

- ✓ Les lignosulfonates font apparaître une première transition à 45°C, correspondant à la plus forte diminution du module de conservation. Leur présence dans les mélanges avec le tourteau se traduit systématiquement par une diminution de la température du premier phénomène de transition. Sous l'hypothèse que dans le mélange, cette transition est essentiellement due aux protéines, les lignosulfonates, par leur caractère tensioactif (groupement sulfonate fortement solvato) pourraient favoriser la plastification par l'eau des chaînes latérales des protéines et diminuer ainsi, même en milieu faiblement hydraté, la température correspondant à cette transition.
- ✓ Dans le cas du maïs broyé, le premier phénomène de transition dans la zone des plus faibles températures (80°C), est beaucoup moins sensible, bien que le module de conservation diminue fortement entre 50 et 100°C. Par contre, au delà de 100°C, plusieurs phénomènes de transition apparaissent, à 102, 129, 150 et 170°C. Ils pourraient correspondre aux transitions de l'amidon d'une part, et des protéines du gluten de maïs d'autre part. Après extrusion en présence d'eau et de glycérol, l'amidon est thermoplastifié, ne laissant plus apparaître qu'une seule transition au voisinage de 115°C correspondant au pic de tangente  $\delta$  observé dans les mélanges coextrudés avec le tourteau. Remarquons cependant que le pic de transition des protéines de maïs, présentes en faibles proportions dans le mélange peut être confondu avec celui attribué aux protéines de tournesol.
- ✓ En effet, le spectre AMD du gluten fait apparaître deux phénomènes de transition à 67°C et 169°C, tout comme celui du tourteau. La transition supplémentaire observée à 125°C, pourrait avoir pour origine l'amidon encore présent dans le gluten (16%).

Dans les mélanges de tourteaux et de plusieurs coproduits, les pics de tangente  $\delta$  qui correspondraient à la présence des biopolymères ajoutés ne sont pas toujours nettement visibles (Tableau II-21 et Figure II-40) en raison sans doute de leur dilution relative dans le granulat, mais aussi des interactions possibles entre ces

biopolymères lors de l'extrusion. Cependant, d'une part les lignosulfonates diminuent systématiquement la température du premier pic de transition (70 à 63°C), et d'autre part le pic attribué à la transition des protéines de tourne-sol reste présent au voisinage de 175°C, (exception faite du mélange Tourteau/Gluten/Lignosulfonates).

d) Les courbes d'écoulement obtenues au rhéomètre capillaire pour les granulats des mélanges coextrudés, hydratés à 10% d'eau, et à 130°C (Figure II-42) montrent que :

- ✓ Le gluten abaisse la viscosité des granulés dans lesquels il est incorporé, mais dans une moindre proportion que le maïs broyé ou les lignosulfonates. C'est cependant le mélange TGL qui possède la plus faible viscosité.
- ✓ La nette diminution de la viscosité en présence de lignosulfonates ou de farine de maïs est encore plus marquée dans le cas du mélange des deux. Les effets positifs des lignosulfonates et de l'amidon sur la viscosité en phase fondue des mélanges, qui semblent s'additionner, se traduisent par une diminution de la consistance et une augmentation de l'indice de pseudoplasticité (Tableau II-22). Ils pourraient cependant ne pas avoir la même origine. En effet, la présence de lignosulfonates se traduit, lors de l'extrusion-granulation, par une dénaturation beaucoup moins sensible des protéines du tourteau, qui devrait conduire à un indice de pseudoplasticité plus faible, du fait du plus fort enchevêtrement des protéines. Mais le caractère tensioactif des lignosulfonates leur fait probablement jouer un rôle lubrifiant et augmente la fluidité du mélange. Ce phénomène peut aussi s'observer dans le cas des mélanges du tourteau avec le gluten dont la consistance est très élevée, pour un indice de pseudoplasticité voisin de 0, traduisant le fort enchevêtrement des protéines de tourteau et du gluten. Alors qu'en présence de lignosulfonate la viscosité du mélange TGL est la plus faible tout comme la consistance, pour un indice de pseudoplasticité parmi les plus élevés. Dans le cas du mélange tourteau/maïs broyé, les conditions de la coextrusion assurent la dénaturation des protéines et la déstructuration de l'amidon. La viscosité de l'amidon thermoplastifié, plus faible que celle des protéines thermoplastifiées, contribue ainsi à la plus

grande fluidité du mélange, du fait aussi de l'augmentation de la proportion de biopolymères thermoplastiques dans le mélange.

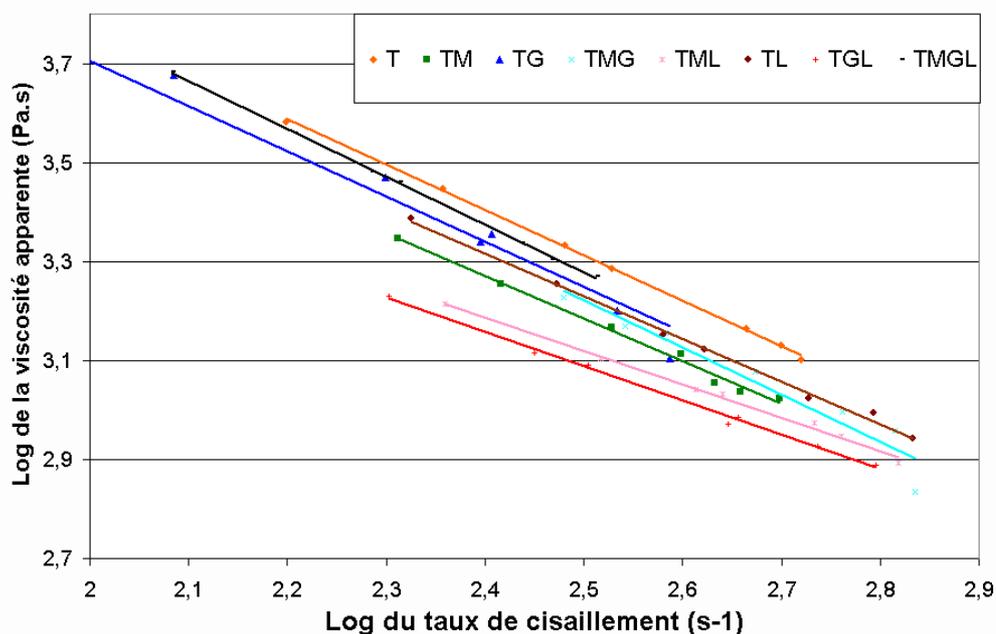


Figure II-42: Analyses rhéologiques des mélanges tourteau de tournesol/biopolymères coextrudés-granulés (10% d'eau à 130°C).

Mélange	Consistance (K en Pa.s <sup>n</sup> )	Indice de pseudoplasticité
T	400500	0,08
TG	1074480	-0,1214
TL	243670	0,14
TM	217870	0,14
TGL	67050	0,30
TGM	165882	0,20
TLM	63770	0,33
TGLM	495910	0,03

Tableau II-22: Valeur de la consistance et de l'indice de pseudoplasticité des mélanges de tourteau de tournesol/biopolymères coextrudés-granulés.

e) Les analyses PVT réalisées sur les mélanges coextrudés-granulés des biopolymères montrent que ces derniers ont un comportement similaire au tourteau de tournesol extrudé (Tableau II-23). La première transition située entre 50 et 70°C pour tous les mélanges exception faite du mélange

tourteau/lignosulfonate (TL= 80-85°C), correspondant à celle observée en AMD pour la même gamme de température. Curieusement, la présence des lignosulfonates dans le tourteau déplace la température de la première transition vers les valeurs plus élevées alors que c'était l'inverse observé pour les analyses AMD.

La seconde transition, plus marquée se situe entre 150 et 160°C, en correspondance avec celle observée en AMD à des températures un peu plus élevées. En revanche, les transitions intermédiaires observées en AMD autour de 110-120°C dans les mélanges contenant de l'amidon ne sont pas observables sur les diagrammes PVT. Globalement, sous contrainte de pression, les granulats de mélanges coextrudés se comportent comme des biocomposites dont le mélange de biopolymères présenterait deux transitions à 50-60°C et 150-160°C.

	1 <sup>ère</sup> transition (°C)			2 <sup>nd</sup> transition (°C)		
	200 bars	500 bars	800 bars	200 bars	500 bars	800 bars
T	≤50	50-70	55-75	156,0	156,2	153,5
TG	≤50	55-70	55-60	152,3	154,3	154,9
TL	85	80	80	155,9	154,5	157,7
TM	≤50	55-70	55-70	158,3	155,7	151,9
TGL	≤50	55-65	55-65	155,5	155,5	158,3
TGM	≤50	50-60	55-65	153,9	156,5	157,2
TLM	≤50	55-60	55-60	151,5	152,1	157,7

**Tableau II-23: Températures des transitions observées sur les diagrammes PVT des mélanges de biopolymères coextrudés-granulés (% d'eau).**

### **II.3.1. Conclusions pour la coextrusion-granulation des mélanges tourteau de tournesol-biopolymères**

Aucun de ces produits agro-industriels riches en protéine (gluten de maïs), en amidon (farine de grain de maïs) ou en lignine (lignosulfonate) introduits en mélange avec le tourteau de tournesol, dans des proportions allant de 20 à 50%, ne perturbent le fonctionnement de l'extrudeur bi-vis lors de l'extrusion granulation menée en présence d'eau, de glycérol et de sulfite de sodium. Tous les mélanges s'écoulent de façon satisfaisante à travers les filières et

des granulats de dimension reproductible sont obtenus en sortie du couteau granulateur. Tout au plus, la farine de grain de maïs tend à favoriser une agglomération des granulats. Les agrogranulats issus de la coextrusion présentent un comportement viscoélastique voisin de celui des agrogranulats de tourteau, avec deux transitions de comportement en fonction de la température (60 et 80°C et 170 à 190°C pour un taux d'hydratation de 8%) attribuées aux protéines. Les mélanges contenant la farine de grain de maïs font apparaître une transition intermédiaire supplémentaire (110 à 120°C) attribuable à l'amidon thermoplastifié. Cette transition n'est cependant pas observable sur les diagrammes PVT des agrogranulats coextrudés qui sont tous similaires, avec les deux transitions principales, attribuées aux protéines dénaturées du tourteau de tournesol.

Cependant les effets de l'introduction des biopolymères ne sont pas les mêmes sur les propriétés rhéologiques des agrogranulats :

- ✓ Le gluten de maïs modifie peu la viscosité apparente du mélange dans l'extrudeur, mais augmente considérablement la consistance des agrogranulats séchés à 10% d'eau, avec un indice de pseudoplasticité quasiment nul, traduisant un très fort enchevêtrement des protéines.
- ✓ La farine de maïs diminue la viscosité des mélanges, du fait de la moindre viscosité de l'amidon thermoplastifié dans les conditions de la coextrusion, et de l'augmentation de la proportion de matrice thermoplastique dans le biocomposite.
- ✓ Les lignosulfonates jouent un véritable rôle de fluidifiant des mélanges lors de la coextrusion avec le tourteau de tournesol, y compris en présence du gluten ou de la farine de maïs, allant jusqu'à perturber la déstructuration thermomécanique des protéines, se traduisant par leur moindre dénaturation. Néanmoins, les agrogranulats obtenus en coextrusion avec le tourteau et la farine de maïs ou le tourteau et le gluten présentent les plus faibles consistances et les plus forts indices de pseudoplasticité. Ce rôle fluidifiant des lignosulfonates pourrait être lié à leur affinité pour l'eau (polymère chargé hydrosoluble) et leur caractère tensioactif dans les mélanges faiblement hydratés, qui modifierait les équilibres de partage de l'eau avec les protéines et l'amidon, voire les fibres. A 30% d'hydratation du milieu, l'action de lignosulfonates pourrait être assimilée à un rôle lubrifiant des mélanges biopolymères-fibres, expliquant leur plus grande fluidité. A faible taux d'hydratation, la présence des lignosulfonates interfère avec l'enchevêtrement des biopolymères, diminue leur consistance et augmente leur

pseudoplasticité, exception faite du cas du mélange avec le gluten et la farine de maïs pour lequel sa proportion est minimum.

Il apparaît donc que la coextrusion granulation du tourteau de tournesol avec chacun de ces trois types de coproduits permet d'agir sur la rhéologie du biocomposite obtenu selon trois modes distincts, tout en conservant la thermoplasticité des protéines de tournesol :

- ✓ Minimiser la dénaturation des protéines, puis augmenter leur enchevêtrement, avec un effet possible de réticulation entre protéines de tournesol et protéines de tournesol et protéines de gluten lors du séchage.
- ✓ Augmenter la proportion de matrice thermoplastifiée lors de l'extrusion-granulation, avec un effet possible de synergie entre les protéines de tournesol et l'amidon.
- ✓ Fluidifier le mélange par ajout des lignosulfonates pour diminuer viscosité et consistance et augmenter la pseudoplasticité.

Il n'est cependant pas possible de conclure sur l'homogénéité des matrices thermoplastiques des biocomposites obtenus (une seule phase de biopolymères mélangés ou une juxtaposition de phases). Les modifications apportées au comportement rhéologique des agrogranulats à base de tourteau de tournesol devraient cependant conduire à des caractéristiques mécaniques différentes des matériaux formés. Chaque type de mélange a donc été produit en quantité suffisante pour permettre leur étude en injection pressage dans le chapitre suivant.

#### **II.4. Etude de l'extrusion-compoundage-granulation du tourteau de tournesol avec des polymères biodégradables**

Le compoundage de polymères synthétiques avec des charges d'origine végétale, et en particulier de fibres, a fait l'objet de nombreux travaux (paragraphe I.5.3). Ces études ont mis en évidence toute la problématique des interfaces entre une phase thermoplastique hydrophobe et les charges de nature hydrophile, conduisant à une forte limitation de la proportion de charge introduite dans le polymère synthétique pour conserver les propriétés mécaniques des composites obtenus.

Exception faite de l'amidon, dont le mélange avec des polyesters synthétiques, biodégradables ou non, a été étudié et qui a donné lieu au développement de produits

commerciaux (Tableau I-19 et I-20), peu de travaux ont été consacré aux apports de l'incorporation de ces polyesters dans les agromatériaux.

A la différence des biopolymères, les polymères synthétiques, biodégradables ou non, n'ont pas besoin d'être thermoplastifiés. Leur mélange avec le tourteau de tournesol ne nécessitera donc qu'un simple compoundage, qui pourrait être réalisé, comme c'est le cas avec de nombreux biocomposites (Ali 2003; Huda 2005; Bhardwaj 2006), après extrusion-granulation du tourteau. Cependant pour obtenir une meilleure homogénéité dans le granulat composite et ne pas rajouter une étape supplémentaire dans le procédé, nous avons choisi de réaliser l'extrusion et le compoundage dans un même extrudeur définissant ainsi un nouveau procédé d'extrusion (déstructuration-plastification)-compoundage (mélange)-granulation (extrusion à travers une filière et découpe du jonc).

Deux polymères synthétiques, satisfaisants aux normes de biodégradabilité (paragraphe I.3), disponibles sur le marché à des coûts modérés et déjà mis en œuvre pour le compoundage avec des biopolymères ont été choisis pour cette étude (Tableau II-24).

Nom	Formule	Fournisseur	Prix	Caractéristiques
Alcool polyvinylique (PVA)	$(C_2H_4O)_n$	Erkol CY	/	Densité à 20°C : 1,23-1,30 Tg : >80°C Degré d'hydrolyse : 86,7-88,7%
Polycaprolactone (PCL)	$(C_2H_4O)_n(C_4H_6O_2)_m$	Solvay	8,74€/kg	M <sub>w</sub> : 25000 g.mol <sup>-1</sup> Tf : 58-60°C Melt flow index : 9,0g/10min avec 2,16 kg

**Tableau II-24: Caractéristiques des polymères biodégradables utilisés choisis pour l'étude.**

Comme dans le cas des biopolymères, les polymères sont mélangés au tourteau de tournesol avant introduction dans l'extrudeur.

Les essais sont menés dans l'extrudeur bi-vis BC45 dans la même configuration et avec le même profil de vis que précédemment (Figure II-13). Comme pour le tourteau, l'eau (81%), le glycérol (15%) et le sulfite (4%) sont introduits en amont des malaxeurs.

### II.4.1. Extrusion-compoundage-granulation avec l'alcool polyvinylique (PVA)

L'effet de l'addition de l'alcool polyvinylique (P) est étudié dans le cas des mélanges du tourteau de tournesol (T) et des coproduits agro-industriels riches en biopolymères précédemment présentés (gluten de maïs : G, farine de grain de maïs : M, lignosulfonates : L). La proportion de PVA incorporée est limitée à 5% pour étudier son effet en tant qu'additif et non comme polymère ingrédient de la formulation.

Les conditions de l'extrusion-compoundage-granulation des mélanges avec le PVA (Tableau II-) sont rassemblées dans le Tableau II-.

Conditions opératoires	TP	TGP	TLP	TMP	TGLP	TGMP	TLMP	TGLMP
Débit de solide (kg.h <sup>-1</sup> )	18,4	22	25	21	25	23	25	23,4
Kg (MS).h <sup>-1</sup>	16,5	20,20	22,8	19,0	22,50	20,40	22,30	21,00
Débit liquide (kg.h <sup>-1</sup> )	7,6	7,5	7,8	7,4	7,5	7,8	7,7	7,3
Eau/solide	0,49	0,39	0,37	0,42	0,38	0,44	0,40	0,40
Débit granulat (kg.h <sup>-1</sup> )	25,5	31	32,4	28,5	31,8	28,7	30	29,5
MS granulat (%)	76	79	79	75	80	75	75	79
Pression en butée (bar)	20	26	17	15,5	22	15	13	13
Temp. filière (°C)	45	45	45	45	45	45	45	45
Pression filière (bar)	29	38	26	25	32	23,5	20,2	20,5
Intensité moteur (A)	29,5	38	31,4	29	41	31	28	29,8
EMS (Wh.kg <sup>-1</sup> )	234	252	183	201	239	196	163	186

**Tableau II-26: Conditions opératoires des extrusions-compoundage-granulation des mélanges tourteau de tournesol (T), farine de maïs (M) et lignosulfonates (L) avec l'alcool polyvinylique (P).**

Essai	TP		TGP		TLP		TMP		TGLP		TGMP		TLMP		TGLMP	
	g	%MS	g	%MS	g	%MS	g	%MS	g	%MS	g	%MS	g	%MS	g	%MS
<b>Tourteau de tournesol</b>	100	94,5	100	83	100	77	100	60	100	69	100	55	100	52	100	48,5
Protéine		33		29		27		21		24		19		18		17
fibres		34		30		28		22		25		20		19		17,5
<b>Gluten de maïs</b>			15	12,5					15	10	15	8			15	7
Protéine				9						7		6				5
Amidon				2						2		1				1
<b>Grain de maïs broyé</b>							60	36,5			60	33,5	60	32	60	29,5
Protéine								4				3		3		3
Amidon								27				24		23		21,5
<b>Lignosulfonates</b>					25	19			25	17			25	13	25	12
<b>PVA</b>	5	5,5	5	5	5	4	5	3	5	4	5	3	5	3	5	3

**Tableau II-5: Composition des différents mélanges extrudés-compoundés-granulés.**

Pour tous les mélanges étudiés, l'ajout de PVA ne perturbe pas le fonctionnement de l'extrudeur et la coextrusion-granulation conduit à l'obtention de granulats dans des conditions d'écoulement stable. Globalement, l'énergie mécanique spécifique est diminuée par la présence du PVA par rapport à celle observée pour le tourteau seul ( $>260 \text{ Wh.kg}^{-1}$ ). Exception faite des mélanges contenant du gluten ou de la farine de maïs et des lignosulfonates (TGL, TLM et TGLM), l'EMS est aussi plus faible en présence de PVA qu'en son absence pour chacun des autres mélanges. Dans le cas des mélanges à au moins trois constituants dont les lignosulfonates, cette différence de comportement peut être attribuée à une modification de la répartition de l'eau en présence du PVOH dans ces mélanges, diminuant le rôle fluidifiant observé pour les lignosulfonates. Cette remarque doit cependant être pondérée par le fait que les ratios eau introduite/solide varient pour les différents essais, ce qui agit aussi sur la viscosité apparente des mélanges. Ainsi, si la présence du PVA ne modifie que peu la matière sèche des granulats des autres mélanges, celles pour TGLP (80%) et TGLMP (79%) sont nettement plus élevées qu'en l'absence de PVA (TGL et TGLM : 74%), correspondant effectivement à l'augmentation relative de l'EMS.

Les analyses réalisées sur les différents granulats obtenus avec le PVA font ressortir les points suivants :

- a) Les thermogrammes AED des agrogranulats obtenus en présence de PVA pour une teneur en eau de 8%, sont identiques à ceux obtenus en l'absence de PVA (Figure II-43). Le rôle lubrifiant des lignosulfonates conduisant à une moindre déstructuration des protéines (présence du pic de dénaturation) de tournesol est ainsi confirmé. Le pic correspondant à la fusion du PVA, situé autour de  $180^{\circ}\text{C}$ , n'est pas observable dans les mélanges, du fait probablement de sa forte dilution dans ceux-ci (moins de 5%). En l'absence des lignosulfonates, les protéines sont toujours totalement dénaturées en sortie de l'extrusion-granulation.

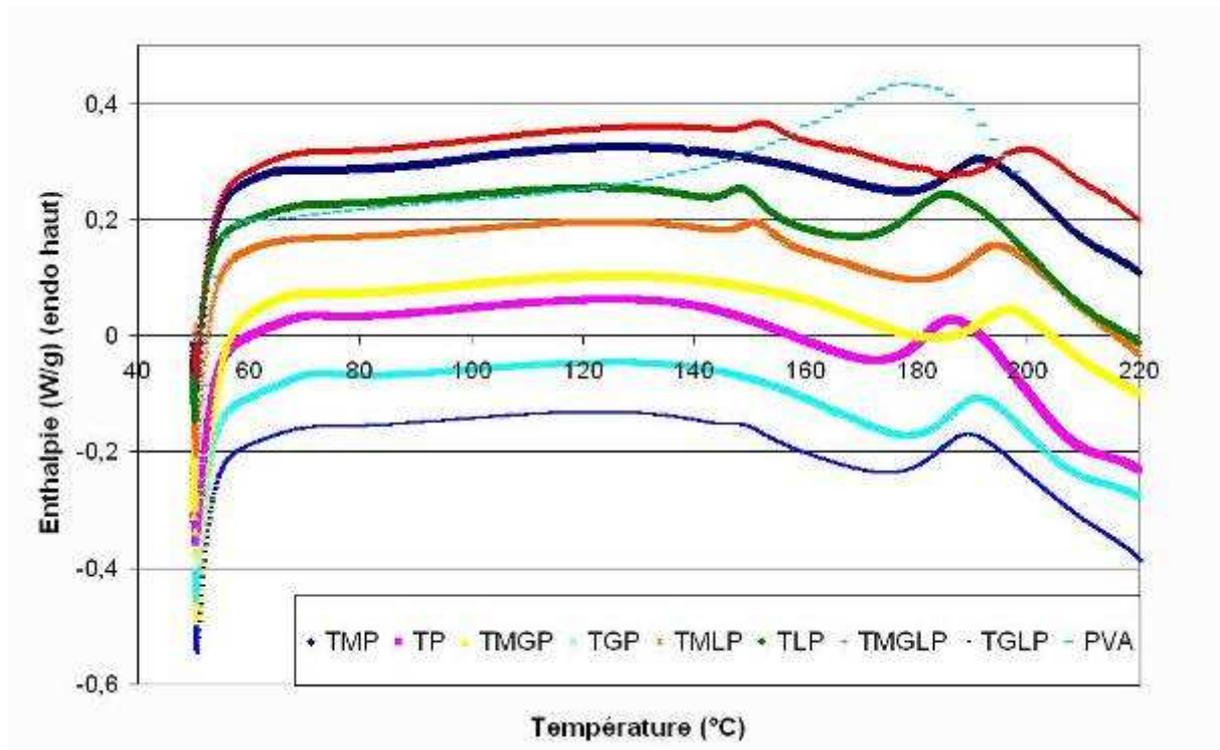


Figure II-43: Thermogrammes AED des mélanges extrudés-compoundés-granulés contenant du PVA (8% d'eau).

Les spectres DMA des granulats obtenus avec le PVA sont très proches de ceux obtenus en son absence, exception faite du décrochement attribué à la fusion de PVA (autour de 185°C). Le Tableau II-25 rassemble les températures des différents maximums de  $\text{tg}\delta$  qui peuvent être attribués aux phénomènes de transition des biopolymères présents. Bien que de façon peu sensible, la présence du PVA modifie ces dernières :

- ✓ La première transition se produit à une température légèrement inférieure à celle observée pour le tourteau seul (70°C), pour tous les mélanges exceptés ceux contenant le gluten (TG : 69°C et TGP : 77°C), le maïs broyé (TM et TMP : 74°C) ou les deux (TGM : 69°C et TGMP : 71°C), c'est-à-dire ceux ne contenant pas de lignosulfonates. Le déplacement vers les plus faibles températures de cette première transition, observé en présence des lignosulfonates, est légèrement amplifié en présence du PVA (TL : 66°C et TLP : 54°C ; TGL : 63°C et TGLP : 58°C ; TGLMP : 51°C), sauf dans le cas du mélange avec le maïs broyé (TLM : 58°C, TLMP : 62°C). Ainsi, en synergie avec les lignosulfonates, le PVA pourrait contribuer à un effet de plastification des chaînes substituantes des protéines du tourteau de tournesol, même en milieu faiblement hydraté (8% d'eau) contribuant ainsi à un léger abaissement de la température de transition.

Echantillon	1 <sup>er</sup> maximum (°C)	Maximum intermédiaire (°C)	2 <sup>nd</sup> maximum (°C)	Fusion PVA (°C)
TP	63	-	175	187
TGP	77	-	167	-
TLP	54	-	173	-
TMP	74	110	-	191
TGLP	58	82	-	180
TGMP	71	116	170	-
TLMP	62	126	-	182
TGLMP	51	-	-	187

**Tableau II-25: Température des maximum de  $tg\delta$  pour les mélanges extrudés-compoundés-granulés avec le PVA (8 % d'eau).**

- ✓ Comme dans le cas des mélanges sans PVA, la transition intermédiaire apparaît dans les mélanges contenant le grain de maïs broyé, correspondante à la présence d'amidon en proportion significative. Si l'introduction de PVA dans le mélange tourteau/maïs semble déplacer cette transition vers une température plus faible (TM : 120°C, TMP : 110°C). C'est l'inverse en présence de lignosulfonates (TLM : 111°C, TLMP : 126°C). Ce qui pourrait indiquer un effet plastifiant de l'amidon par le PVA et l'eau associée, annulé par la présence des lignosulfonates.
  - ✓ La présence de PVA semble modifier, dans certains mélanges, la température de la seconde transition observée à plus haute température (170 à 190°C). Mais l'interférence avec le pic de transition correspondant à la fusion de ce polymère (180 à 190°C) ne permet pas de conclure.
- c) Enfin, les analyses des granulats réalisées au rhéomètre capillaire confirment le peu d'effet de l'introduction de PVA dans les mélanges (Figure II-44). L'ordre de viscosité décroissante des mélanges est le même qu'en l'absence du PVA, et l'effet des lignosulfonates et du maïs broyé sur la diminution de la viscosité est toujours aussi net. Il apparaît néanmoins que le PVA perturbe l'action fluidifiante des lignosulfonates observée dans les mélanges avec le gluten et la farine de maïs (Tableau II-25), en augmentant la consistance et en diminuant l'indice de pseudoplasticité des granulats (TGL :  $K= 67050$  et  $m= 0,3$  ; TGLP :  $K= 217871$  et

$m= 0,14$  ; TLM :  $K= 63770$  et  $m= 0,33$  ; TLMP :  $K= 648638$  et  $m \approx 0$ ). Cette tendance se confirme dans le cas des mélanges tourteau-lignosulfonates (TL :  $K= 243670$  et  $m= 0,14$  ; TLP :  $K= 459092$  et  $m= 0,02$ ). Le PVA interagirait avec les lignosulfonates en limitant leur effet positif sur la diminution de l'enchevêtrement des biopolymères et en particulier des protéines du tourteau.

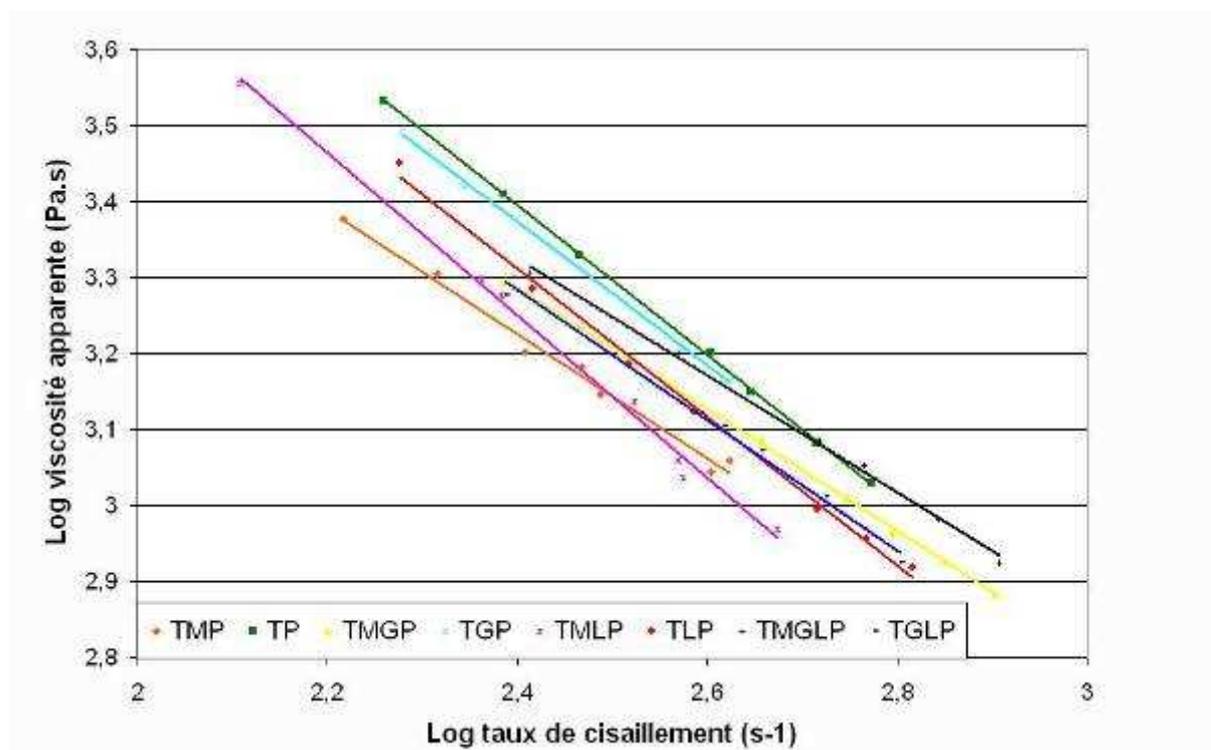


Figure II-44: Analyses rhéologiques des mélanges de tourteau/biopolymère extrudés-compoundés-granulés avec le PVA (25% d'eau-130°C).

Mélange	Consistance ( $K$ en $\text{Pa.s}^m$ )	Indice de pseudoplasticité
TP	542001	0,02
TGP	449159	0,05
TLP	459092	0,02
TMP	158635	0,18
TGLP	217871	0,14
TGMP	160990	0,2
TLMP	648634	-0,07
TGLMP	148252	0,23

Tableau II-26: Consistance et indice de pseudoplasticité des mélanges de tourteau/biopolymères extrudés-compoundés-granulés avec le PVA.

En conclusion, l'introduction de l'alcool polyvinylique en faible proportion dans le tourteau et ses mélanges avec les coproduits riches en biopolymères n'apporte pas d'amélioration aux propriétés rhéologiques des agrogranulats. Remarquons que même introduit en plus forte proportion, il est peu probable que son effet soit plus observable du fait de son haut point de fusion (180°C), température qui n'est jamais atteinte lors de l'extrusion-granulation dans les conditions opératoires choisies pour le tourteau. Il semble cependant interagir en particulier avec les lignosulfonates en modifiant l'action plastifiante de l'eau sur les biopolymères.

#### **II.4.2. Extrusion-compoundage-granulation avec le polycaprolactone (PCL)**

L'incorporation de polycaprolactone dans l'amidon ou les farines de grain de céréale a déjà été étudiée (paragraphe II.3). C'est pourquoi seule son incorporation au tourteau de tournesol a été envisagée dans cette étude, pour des proportions de 5 à 30% de ce polymère.

Les conditions de l'extrusion-compoundage-granulation du tourteau avec le PCL sont rassemblées dans le Tableau II-27.

Dans toute la gamme de taux d'incorporation de PCL envisagée, la stabilité du régime de fonctionnement de l'extrudeur bi-vis est rapidement atteinte et la granulation se déroule correctement. La géométrie des granulats est facilement contrôlée pour les grades à 5 et 10% de PCL. Au-delà, un phénomène de collage des pellets apparaît, analogue à celui observé dans le cas des mélanges avec la farine de maïs, se traduisant par la formation de grappes de pellets en sortie du couteau granulateur.

L'effet fluidifiant du PCL, qui est en phase fondue dès que le mélange atteint 60°C, est observée dès 5% d'incorporation, comme le montre la nette chute d'énergie mécanique spécifique observée ( $170\text{Wh.kg}^{-1}$ ) par comparaison à celle en l'absence de PCL ( $210\text{Wh.kg}^{-1}$  Tableau II-13) pour des conditions d'alimentations en solide et liquide équivalentes. Cette remarque doit cependant être pondérée par le fait que l'introduction de PCL, polymère hydrophobe, modifie probablement la répartition de l'eau dans le solide et les conditions d'hydratation du tourteau, pour un rapport eau/solide introduit maintenu quasi constant. Ainsi, si l'on admet que le PCL ne retient pas d'eau, le taux d'humidité de la matière végétal tourteau passerait de 31 à 34% pour un taux d'incorporation de PCL croissant de 5 à 30%.

Cette augmentation de la teneur en eau du tourteau est aussi favorable à une plus grande fluidité du mélange dans l'extrudeur. Remarquons cependant que, bien que faiblement, l'EMS augmente progressivement avec le taux d'incorporation de PCL, de 170 à 186Wh/kg, ce qui pourrait indiquer que la viscosité des mélanges dans l'extrudeur augmente légèrement. Mais simultanément, la pression en butée et la pression à la filière diminuent, alors que la matière sèche des granulats obtenus en sortie de filière augmente de 75 à 83%. Ainsi le rôle fluidifiant de le PCL en phase fondue ne serait pas le seul phénomène observé. La modification des équilibres de répartition et de rétention de l'eau que la présence de ce polymère hydrophobe provoque interviendrait ainsi, en particulier au passage dans la filière, où l'eau sous forme vapeur serait plus facilement évacuée avec l'augmentation de la teneur en PCL.

Composition du mélange solide (%/°S=	Pourcentage massique				
	PCL5	PCL10	PCL15	PCL20	PCL30
Tourteau de tournesol	95	90	85	80	70
Protéines	33	31,5	30	28	24,5
PCL	5	10	15	20	30
Alimentation solide (kg.h <sup>-1</sup> )	25	26	24	25	26
Kg (MS).h <sup>-1</sup>	23	24	22	23	24
Eau/solide	0,32	0,30	0,33	0,28	0,27
Alimentation liquide (kg.h <sup>-1</sup> )	9	9	9	8	8
Débit de sortie (kg.h <sup>-1</sup> )	29	28	32	29	29
Matière sèche en sortie (%)	75	78	79	79	83
Pression butée (bar)	22	23	20	14	13
Pression filière (bar)	20	19	16	-	-
Intensité moyenne courant moteur (A)	30	31	29	31	33
Energie mécanique spécifique (W.h/Kg)	171	172	174	179	186

Températures fourreau : 100°C, vitesse de vis : 200 rpm, température filière : 60°C, composition du liquide : 81% eau, 15 % glycérol et 4% sulfite.

**Tableau II-27: Conditions opératoires de l'extrusion-compoundage-granulation des mélanges tourteaux de tournesol/PCL.**

Les caractérisations menées sur les granulats obtenues font apparaître les points suivants :

- a) L'observation visuelle et au microscope montre que les granules de PCL introduit ne sont plus observables et que le polymère paraît bien mélangé à la matrice du granulat de tourteau.
- b) Les protéines du tourteau de tournesol sont totalement dénaturées lors de l'extrusion-granulation en présence de PCL (Figure II-45). Même si l'ajout de PCL fait chuter l'énergie mécanique spécifique lors des extrusions, elle ne perturbe pas la dénaturation des protéines à la sortie de la filière.

Par ailleurs, la légère diminution de la température de fusion du PCL avec l'augmentation de la proportion de tourteau pourrait indiquer une certaine compatibilité entre les deux (Choi 2006). Cependant, l'enthalpie de fusion rapportée au pourcentage de PCL dans les mélanges est constante, ce qui démontre qu'il y a peu d'interactions entre le tourteau et le PCL susceptibles d'empêcher la formation du réseau cristallin de cette dernière. La compatibilité entre les deux reste donc très limitée.

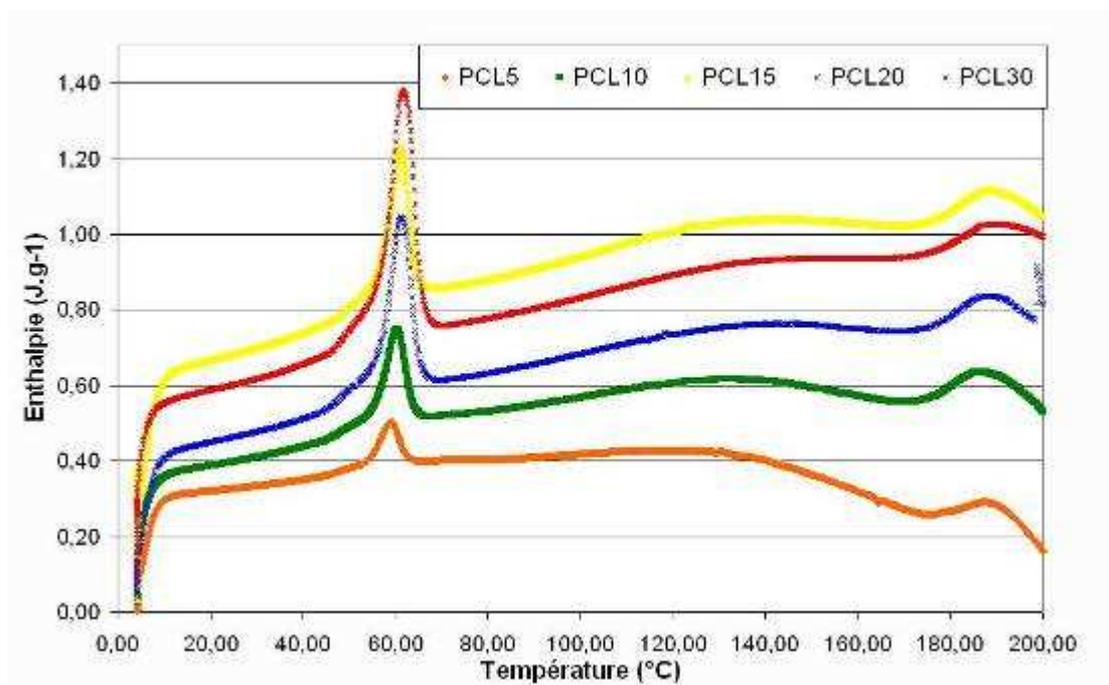


Figure II-45: Thermogrammes AED des mélanges tourteau/PCL extrudés-compoundés-granulés (8% d'eau).

	Pic fusion PCL (°C)	Enthalpie fusion PCL (J.g <sup>-1</sup> PCL)
PCL5	58,8	0,92
PCL10	60,0	0,85
PCL15	61,0	0,93
PCL20	60,9	0,89
PCL30	61,7	0,89

**Tableau II-28: Température et enthalpie de fusion du PCL dans les mélanges Tourteau/PCL (8% d'eau).**

c) Les modules de conservation des granulats mesurés en AMD diminuent légèrement avec l'augmentation de la proportion de PCL incorporé (Figure II-46). L'évolution du facteur de perte en fonction de la température fait apparaître, en plus des maxima caractéristiques du granulat de tournesol (40-60°C et 170-190°C), le pic de fusion de le PCL dont la température évolue de 66 à 63°C en fonction de son taux d'incorporation (Tableau II-28). Le second pic de transition des protéines est beaucoup moins visible que lors des analyses précédentes. Le système d'analyse sur un échantillon sous forme de poudre pris dans un clapet métallique devient difficilement applicable à haute température lorsque le matériau passe en phase fondue.

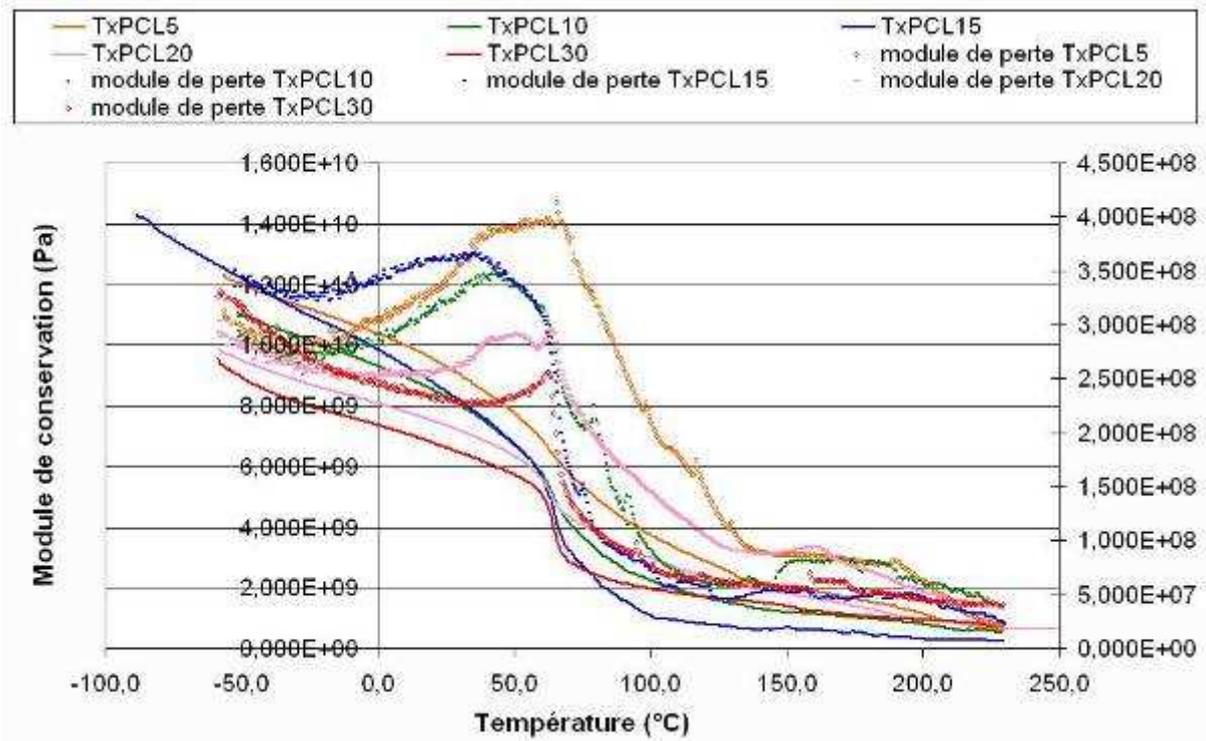


Figure II-46: Spectres DMA des granulats de mélanges tourteau de tournesol/PCL (8% d'eau).

Mélanges	1 <sup>er</sup> maximum (°C)	Fusion PCL (°C)	2 <sup>nd</sup> maximum (°C)
PCL5	49	66,2	188
PCL10	37	64,9	186
PCL15	47	65,7	172
PCL20	49	65	150
PCL30	sous pic de fusion	63,1	172

Tableau II-29: Température des maximum de  $\text{tg}\delta$  pour les mélanges extrudés-compoundés-granulés de tourteau de tournesol/PCL (8 % d'eau).

d) L'évolution des courbes PVT en fonction de l'augmentation de pourcentage de PCL dans les mélanges tourteau/PCL (Figure II-47) révèle que :

- ✓ La densité des mélanges augmente progressivement avec l'ajout de PCL, le PCL pur ayant une densité bien inférieure à celle des mélanges.
- ✓ Le changement de pente lié à la fusion de le PCL est observable à partir du mélange PCL10 et est de plus en plus net pour les plus fortes teneurs.
- ✓ Le second changement de pente (autour de 155°C), relatif à la « transition » des protéines, est observable pour tous les mélanges.

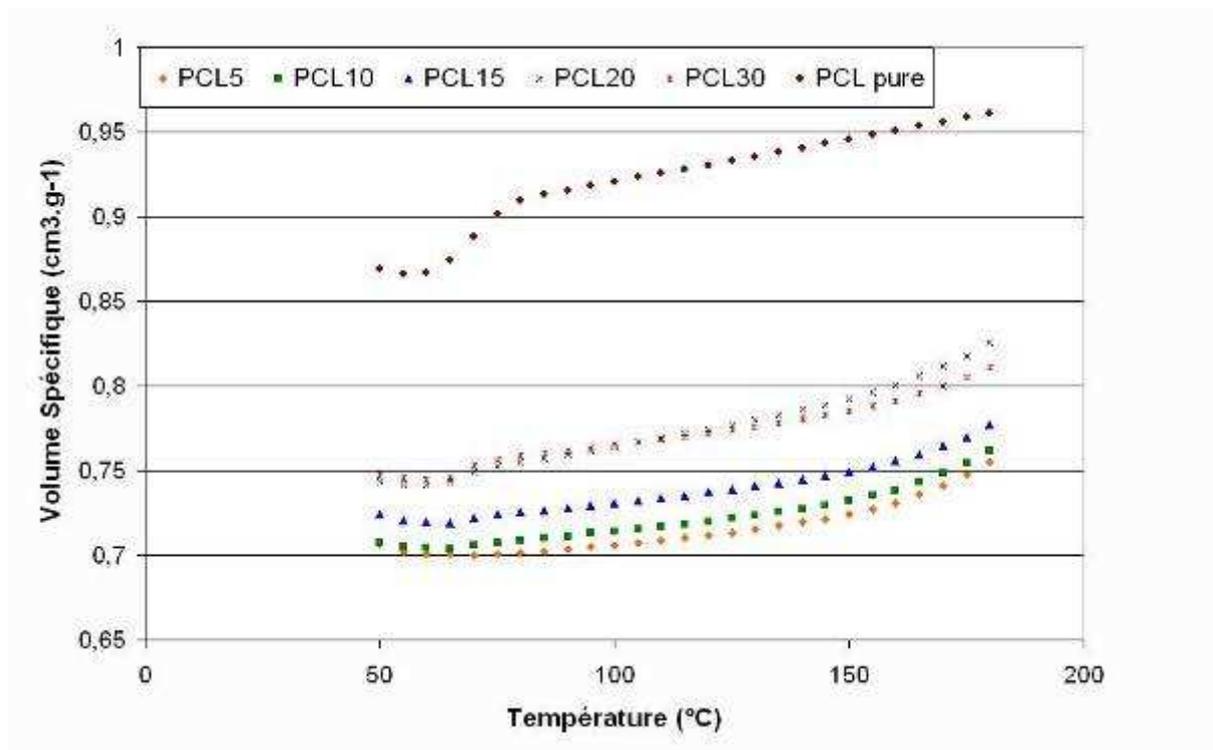


Figure II-47: Diagrammes PVT des mélanges Tourteau/PCL sous 800 bars de pression.

- e) L'augmentation du taux de PCL incorporé dans le tourteau de 0 à 10% diminue nettement la viscosité en phase fondue des granulats hydratés à taux d'eau constant par rapport à la teneur en tourteau (10%) (Figure II-48). Au-delà (15 à 30%), l'incorporation de PCL ne semble plus avoir d'effet, conduisant à des consistances et des indices de pseudoplasticité voisins (Tableau II-30). Le PCL n'agit pratiquement plus sur l'enchevêtrement des protéines au-delà d'une teneur de 15%.

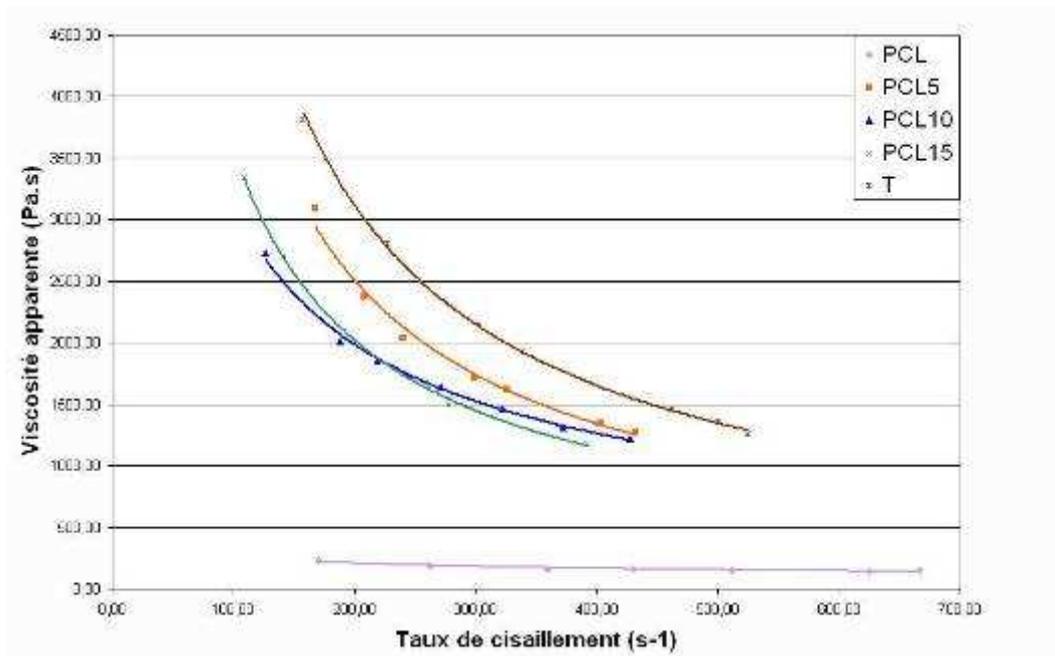


Figure II-48: Analyses rhéologiques des mélanges extrudés-compoundés-granulés de tourteau/PCL (à 10% d'eau par rapport au tourteau).

Mélange	Consistance (K en Pa.s <sup>m</sup> )	Indice de pseudoplasticité
PCL5	303040	0,0954
PCL10	63694	0,3455
PCL15	159257	0,1759

Tableau II-30: Consistance et indice de pseudoplasticité des mélanges extrudés-compoundés-granulés de tourteau/PCL.

En conclusion, l'ajout de PCL, même en faible quantité, modifie nettement les propriétés finales des matériaux extrudés-compoundés-granulés, même si les analyses thermiques et thermomécanique et les diagrammes PVT montrent que le mélange tourteau de tournesol/PCL n'est pas intime. La viscosité apparente des granulés ainsi formés diminue lorsque l'on ajoute le PCL, mais dans une moindre proportion au-delà de 15% de PCL incorporé.

C'est donc la formule à 10% de PCL que nous avons choisie pour un essai de production de granulats, réalisé avec l'extrudeur Evolum HT 53.

### II.4.3. Production des agrogranulats Tourteau/PCL

La production d'agrogranulats tourteau-eau-glycérol-sulfite-PCL est effectuée à l'aide de l'extrudeur Evolum HT 53 dont la description a déjà été faite au paragraphe II.2.5, avec le même profil de vis (Figure II-38).

Le Tableau II-31 rassemble les conditions opératoires de l'extrusion-compoundage-granulation.

<b>Paramètres</b>	<b>Conditions</b>
Température des éléments du fourreau (°C)	100
Vitesse vis (tr/min)	300
<b>Alimentation solide (kg.h<sup>-1</sup>)</b>	55
✓ Débit tourteau sec (kg.h <sup>-1</sup> )	44,6
<b>Alimentation liquide (kg.h<sup>-1</sup>)</b>	21,5
✓ Débit d'eau	15,91
✓ Débit glycérol	5,16
✓ Débit sulfite de sodium	0,86
Débit de sortie (kg.h <sup>-1</sup> )	69
Pression butée (bar)	26
Température/pression matière 1 (°C/bar)	90/0
Température/pression matière 2 (°C/bar)	114/13
Température/pression matière 3 (°C/bar)	112/25
Matière sèche en sortie (%)	79
Intensité moyenne moteur (A)	46
Energie mécanique spécifique (W.h.Kg <sup>-1</sup> )	129

**Tableau II-31: Conditions et paramètres relevés durant la production d'agrogranulat Tourteau/PCL.**

Comme dans le cas de la production du grade TEGS, le mélange avec le PCL arrive à pression atmosphérique et à 90°C dans les malaxeurs bilobes. Il s'autoéchauffe à 114°C et 112°C dans les contre-filets et le convergent. Par contre les pressions matière enregistrées au niveau de ces deux zones d'accumulation et de cisaillement du mélange sont plus faibles (13 et 25 bars) qu'en l'absence de PCL (21 et 40 bars). Ceci traduit bien l'effet fluidifiant du PCL fondu.

Le débit d'entrée en solide est de 55 kg.h<sup>-1</sup> dont 49,5 kg.h<sup>-1</sup> de tourteau et 5,5 kg.h<sup>-1</sup> de PCL, soit 2,5 fois plus que lors des essais avec la BC 45. Le débit de liquide, porté à 21,5 kg.h<sup>-1</sup> (74% d'eau, 24% de glycérol et 2% de sulfite) conduit à un débit d'entrée total de 76,5 kg.h<sup>-1</sup> dont 45,46 kg.h<sup>-1</sup> de matière sèche par heure. La matière sèche des granulats est de 79%, plus élevée qu'en l'absence de PCL, avec un débit de 69 kg.h<sup>-1</sup>. Ce qui fait apparaître une perte d'eau de 30% lors de l'extrusion : le dégazage de vapeur d'eau dans le cas du mélange tourteau/PCL est plus important, comme nous l'avons remarqué lors des essais sur BC 45. Le bilan en matière sèche est en léger déficit (2,8% de matière sèche disparue) ce qui peut être imputé à un entraînement de glycérol avec la plus grande quantité d'eau vaporisée à la filière.

Les granulats obtenus en sortie du couteau granulateur sont réguliers. Ils sont conditionnés (séchage jusqu'à 10 % de matière sèche) pour leur stockage en vue de la production d'objets moulés par injection-pressage (chapitre 4).

## **II.5. Conclusion**

Comme l'avaient déjà montré les travaux antérieurs (Rouilly 2002, Geneau 2006), le traitement du tourteau de tournesol faiblement hydraté (30 % d'eau) en extrudeur bi-vis permet d'obtenir la dénaturation des protéines et leur thermoplastification par l'eau. Mais les caractéristiques de viscosité du mélange obtenu (indice de pseudoplasticité quasiment nul et consistance très élevée), du fait du fort enchevêtrement des protéines et du défibrage insuffisant des morceaux de coque de tournesol, n'autorisent pas son écoulement contrôlé à travers une filière d'extrusion. L'introduction avec l'eau de sulfite de sodium, agent réducteur des ponts disulfures présents dans les protéines, favorise leur plastification, limite leur enchevêtrement et diminue considérablement la consistance du mélange en augmentant sa pseudoplasticité. Le mélange s'écoule à travers la filière d'extrusion, avec un effet

complémentaire de défibrage des morceaux de coques, et la granulation peut ainsi être contrôlée. L'introduction d'un second adjuvant de fabrication, le glycérol, améliore encore le procédé, d'une part en permettant de travailler à plus faible taux d'hydratation, et d'autre part en diminuant encore la viscosité du mélange. Un premier grade d'agrogranulats composite thermoplastique obtenu par ce nouveau procédé d'extrusion-granulation du tourteau de tournesol peut ainsi être défini. Sa production à l'échelle pilote a ainsi été réalisée.

Une large gamme d'agrogranulats peut alors être obtenue par extension du procédé d'extrusion-granulation du tourteau de tournesol :

- ✓ à sa coextrusion-granulation avec d'autres sources de biopolymères protéiques, comme le gluten de maïs, polysaccharidiques, comme la farine de grain de maïs, ou polyphénolique, comme les lignosulfonates,
- ✓ à son extrusion-compoundage-granulation avec des polymères biodégradables comme l'alcool polyvinylique ou le polycaprolactone.

L'incorporation de ces biopolymères et polymères biodégradables permet de moduler les caractéristiques viscoélastiques et rhéologiques des agrogranulats de tourteau de tournesol. L'étude de leur moulage par injection-pressage va maintenant nous permettre de caractériser les propriétés de ces nouveaux agromatériaux.



### **Chapitre III. Etude du moulage des agrogranulats composites de tourteaux de tournesol par injection pressage**



Les caractérisations réalisées sur l'ensemble des agrogranulats dont nous venons de décrire l'obtention par extrusion-granulation, coextrusion-granulation ou extrusion-compoundage-granulation, montrent qu'ils peuvent théoriquement être moulés par l'une des trois techniques plasturgiques classiques que sont le moulage par extrusion à travers la filière, le thermoformage ou le moulage par injection. C'est cette dernière technologie que nous avons choisie en raison du vaste choix d'objets d'usage auquel elle ouvre l'accès et sa grande diffusion dans l'industrie de la plasturgie des matières plastiques : 32% des plastiques sont mis en forme par injection moulage, 36% par extrusion.

### **III.1. Description du procédé d'injection-moulage appliqué à la mise en forme des agrogranulats :**

Cette technologie s'est développée en même temps que l'essor des polymères au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle. C'est en 1872 que le premier brevet concernant une machine d'injection moulage fut rédigé ; elle permettait de mouler du celluloïd. Six ans plus tard, le moule multi-empainte fut breveté et en 1909, Leo H. Baekeland met au point la première presse à injecter utilisant une vis de plastification dans son groupe d'injection moulage (W. E. Gibbs 1975).

L'une des raisons du succès de ce procédé est la gamme très vaste de plastiques auxquels elle s'applique et que l'on peut classer en deux grandes familles. La plus importante regroupe les thermoplastiques, qui, par nature, sont prédestinés à être injectés, du fait de la possibilité de répéter indéfiniment, en théorie, le cycle chauffage/fusion-refroidissement/solidification. Les thermodurcissables peuvent également être mis en forme par injection moulage, mais contrairement aux thermoplastiques le moule sera chauffé pour y finir la réticulation. Le Tableau III-1 résume les points forts et les limites liées à cette technologie.

<b>Point forts</b>	<b>limitations</b>
Fort rendement de production	Forte concurrence d'où une faible marge
Grand volume de production	Trois opérations unitaires en décalage dans le procédé (plastification, injection moulage, démoulage)
Coût de production relativement faible par objet	Prix élevés des machines, des équipements auxiliaires et des moules
Automatisation du procédé	Détermination de la qualité d'une pièce non immédiate
Définition précise de la pièce (décoration en bas relief, précision de la géométrie, etc.)	Problèmes liés aux bases du procédé difficiles à appréhender
Recyclage des rebuts et autres déchets thermoplastiques après broyage d'où des pertes minimales de matières premières	Manque de connaissances sur les conséquences que peuvent avoir des défaillances machines sur les propriétés du produit fini
Possibilité de mouler les mêmes formes avec des matériaux différents, voire des additifs ou charges, via la même machine et le même moule	
Propriétés de produit fini intéressantes : fort ratio résistance mécanique/ masse, résistance à la corrosion, résistance en traction, etc	

**Tableau III-1: Avantages et inconvénients de l'injection moulage d'après Rubin (Rubin 1973).**

La mise en forme des polymères par injection moulage suit un principe simple que l'on peut séparer en trois étapes distinctes :

- ✓ La « fusion » : ce terme de fusion est utilisé dans son sens large car il s'agit d'amener le polymère solide à l'état fondu, qu'il soit semi cristallin ou totalement amorphe. Cette action se fait généralement sous les effets conjoints de la température et du cisaillement.
- ✓ L'injection : cette opération consiste à forcer l'écoulement du polymère à l'état liquide dans un moule, pour le garnir entièrement. La qualité de l'écoulement de la matière dans l'empreinte conditionne l'aspect et les propriétés mécaniques des pièces moulées.
- ✓ Le moulage : dernière opération du procédé, elle a pour but de garder le polymère sous la forme désirée le temps que ce dernier se solidifie.

Toutes ces étapes sont réalisables à l'aide d'une seule et même machine : la presse à injecter.

### III.1.1. Description de la presse à injecter :

Sous ce nom générique se cache une multitude d'appareils, allant des plus sophistiqués comme la presse à deux étages et trois systèmes de fermeture, au plus simple comme la presse à vis de plastification qui est la plus répandue. Elle est constituée de deux unités principales : l'unité d'injection (ou de plastification) et l'unité de moulage qui regroupe le moule, le système de fermeture et d'éjection (Figure III.1).

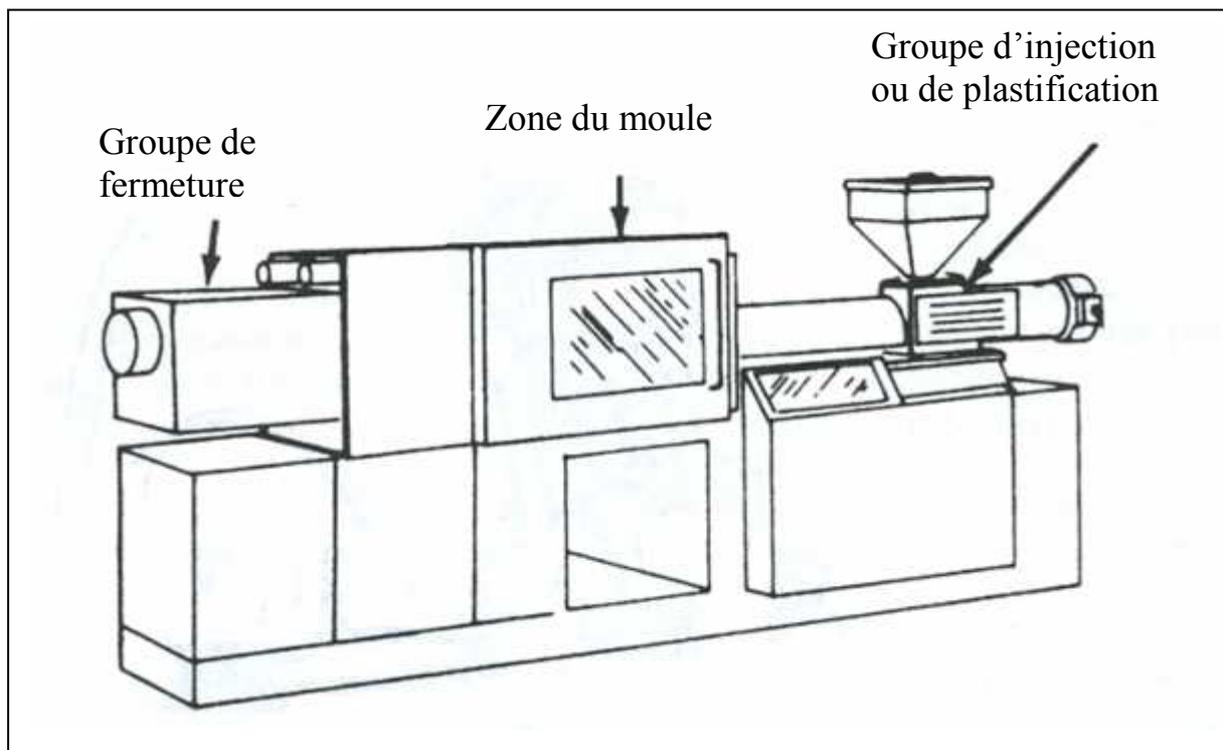


Figure III-1: Définition des différentes zones fonctionnelles d'une presse à injecter.

Le choix d'une presse à injecter répond à plusieurs critères en fonction des pièces à réaliser:

- ✓ **La capacité d'injection maximum**, fréquemment donnée en masse de polystyrène standard ou en volume ( $\text{cm}^3$ ). La capacité d'injection réelle est comprise entre 30 et 70% de cette capacité maximale, car dépendant du comportement en phase fondue de la matière et des limites de sécurité machine.
- ✓ **La force de fermeture**, exprimée en tonne. Elle correspond à la force maximum au delà de laquelle le moule s'ouvrirait sous la pression de la matière.
- ✓ **La distance entre les plateaux**, qui définit l'épaisseur maximum du moule.
- ✓ **La distance entre les colonnes**, qui définit la largeur maximum du moule.

- ✓ **La pression maximum d'injection**, qui renseigne sur la pression maximum à laquelle la matière pourra être injectée.

La Figure III-2 donne le schéma détaillé de la presse à injecter électrique à vis de plastification que nous avons retenue pour notre étude. Les caractéristiques de cette presse de marque FANUC de type ROBOSHOT S2000i 100A sont données en partie expérimentale VII.2.

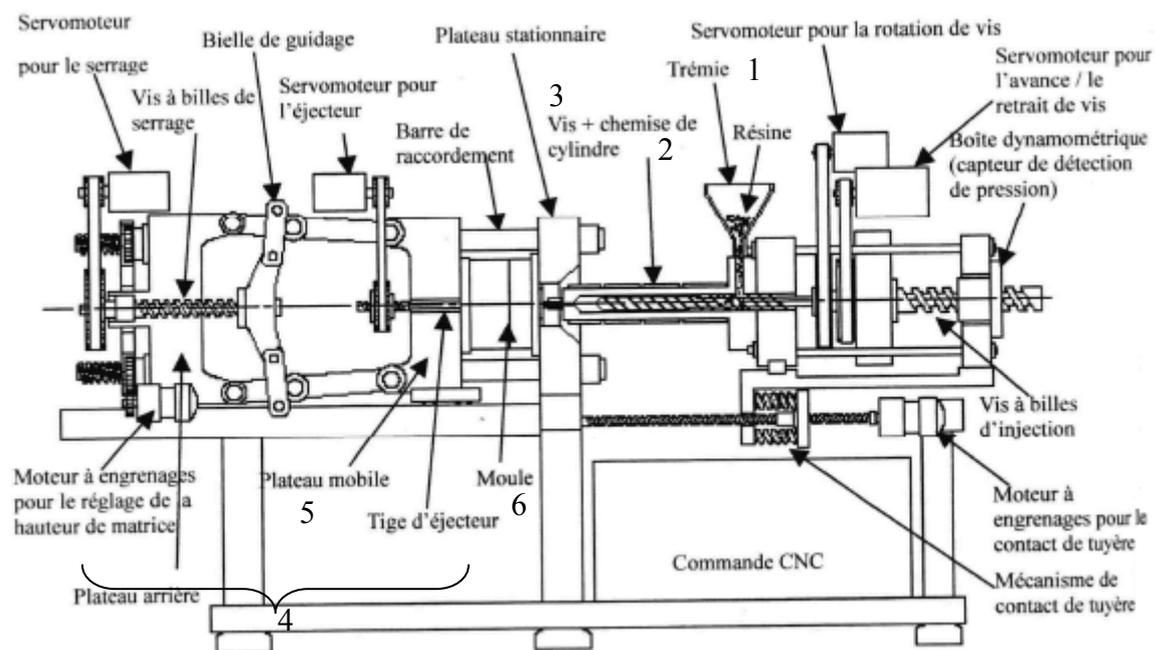
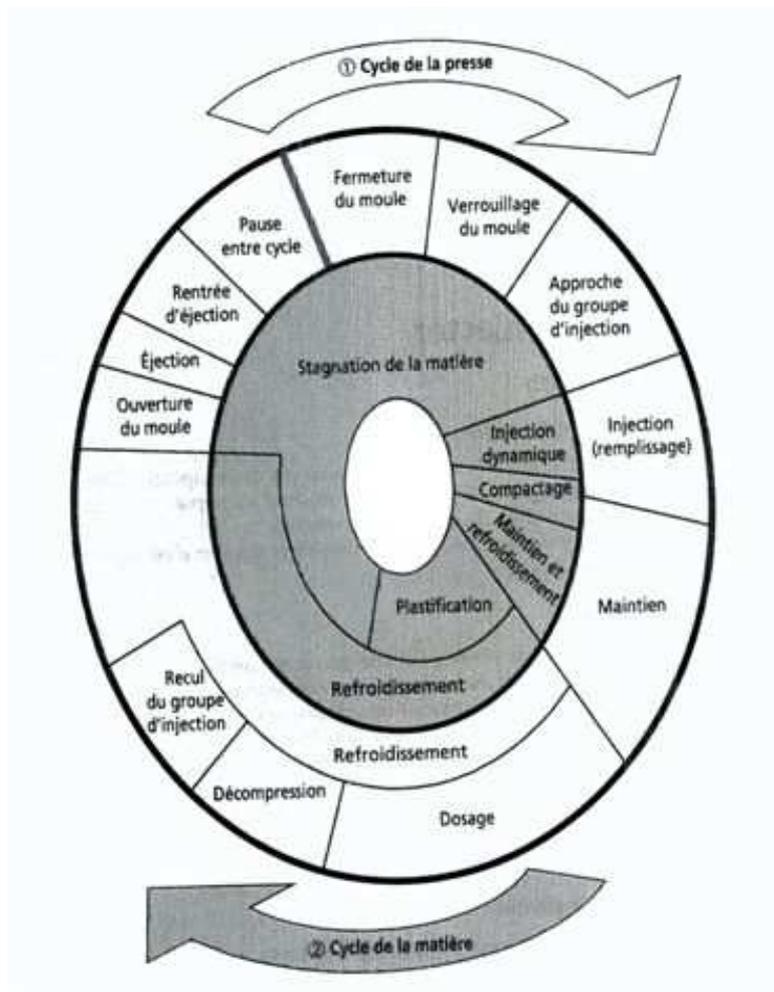


Figure III-2: Schéma de la presse à injecter électrique à vis de plastification utilisée pour notre étude.

La Figure III-3 décrit schématiquement un cycle complet d'injection, qui comporte six étapes dont certaines sont réalisées en parallèle pour diminuer le temps total du cycle :

- 1) **Le « dosage »** : la matière est convoyée de la trémie d'alimentation (1) au bout du fourreau (2), par la rotation de la vis de plastification (3), qui provoque aussi son passage à l'état fondu par conduction thermique (fourreau chauffé) et dissipation visqueuse (friction et cisaillement). La pression engendrée par l'accumulation de matière sur la vis fait reculer cette dernière jusqu'à une côte définie par l'opérateur. Cette pression peut être contre balancée dans une certaine limite par une contre-pression consignée, exercée par le moteur, afin d'éviter un dégazage ou des espaces vides qui fausseraient la course de dosage.

- 2) **Le verrouillage du moule** : le groupe de fermeture (4) avance le plateau mobile (5) jusqu'à ce que le moule (6) soit fermé. Le verrouillage du moule est défini par la force de fermeture appliquée sur le moule.
- 3) **L'injection** : le groupe injecteur avance vers le moule jusqu'à ce que la buse du fourreau et la busette moule soient en contact. La matière fondue est alors injectée dans l'empreinte du moule grâce à l'avancée de la vis de plastification qui agit comme un véritable piston. La course transversale de la vis est définie par la vitesse de déplacement (vitesse d'injection) et la pression d'injection qu'elle exerce sur la matière.
- 4) **Le maintien** : si le dosage a été correctement réalisé, il doit rester un peu de matière dans le fourreau pour que la vis puisse exercer une pression dite de maintien, sur la matière à l'intérieur du moule. Ce reste de matières est appelé « matelas » et sera injecté au cycle suivant ; cette étape assure une bonne reproductibilité dans la fabrication des pièces.
- 5) **La solidification** : pour être démoulée correctement, la pièce doit se solidifier. Le refroidissement dans le cas des thermoplastiques permet de diminuer plus rapidement la température de la matière qui doit descendre en dessous de sa température de cristallisation ou de transition vitreuse. C'est le contraire pour les thermodurcissables pour lesquels les moules sont chauffés pour diminuer leur temps de réticulation.
- 6) **L'ouverture et l'éjection** : lorsque la pièce a acquis le tenu mécanique suffisant pour être démoulées, le plateau mobile se retire et ouvre le moule. Les éjecteurs sortent de la partie mobile du moule pour pousser les pièces hors de celui ci avant de se rétracter, ce qui définit la fin du cycle.



**Figure III-3: Schéma détaillé des différentes étapes composant un cycle d'injection.**

Le but de tous les plasturgistes, quel que soit le plastique mis en forme, est de diminuer au maximum le temps de cycle. L'injection moulage est un procédé qui met en jeu de très grandes séries. Il est fréquent de produire une quantité de pièces de l'ordre de 100.000 à un million d'unités. Dès lors, gagner ne serait ce que quelques dixièmes de secondes par cycle est un gain de productivité important. Néanmoins la diminution de durée de l'une des étapes peut avoir des répercussions sur les propriétés finales des objets, et nécessite de trouver un compromis qualité-productivité.

De très nombreuses variables doivent donc être fixées pour définir un cycle d'injection pressage. Elles concernent d'une part l'étape de plastification dans la vis et d'autre part l'étape d'injection dans le moule.

### III.1.2. Choix des conditions de plastification des agrogranulats

La première étape dans la presse à injecter se déroule donc dans l'unité d'injection, aussi appelée unité de plastification, définie par la vis de plastification insérée dans son fourreau thermostaté. Le terme de plastification fait ici référence au fait que la matière y passe de l'état solide à l'état fondu, pour être injectée ensuite dans le moule. Dans ce sens, il qualifie en fait la transition d'état du mélange transporté dans les vis ; il doit être distingué du sens qui a été jusqu'à présent employé pour qualifier le phénomène d'insertion de petites molécules, comme l'eau en particulier, entre les chaînes macromoléculaires, permettant leur écartement, et dont le résultat est d'abaisser les températures de transitions vitreuses des biopolymères de nos agrogranulats. La thermoplastification par l'eau des protéines du tourteau, réalisée en extrusion bi-vis, permet la plastification des agrogranulats dans la presse à injecter.

Comme dans le cas général d'une extrudeuse monovis pour l'extrusion à travers une filière, la vis de plastification des presses à injecter est, globalement caractérisée par son diamètre nominal  $D_s$  au sommet des filets et sa longueur  $L$ , définissant un paramètre caractéristique de la presse à injecter à travers le rapport  $L/D$ , par le jeu  $\delta$  entre le sommet des filets et le fourreau, par l'épaisseur  $S$  du filet et l'angle  $\Phi$  de l'hélice. Elle est en fait divisée en trois zones (4) dans lesquelles la profondeur des filets de la vis varie pour s'adapter à leur fonction (alimentation, plastification, dosage ou pompage). La longueur relative, de ces trois zones exprimées en % de la longueur totale ( $L$ ) peut varier en fonction de la matière traitée (Rosato 2000).

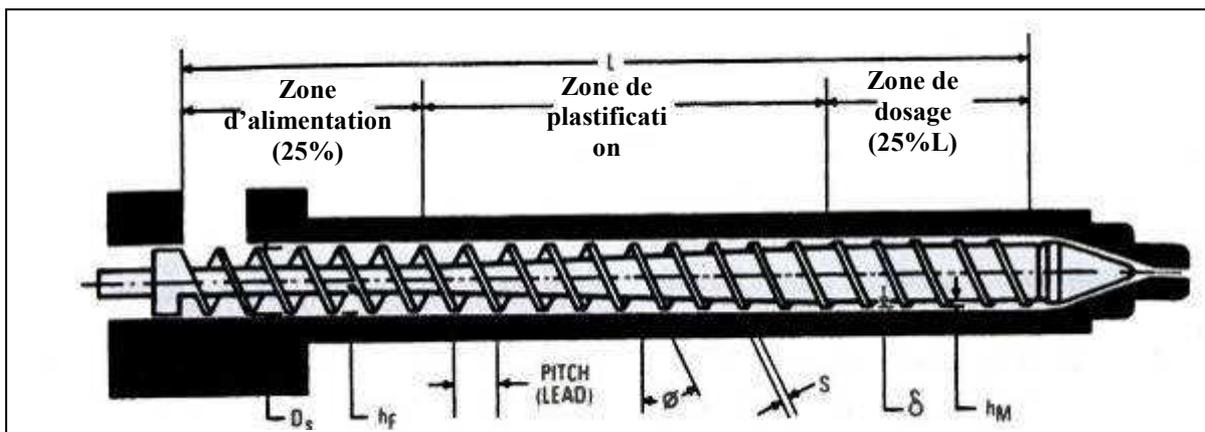


Figure III-4: Vis de plastification typique dans son fourreau (Rosato 2000), où  $D_s$  : diamètre nominal de la vis ;  $\Phi$  : angle de l'hélice ;  $s$  : épaisseur du filet ;  $H_f$  : profondeur du filet de la zone d'alimentation ;  $H_m$  : profondeur du filet de la zone de pompage ;  $L$  : longueur de la vis ;  $\delta$  : jeu entre le sommet du filet et le fourreau ;  $\tau_c = h_f/h_M$  : taux de compression de la vis.

### **a) La zone d'alimentation :**

A l'intérieur de cette première zone, où la vis est caractérisée par la profondeur constante des filets  $H_f$ , la matière introduite sous forme de poudre ou de granulés se comporte initialement comme un « sable », avec une certaine cohésion et un certain angle de frottement interne. La température et la pression provoquent rapidement sa compaction ou son frittage, ce qui le rend assimilable à un solide plus ou moins indéformable glissant entre la vis et le fourreau. Plusieurs modèles ont été développés dans le cas des polymères afin de mieux appréhender les mécanismes d'écoulement. Pour tous, il en ressort l'importance des coefficients de friction polymère/vis et polymère/fourreau. Le mouvement du solide sera toujours facilité par tout ce qui peut augmenter la friction entre la matière et le fourreau, ou diminuer la friction entre la vis et la matière. En d'autres termes, l'écoulement du solide est amélioré si la matière adhère au fourreau et glisse sur la vis. Ces conclusions sont à l'origine de progrès technologiques comme les fourreaux à la paroi interne rainurés ce qui permet d'augmenter artificiellement leur coefficient de friction.

Dans le cas des agrogranulats à base de tourteau de tournesol, le comportement du solide dans cette zone de la vis peut s'assimiler à celui d'un polymère chargé en fibre, qui ne diffère pas significativement du cas des polymères purs, dès lors que la taille des fibres sera plus faible que celle définie par la profondeur et le pas des filets. L'extrusion-granulation du tourteau de tournesol assure dans tous les cas le défibrage des coques, et le réglage du couteau granulateur permet d'obtenir des pellets de dimension inférieure à 5mm, dont le transport dans la vis de plastification de la presse choisie pour nos essais ( $H_f = 4,5\text{mm}$ ,  $\varnothing = 31,8\text{mm}$ ) ne pose plus de difficulté, ce qui n'était pas le cas pour les tourteaux extrudés non granulés

### **b) La zone de plastification :**

Dans cette seconde zone, la profondeur du filet de vis diminue progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante  $H_m$  à l'entrée de la troisième zone. La matière y est ainsi comprimée contre le fourreau, ce qui justifie l'appellation de zone de compression aussi utilisée pour désigner cette seconde zone. Une grandeur caractéristique de la vis est alors le rapport  $H_f/H_m$  appelé taux de compression.

La plastification des polymères y est décrite comme un phénomène ordonné qui débute par la formation d'un film liquide au contact du fourreau, définissant une zone de retard à la fusion (Figure III-5). Puis le film s'épaissit progressivement jusqu'à former une poche liquide qui s'accumule à l'arrière du chenal et qui s'épaissit de l'arrière à l'avant de la

machine (Rubin 1973). Ces mécanismes, distincts et successifs, mettent en jeu les deux actions responsables du ramollissement du polymère : la conduction thermique et la dissipation visqueuse due au cisaillement.

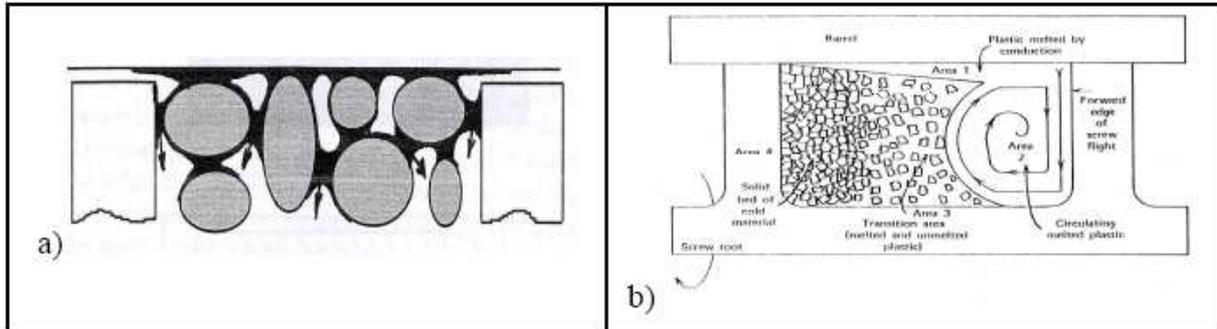


Figure III-5: Représentation des phénomènes de retard à la fusion (Agassant 1996) (a) dans la zone de plastification (Rubin 1973) (b).

Dans le cas du tourteau de tournesol extrudé avec l'eau, Geneau a montré que le taux de compression de la vis de plastification optimum se situe entre 1,8 et 2 (Géneau 2006). En dessous de cette valeur le dosage s'avère impossible : la matière n'est pas suffisamment comprimée, elle ne passe pas à l'état fondu et le pompage n'a pas lieu. Au dessus, le cisaillement trop intense provoque un auto-échauffement important de la matière, qui la conduit vers une dégradation à l'intérieur du fourreau.

Pour notre étude nous avons opté pour une vis de plastification avec un taux de compression de 1,8.

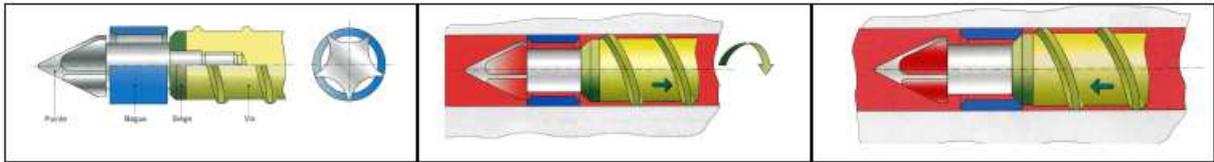
### c) La zone de dosage ou de pompage :

Dans cette troisième zone, la profondeur des filets est minimum et reste constante, ce qui à pour conséquence le maintien d'un taux de cisaillement  $\gamma$  élevé, qui peut être estimé à

partir de la formule  $\gamma = \frac{D \times N}{19,1 \times h}$ , où h est la profondeur du canal, N la vitesse de rotation de la

vis par minute, et le facteur 19,1 est égal à  $\pi/60$  (Rosato 2000). Sous l'effet de la température du fourreau, de la pression exercée par le transport de la matière et du taux de cisaillement élevé, qui induit une forte chaleur de dissipation visqueuse, la fusion des particules de polymère est achevée et le ramollissement du polymère est homogénéisé. Le mélange est transporté vers le bout de la vis où la matière fondue s'accumule dans l'espace fermé défini par le recul de la vis, la pointe de vis et le clapet anti-retour (Figure III-6). Le taux de cisaillement imposé à la matière dans cette chambre de dosage est fonction de la géométrie de

la pointe de vis. Dans cette zone, qui assure le pompage de la matière, l'accumulation de matière fondue en bout de vis est ainsi dosée pour son injection ultérieure dans le moule.



**Figure III-6: Principe de fonctionnement d'un clapet anti-retour.**

Comme pour les deux précédentes, les caractéristiques de cette zone ont été choisies en fonction des propriétés des agrogranulats à base de tourteau de tournesol, ainsi que des résultats obtenus précédemment (Rouilly 2002; Généau 2006) et bien sûr des caractéristiques des équipements disponibles :

- ✓ La longueur et le diamètre minimal de la vis de plastification sont définis par l'équipement choisi :  $L= 639\text{mm}$   $D= 31,8\text{mm}$ . La valeur de  $L/D$  ainsi obtenue (20) se situe dans la gamme de ces rapports dans les vis d'injection classiquement utilisées pour les polymères synthétiques et les composites ( $L= 18$  à  $28D$ ). Le pas de vis est choisi sensiblement égal au diamètre nominal ( $P_1= 32\text{ mm}$ ).
- ✓ La répartition de la longueur des trois zones dans les vis standard est de 1/3-1/3-1/3. Dans le cas des agrogranulats, pour favoriser la compaction du mélange solide introduit et sa montée progressive en température par conduction sous un taux de cisaillement limité dans la zone d'alimentation, puis pour limiter l'auto-échauffement de la matière dans les zones de plastification et de dosage, la répartition choisie est de 60-25-15% de  $L$ , disponible sur commande chez l'équipementier (Figure III-7). Une élévation trop rapide de la température dans la zone d'alimentation ( $>100^\circ\text{C}$ ) provoque un dégazage du mélange par évaporation d'eau, la formation de poches de vapeur et leur expulsion par l'alimentation en solide, si la compaction n'est pas suffisante. Un trop fort auto-échauffement de la matière fondue dans les zones de plastification et de dosage provoque sa dégradation. Ces phénomènes ont effectivement été observés dans le cas des tourteaux extrudés (Généau 2006). Les mêmes observations ont conduit aussi au choix du type de pointe de vis disponibles (3 points préféré à 4 points).

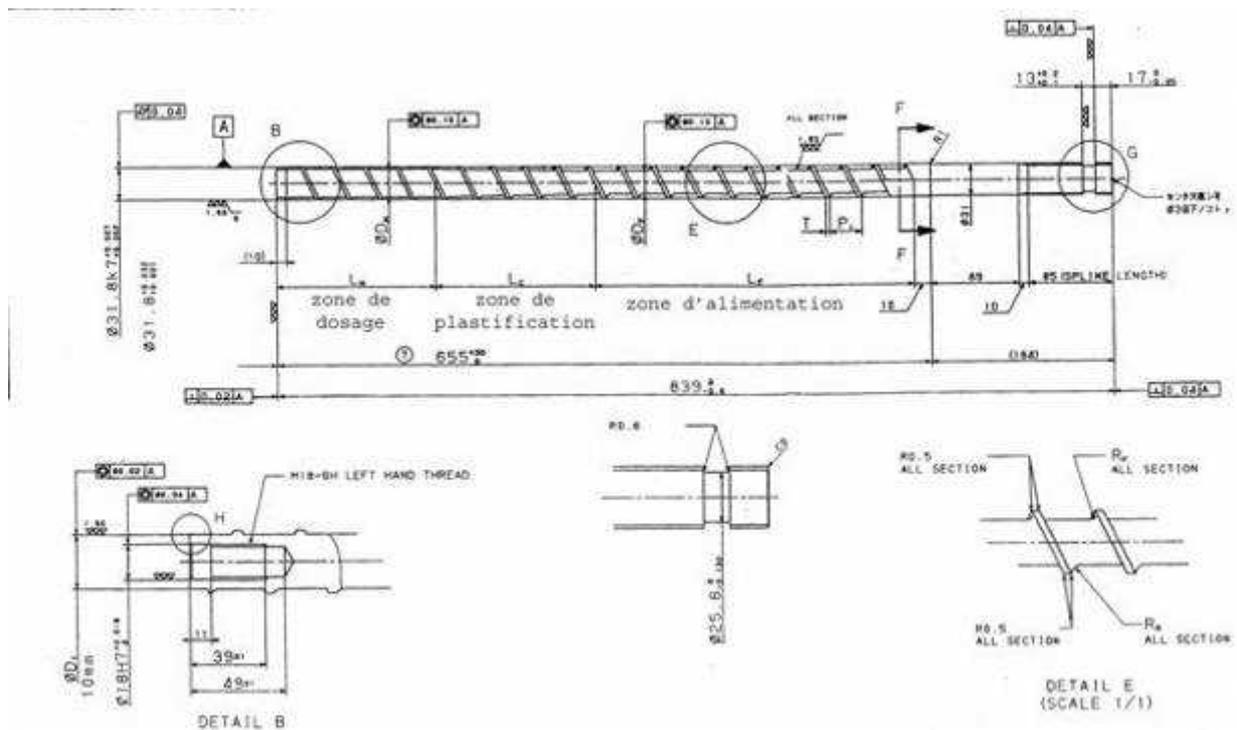
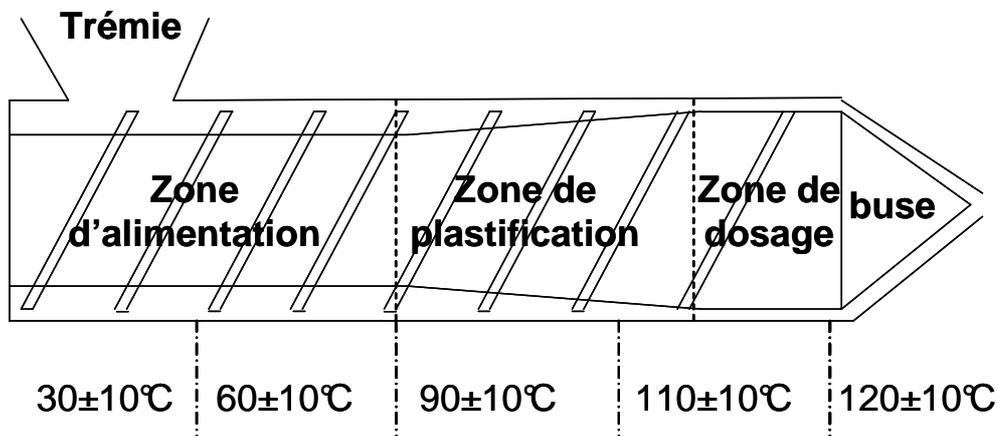


Figure III-7: Schéma de la vis de plastification de la presse FANUC de type ROBOSHOT S2000i 100A.

- ✓ La profondeur du chenal dans la zone de dosage ( $H_m$ ), qui définit le taux de compression de la vis, est choisie de telle sorte que le mélange puisse s'écouler en phase fondue dans la gamme de vitesse de rotation de la vis accessible sur l'équipement (0 à 300 tours.min<sup>-1</sup>), et à une température supérieure ou égale à la température de transition vitreuse des biopolymères thermoplastifiés. Dans le cas des agrogranulats de tourteau de tournesol, et pour la vis de plastification choisie ( $D= 31,8$ ,  $H_f= 4,5$ ,  $\tau_c= 1,8$ ) la profondeur du chenal dans la zone de dosage  $H_m$  est de 2,5 mm, ce qui permet d'atteindre des taux de cisaillement calculé  $\gamma = \frac{D \times N}{19,1 \times h}$  de 2 à 200 s<sup>-1</sup>, pour une vitesse de rotation des vis de 5 à 300 tours.min<sup>-1</sup>. Les courbes d'écoulement obtenues au rhéomètre capillaire (extrudeuse monovis :  $D= 19\text{mm}$ ,  $\tau_c= 1,8$ ) montrent qu'à 120°C, les agrogranulats de tourteau de tournesol hydratés à 25% d'eau s'écouleront avec des viscosités apparentes de 1700 à 1100 Pa.s dans cette gamme de taux de cisaillement (figure II.29).

Pour limiter les risques de dégradation thermique, le profil de température de consigne du fourreau pour la plastification des granulats de tourteau dans l'unité d'injection de la presse Fancu Roboshot S2000i 100A a été choisi initialement avec une montée progressive de 60 à 120°C (Figure III-8) :



**Figure III-8: Profil de température de consigne du fourreau de l'unité d'injection de la Fancu Roboshot S2000i 100A.**

Dans ces conditions, la durée de dosage varie de 10 à 30 s, pour un volume de 35 à 74cm<sup>3</sup> de granulats plastifiés. La contre pression exercée par le moteur, pour contrer la pression engendrée par la matière sur la vis et contrôler le recul de celle-ci au fur et à mesure du stockage de la matière fondue en bout du fourreau, est déterminée expérimentalement à travers l'observation du seuil à partir duquel un dégazage, conduisant à l'auto-échauffement de la matière, se produit. Le dégazage provoque la perte d'eau sous forme vapeur, et modifie le taux d'hydratation du mélange, ce qui a pour effet d'augmenter la température de transition des biopolymères et en particulier des protéines du tourteau. Le matériau tend alors à se solidifier dans la zone de plastification et de dosage, s'auto-échauffe par friction et se dégrade rapidement. Une contre-pression comprise entre 10 et 20 bars s'avère suffisante dans la plupart des cas des agrogranulats étudiés.

Une première validation de ces conditions opératoires permettant un écoulement correct de la matière fondue à travers la buse peut être obtenue en procédant à l'injection avant le verrouillage du moule. Cependant, comme pour l'injection elle-même dans le moule, les conditions opératoires de plastification (température et vitesse de rotation des vis) ont fait l'objet d'une optimisation facteur par facteur pour chaque agrogranulat, en particulier en fonction de son taux d'hydratation et de sa composition. Le Tableau III-2 résume les effets observés pour une variation des facteurs associés à la plastification des agrogranulats et

permet de donner les orientations pour une optimisation des conditions, très souvent différentes de celles préconisées dans le cas des polymères de synthèse.

Conditions opératoires dans la vis de plastification	Polymères synthétiques	Agrogranulats de tourteau de tournesol
Rapport L/D	Grand (28) pour polymères peu sensibles à la chaleur, et faible (18) pour polymères très sensibles à la chaleur	Assez faible (20) car temps de résidence plus courts, diminuent la dégradation
Taux de compression ( $\tau_c$ )	Compris entre 2,0 et 2,8 pour la grande majorité, élevé pour les matériaux pulvérulents	Compris entre 1,8 et 2 car les matériaux sont assez denses et sensibles à la chaleur (auto-échauffement et dégazage)
Vitesse de rotation de la vis	Dépend des applications : grand pour augmenter la cadence et le phénomène d'auto-échauffement, faible pour obtenir des températures uniformes	Modéré (50 à 150 tr.min <sup>-1</sup> ) afin de limiter l'auto-échauffement
Contre pression	Entre 3,5 et 21 bars, plus le polymère sera fluide, plus elle sera faible	Entre 10 et 20 bars, dans le but d'éviter la formation de poches de vapeur d'eau
Vitesse d'injection	Elevée pour améliorer les cadences et diminuer la viscosité du fait de la pseudoplasticité des polymères	Faible pour contrôler la pression d'injection
Pression d'injection	Assez faible (quelques centaines de bars) car la plupart des polymères sont fluides	Assez élevée car les matériaux sont plus visqueux

**Tableau III-2: Comparaison des réglages des conditions opératoires dans la vis de plastification entre les polymères synthétiques et les agrogranulats.**

### III.1.3. Choix des conditions d'injection des agrogranulats dans un moule

Lorsque la plastification de la matière et son dosage dans l'unité de plastification est effective, la seconde étape de la mise en forme des agrogranulats est l'injection dans le moule installé dans l'unité de moulage (moule, groupe de fermeture et d'éjection). Cette opération se déroule en trois phases pour lesquelles plusieurs variables opératoires doivent être fixées.

#### III.1.3.1. La phase de remplissage du moule

La matière fondue stockée au bout de la vis s'écoule dans le moule sous l'effet de l'avancée de cette vis. Au contact des parois du moule, la matière se solidifie progressivement, formant une peau, puis une gaine à l'intérieur de laquelle la matière fondue continue à progresser (Figure III-9).

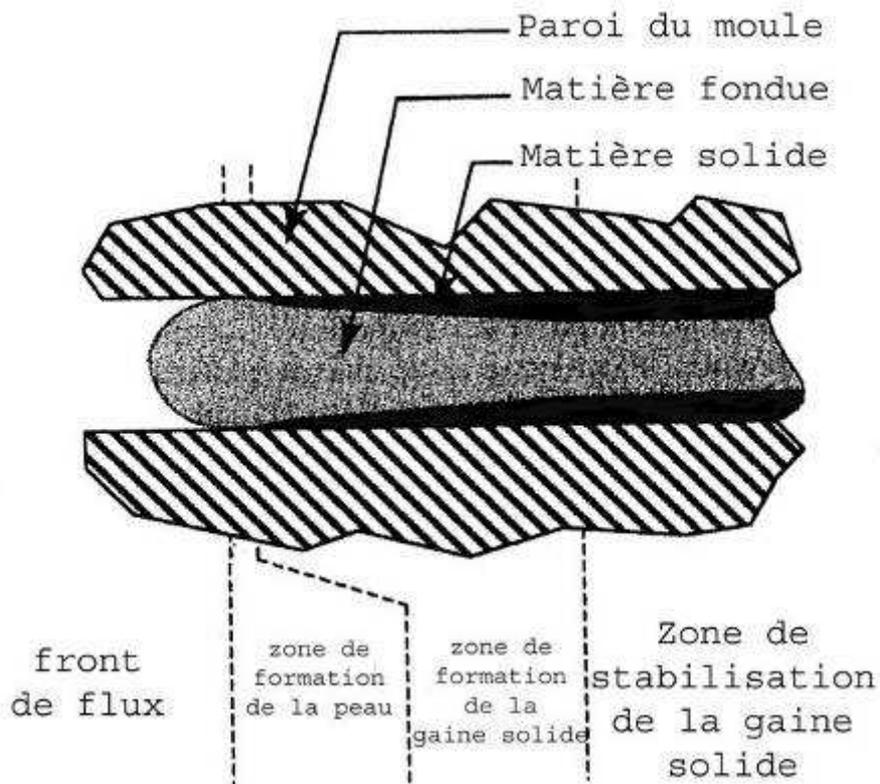


Figure III-9: Comportement d'un polymère à l'intérieur d'une empreinte de moule.

La pression mesurée dans la matière devant la vis de plastification est égale à la perte de charge entre l'entrée du moule et le front de flux matière. Son évolution en fonction du temps permet de suivre le remplissage du moule.

Trois variables opératoires doivent être fixées pour contrôler le remplissage.

- a) **Le dosage**, qui définit la quantité de matière que l'on va injecter dans le moule. Elle est calculée à partir du volume de la pièce moulée ( $V_{moulée}$ ) et de sa carotte (dosage utile), auxquels on ajoute un petit excès, appelé matelas, estimé initialement à 10%, destiné à permettre à la vis d'exercer la pression de maintien. Le dosage utile est estimé, en fonction de la nature de la matière injectée et du diamètre  $D$  de la vis de plastification, par la longueur de la course de sa translation au cours de l'injection :

$$DosageUtile(mm) = \frac{4V_{moulée}}{\pi D^2 \times K\Delta v}, \text{ où } K\Delta v \text{ est le coefficient correspondant à la variation de volume de la matière entre } 20^\circ\text{C et sa température d'injection.}$$

Pratiquement, ce coefficient permet aussi de calculer la masse de matière nécessaire pour le garnissage complet du moule, et de déterminer ainsi expérimentalement la course de dosage nécessaire par pesée d'une purge manuelle hors moule.

- b) **La vitesse d'injection**, qui définit le débit de matière injectée dans le moule. Elle est déterminée par la vitesse de translation de la vis de plastification lors de l'injection. Elle agira sur le taux de cisaillement imposé à la matière à l'entrée du moule, en fonction de sa forme et de ses dimensions, et de l'évolution des dimensions de la veine fluide de matière fondue à l'intérieur de la gaine de matière solidifiée par son refroidissement au contact des parois. Le choix de la vitesse d'injection s'effectue expérimentalement par approches successives à partir des observations suivantes :

- ✓ Compte-tenu du comportement rhéofluidifiant des agrogranulats en phase fondue, on aura intérêt à se placer à des vitesses d'injection élevée assurant un taux de cisaillement de la matière supérieure à  $200\text{s}^{-1}$ , permettant de minimiser les viscosités des matières injectées.
- ✓ L'augmentation de la vitesse d'injection génère aussi des pertes de charges élevées dans le moule, ce qui, outre la dégradation possible de

la matière, et les contraintes sur l'outillage, imposent une pression d'injection élevée.

- ✓ A l'inverse, une vitesse d'injection trop faible peut compromettre le remplissage du moule par fermeture de la veine de matière fondue (refroidissement trop rapide).

Entre ces limites (pièces moulées incomplètes et, dégradation thermique de la matière), la vitesse d'injection optimum est recherchée à travers la perte de charge minimum en fin d'écoulement assurant le remplissage complet du moule. Le Tableau III-3 rassemble quelques valeurs de vitesse d'injection de polymères, biopolymères ou composites relevées dans la littérature. Dans le cas des agrogranulats de tourteau de tournesol, les valeurs de vitesses d'injection ont été comprises entre 20 et 80 mm.s<sup>-1</sup> selon la formulation étudiée, et ont été optimisées pour chaque forme d'empreinte.

- c) **La pression d'injection**, qui définit la limite de pression du système hydraulique d'injection. C'est une pression de sécurité, au-delà de laquelle la machine se met en alarme, et qui est fixée à une valeur légèrement supérieure à la pression réellement nécessaire au remplissage complet du moule. Le Tableau III-3 rassemble quelques valeurs de pression d'injection relevées pour des polymères, biopolymères ou composites. Dans le cas des agrogranulats de tourteau de tournesol, la pression d'injection a été fixée à 1000 bars, ce qui correspond à 45% du maximum pour la presse Fanuc Roboshot mise en œuvre. Cette valeur, qui dépend de la complexité de forme du moule, a été bien sûr adaptée en fonction des pièces injectées.

<b>Composition</b>	<b>T<sub>injection</sub> (°C)</b>	<b>P<sub>injection</sub> (bars)</b>	<b>V<sub>injection</sub> (mm/s)</b>	<b>T<sub>moule</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>ref</sub> (s)</b>	<b>Références</b>
Amidon	130-135	-	-	-	-	(Onteniente 1996)
Amidon/MgS	130-135	-	-	-	-	(Onteniente 1996)
Amidon/acétate de cellulose	160	1400	-	-	-	(Onteniente 1997)
Amidon	170-200	-	-	-	-	(Funke 1998)
Amidon/cellulose	170-200	-	-	-	-	(Funke 1998)
Amidon/Polycaprolactone	150-170	90	-	20	-	(Matzinos 2002)
Farine de soja/polyester amide/fibre de chanvre	135-150	-	-	30	-	(Mohanty 2005)
Isolat Protéique Soja (IPS)	120-140	100	110	45	-	(Vaz 2003)
IPS/theophilline	120-140	100	110	45	-	(Vaz 2003)
IPS/glyoxal/theophilline	120-140	100	110	45	-	(Vaz 2003)
IPS/theophilline/hydroxyapatite	120-140	100	110	45	-	(Vaz 2003)
Amidon/fibre de jute	130-145	1,47	20	-	0,6	vilaseca
PLA/pulpe de betterave	104-193	830-415	-	75-80	20-40	finkenstadt
Acétate de cellulose/fibre de chanvre	195	10	-	60	-	(Wibowo 2004)
Tourteau de tournesol	110-120	1500-2000	100	25	10	Geneau
Tourteau de tournesol	50-130	-	-	25	-	Rouilly

**Tableau III-3: Comparaison des conditions d'injection-moulage de polymères biodégradables, biopolymères et composites relevées dans la littérature.**

### III.1.3.2. La phase de compactage

Lorsque le front de flux de matière fondue atteint le fond de l’empreinte, l’écoulement s’arrête, et la matière se comprime jusqu’à ce que la pression moyenne dans le moule augmente rapidement, comme le montre le diagramme type de l’évolution de la pression matière enregistrée à l’entrée du moule (Figure III-10).

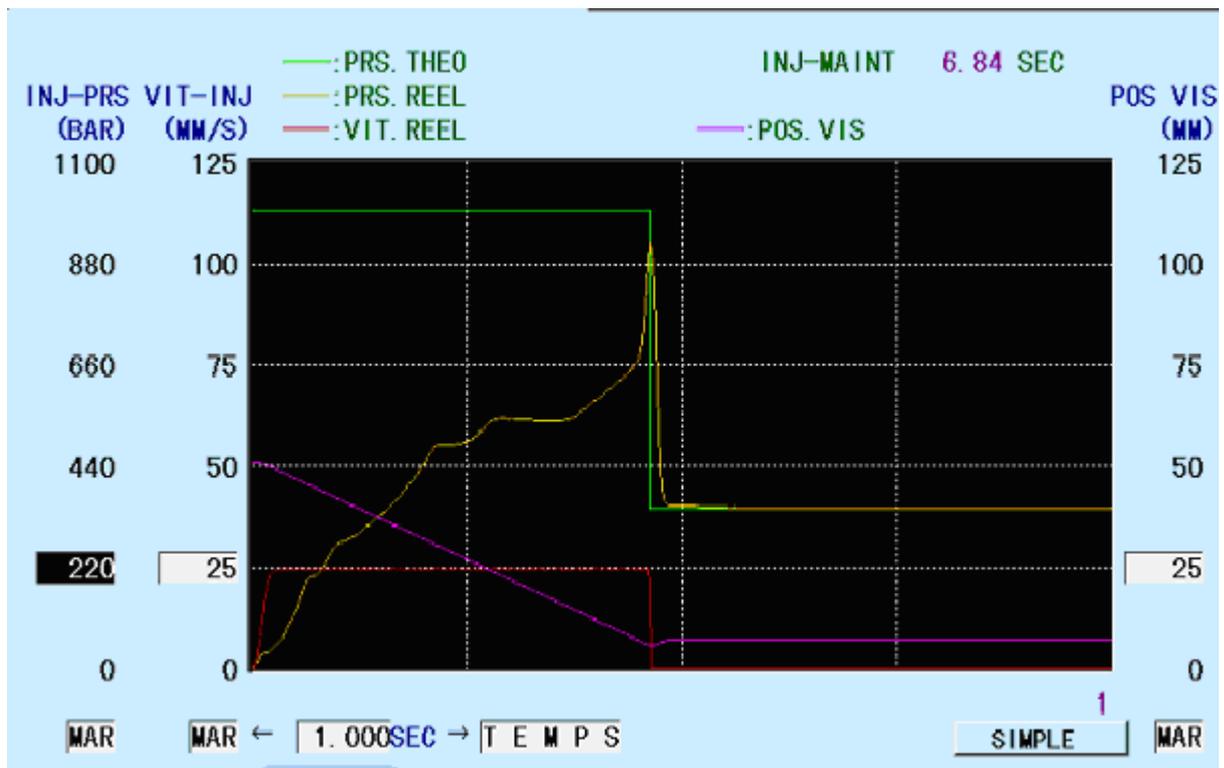


Figure III-10: Diagramme de la pression matière enregistrée dans les conditions d’injection du granulat de tourteau de tournesol (pression d’injection en consigne (verte) et réelle (jaune)).

Pour éviter d’atteindre la valeur limite de la pression d’injection choisie (valeur limite qui déclenche la mise en alarme), une valeur maximum de pression, dite de commutation, est consignée. Lorsque cette valeur est atteinte, la pression exercée par la vis de plastification est immédiatement diminuée jusqu’à une valeur de consigne dite pression de maintien. Cette valeur a été fixée à 90% de la pression d’injection dans le cas des agrogranulats de tourteau de tournesol.

### III.1.3.3. La phase de maintien

A l'issue de remplissage du moule et du compactage de la matière, une phase de pression s'avère nécessaire pour assurer la solidification de la totalité de la pièce par refroidissement, ou au minimum de son seuil d'injection, faute de quoi la matière fondue pourrait refluer hors de l'empreinte. Deux variables opératoires sont classiquement fixées pour cette phase :

- ✓ La pression de maintien, qui, outre le blocage du reflux de matière, permet aussi de contrôler le retrait de la pièce lors de sa solidification et sa densité. Les diagrammes PVT des agrogranulats à base de tourteau de tournesol traduisent effectivement la dépendance de la densité en fonction de la température et de la pression (Figure III-11).

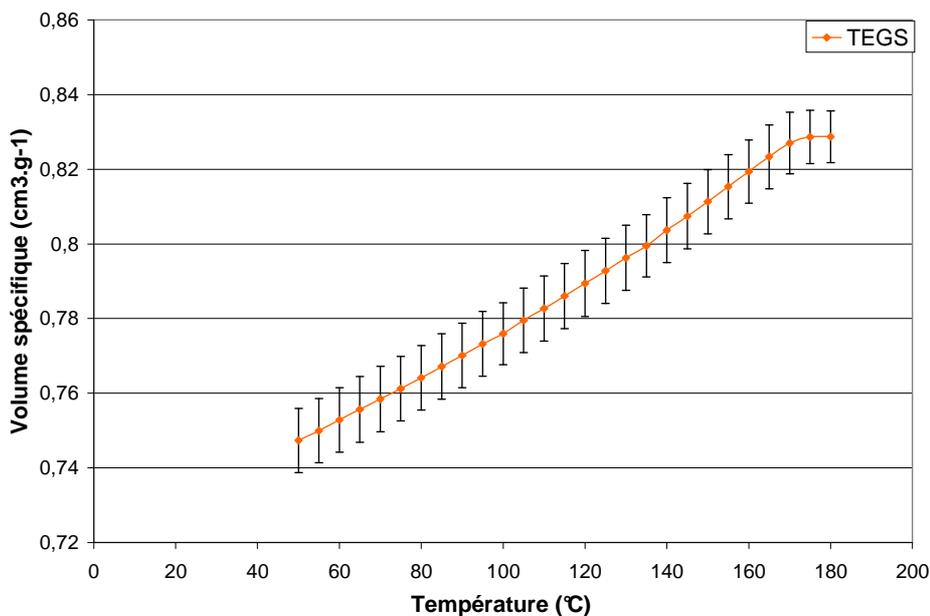


Figure III-11: Diagramme PVT refroidissement isobarique.

Une pression de maintien de 350 bars a ainsi été choisie pour l'ensemble des essais d'injection des agrogranulats.

- ✓ La durée du maintien, c'est-à-dire le temps pendant lequel la pression de maintien est appliquée, qui doit permettre à la matière de se solidifier suffisamment pour qu'il n'y ait aucun reflux hors de l'empreinte et que la pièce ne se déforme pas à l'ouverture du moule et lors de son éjection. Cette durée dépend de nombreux facteurs (durée de refroidissement de la matière,

température du moule, ...). Une durée de maintien de 5 à 10 secondes pour une température du moule de 40°C s'est avérée suffisante dans le cas des agrogranulats à base de tourteau de tournesol.

Pour chaque agrogranulat étudié et chaque type de moule, les conditions d'injection ont fait l'objet d'une optimisation par ajustement successif des variables à partir de l'observation de la qualité des pièces moulées (Tableau III-4). Les caractéristiques de ces différents agrogranulats ont ainsi pu être comparées.

<b>Défauts observés</b>	<b>Modification des conditions opératoires</b>
<b>Dosage</b>	
✓ Auto-échauffement	✓ Diminution de la rotation de la vis de plastification.
✓ Dosage incomplet	✓ Augmentation de la contre-pression pour palier au dégagement de vapeur d'eau.
<b>Injection</b>	
✓ Pièces incomplètes	✓ Augmenter la pression d'injection et dans le même temps diminuer la vitesse d'injection, ou diminuer la matière sèche.
✓ Bavures sur la pièce	✓ Course de dosage trop grande, pression d'injection trop élevée.
<b>Ejection</b>	
✓ La pièce casse	✓ Augmenter le temps de refroidissement, diminuer la température du moule ou augmenter la matière sèche.
✓ La pièce colle	✓ Diminuer le temps de refroidissement

**Tableau III-4: Principaux défauts d'une pièce injectée en agromatériaux et modification des conditions opératoires de la presse à injecter pour les éviter.**

### III.2. Etude de l'injectabilité des agrogranulats à base de tourteau de tournesol :

La capacité d'un polymère à s'écouler à l'intérieur d'un moule lors d'une injection est liée à sa température et à sa viscosité. Dans des conditions d'injection identiques (température, pression, vitesse d'injection), cette capacité à s'écouler peut être mesurée par la distance parcourue par la matière, depuis son seuil d'injection jusqu'à son arrêt du fait de la solidification du front de flux, dans un moule spécifique dont l'empreinte a la forme d'une spirale (Figure III-12). La matière est injectée par le centre de la spirale, qui est ouverte sur l'extérieur à son extrémité. Lorsque les gaines de matière solidifiées au contact des parois se rejoignent, le front de flux de matière fondue s'arrête. Les graduations régulières portées dans le canal du moule permettent de mesurer la distance d'écoulement.

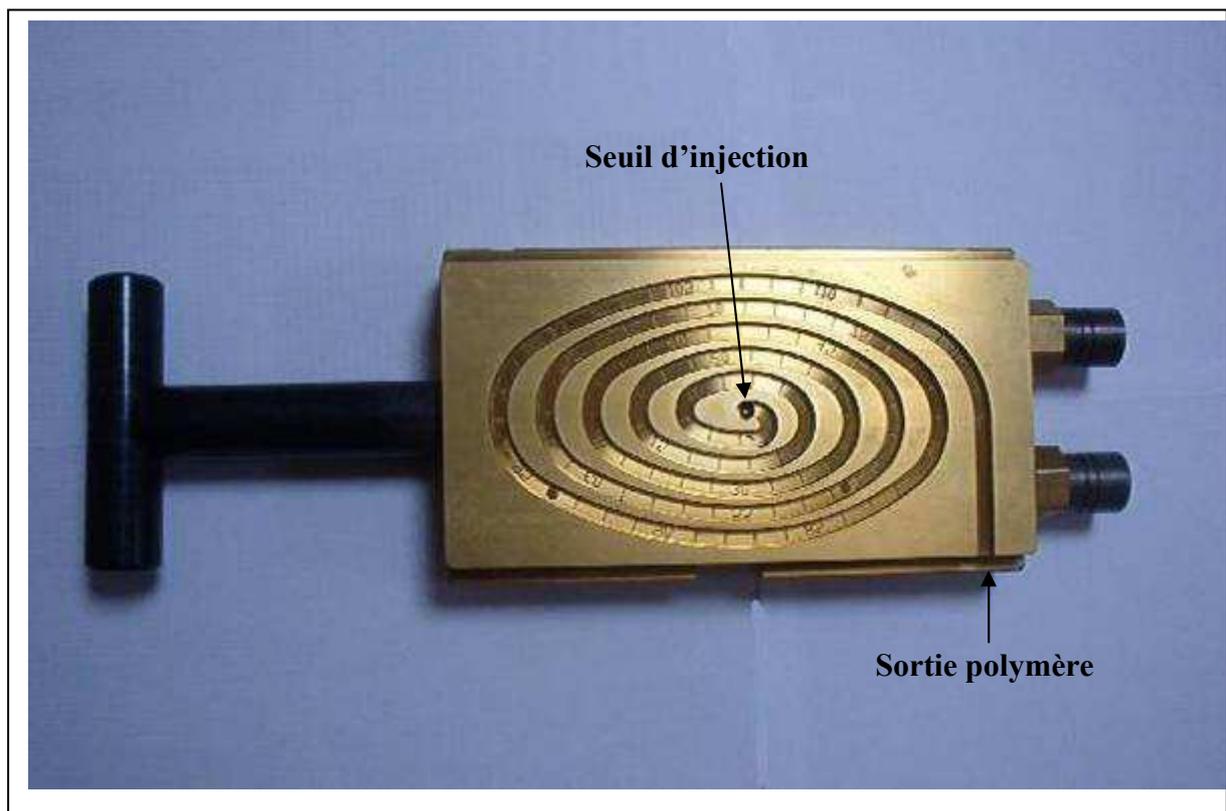


Figure III-12: Photo du moule spirale.

Les résultats obtenus pour les agrogranulats de tourteau extrudés et granulés en présence de sulfite de sodium et/ou de glycérol dans des conditions d'injection identiques, et des taux d'hydratation très voisins confirment l'effet de ces additifs sur la viscosité en phase

fondue du biocomposite (Tableau III-5). Le sulfite de sodium provoque bien une diminution de la viscosité apparente du mélange fondu (TES) et la distance parcourue est améliorée de 19% par rapport au tourteau extrudé seul (TE). Le gain apporté par le glycérol (TEG) est moins sensible (10%) bien que le mélange ait été réhydraté au même taux. Cet effet fluidifiant du glycérol n'est d'ailleurs pas confirmé en présence de sulfite de sodium (TEGS).

<b>Agrogranulat</b>	<b>Composition du mélange lors de l'extrusion</b>	<b>P<sub>injection</sub> (MPa)</b>	<b>Graduation du moule</b>	<b>MS (%)</b>
TE	Tourteau/eau	911±3	14,5±0,6	74,88
TES	Tourteau/eau/sulfite	909±1	17,25±1,7	75
TEG	Tourteau/eau/glycérol	908±2	16±0,6	74,84
TEGS	Tourteau/eau/glycérol/sulfite	907±1	17,5±0,1	74,11

Conditions d'injection : vit. Inj. : 25 mm.s<sup>-1</sup>, P<sub>inj</sub> : 900 bars, P<sub>maintien</sub> : 350 bars pendant 10 s, T<sub>inj</sub> : 120°C (buse), T<sub>moule</sub> : 45°C.

**Tableau III-5: Distance d'écoulement des formulations du tourteau de tournesol.**

Dans le cas des agrogranulats obtenus par coextrusion-granulation de tourteau de tournesol et de grain de maïs broyé, de gluten de blé ou de lignine, en présence de sulfite de sodium et de glycérol, les résultats de distance parcourue par le mélange injecté dans des conditions identiques (Tableau III-6) confirment les effets de ces biopolymères ajoutés sur la viscosité apparente mesurée au rhéomètre capillaire (Figure II-40). L'apport de l'amidon pour la fluidité du mélange fondu est le plus important (TM : 265% d'augmentation de la distance parcourue par le granulat de tourteau), alors que l'apport du gluten (TG : 37%) se confirme comme étant minime comparativement aux autres biopolymères. En présence de lignosulfonates, l'amélioration est aussi nette (TL : 110%), quoique plus faible que celle pour le maïs. La présence des lignosulfonates se combine néanmoins avec celle du gluten et surtout du maïs broyé pour diminuer la viscosité des mélanges (TGL : 250%, TML : 360%, TGML : 470%)

Agrogranulat	Composition lors de l'extrusion	MS (%)	P <sub>injection</sub> (MPa)	Graduation du moule
T	Tourteau	76,06	912±0,6	10,0±0,1
TG	Tourteau/Gluten	75,74	908±0,6	13,7±0,6
TM	Tourteau/maïs broyé	74,64	906±1	36,5±1,7
TL	Tourteau/Lignine	75,99	912±3,1	21±0,6
TGM	Tourteau/Maïs broyé/Gluten	76,59	906±0,1	35±0,1
TGL	Tourteau/Gluten/Lignine	76,45	906±1,3	35±1,0
TLM	Tourteau/Maïs broyé/Lignine	75,7	904±0,6	46±1,2
TGLM	Tourteau/Maïs broyé/Gluten/Lignine	76,72	904±0,5	57±9,7

Conditions d'injection : vit. Inj. : 25 mm.s<sup>-1</sup>, Pinj : 900 bars, Pmaintien : 350 bars pendant 10 s, Tinj : 120°C (buse), Tmoule : 45°C.

**Tableau III-6: Distance d'écoulement des agrogranulats obtenus par coextrusion-granulation du tourteau de tournesol avec des biopolymères.**

Enfin, les injections dans le moule spirale des granulats obtenus par extrusion-compoundage-granulation du tourteau de tournesol et des coproduits riches en biopolymères, en présence de sulfite et de glycérol, avec l'alcool polyvinylique (PVA) (Tableau III-7) montrent que si l'ajout de PVA ou tourteau augmente de 57% la distance d'écoulement à l'intérieur du moule, ses interactions avec les autres biopolymères sont dans l'ensemble défavorables à l'écoulement, car les distances obtenues sont plus courtes. Ceci concorde avec l'évolution observée pour les courbes d'écoulement obtenues au Rhéomex (figure II-42).

<b>Agrogranulat</b>	<b>Composition lors de l'extrusion</b>	<b>MS (%)</b>	<b>P<sub>injection</sub> (MPa)</b>	<b>Graduation du moule</b>
TP	Tourteau/PVA	76,92	909±0,6	15,7±0,6
TGP	Tourteau/Gluten/PVA	76,06	906±0,6	17,7±1,0
TMP	Tourteau/maïs broyé/PVA	75,25	907±1	30,0±1,0
TLP	Tourteau/Lignine/PVA	76,54	906±3,1	31±0,8
TGMP	Tourteau/Maïs broyé/Gluten/PVA	74,03	908±0,1	33,3±1,0
TGLP	Tourteau/Gluten/Lignine/PVA	74,72	906±1,3	36±1,0
TLMP	Tourteau/Maïs broyé/Lignine/PVA	76,73	906±0,6	40,3±1,5
TGLMP	Tourteau/Maïs broyé/Gluten/Lignine/PVA	77,34	906±0,5	42±0,8

Conditions d'injection : vit. Inj. : 25 mm.s<sup>-1</sup>, Pinj : 900 bars, Pmaintien : 350 bars pendant 10 s, Tinj : 120°C (buse), Tmoule : 45°C.

**Tableau III-7: Distance d'écoulement agrogranulats obtenus extrusion-compoundage-granulation du tourteau de tournesol et des coproduits riches en biopolymères avec l'alcool polyvinylique.**

En conclusion, ces résultats confirment l'injectabilité de l'ensemble des agrogranulats produits par extrusion du tourteau de tournesol et ont permis de sélectionner des mélanges en vue du moulage par injection des éprouvettes normalisées.

### **III.3. Caractérisation mécanique des éprouvettes d'agrogranulats injectés**

La caractérisation des propriétés mécaniques des composites à base de tourteau de tournesol nécessite la réalisation d'éprouvettes de forme normalisée sur lesquelles les tests de traction et de flexion seront réalisés (NF EN ISO 291, ASTM D 618). En outre les mesures de dimension des éprouvettes obtenues permettent de caractériser le retrait des pièces injectées. Ce retrait est un facteur important, d'une part pour la déformation des pièces qu'il peut engendrer, et d'autre part pour la « démoulabilité » de la pièce.

Les éprouvettes de flexion et de traction ont été réalisées par injection moulage avec la presse Fanuc Roboshot S2000i 100A équipée d'un moule à tiroir AXXICON. Les conditions d'injection des agrogranulats sont susceptibles d'influencer la qualité des éprouvettes et doivent être adaptées en fonction du moule. De même le taux d'hydratation des agrogranulats à une grande influence sur leur plastification dans la vis et leur écoulement lors de l'injection. Pour obtenir des conditions d'injection des éprouvettes comparables, le taux d'hydratation des agrogranulats est fixé à 25%, taux pour lequel les écoulements dans le moule spirale ont toujours été obtenus.

Les conditions d'injection ont été choisies pour obtenir des éprouvettes de bonne qualité dans tous les cas d'agrogranulats comparés. Elles seront précisées au regard des résultats de caractérisation mécanique obtenus.

L'eau étant le plastifiant des biopolymères, sa teneur dans le matériau modifie les propriétés mécaniques des éprouvettes et leur dimension. Les éprouvettes démoulées sont donc équilibrées par stockage dans une enceinte climatique à 20°C et 60% d'humidité relative pendant au moins trois semaines. La matière sèche des éprouvettes est alors de 90±2%. Leurs dimensions sont mesurées, et comparées à celles de l'empreinte du moule, pour calculer le retrait linéaire  $R_l = \frac{L-L'}{L}$  avec  $L$  cote de l'empreinte et  $L'$  cote de la pièce.

Les tests de traction et de flexion en trois points sont effectués sur une machine d'essai H5KT TINIUS OLSEN (JFC) (partie expérimentale n°IV.6).

### **III.3.1. Influence de la composition des agrogranulats sur le retrait**

La présence de sulfite de sodium ou de glycérol lors de l'extrusion-granulation des tourteaux de tournesol ne modifie pas le retrait observé sur les éprouvettes (Tableau III-8).

Les variations de volume spécifique observées sur les diagrammes PVT sont effectivement identiques quelque soit la formulation (Figure II-36, II-33 et II-34).

Grades des agrogranulats	Composition	Retrait	
		Epaisseur (%)	Largeur (%)
TE	Tourteau/eau	3	9
TES	Tourteau/eau/sulfite	3	9
TEG	Tourteau/eau/glycérol	3	9
TEGS	Tourteau/eau/glycérol/sulfite	3	9

Conditions d'injection : vit. Inj. : 25 mm.s<sup>-1</sup>, Pinj : 900 bars, Pmaintien : 350 bars pendant 10 s, Tinj : 120°C (buse), Tmoule : 45°C.

**Tableau III-8: Etude du retrait sur l'épaisseur et la largeur des éprouvettes obtenues par injection des agrogranulats de tourteau de tournesol en présence d'eau, de sulfite de sodium ou de glycérol.**

Le retrait dans le sens de l'épaisseur (3%) est plus faible que dans le sens de la largeur (9%). La présence de fibre ne peut expliquer une telle différence. En effet, lors de l'injection, les fibres s'orientent dans le sens de la longueur perpendiculairement à la section de l'éprouvette. Elles ne devraient donc pas modifier le retrait en épaisseur ou en largeur. Par contre, si l'on admet que le retrait lié à la solidification des couches de matière, de la paroi du moule vers l'intérieur, est proportionnel aux surfaces en contact, le rapport entre les surfaces de l'éprouvette dans le sens de la largeur et de l'épaisseur ( $S_{\text{sans largeur}}=2500 \text{ mm}^2$  et  $S_{\text{sans largeur}}=600 \text{ mm}^2$ ) est du même ordre de grandeur que le rapport entre les retraits en largeur et en épaisseur, ce qui pourrait suffire à expliquer les différences mesurées. Ces valeurs de retrait sont par ailleurs nettement supérieures à celle données pour les polymères synthétiques : le polyéthylène est par exemple donné pour un retrait linéaire de 2,5%, valeur déjà élevée par comparaison à la plus part des autres matières plastiques courantes (<1%). Outre la présence des fibres végétales comme charges, qui tend à augmenter les phénomènes de retrait dans les composites à matrice synthétiques, la perte d'eau des éprouvettes entre le démoulage (matière sèche 80%) et l'équilibrage de l'éprouvette à 60% d'humidité relative (matière sèche 90%) pourrait aussi expliquer l'amplification du phénomène de retrait mesuré.

Remarquons cependant que les conditions d'injection, et l'ajout de dioxyde de titane, à la hauteur de 1% en masse, peuvent agir sur le retrait. Ainsi, dans les conditions choisies pour la comparaison des agrogranulats obtenus par coextrusion-granulation du tourteau et des coproduits riches en biopolymères (gluten de maïs : G, farine de grain de maïs : M, lignosulfonates : L), le retrait observé pour le tourteau seul n'est plus que de 0,24% en épaisseur et de 3,3% en largeur (Tableau II-9). La présence de gluten de maïs et/ou de lignosulfonates ne modifie pratiquement pas ces retraits. En revanche les mélanges coextrudés avec la farine de maïs voient les retraits nettement augmentés.

Grades agrogranulats	Composition	Retrait	
		Epaisseur (%)	Largeur (%)
T	Tourteau	0,24	3,33
TG	Tourteau/gluten de maïs	0,25	2,90
TM	Tourteau/maïs broyé	5,43	7,29
TL	Tourteau/lignosulfonate	0,05	3,14
TML	Tourteau/maïs broyé/lignosulfonate	2,81	4,70
TGM	Tourteau/maïs broyé/gluten de maïs	4,99	6,92
TGL	Tourteau/gluten de maïs/ lignosulfonate	0,38	3,49
TGML	Tourteau/maïs broyé/gluten de maïs/ lignosulfonate	3,31	5,33

Conditions d'injection : vit. Inj. : 25 mm.s<sup>-1</sup>, Pinj : 900 bars, Pmaintien : 350 bars pendant 10 s, Tinj : 120°C (buse), Tmoule : 45°C.

**Tableau III-9: Etude du retrait sur l'épaisseur et largeur des éprouvettes de traction obtenues par injection des agrogranulats coextrudés de tourteau de tournesol et de coproduits riches en biopolymères.**

La présence d'alcool polyvinylique (P) ne modifie pratiquement pas ces résultats (Tableau III-11) ; tout au plus, il augmente légèrement le retrait des granulats contenant la farine de maïs, avec ou sans gluten, mais sans lignosulfonates.

Grades agrogranulats	Composition	Retrait	
		Epaisseur (%)	Largeur (%)
TP	Tourteau/PVA	0,4	2,6
TGP	Tourteau/gluten de maïs/PVA	1,9	4,1
TMP	Tourteau/maïs broyé/PVA	3,8	5,6
TLP	Tourteau/lignosulfonate/PVA	-0,2	2,6
TGMP	Tourteau/maïs broyé/gluten de maïs/PVA	3,6	5,7
TGLP	Tourteau/gluten de maïs/PVA	1,9	4,1
TMLP	Tourteau/maïs broyé/lignosulfonate/PVA	3,5	4,2
TGMLP	Tourteau/maïs broyé/gluten de maïs/ lignosulfonate/PVA	3,4	5,5

Conditions d'injection : vit. Inj. : 25 mm.s<sup>-1</sup>, Pinj : 900 bars, Pmaintien : 350 bars pendant 10 s, Tinj : 120°C (buse), Tmoule : 45°C.

**Tableau III-10: Etude du retrait sur l'épaisseur et la largeur des éprouvettes de traction obtenues par injection des agrogranulats coextrudés de tourteau de tournesol et de coproduits riche en biopolymères, en présence de PVA.**

Ces résultats apportent une confirmation sur le rôle des différents biopolymères ajoutés au tourteau de tournesol. Les protéines du gluten de maïs ne semblent pas réellement interagir avec la matrice protéique du tourteau dans le matériau formé, et aucun effet de réticulation interprotéique, qui minimiserait les retraits, n'est observable. De même, les lignosulfonates, qui fluidifient le mélange fondu, n'interagissent pas avec la matrice protéique du composite moulé, bien qu'ils modifient l'équilibre de répartition de l'eau dans les conditions de l'injection. Seul l'amidon, thermoplastifié lors de l'extrusion, modifie le comportement du biocomposite. En effet :

- ✓ D'une part, l'importance des phénomènes de retrait a déjà été mise en évidence pour les mélanges amidon/protéine de maïs (Lim 2001) et pour les granulats composites obtenus par extrusion de maïs plante entière contenant 40% d'amidon (jusqu'à 8% de retrait post injection dans le cas d'une humidité de 24% lors du moulage) (Peyrat 2000).
- ✓ D'autre part, la proportion de matrice thermoplastifié dans le composite augmente de 35% à 55% dans les mélanges extrudés avec la farine de grains de maïs.

L'amidon apporte une plus grande sensibilité du matériau aux phénomènes de retrait, que les protéines de tourteau de tournesol. Et bien qu'introduit en très faible proportion, ce qui limite vraisemblablement ses effets sur les protéines, le PVA semble interagir préférentiellement avec l'amidon et augmente les phénomènes de retrait.

A la différence du PVA, le PCL minimise légèrement les phénomènes de retrait quelque soit la proportion introduite dans le tourteau (Tableau III-11) ; il provoque même un léger gonflement, observable dans le sens de l'épaisseur, pour lequel le retrait était le plus faible.

Ce résultat pourrait apporter une indication sur la répartition du PCL dans le composite, qui aurait tendance, du fait de sa très faible viscosité en phase fondu et de son manque d'affinité pour l'eau et les biopolymères hydrophiles, à migrer vers les couches extérieures de l'éprouvette lors de l'injection.

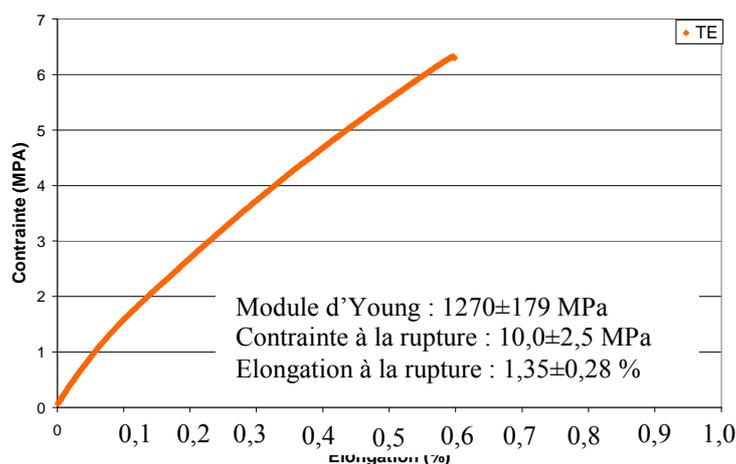
<b>Grades agrogranulats</b>	<b>Composition</b>	<b>Retrait</b>	
		<b>Epaisseur (%)</b>	<b>Largeur (%)</b>
PCL5	Tourteau/PCL 5%	-0,9	2,3
PCL10	Tourteau/PCL 10%	-1,1	1,8
PCL15	Tourteau/PCL 15%	-0,9	2,3

Conditions d'injection : vit. Inj. : 25 mm.s<sup>-1</sup>, Pinj : 900 bars, Pmaintien : 350 bars pendant 10 s, Tinj : 120°C (buse), Tmoule : 45°C.

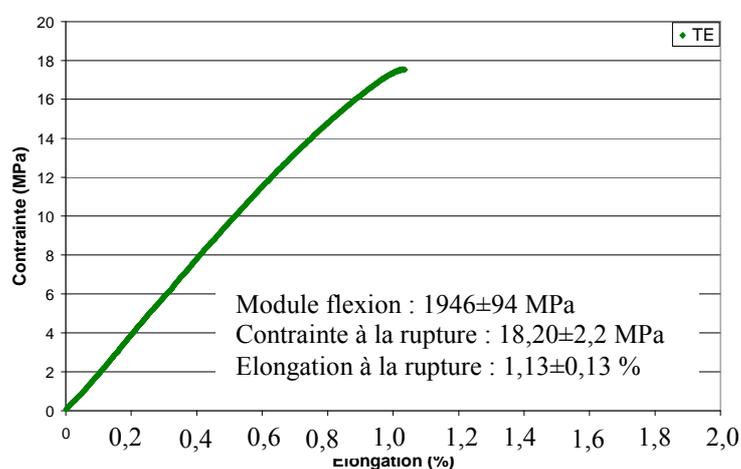
**Tableau III-11: Etude du retrait sur l'épaisseur et la largeur des éprouvettes de traction obtenues par injection des agrogranulats coextrudés de tourteau de tournesol et de PCL.**

### **III.3.2. Influence de la composition des agrogranulats sur les résistances mécaniques**

Les matériaux obtenus par injection moulage des agrogranulats de tourteau de tournesol extrudé et granulé avec l'eau comme seul plastifiant se caractérisent par une forte rigidité et une rupture fragile : il n'y a aucune déformation plastique avant la rupture des éprouvettes (Figure III-13 et Figure III-14).



**Figure III-13: Propriétés mécaniques de l'agrogranulat extrudé avec de l'eau (TE) en traction.**



**Figure III-14: Propriétés mécaniques de l'agrogranulat extrudé avec de l'eau (TE) en flexion.**

Du fait du caractère composite de ces agrogranulats, les résistances à rupture en traction et les modules des éprouvettes moulées sont sensibles aux conditions d'injection (Tableau III-12). Ainsi l'injection du tourteau extrudé-granulé, avec une teneur en eau de 12%, qui requiert une pression d'injection de 2120 bars du fait de la forte viscosité du mélange fondu, conduit à une chute de 44% du module et de 34% de la résistance, par comparaison avec ceux atteints dans le cas de l'injection du même grade, mais à 25% d'humidité, et une pression d'injection plus de deux fois plus faible (900 bars). Les trop fortes contraintes de cisaillement imposées au seuil d'injection provoquent une décohésion de la matière.

Les valeurs de résistance à rupture et de module obtenues dans les conditions d'injection choisies sont toutefois voisines de celles pour le tourteau extrudé sans granulation (Geneau 2006).

Référence	Conditions d'injection	Module (MPa)	Contrainte à rupture (MPa)
Grade TE <sup>2</sup>	T <sub>buse</sub> : 120°C CP : 5-10 bars P <sub>inj</sub> : 900 bars MS: 25%	E <sub>y</sub> =1270±179	σ <sub>r</sub> =10,0±2,5
Grade TE <sup>2</sup>	T <sub>buse</sub> : 120°C CP : 5-10 bars P <sub>inj</sub> : 2120 bars MS: 12%	E <sub>y</sub> =716±77	σ <sub>r</sub> =6,6±1,18
(Geneau 2006) <sup>1</sup>	T <sub>buse</sub> : 120°C CP : 5-10 bars P <sub>inj</sub> : 1500-2000 bars MS: 25%	E <sub>y</sub> =2070±280	σ <sub>r</sub> =9,94±2,88

<sup>1</sup> : T<sub>fourreau</sub> : 100°C, V<sub>vis</sub> : 200 rpm, D<sub>solide</sub> : 23 kg.h<sup>-1</sup>, D<sub>liquide</sub> : 6,5 kg.h<sup>-1</sup>; <sup>2</sup> : T<sub>fourreau</sub> : 100°C, Sans filière

<sup>2</sup> : V<sub>vis</sub> : 200 rpm, D<sub>solide</sub> : 23 kg.h<sup>-1</sup>, D<sub>liquide</sub> : 6,5 kg.h<sup>-1</sup>, avec filière

**Tableau III-12: Valeur des modules et contraintes à la rupture des éprouvettes de tourteau extrudé avec de l'eau en fonction des conditions d'injection.**

**Bien qu'il diminue nettement la viscosité du mélange, ce qui stabilise son écoulement dans la filière de l'extrudeur et facilite l'injection dans le moule, le sulfite de sodium n'a pas d'effet sur les résistances mécaniques en flexion ou en traction des éprouvettes** <sup>(1)</sup>Geneau 2006

Tableau III-13). Le sulfite agit donc comme un additif d'aide à la processabilité du tourteau, tant pour l'extrusion que pour le moulage, mais n'interagit pas avec la matrice protéique du tourteau de tournesol. Remarquons cependant que le rétablissement des ponts disulfures réduit par le sulfite lors du moulage par injection et du séchage des éprouvettes n'est pas à exclure. Cette re-réticulation des protéines pourrait contribuer à améliorer les résistances mécaniques obtenues.

Comme dans le cas des amidons thermoplastifiés (I.4.2.3.1.1), du maïs plante entière extrudé (Peyrat 2000) ou des isolats protéiques de soja ou de tournesol, l'introduction du glycérol, en proportion de 10% de la matière sèche et 27% des protéines, lors l'extrusion-granulation du tourteau de tournesol, se traduit par une chute de près de 75% des résistances à rupture et de 40% des modules, pour une légère augmentation de l'élongation à rupture. Ces résultats, déjà observés dans le cas des tourteaux extrudés non granulés (Géneau 2006) traduisent bien le rôle plastifiant joué par le glycérol, au sens d'une lubrification des biopolymères plus qu'au sens d'une insertion entre ces derniers, rôle joué plus spécifiquement par l'eau.

Granulat	Essais traction			Essais flexion		
	$E_Y$ (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)	$E_f$ (MPa)	$\sigma_R$ (MPa)	$\epsilon_R$ (%)
TE <sup>(1)</sup>	1270	10	-	1946	18,0	-
TES	1130±62	10,9±2,0	1,36±0,36	2008±43	18,2±1,1	0,62±0,04
TEG	726±85	3,5±0,9	1,57±0,45	738±56	7,8±0,2	1,48±0,18
TEGS	612±39	4,7±1,16	1,96±0,40	677±30	6,60±0,38	1,53±0,14

<sup>(1)</sup> Geneau 2006

**Tableau III-13: Influence des additifs glycérol (G) et sulfite de sodium (S) sur les propriétés mécaniques des agrogranulats à base de tourteau de tournesol (TE).**

Comme pour les retraits, le gluten et/ou les lignosulfonates coextrudés avec le tourteau de tournesol n'ont pratiquement pas d'effet sur les résistances mécanique des éprouvettes obtenues à partir de ces agrogranulats (Tableau III-14). En revanche, la farine de grains de maïs coextrudé avec le tourteau conduit à des résistances à rupture en flexion ou en traction pratiquement doublé par rapport au tourteau seul, pour des modules un peu plus faibles en traction et un peu plus élevés en flexion. La présence de gluten ne modifie pas significativement cet effet du maïs broyé, alors que celle des lignosulfonates tend à diminuer son apport aux résistances à rupture.

Ces résultats peuvent être imputés à la résistance mécanique élevée des matériaux obtenus à partir de l'amidon thermoplastifié, et en particulier du maïs plante entière extrudé (Peyrat 2000), et à l'augmentation de la proportion de matrice thermoplastifiée dans le composite tourteau-farine de maïs. Ceci indique aussi la bonne compatibilité entre les deux types de biopolymères thermoplastifié et l'homogénéité de la matrice du composite. Par contre le gluten de maïs, en dépit de son apport en protéines, ne renforce pas la matrice

thermoplastique du composite. Rappelons que les protéines de gluten de maïs ne sont pas de même nature que celle du tourteau de tournesol, et que les résistances mécanique des éprouvettes obtenues à partir de gluten de maïs plastifié à l'eau sont plus faibles (de l'ordre de 5 MPa pour la résistance à rupture et 500 MPa pour le module, à 10% d'eau et 20% de glycérol (Di Gioia 1999 May ). Enfin, les lignosulfonates, bien qu'abaissant la viscosité des mélanges, et donc favorisant l'écoulement et le garnissage plus homogène du moule lors de l'injection, ne renforcent pas le réseau biopolymère, voire même défavorisent les interactions amidon/protéines.

Granulat	Essais traction			Essais flexion		
	E <sub>Y</sub> (MPa)	σ <sub>R</sub> (MPa)	ε <sub>R</sub> (%)	E <sub>f</sub> (MPa)	σ <sub>R</sub> (MPa)	ε <sub>R</sub> (%)
T	1848±124	8,49±1,48	0,67±0,03	1135±85	11,5±1,0	0,71±0,05
TG	2009±112	8,69±2,31	0,88±0,29	1095±66	10,5±1,1	0,68±0,04
TL	1523±78	9,03±1,15	0,76±0,16	978±62	10,7±1,2	0,81±0,06
TM	1584±100	15,46±2,16	1,01±0,14	1482±67	22,6±0,6	1,00±0,03
TGL	1644±123	9,15±0,47	0,88±0,09	1044±52	12,3±1,0	0,84±0,07
TGM	1965±276	16,36±1,35	1,06±0,22	1379±51	18,8±0,9	0,91±0,05
TLM	1507±43	12,00±1,23	1,04±0,12	1199±49	16,9±1,4	0,95±0,05
TGLM	1428±78	11,80±1,19	1,14±0,21	1124±35	17,7±1,3	1,09±0,08

**Tableau III-14: Influence des ajouts biopolymères (lignosulfonates L, gluten de maïs G et farine de maïs M) sur les propriétés mécaniques des agrogranulats coextrudés-granulés à base de tourteau de tournesol.**

L'introduction du PVA lors de la coextrusion des mélanges ne modifie pas significativement les effets des biopolymères introduits sur les résistances mécaniques (Tableau III-15). Tout au plus, le PVA semble interagir avec le gluten pour augmenter légèrement les résistances à rupture, ce qui n'était pas le cas en son absence. Cet effet n'est cependant pas confirmé pour les agrogranulats obtenus avec la farine de maïs ou les lignosulfonates.

Granulat	Essais traction			Essais flexion		
	E <sub>Y</sub> (MPa)	σ <sub>R</sub> (MPa)	ε <sub>R</sub> (%)	E <sub>f</sub> (MPa)	σ <sub>R</sub> (MPa)	ε <sub>R</sub> (%)
T	1848±124	8,49±1,48	0,67±0,03	1135±85	11,5±1,0	0,71±0,05
TP	1507±107	10,70±1,55	0,99±0,10	1004±57	10,50±1,53	0,79±0,08
TGP	1831±123	12,12±1,81	0,83±0,18	1254±73	16,47±0,66	0,91±0,05
TLP	1143±126	8,38±0,75	0,88±0,06	1017±43	12,16±1,00	0,90±0,07
TMP	1680±182	15,07±1,41	1,14±0,13	1465±41	21,74±1,01	1,00±0,03
TGLP	1255±120	7,44±1,77	0,71±0,24	1088±70	13,09±0,80	0,89±0,06
TGMP	1989±236	14,99±1,73	1,04±0,21	1408±38	22,10±1,27	1,02±0,06
TLMP	1527±82	10,10±1,09	0,83±0,13	1271±34	18,11±1,08	1,97±0,03
TGLMP	1707±146	12,04±1,02	0,86±0,09	1404±34	20,36±0,98	0,94±0,04

**Tableau III-15: Propriétés mécaniques agrogranulats obtenus par extrusion-compoundage-granulation du tourteau et de coproduits riches en biopolymères (G : gluten de maïs, M : grain de maïs broyé, L : lignosulfonates) avec le PVA (P).**

Cependant, même introduit en aussi faible proportion que le PVA dans le tourteau, le PCL provoque une chute marquée des résistances mécaniques des éprouvettes (\* : les éprouvettes ne cassent pas).

**Tableau III-16).** Les valeurs de résistance à rupture, surtout en flexion, diminuent avec l'augmentation du taux de PCL, tout comme les modules. Seules les élongations à rupture semblent augmenter un peu, mais dans une proportion qui n'a rien à voir avec celles du polymère pur (>500%). Ces résultats témoignent de la faible compatibilité du PCL avec la matrice protéique, l'hétérogénéité des deux réseaux polymères conduisant à un affaiblissement des propriétés mécaniques.

Granulat	Essais traction			Essais flexion		
	E <sub>Y</sub> (MPa)	σ <sub>R</sub> (MPa)	ε <sub>R</sub> (%)	E <sub>f</sub> (MPa)	σ <sub>R</sub> (MPa)	ε <sub>R</sub> (%)
PCL5	974±76	3,8±0,42	0,91±0,16	569±42	7,01±1,26	1,26±0,26
PCL10	695±64	2,9±0,42	0,80±0,15	473±18	5,33±0,93	1,30±0,30
PCL15	552±33	3,13±0,20	1,56±0,53	376±2	3,96±0,35	1,72±0,07
PCL	-	-	-	230±32	19,15±0,12	*

\* : les éprouvettes ne cassent pas.

**Tableau III-16: Résistance mécanique des agrogranulats obtenus par extrusion-compoundage-granulation du tourteau avec le PCL.**

### **III.4. Conclusions sur le moulage par injection-pressage des agrogranulats à base de tourteau de tournesol**

Comme permettait de le prévoir les caractérisations des agrogranulats présentées dans le chapitre 2, le moulage par injection-pressage de tous les mélanges est réalisable dans des conditions contrôlées d'hydratation et à une température limitée à 120°C. La granulation en sortie d'extrusion permet un meilleur contrôle de la plastification dans l'unité d'injection et une bonne reproductibilité du moulage.

- Le sulfite de sodium agit comme un additif d'aide à la processabilité du tourteau de tournesol, tant pour son extrusion-granulation que pour l'injection-moulage des agrogranulats. La destruction des ponts disulfures, favorable au déploiement des chaînes protéiques du tournesol et à leur plastification efficace par l'eau, ne pénalise pas les résistances mécaniques du composite, qui atteignent des valeurs supérieures à 10 et 18 MPa à rupture, respectivement en traction et en flexion, pour un taux d'hydratation de l'éprouvette de 10%. Ces valeurs, équivalentes à celles obtenues à partir de tourteau extrudé non granulé, mais pour des conditions d'injection nettement plus drastiques, seront améliorées après séchage des éprouvettes (Géneau 2006). Rappelons cependant qu'une hydrométrie de 60% est une valeur moyenne représentative pour la mise en œuvre des matériaux, et qu'à cette humidité relative, leur taux d'hydratation est voisin de 10%.
- Le glycérol est aussi un additif d'aide à la processabilité du tourteau de tournesol. Lors de l'extrusion-granulation, son introduction permet de minimiser la teneur en eau du mélange sans pénaliser son écoulement, ce qui pourra s'avérer intéressant aussi lors du moulage par injection. Mais son effet plastifiant, par lubrification des biopolymères, provoque une diminution nette des propriétés de résistance mécanique, bien qu'améliorant très légèrement les élongations à rupture. L'adaptation des conditions d'injection dans le cas du granulats formulé avec le glycérol et le sulfite de sodium nous a permis néanmoins d'obtenir des résistances mécaniques en traction des éprouvettes équivalentes à celles obtenues en leur absence.

- Malgré l'apport en protéines thermoplastifiables qu'il constitue, la coextrusion du tourteau de tournesol avec le gluten de maïs n'améliore pas la résistance mécanique des éprouvettes. Ce résultat décevant peut être imputé à une mauvaise compatibilité entre ces protéines de structure et de composition différentes, mais aussi aux plus faibles résistances mécaniques des matériaux moulés obtenus à partir du gluten.
- Les lignosulfonates, qui présentent l'intérêt de fluidifier considérablement les mélanges n'apportent cependant pas d'amélioration aux résistances mécaniques des éprouvettes. Il en est de même pour l'alcool polyvinylique, introduit en faible proportion dans les mélanges. L'affinité pour l'eau de ces deux polymères hydrosolubles est sans doute responsable de perturbations des interactions entre les biopolymères thermoplastifiés qui forment la matrice du composite.
- L'amidon, introduit sous forme de grain de maïs broyé permet d'augmenter significativement les résistances mécaniques des agromatériaux à base de tourteau de tournesol. Ces résultats, qui peuvent être imputés à l'augmentation de la proportion de matrice thermoplastifiée lors de la coextrusion du composite, mais aussi à la bonne compatibilité entre les deux types de biopolymères, ouvrent une voie intéressante pour la modulation des propriétés mécaniques des agrogranulats en fonction des objets moulés ciblés.
- Enfin, le PCL, qui apporte, même en faible proportion, une nette amélioration pour la viscosité en phase fondue des agrogranulats et permet leur injection à plus faible taux d'hydratation, provoque cependant une diminution des propriétés mécaniques... Son introduction dans la formulation des agrogranulats sera surtout envisagée pour modifier le comportement du matériau vis-à-vis de l'eau comme nous allons le voir dans le chapitre suivant.

## **Chapitre IV. : Un exemple d'application, les pots horticoles**



Les objets réalisés jusqu'à présent, dans cette étude, sont les éprouvettes normalisées, de petites dimensions, qui ont permis de mettre au point les conditions de l'injection-moulage des agrogranulats et de caractériser les propriétés mécaniques des matériaux ainsi mis en forme. L'étape suivante de ce travail est de valider ces résultats pour la réalisation de pré-séries d'objets d'usage.

Bien que plusieurs types d'objets aient été envisagés, nous nous limiterons à présenter le cas modèle des pots de repiquage horticole pour illustrer les différentes étapes de la démarche :

- ✓ la définition du cahier des charges de l'application,
- ✓ la conception et l'adaptation du moule,
- ✓ le choix des agrogranulats,
- ✓ la réalisation de pré-séries pour une mise en test.

#### **IV.1. Définition du cahier des charges pour un pot de repiquage horticole**

Les pots de repiquage horticole sont des récipients destinés à contenir un terreau permettant la croissance en conditions contrôlées de plantes, depuis le stade de la plantule issue de la germination de la graine, jusqu'au stade du plant commercialisable pour la culture ou l'aménagement des sols et l'ornementation.

Dans son usage normal, le pot doit donc résister :

- ✓ à sa manipulation lors de l'installation sur un support dans les serres, son garnissage par le terreau et la mise en place de plantules issues de la germination des graines,
- ✓ aux contraintes de pression exercées par le terreau humide et le développement racinaire de la plante, dans les conditions de culture hors-

sol sous serre : une température de 18 à 30°C, un taux d'humidité de l'air de 60 à 80 % et une irrigation du plant, pendant une durée de deux à six mois,

- ✓ à sa manipulation pour le repiquage du plant dans un container de plus grande taille ou dans un sol de culture.

Les pots de repiquage disponibles sur le marché sont en grande majorité fabriqués à partir de polymères issus de la pétrochimie (PP, PE, PS, ...). De forme et de taille variables en fonction de la culture envisagée, leurs parois sont fines (inférieures à 0,5 mm), nécessitant peu de matière première, ce qui explique leur faible coût (de l'ordre de 0,2 € le pot). Cependant, non dégradables, ces pots imposent l'opération de dépotage lors du repiquage du plant en terre pour sa mise en culture, et posent le problème de leur collecte et leur recyclage.

Des pots de repiquage biodégradables sont déjà proposés sur le marché, produits par thermoformage à partir de tourbe ou d'un mélange de tourbe et de pulpe de bois. Mais leur diffusion reste limitée du fait de leur manque de tenue mécanique, de leur aspect et de la limitation de la ressource (renouvellement de la tourbe). D'autres pots à base d'huile végétale, d'amidon ou de fibre de bambou sont en cours de développement.

Les avantages attendus pour un pot de repiquage moulé à partir d'agrogranulats à base de tourteau de tournesol sont alors multiples :

- ✓ le moulage par injection-pressage permet d'obtenir des objets d'aspect proche des matières plastiques, et d'adapter le design du pot à l'utilisation finale (culture maraîchère et horticole intensive, aménagement d'espace ou jardinerie et loisir),
- ✓ la biodégradabilité du pot permet d'envisager la mise en terre du plan avec son pot, et son recyclage direct en sol,
- ✓ enfin, les essais agronomiques réalisés antérieurement (Geneau, 2006 et Rouilly, 2004) ont même permis d'établir, pour certaines plantes comme la tomate, que les pots en tourteau de tournesol extrudé améliorent la croissance.

## IV.2. Elaboration du moule de pot de repiquage

La forme du pot, tronconique, est choisie pour être la plus proche de celle des pots commerciaux, d'une capacité courante de 400 cm<sup>3</sup>. Leurs dimensions sont : 8 cm de hauteur, 10 cm de diamètre pour l'ouverture et 7 cm de diamètre pour le fond. L'épaisseur, compte-tenu de la gamme de résistance mécanique déterminée pour les agromatériaux étudiés, est comprise entre 2 et 3 mm.

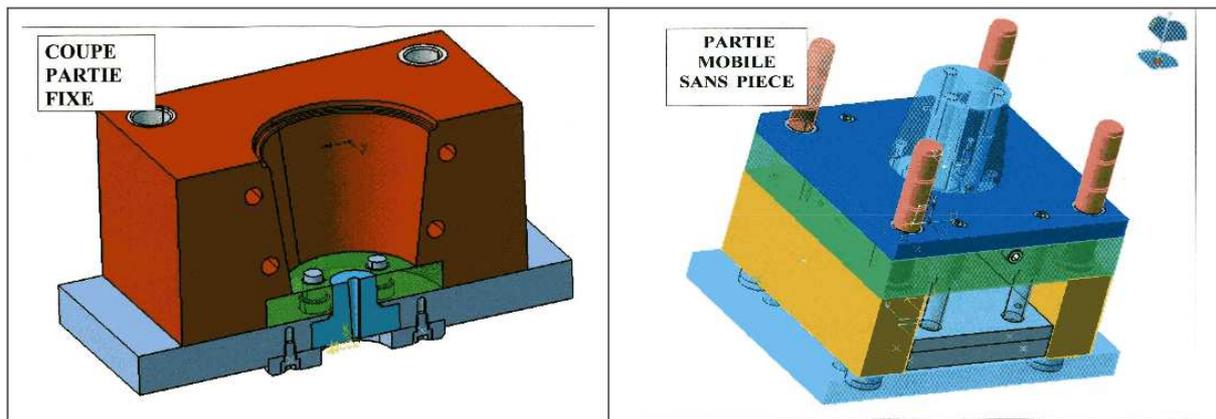
Par ailleurs, pour permettre le drainage de l'eau et éviter l'asphyxie racinaire de la plante par excès d'eau, trois ouvertures de 1 cm de diamètre sont prévues au fond du pot.

Enfin, une collerette de 2 mm d'épaisseur est définie à l'extrémité haute du pot en vue de faciliter sa manutention, voire la mécanisation de cette dernière.

Ces caractéristiques de forme, ainsi que celles des unités de fermetures des presses prévues pour le montage du moule (Tableau IV-1) ont constitué la base du cahier des charges pour la réalisation du prototype de moule confié à la plateforme technologique du lycée polyvalent de Decazeville (Figure IV-1).

Type de presse	Negri Bossi V110-375	Sandretto série sette 135 T	Fanuc roboshot S- 2000i100A	Negri Bossi VE160-720
Volume d'injection (cm <sup>3</sup> )	235	353	103	480
Pds de PS injecté (g)	210	339	-	435
Capacité de plastification (PS) (g/1'')	28	38,8	-	45
Capacité d'injection maxi (cm <sup>3</sup> /1'')	122	180	-	220
Pression sur la matière (bars)	1700	1464	2200	1700
Couple d'entraînement de vis (Nm)	600	-	-	1250
Vitesse de rotation de la vis (rpm)	320	-	450	250
Diamètre de la vis (mm)	40	50	31,8	52
Longueur de la vis (L/d)	20	20	-	-
Taux de compression	2,5	2,5	2 ou 1,8	-
Hauteur filet entrée (mm)	7	7,5	4,5	-
Hauteur filet sortie (mm)	2,75	3	2,2	-

Tableau IV-1: Caractéristiques des presses à injecter pour la fabrication du moule de pot de repiquage



**Figure IV-1: Schéma du moule du pot horticole.**

Les essais préliminaires réalisés avec ce moule monté sur une presse à injecter NEGRI BOSSI V110, pour différents agromatériaux (Tableau IV-2) ont permis, en collaboration avec la société BELLMANN Mécanique de Précision, de proposer et de réaliser plusieurs adaptations du moule pour palier aux difficultés rencontrées au démoulage des pièces :

- 1°) Suppression des empreintes cylindriques définissant les trous d'évacuation d'eau en fond de pots placés sur la partie fixe du moule, car ils constituent autant de points d'accroche qui défavorisent l'extraction du pot. Ces empreintes ont été mises en place sur la partie mobile du moule.
- 2°) Polissage du fond du moule pour faciliter le décollage des pièces.
- 3°) Chanfreinage de l'arrête des rebords des pots pour limiter l'apparition de fissures au niveau de la collerette.
- 4°) Création d'un second circuit de refroidissement dans la partie mobile du moule pour permettre un refroidissement rapide des pièces.

<b>Agrogranulat injecté</b>	<b>Conditions opératoires du moulage</b>	<b>Observations</b>
TEGS à 75,4 %/MS	Maintien 50 bars, 10 s Température : 88°C	Rupture des pots dans le sens de la largeur à l'ouverture
	Maintien 50 bars, 10 s Température : * partie fixe : 45°C * partie mobile : 12°C	Extraction de la partie fixe mais arrachement du fond au niveau de la carotte
	Maintien 25 bars, 10 s Température : * partie fixe : 45°C * partie mobile : 12°C	Extraction et éjection des pots satisfaisantes
TEGS + L à 76,7 %/MS	Maintien 50 bars, 10 s Température : 45°C	Mauvaise extraction. Les pots restent collés dans la partie fixe
	Température partie fixe : 12°C	Amélioration de l'extraction
	Température moule : 88°C	Mauvaise extraction. Amélioration de l'état de surface mais cloquage partiel
TEGS + G + M + L à 76,2 %/MS	Température moule : 45°C	Grande mollesse des pots. Déformation à l'éjection

Conditions d'injection :

Presse Negri Bossi V110 ; course dosage : 80 mm ; vitesse dosage : 150 t/min ; contre-pression : 15 bars ; pression-injection : 100 bars ; vitesse d'injection : 50 mm/s ; températures : zone 1 : 75°C ; zone 2 : 90°C ; zone 3 : 110°C ; base 120°C

**Tableau IV-2: Essais préliminaires d'injection-moulage sur le moule prototype de pot de repiquage**

La mise en place d'une soupape à air comprimé au fond de la partie fixe pour aider à décoller le fond de pot lors de l'ouverture du moule n'a pu être réalisée en raison de la trop grande finesse de la paroi du moule.

Les essais réalisés avec ce moule modifié ont cependant confirmé les améliorations attendues (Tableau IV-3), permettant d'envisager la production de pré-séries de pots pour leur mise en test.

<b>Agrogranulat injecté</b>	<b>Presse d'injection</b>	<b>Conditions opératoires du moulage</b>	<b>Observations</b>
TEGS	Sandretto Série Sette 135T <sup>(1)</sup>	Maintien 50 bars, 10 s Température moule : 45°C Temps refroidissement : 25 à 30 s  Auto-échauffement de la matière lors de la plastification  Refroidissement du moule après injection	Démoulage satisfaisant. La carotte reste dans la partie fixe du moule et est injectée avec la matière lors du cycle suivant. Pas de déformation à l'éjection des pièces  Démoulage plus difficile. Les pièces restent collées sur la partie mobile. Décollage facile avec un jet d'air comprimé.  Pas d'amélioration du démoulage.

**Tableau IV-3: Essais préliminaires de validation des modifications du moule d'injection des pots de repiquage**

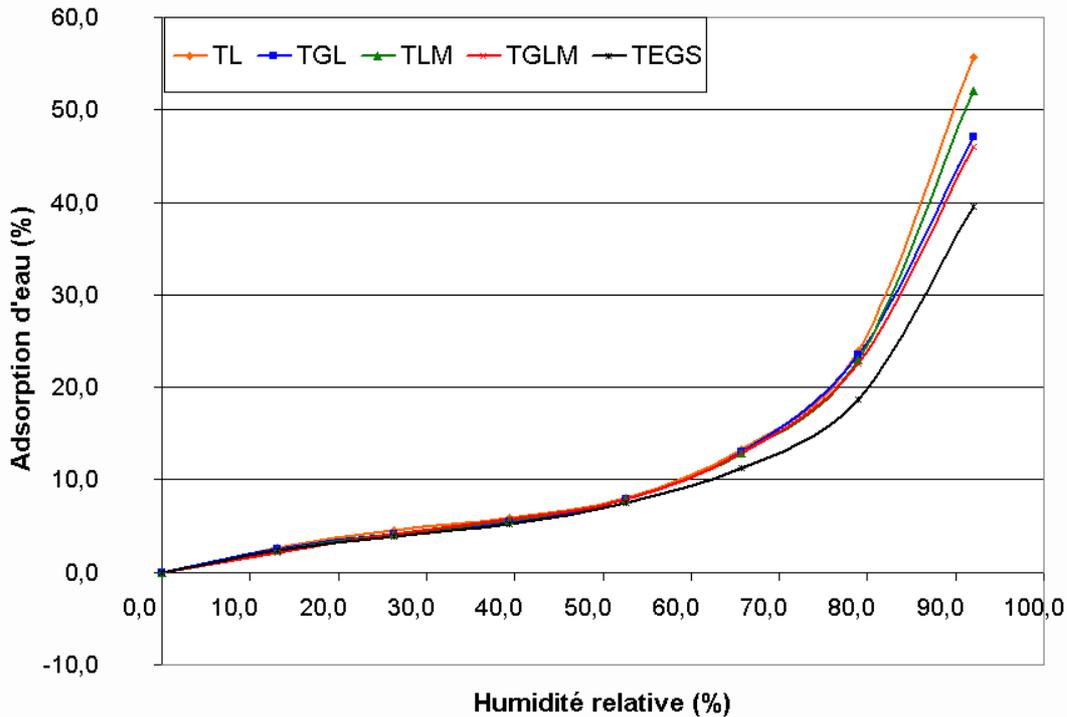
### **IV.3. Choix des agrogranulats à base de tourteau de tournesol pour l'injection-moulage des pots de repiquage**

Les essais antérieurs de mise en œuvre de pots de repiquage réalisés par injection-moulage de tourteau de tournesol extrudé en présence d'eau et de glycérol, mais non granulés ont montré que les caractéristiques mécaniques de ces agromatériaux, situées autour de 5-6 MPa pour les résistances à rupture en traction et flexion, et 700-800 MPa pour les modules correspondants, sont suffisantes pour permettre leur mise en test agronomique pour le repiquage de plants de tomate (Géneau 2006). L'ensemble des agrogranulats obtenus par extrusion-granulation ou co-extrusion présentent des caractéristiques mécaniques supérieures à ces valeurs, en particulier du fait de l'amélioration des conditions d'injection-moulage.

Cependant, plusieurs remarques ont orientées notre choix pour les essais de production de pré-séries de pot :

- 1°) Comme nous l'avons vu précédemment, l'introduction de gluten ou d'alcool polyvinylique n'apporte pratiquement rien à l'injectabilité des agrogranulats, ni à leurs propriétés mécaniques. Les formulations les contenant ne sont donc pas retenues.

- 2°) Les lignosulfonates apportent une plus grande fluidité au mélange lors de l'extrusion et l'injection. Mais outre leur faible apport aux propriétés mécaniques, ils augmentent la sensibilité à l'eau des agrogranulats, comme le montrent les isothermes d'adsorption d'eau à température ambiante (Figure IV-2). Ceci risque de perturber la stabilité au stockage des agrogranulats, et surtout d'affaiblir les résistances mécaniques dans les conditions d'hygrométrie élevée lors de la croissance du plant dans le pot. Par ailleurs, bien que peu de données soient disponibles sur l'effet des lignosulfonates sur la croissance des plantes et les micro-organismes des sols, il est probable que sa présence dans l'eau contenue dans les terreaux de croissance risque de la perturber, comme c'était le cas pour l'urée introduite dans les formulations d'agromatériaux (Géneau 2006). Les formulations des agrogranulats contenant les lignosulfonates ont donc été écartées dans une première approche. Elles pourraient cependant faire l'objet d'une étude spécifique ultérieure comme modèle pour l'introduction dans le pot de compléments nutritifs favorables à la croissance de plantes ou d'autres produits actifs (antifongiques, stabilisants, etc.).
- 3°) La co-extrusion des grains de maïs broyés avec le tourteau de tournesol conduit à des agrogranulats dont les caractéristiques mécaniques sont améliorées et dont l'adsorption d'eau à l'équilibre avec l'humidité de l'air ambiant ne semble pas modifiée (Figure IV-2). Si une augmentation de la résistance mécanique des pots s'avérait nécessaire, la formulation avec ce substrat riche en amidon pourrait apporter une solution intéressante. Toutefois, la farine de maïs favorise aussi le collage des agrogranulats en sortie d'extrusion et surtout l'adhésion aux parois du moule d'injection, ce qui rend le démoulage des pots plus délicat. Les formulations contenant le maïs n'ont donc pas été retenues dans un premier temps.



**Figure IV-2: Isotherme d'adsorption des mélanges extrudé-granulé riche en biopolymères (L : lignosulfonates ; M : grain de maïs broyé ; G : gluten de maïs).**

4°) Le mélange du tourteau de tournesol avec le PCL, qui améliore l'écoulement lors de l'extrusion et l'injection, conduit à un affaiblissement des résistances mécaniques, qui restent cependant supérieures aux limites a priori fixées par les essais antérieurs de mise en œuvre des pots. En revanche, son effet sur l'affinité pour l'eau des agrogranulats de tourteau de tournesol est tout à fait significatif (Figure IV-3). A 60 % d'humidité relative, l'adsorption d'eau est inférieure à 8 %, et reste inférieure à 17 % pour une humidité de 80 %, dans le cas d'un taux d'incorporation de 10 % dans le tourteau, alors qu'elles sont de 9 et 20 % pour les agrogranulats ne le contenant pas. Cette diminution de l'humidité à l'équilibre des agrogranulats ainsi formulés assure déjà une bien meilleure stabilité lors du stockage. De plus, elle laisse augurer d'une meilleure conservation des propriétés mécanique des pots lors de leur mise en œuvre dans les serres de croissance des plantes.

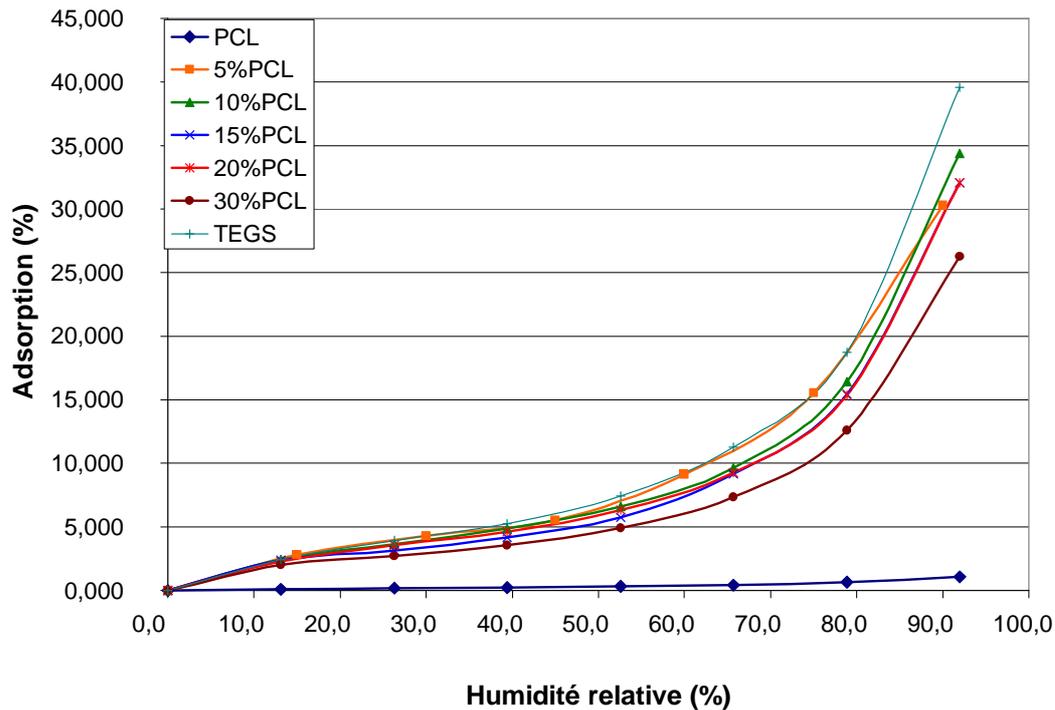


Figure IV-3: Isotherme d'adsorption du PCL et des mélanges co-extrudés avec du PCL à différentes concentrations.

C'est donc la formulation TEGS-PCL qui a été retenue pour la production de pré-séries de pots. Elle sera comparée à la formulation TEGS pour établir les améliorations de durabilité apportée par ce polymère biodégradable pour la mise en œuvre des pots de repiquage.

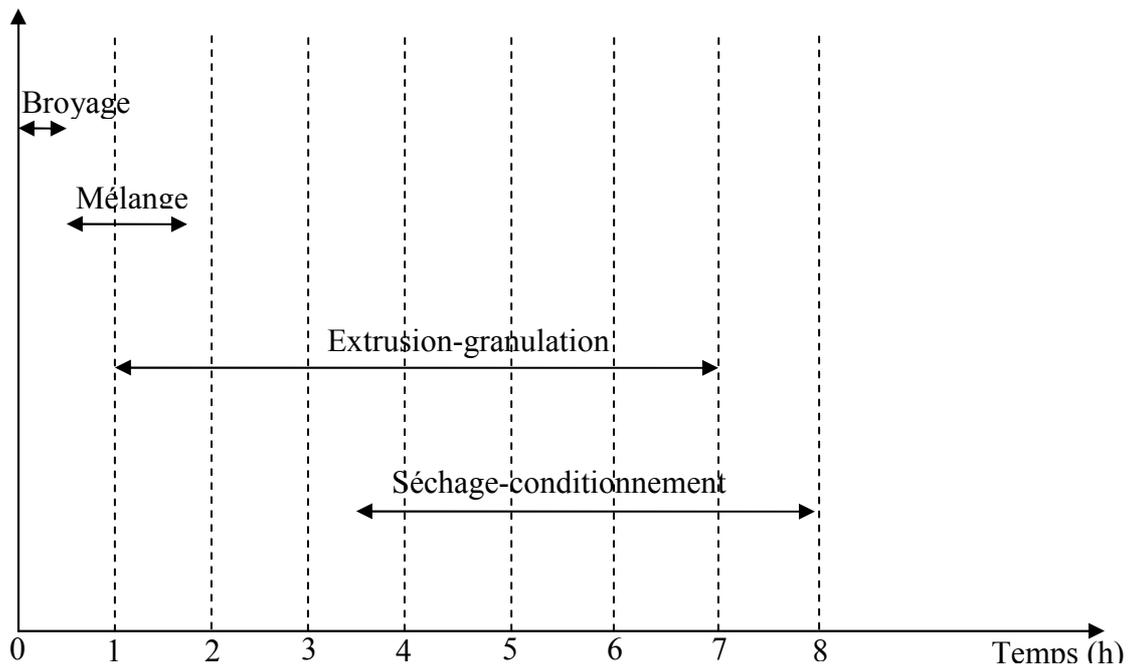
#### IV.4. Production de préséries de pots de repiquage

La première étape pour la production des pots de repiquage a bien sûr été celle des agrogranulats sélectionnés TGES et TGES + PCL.

##### IV.4.1. Production des agrogranulats

Les conditions de production de ces agrogranulats sur l'extrudeur Evolum HT 53 ont déjà été décrites dans le chapitre 2 (II-2-5 et II.4.3). Les données acquises lors de ces essais de

production permettent d'estimer les coûts de fabrication de ces agrogranulats sur la base du schéma de fabrication suivant, pour un seul opérateur (sur une journée de 8 h).



**Figure IV-4: Schéma de la production de pots horticoles fait à partir de tourteau de tournesol co-extrudé avec 10% de PCL.**

- 1°) Le tourteau de tournesol mis en œuvre pour ces essais de production est sous forme de pellet (Figure IV-5). Le broyage est destiné à faciliter son introduction dans l'extrudeur bi-vis par l'intermédiaire du doseur pondéral à bande mis en œuvre pour nos essais. Le broyeur est un broyeur rotatif à marteaux équipé d'une grille à trou de 2 mm de diamètre, du type ELECTRA, d'une capacité de 800 kg/h. La consommation d'énergie est estimée à 5,5 kWh par tonne de produit d'après les données constructeur. Le broyage des 380 kg de tourteau nécessaires à l'essai de production est réalisé en 30 minutes, avec une consommation de 2,30 kWh.



**Figure IV-5: Pellets de tourteau de tournesol.**

Remarquons d'une part que le tourteau peut être approvisionné sous forme non pelletisés (granulats bruts), et d'autre part que même sous forme de pellet, ce broyage pourrait être réalisé directement dans l'extrudeur, moyennant l'adaptation d'un module équipé de malaxeurs bilobes, en-tête du fourreau juste avant son introduction. Cette option, déjà mise en œuvre par exemple pour la préparation des graines avant pressage (Kartika, 2005), et qui présente l'avantage de supprimer une étape élémentaire du procédé et la manutention qui l'accompagne, devra cependant être validée pour répondre à trois questions :

- ✓ la comparaison des débits maximums d'introduction du tourteau dans la bi-vis entre la forme pellet et la forme broyée, car leur densité diffère,
- ✓ la comparaison des consommations énergétiques entre un broyeur externe et un module de broyage installé dans la bi-vis,
- ✓ la comparaison des coûts d'usure des matériaux entre les deux types de broyage, les coûts de remplacement des marteaux n'étant évidemment pas du même ordre que ceux des malaxeurs.

2°) Le mélange de solide est réalisé dans un mélangeur rotatif horizontal à double hélices du type ELECTRA MH 400, d'une capacité de 250 litres, consommant 4 kW/h à une vitesse de rotation de 30 t/min. La préparation de 250 kg de mélange

homogène tourteau broyé/PCL, par batch de 100 kg, en 15 minutes, est réalisée en 45 minutes avec une consommation de 3 kW.

Remarquons que cette étape, qui a été réalisée pour les mêmes raisons que celle du broyage dans les conditions choisies pour nos essais, pourrait être réalisée directement dans l'extrudeur, moyennant l'adaptation d'une seconde zone d'introduction de solide dans le fourreau et d'un module de mélange des solides équipés de malaxeurs. Cette option, largement développée pour le compoundage des matières plastiques en extrudeur bi-vis, qui rallonge le fourreau et nécessite un doseur de solide supplémentaire, présente néanmoins l'avantage de supprimer une étape élémentaire du procédé et la manutention qui l'accompagne.

- 3°) L'extrusion du tourteau ou du mélange avec le PCL est réalisée sur l'extrudeur bi-vis CLEXTRAL EVOLUM HT 53. La production de 380 kg de granulat TEGS et 250 kg de granulats TEGS + PCL a nécessité 7 et 4,5 heures de fonctionnement de l'extrudeur (55 kg/h de tourteau introduit), avec respectivement une consommation d'énergie mécanique de 167 et 129 Wh/kg.

Remarquons que le débit choisi pour ces essais a été fixé à partir des limites de capacité des périphériques d'introduction des solides et liquides dans l'extrudeur. Il est raisonnable de prévoir une augmentation de 200 à 300 % de la capacité de production des agrogranulats sur l'EVOLUM HT 53, car la vitesse de rotation des vis n'était que de 300 t/min lors de nos essais, pour une vitesse maximum de la machine de 800 t/min. A coefficient de remplissage équivalent (débit solide/vitesse de vis = 0,18), la capacité de production pourrait atteindre 147 kg/h, ce qui diminuerait d'autant la durée de la production. Cette hypothèse doit bien sûr être validée expérimentalement pour connaître la limite de fonctionnement de l'extrudeur, en particulier au niveau du couple moteur et de l'intensité du courant consommé par le moteur. Rappelons aussi que l'augmentation de la vitesse de rotation des vis et du débit de solide se traduisant par une augmentation du cisaillement dans les éléments restrictifs du profil de vis, favorable à l'auto-échauffement et à l'augmentation de la pression. Une limitation pourrait aussi être la dégradation de la matière.

- 4°) Le séchage des granulats, produits à 76 % matière sèche pour le tourteau TEGS et 79 % pour le mélange tourteau PCL, est réalisé dans un sécheur à bande continu du type CLEXTRAL EVOLUM 600, d'une surface de séchage de 3,2 m<sup>2</sup>, à 50°C, pour un temps de séjour de 20 min, jusqu'à une matière sèche de 92 et 94 %. Le séchage des 460 kg de granulats TEGS et 300 kg de granulats TEGS + PCL est réalisé en 4,5 et 3 heures, avec une consommation énergétique estimée à 40 et 20 kW.

Remarquons que cette étape de séchage, qui peut être réalisée en ligne avec la production d'agrogranulats, est rendue nécessaire pour le stockage des agrogranulats. La transformation directe des agrogranulats en matériau injecté est possible, puisque leur humidité en sortie d'extrusion est proche de l'humidité requise pour leur mise en forme par injection (25 % d'eau en moyenne pour les mélanges). Cette possibilité, avantageuse sur le plan des consommations d'énergie, nécessitera cependant un dimensionnement de la capacité de l'extrudeur adapté à la capacité de moulage des objets mis en place.

Au bilan, à partir des données de coûts matière première, énergie et main d'œuvre rassemblés dans le Tableau IV-4, le coût de production des agrogranulats, hors amortissement des équipements (frais opératoires) peut être estimé à partir de nos essais à 0,56 €/kg pour le granulat TEGS et 1,08 €/kg pour le granulat TEGS + PCL (Tableau IV-5). L'évaluation des coûts liés aux amortissements et charges fixes nécessiterait un dimensionnement complet des installations pour une production déterminée.

Tourteau de tournesol	0,25 €/kg
* eau	0,00309 €/kg
* glycérol	0,4 €/kg
* sulfite	1,055 €/kg
* PCL 6250	4 €/kg
Energie	0,1057 € /kW
Main d'oeuvre	10,50 €/h

**Tableau IV-4: Base de prix des matières premières, énergie et main d'œuvre.**

<b>Agrogranulat</b>	<b>TEGS</b>	<b>TEGS + 10 % PCL</b>
Charge opératoire (€)	116	177
Utilité (€)	16,5	7
Main d'œuvre (€)	84	84
Frais opératoires (€)	214	269
Production (kg)	380	250
Coût opératoire (€/kg)	0,56	1,08

**Tableau IV-5: Coûts opératoires pour la production d'agrogranulats.**

Cette première évaluation, qui ne tient pas compte des améliorations possibles pour le procédé, en particulier la suppression de certaines étapes et l'optimisation de la productivité de l'extrudeur, a cependant le mérite de situer le coût des agrogranulats par comparaison avec les matières plastiques traditionnelles (PE = 1,3 €/kg, PP = 1,2 €/kg, PS = 1,2 €/kg). Si l'incorporation de PCL a bien sûr un fort impact sur le prix de revient, même avec une proportion de 10 %, celui-ci reste inférieur au coût des matières plastiques synthétiques mis en œuvre pour les applications que nous ciblons.

#### **IV.4.2. Production des pots de repiquage**

La production des pots de repiquage est menée sur une presse à injecter NEGRI BOSSI VE 160-720 implantée dans la halle AGROMAT dont les caractéristiques sont données dans le Tableau IV-1 et la description détaillée est rapportée en partie expérimentale n° VII.2 Le moule mis en œuvre est le moule prototype modifié décrit au paragraphe IV.2

Les agrogranulats TEGS et TEGS/PCL 10 % sont réhydratés et équilibrés respectivement à 25 et 20 % d'eau avant injection-moulage.

Les conditions opératoires d'injection-moulage pour la production des pots horticoles sont données dans le Tableau IV-6.

Réglages presse Negri Bossi VE160-720	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Dosage :			
✓ course de dosage (mm)	62	62	62
✓ vitesse de dosage (tr.min <sup>-1</sup> )	150	100	100
✓ contre pression (bar)	15	15	15
Injection :			
✓ pression injection (bars)	1000	1000	1000
✓ vitesse injection (mm.s <sup>-1</sup> )	80	50	50
Maintien :			
✓ pression de maintien (bar)	500	50	50
✓ durée (s)	10	3	3
✓ commutation post-pression (mm)	10	10	10
Températures			
✓ moule (°C)	40	40	20
✓ buse/zone 3/zone 2/zone1 (°C)	120/110/90/75	120/110/90/75	120/110/90/75
Temps de refroidissement (s)	40	40	20

**Tableau IV-6: Conditions d'injection des pots horticoles.**

Plusieurs adaptations se sont avérées nécessaires pour améliorer les cadences de production :

- Les premiers essais (essai 1) ont mis en évidence les problèmes d'éjection des pots injectés. Ces derniers restent collés dans la partie fixe du moule et nécessitent une intervention manuelle pour les sortir. La diminution de la pression et du temps de maintien (essai 2) favorise le retrait des pièces, ce qui facilite leur éjection.
- Pour gagner en productivité, le temps de refroidissement et la température du moule ont été diminués (essai 3).

Cependant, du fait de l'absence d'un circuit d'air comprimé pour assister l'éjection des pots de la partie mobile, une intervention manuelle avec une soufflette d'air comprimé s'est avérée nécessaire pratiquement systématiquement, en fin de cycle. Ceci a ralenti la cadence de production qui dans le meilleur des cas a été de 40 pots par heure.

La résolution de ce problème, qui nécessite la réalisation d'un nouveau moule, permettra cependant de passer en mode automatique et d'atteindre une cadence de 120 pots/h sur la base d'un cycle complet de 30 secondes. Une estimation des coûts de fabrication des pots serait alors de 0,076 €/pot pour le mélange TEGS et de 0,117 €/pot pour le mélange TEGS/PCL ((1) : hypothèse d'une injection automatique à 120 pots par heure.

**Tableau IV-7).**

	<b>TEGS</b>	<b>TEGS/PCL 10 %</b>
Coût matière première (€/kg) :	0,56	1,08
Masse de matière par pot (g)	80	80
Coût matière première par pot (€)	0,045	0,086
Coût énergie <sup>(1)</sup> :		
* kW/pot	0,1	0,1
* €/pot	0,01	0,01
Coût main d'œuvre (€/pot)	0,021	0,021
<b>TOTAL</b>	<b>0,076</b>	<b>0,117</b>

<sup>(1)</sup> : hypothèse d'une injection automatique à 120 pots par heure.

**Tableau IV-7: Estimation du coût de production des pots de repiquage.**

Au bilan, 250 et 2750. pots respectivement fabriqués à partir du granulat TEGS et TEGS + PCL 10 %, conditionnés par séchage jusqu'à 92 % de MS (partie expérimentale n° II.2.) ont été livrés à la société QUADRIA pour une mise en test à travers la production de plantes d'ornement et leur mise en terre pour l'aménagement d'espaces.

## **IV.5. Conclusion**

Les résultats obtenus à travers cet exemple d'application permettent de conclure à la faisabilité technique du procédé de transformation des tourteaux de tournesol en agrogranulats composites moulables par injection-pressage. Le coût opératoire de production de l'agrogranulat de tourteau de tournesol estimé à partir des essais pilotes est deux fois plus faible que le prix de marché des matières plastiques synthétiques classiques et reste inférieur, même jusqu'à 10 % d'incorporation de PCL. L'évaluation complète de la faisabilité

économique du procédé nécessiterait un dimensionnement précis de l'atelier de fabrication (coût d'investissement) dont le fonctionnement et la productivité pourront être améliorés en réalisant les opérations de broyage et de mélange directement dans l'extrudeur et en augmentant les débits d'extrusion.

Bien que validé aussi sur le plan technique, l'injection-moulage nécessiterait la réalisation d'un nouveau moule adapté à l'éjection automatique des pots pour atteindre des cadences de production industrielle. Pour un cycle complet de 30 secondes, l'estimation des coûts de fabrication des pots serait alors de 2 à 3 fois moins élevée, selon la formule de l'agrogranulat, que le prix de vente des pots équivalents en matière plastique synthétique.



# Conclusion générale



Les travaux de recherche que nous avons mené s'inscrivent dans la continuité des travaux de thèse successifs d'Antoine Rouilly et Céline Geneau sur la conception d'un composite biodégradable à base de tourteau de tournesol. Fort de ces acquis, l'étude de l'extrusion bi-vis du tourteau a été poursuivie et un nouveau procédé d'extrusion-granulation est proposé avec pour objectif la formation de pellet d'agrogranulat régulier et apte à l'injection-moulage.

L'ajout d'une filière et d'un granulateur à la sortie de l'extrudeur change complètement le comportement du tourteau dans ce dernier. L'analyse de l'évolution du tourteau de tournesol dans le fourreau de l'extrudeur fait ressortir plusieurs points :

- ✓ La déstructuration des fibres de coque de tournesol se fait dans les contre-filets, et surtout dans le convergent et la filière montée en sortie du fourreau de l'extrudeur. La fraction protéique est totalement dénaturée en aval des contre-filets.
- ✓ Les polypeptides sont plastifiés par l'eau, qui déplace les températures de transition vers des valeurs de  $-15^{\circ}\text{C}$  pour la première, qui correspondrait à une transition secondaire des chaînes substituantes déployées par la dénaturation et aux environs de  $150^{\circ}\text{C}$  pour la seconde qui correspondrait à une transition des chaînes principales.
- ✓ L'extrusion bi-vis du tourteau de tournesol faiblement hydraté (25 à 30% d'eau) à travers une filière de conformation en jonc ne peut se faire qu'en présence de sulfite de sodium (4% par rapport au tourteau sec) qui permet de diminuer la consistance du mélange et d'augmenter très significativement son indice de pseudoplasticité.
- ✓ Le glycérol s'avère beaucoup moins efficace que l'eau comme plastifiant des biopolymères dans l'extrudeur bi-vis. Par contre, en présence de sulfite de sodium son introduction en substitution d'une partie de l'eau (25% de substitution de l'eau) permet de minimiser l'humidité des agrogranulats et d'abaisser encore leur viscosité en phase fondue.

L'extension du procédé de transformation du tourteau de tournesol à la coextrusion-granulation avec d'autres biopolymères et au compoundage avec des polymères synthétiques biodégradables permet de moduler les propriétés des agrogranulats.

- Aucun des produits riches en biopolymères (protéine du gluten de maïs, amidon de la farine de grain de maïs ou lignosulfonate), introduits avec le tourteau de tournesol, dans des proportions allant de 20 à 50%, ne perturbe le fonctionnement de l'extrudeur bi-vis lors de l'extrusion-granulation.
- Ces biopolymères agissent de façons différentes sur la viscosité des mélanges. La farine de maïs diminue la viscosité des mélanges, du fait de la moindre viscosité de l'amidon thermoplastifié dans les conditions de la coextrusion, et de l'augmentation de la proportion de matrice thermoplastique dans le biocomposite. Les lignosulfonates, tels un fluidifiant, diminuent la viscosité des mélanges lors de la coextrusion avec le tourteau de tournesol, allant jusqu'à perturber la déstructuration thermomécanique des protéines, se traduisant par leur moindre dénaturation. Le gluten ne modifie pratiquement pas la rhéologie des mélanges.

Tous les agrogranulats obtenus par coextrusion-granulation ont pu être moulés par la presse à injection et les propriétés mécaniques des agromatériaux caractérisés.

- Malgré l'apport en protéines thermoplastifiables qu'il constitue, le gluten de maïs n'améliore pas la résistance mécanique des éprouvettes. Ce résultat décevant peut être imputé à une mauvaise compatibilité entre ces protéines de structure et de composition différentes, mais aussi aux plus faibles résistances mécaniques des matériaux moulés obtenus à partir du gluten.
- Les lignosulfonates, qui fluidifient considérablement les mélanges, n'apportent pas d'amélioration aux résistances mécanique des éprouvettes. Il en est de même pour l'alcool polyvinylique, introduit en faible proportion dans les mélanges.
- L'amidon contenu dans les grains de maïs broyé apporte une nette amélioration des propriétés mécaniques aux objets injectés ; en particulier les contraintes à la rupture à la flexion doublent.

L'élargissement de la gamme des propriétés des agrogranulats de tournesol pourra être mené par coextrusion avec d'autres sources de biopolymères comme la caséine, la farine de soja, la lignine Kraft, les pectines, etc.

L'addition de l'alcool polyvinylique en faible proportion dans le tourteau de tournesol ou ses mélanges avec les coproduits riches en biopolymères n'apporte pas d'amélioration aux propriétés rhéologiques des agrogranulats. La température de fusion élevée de ce polymère biodégradable (180°C) défavorise son interaction avec le tourteau. Cette température n'est jamais atteinte lors de l'extrusion-compoundage-granulation, ni lors de l'injection-moulage. Ce qui explique aussi son absence d'influence sur les propriétés mécaniques des objets injectés.

A l'opposé, le PCL, même ajouté en faible quantité, modifie nettement les propriétés finales des composites extrudés-compoundés-granulés, même si les analyses thermiques et thermomécanique, et les diagrammes PVT montrent que le mélange tourteau de tournesol-PCL n'est pas intime. La viscosité apparente des granulés coextrudés diminue lorsque l'on ajoute le PCL, et les conditions d'injection sont beaucoup plus faciles. Cependant les propriétés mécaniques des objets injecté-moulé se détériorent graduellement avec le pourcentage de PCL. Ce point pourrait être amélioré à travers l'étude de l'influence d'agents de couplage protéines/PCL comme cela a été fait dans le cas de l'amidon.

Les essais d'extrusion-granulation et compoundage en extrudeur bi-vis pilote montrent que la production industrielle de ces agrogranulats est réalisable dans des conditions technologiques et économiques viables et la production d'objets moulés par injection-pressage est envisageable. Ainsi, plusieurs adaptations du moule sont proposées en vue de favoriser l'éjection des pièces. En particulier, l'insertion d'une busette d'air comprimé à la base du moule permettrait de réaliser le moulage en mode automatique. La définition d'un nouveau moule pour la réalisation d'un autre objet a été menée dans ce sens.



# Partie Expérimentale



## I Matières premières et produits

### I.1 Les tourteaux de tournesol

Les tourteaux de tournesol sont fournis par la Toulousaine des céréales sous forme de pellets. Avant extrusion, ils sont broyés à l'aide d'un broyeur à marteau équipé d'une grille de 2 mm. La composition des tourteaux est donnée dans le Tableau E-1.

	<b>Composition (%)</b>
Humidité	9,9-11,0
Cendres	7,0-7,4
Protéines	31,5-35
Lipides	1,5-3,2
Cellulose	18,3-25,1
Lignines	8,0-9,1
Hémicellulose	9,7-12,5
Composés phénoliques	4,4-4,9

**Tableau E-1: Composition du tourteau de tournesol.**

### I.2 Le gluten de maïs

Le gluten de maïs est fourni par la société Roquette. Le grade commercial utilisé est le glutalys dont la composition est donnée dans le Tableau E-2. Sa granulométrie est inférieure à celle du tourteau broyé.

	<b>Composition en matière sèche (%)</b>
Cendres	1
Protéines :	70
✓ Zéine	65
✓ Glutéline	35
Lipides	7
Fibre	1
Amidon	16

**Tableau E-2: Composition du gluten de maïs.**

### I.3 Les grains de maïs broyé

Les grains de maïs broyé sont fournis par la Toulousaine des Céréales, en conditionnement de sacs de 25 kg. Avant extrusion, ils sont à nouveau broyés au broyeur à marteau équipé d'une grille de 2 mm. La composition des grains de maïs broyé est donnée dans le tableau E-3.

	<b>Composition (%)</b>
Amidon	62
Cendres et fibre	10,5
Protéines	8,5
Eau	15
Lipides	4

**Tableau E-3: Composition des grains de maïs broyé.**

### I.4 Les lignosulfonates

Les lignosulfonates sont fournis par la société Novibond en conditionnements de sacs étanches de 25 kg, et stockés à l'abri de l'humidité. Ils sont sous forme pulvérulente et leur composition globale est donnée dans le tableau E-4.

	<b>Composition (%)</b>
Lignosulfonates	90
✓ Dont soufre	8
✓ Dont sodium	11
Sucres réducteurs	4,5
Eau	5

**Tableau E-4: Composition des lignosulfonates.**

## I.5 L'alcool polyvinylique (PVA)

L'alcool polyvinylique utilisé pour cette étude est le grade Erkol CY, dont les caractéristiques sont données dans le Tableau E-5.

Nom du produit	Erkol CY
Formule chimique	$(C_6H_{10}O_2)_n$
Densité	1,23-1,30
Degré d'hydrolyse	86,7-88,7%
Pureté	>99,00 %
Apparence	Poudre blanche
Tg	>80°C
Humidité	<1,0 %

Tableau E-5: Composition du l'alcool polyvinylique utilisé.

## I.6 Le polycaprolactone

Le polycaprolactone utilisé pour cette étude est fourni par la société Solvay. Il s'agit du grade CAPA® dont les caractéristiques sont données dans le Tableau E-8.

Nom du produit	CAPA® 6250
Nomenclature	2-Oxepanone, homopolymère
Formule chimique	$(C_2H_4O)_n(C_4H_6O_2)_m$
Poids moléculaire	25000 g.mol <sup>-1</sup>
Pureté	>99,00 %
Apparence	Pellet d'environ 3mm de diamètre
Point de fusion	58-60 °C
Humidité	<1,0 %
Elongation à la rupture	660 %
Indice de fluidité	9,0 g/10 min avec 2,16 kg à 80°C

Tableau E-6: Caractéristiques fabricant du polycaprolactone utilisé lors de l'étude.

## I.7 Le glycérol

Le glycérol est fourni par la société Gaches Chimie en conditionnements de bidons de 25L. Ses caractéristiques sont données dans le Tableau E-7.

Nom du produit	Glycérol
Densité de vapeur	3,1
Pression de vapeur à <1 mmHg ( 20 °C)	
Pureté	>98,00 %
Température d'auto-ignition	698°F
Point de fusion	20°C
Point d'ébullition	182°C
Densité	1,25 g/mL

Tableau E-7: Composition du glycérol.

## II Conditionnement des matières premières

### II.1 Le broyage

Le broyage des matières est effectué avec un broyeur à marteau équipé d'une grille de 2 mm, de type ELECTRA, VS1 ou F3.

### II.2 Le mélange

Le mélange de solide est réalisé dans un mélangeur rotatif horizontal à double hélices du type ELECTRA MH 400, d'une capacité de 250 litres.

### II.3 Le séchage

Le séchage des granulats est réalisé à 50°C soit dans une étuve ventilée du type FRANCE ETUVE, soit dans un sécheur à bande continue de type CLEXTRAL EVOLUM 600, d'une surface de séchage de 3,2 m<sup>2</sup>.

### II.3 La réhydratation

Les agrogranulats sont réhydratés par addition d'eau dans un malaxeur planétaire de type Perrier 32.00 pendant 15 minutes. Le mélange hydraté est placé dans un récipient hermétique et stocké en chambre froide (+4°C).

## III Analyse des matières premières :

### III.1 Détermination du taux de matière sèche (MS) :

La teneur en eau des matières est déterminée par la perte de masse d'un échantillon de poids connu (environ 1g), ayant subi un séchage de 12h dans une étuve à 103 °C (NF V 03-921).

Le contrôle en ligne de la matière sèche est obtenu par séchage à 105 °C pendant une trentaine de minutes, dans une balance à infrarouge Mettler Sartorius MA30.

$$MH(\%) = 100 \times \frac{M_i - M_f}{M_i}$$

avec  $M_i$  : la masse initiale du creuset et son contenu en gramme,

$M_f$  : la masse finale du creuset et son contenu sec en gramme,

et  $MH$  : la teneur en eau de l'échantillon en %.

Soit la matière sèche :

$$MS(\%) = 100 - MH$$

Les produits désignés comme étant sec ont passé au moins vingt quatre heures à l'étuve à 105°C.

### III.2 Détermination du taux de matières minérales (MM) :

La teneur en matières minérales, ou cendres, est déterminée par la perte de masse d'un échantillon sec de poids connu (environ 1g), ayant subi un traitement de 5 h dans un four à 550°C (NF V 03-922).

$$MM = 100 \times \frac{(M_i - M_f)}{M_i}$$

avec  $M_i$  : la masse initiale du creuset et son contenu en gramme,

$M_f$  : la masse finale du creuset et en gramme,

et MM : la teneur en matières minérales de l'échantillon en %.

### III.3 Dosage des lipides :

Le dosage de la teneur en lipide des tourteaux de tournesol est mené selon la norme NF ISO 734-1.

Avant d'être utilisées, les ballons (250mL) et les cartouches de cellulose (125mL) sont séchés à l'étuve 103°C, ainsi que l'échantillon. La quantité de lipides est calculée par pesée après extraction de l'échantillon introduit dans la cartouche par 200ml d'hexane pendant 6 heures à l'aide d'une unité d'extraction Soxhlet, évaporation du solvant et séchage :

$$\% LR = M_1 \times \frac{100}{M_0 \times MS}$$

$M_1$  = masse en g de l'extrait après évaporation de l'hexane et séchage

$M_0$  = masse en g de la prise d'essai

### III.4 Dosage des protéines :

La détermination de la teneur en protéines s'effectue à partir du dosage de l'azote total par la méthode Kjeldahl.

Cette analyse s'effectue en deux étapes : la minéralisation de l'échantillon grâce au bloc de minéralisation Tecator Kjeltex 2000, et la titration de l'ammoniac grâce au Tecator-Foss Kjeltex 2200.

Les échantillons de poids connu (environ 200mg de solide) et 12,5mL d' $H_2SO_4$  à 98% sont ajoutés dans le tube de minéralisation et stockés à température ambiante pendant

12 heures. Puis, deux pastilles de catalyseur de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sont introduites dans le tube et le mélange à  $400^\circ\text{C}$  pendant 45min. Durant cette étape, la totalité de l'azote de l'échantillon est transformée en ammoniac.

Après refroidissement, le tube de minéralisation est installé dans l'appareillage Kjeltex 2200 de 80mL d'eau distillée puis 50mL de NaOH à 40% dans le tube. La distillation du contenu du tube permet d'entraîner à la vapeur l'ammoniac produit par l'ajout de soude. Celui-ci est piégé dans un erlenmeyer par barbotage de cette vapeur dans une solution aqueuse d'acide borique colorée (30 mL d'acide borique à 4 %, ajouté de vert de bromocrésol et de rouge de méthyle).

La titration de l'ammoniac dans le distillat est ensuite réalisée par une solution d'acide chlorhydrique de 0,05 ou 0,1M, selon la teneur estimée dans l'échantillon, et la précision de mesure voulue. Le volume utilisé pour la titration est celui noté quand la solution dans l'erlenmeyer passe du bleu-vert au rose-orangé (pour les blancs, ou tubes témoins, la couleur passe du rose-violacé au rose orangé).

Les résultats des dosages par la méthode Kjeldahl sont exprimés en % d'azote, et en % de protéines (mg N / L (ppm), g N / L et mg N / 100 mL) :

$$\%N = \frac{(T - B) \times N \times 14,007}{m \times \frac{MS}{100}} \times 100 ; N(\text{g.L}^{-1}) = \frac{(T - B) \times N \times 14,007}{V}$$

$$\% \text{ protéine} = \%N \times F ; P(\text{g.L}^{-1}) = N \times F$$

T : volume utilisé pour la titration de l'échantillon (mL)

B : volume utilisé pour la titration du blanc (mL)

N : normalité de l'acide à 4 décimales ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

m : masse d'échantillon (g)

MS : teneur en matière sèche de l'échantillon (%)

V : volume d'échantillon (mL)

F : facteur de conversion de l'azote en protéines (6,25 pour le tourteau de tournesol)

### III.5 Détermination de la teneur en fibres par la méthode de Van Soest & Wine (dosage ADF-NDF):

La détermination de la teneur en cellulose, hémicellulose et lignine est réalisée par gravimétrie différentielle après solubilisation des constituants des parois cellulaires par les réactifs suivants :

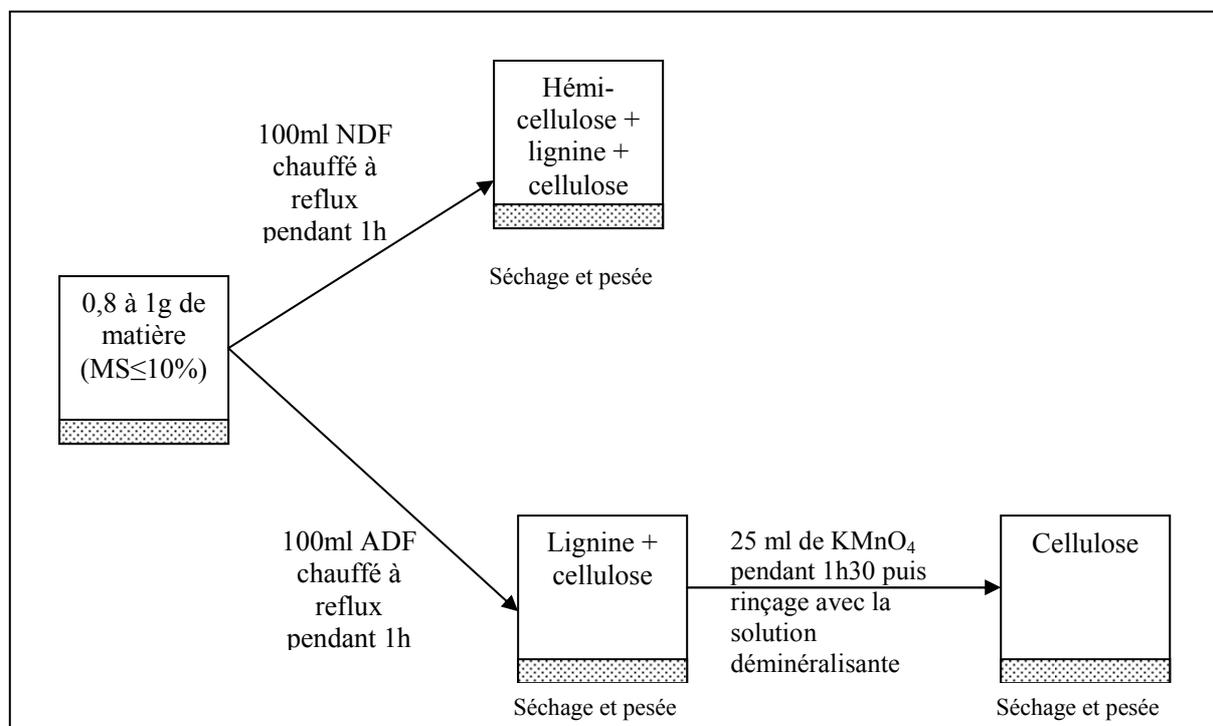
-réactifs NDF : Lauryl sulfate de sodium (150g), éthylène diamine tétraacétate de sodium (93,05g), phosphate dissodique (22,8g), borate de sodium décahydraté (34,05g), éthyl cellulose (5 litres à 1%) pour les constituants non fibreux.

-réactif ADF : Céthyltriméthyl ammonium bromure à 2% dans de l'acide sulfurique 1N pour les hémicelluloses.

-réactif au permanganate de potassium : 2 volumes d'une solution de  $\text{KMnO}_4$  saturée pour 1 volume de solution tampon :  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (6g), solution aqueuse  $\text{AgNO}_3$  à 0,13% (100ml), acide acétique glacial (500ml), acétate de potassium (5g), alcoolbutylique tertiaire (400ml) pour la lignine.

-solution déminéralisante : Acide oxalique dihydraté (50g), éthanol à 95% (700ml), acide chlorydrique 12N (50ml), eau distillée (250ml).

Le protocole opératoire est résumé dans la figure suivante :



Les différentes manipulations sont réalisées dans les creusets des appareillages Fibertec System M-Hot extractor et Fibertec System M-cold extractor. Le premier appareil est équipé d'un système de chauffage et de filtration qui permet de réaliser l'enchaînement des étapes de filtration et d'extraction. Le deuxième appareil (attaque au permanganate) fonctionne de la même manière mis à part qu'il est dépourvu de système de chauffage.

Par différence de masse, les teneurs en hémicellulose, lignine et cellulose par rapport à la matière sèche de l'échantillon sont calculées :

$$MM_i(\%) = 100 \times \frac{c_2 - c_0}{c_1 - c_0}$$

avec  $c_0$ , la masse du creuset vide (g) ;  $c_1$ , la masse du creuset plein (g) ;  $c_2$ , la masse du creuset calciné (g); cette détermination de la matière minérale,  $MM_i$ , se fait aussi bien pour le résidu des réactions ADF ( $i = a$ ), que pour le résidu de la réaction NDF ( $i = n$ ).

$$C(\%) = 100 \times \frac{(f_3 - f_0) \times \left(1 - \frac{MM_a}{100}\right)}{(f_1 - f_0) \times \frac{MS}{100}}$$

avec C, la teneur en cellulose par rapport à la matière sèche de l'échantillon (%) ; MS, la matière sèche de l'échantillon à analyser (%) ;  $f_0$ , la masse du fritté vide (g) ;  $f_1$ , la masse du fritté plein (g) ;  $f_3$ , la masse du fritté sec après l'attaque de la lignine au permanganate de potassium (g).

$$L(\%) = 100 \times \frac{(f_2 - f_3)}{(f_1 - f_0) \times \frac{MS}{100}}$$

avec L, la teneur en lignines par rapport à la matière sèche de l'échantillon (%) ;  $f_2$ , la masse du fritté sec après la réaction ADF (g).

$$HC(\%) = 100 \times \frac{\left[ (f_2 - f_0) - \frac{MS}{100} \times (f_1 - f_0) \times \left( \frac{MM_n}{100} + \frac{C}{100} + \frac{L}{100} \right) \right]}{(f_1 - f_0) \times \frac{MS}{100}}$$

avec HC, la teneur en hémicelluloses par rapport à la matière sèche de l'échantillon (%); C et L, les valeurs moyennes des teneur en cellulose et lignines par rapport à la matière sèche de l'échantillon (%).

## IV Analyse physico-chimiques des matières premières et des agrogranulats

### IV.1 Analyse Pression Volume Température (PVT)

Les analyses PVT sont effectuées à l'aide de l'appareil Haake pvT100. Les échantillons de poids et de matière sèche connue, préalablement broyés grâce au broyeur à couteaux Ika Werke MF 10 basic équipé d'une grille de 2mm sont introduits dans la cellule de mesure, mise sous pression au moyen du piston (Figure ) et soumis à une montée en température avec un gradient de 5°C/min. Le déplacement du piston en fonction de la température permet de calculer le volume spécifique et la densité de la matière à pression constante.

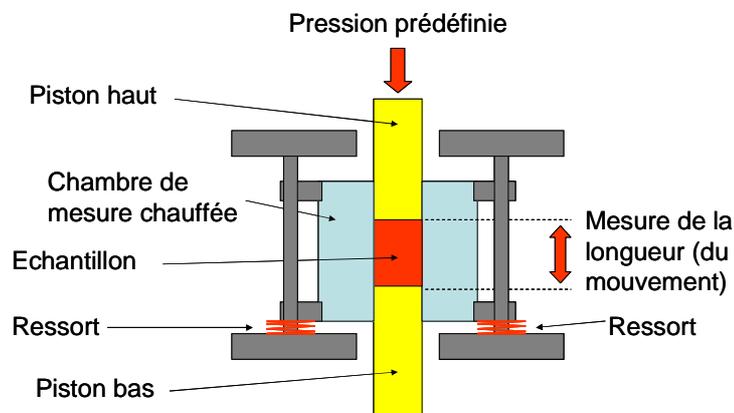


Figure E-1: Schéma de l'appareil Haake pvT100.

### IV.2 Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des agrogranulats sont réalisées grâce à l'appareil Dynamic Vapor Sorption (SMS, Grande Bretagne) constitué d'une balance de Cahn très sensible, capable de détecter des changements de masse inférieurs à 1 pour 10 millions, placée dans une enceinte à température constante et contrôlée ( 5 à 60°C) (Figure E-2). Les pressions de vapeur du liquide sont obtenues par mélange d'un gaz sec avec un gaz de vapeur saturée en liquide dans les proportions souhaitées.

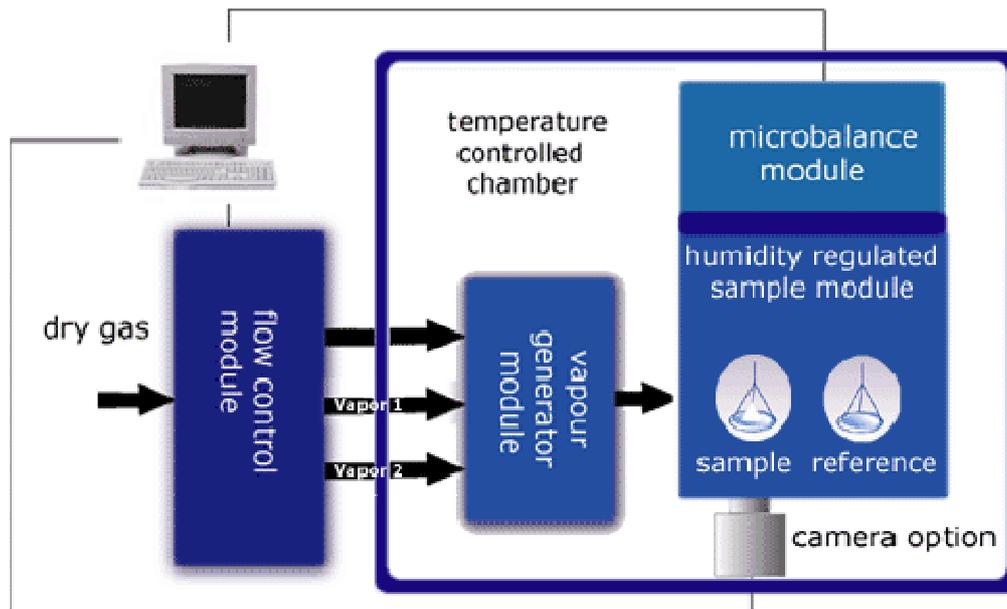


Figure E-2: principe du DVS (<http://www.smsuk.co.uk>)

La mesure débute par le préchauffage de l'échantillon pendant 5 min à 25°C et 0,00% HR, suivi d'une montée en température jusqu'à 60,0°C et 0,00% HR pendant 120 min, afin d'assurer la déshydratation totale de l'échantillon.

Les mesures d'adsorption sont effectuées sur 8 paliers successifs d'humidité relative de 0,00% à 92,0% HR à 25°C, les paliers changeant quand la variation  $dm/dt$  est inférieure ou égale à  $5 \cdot 10^{-4}$  pendant au moins 5 min, ou bien après 10 heures à une même HR.

La figure IV-1 rassemble les isothermes d'adsorption des extrudats de tourteau de tournesol avec l'eau, le glycérol et le sulfite.

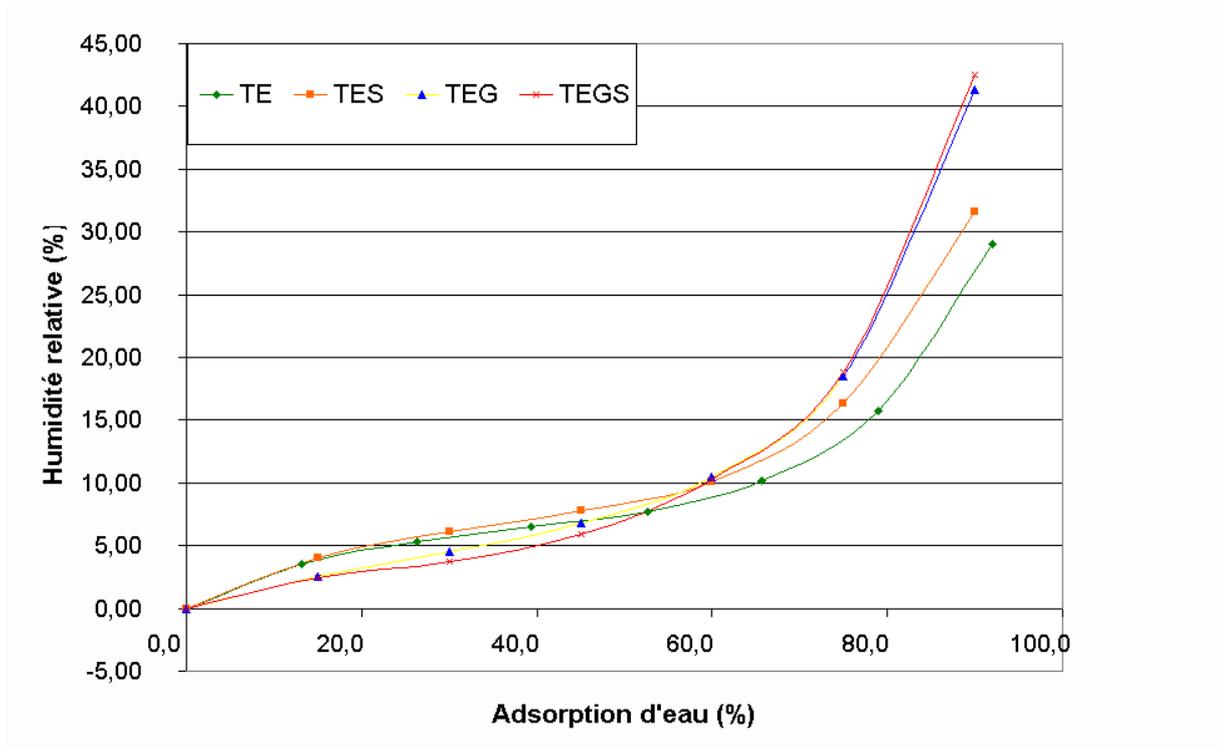


Figure IV-1-: Isotherme d'adsorption d'eau à 25°C des grades TE, TES, TEG, et TEGS.

### IV.3 Rhéologie en phase fondue

L'analyse rhéologique des agrogranulats en phase fondue est effectuée à l'aide d'un appareil Rheomex Haake (ThermoHaake, Allemagne) (Figure E-3) constitué d'une extrudeuse monovis ( $\varnothing=19\text{mm}$ , longueur taillée 525mm, taux de compression 1,8) dont la température est contrôlée en trois zones. Une filière capillaire ( $\varnothing=3\text{mm}$ , longueur/diamètre=10) munie d'un capteur de pression et d'un thermocouple est montée à la sortie du fourreau.

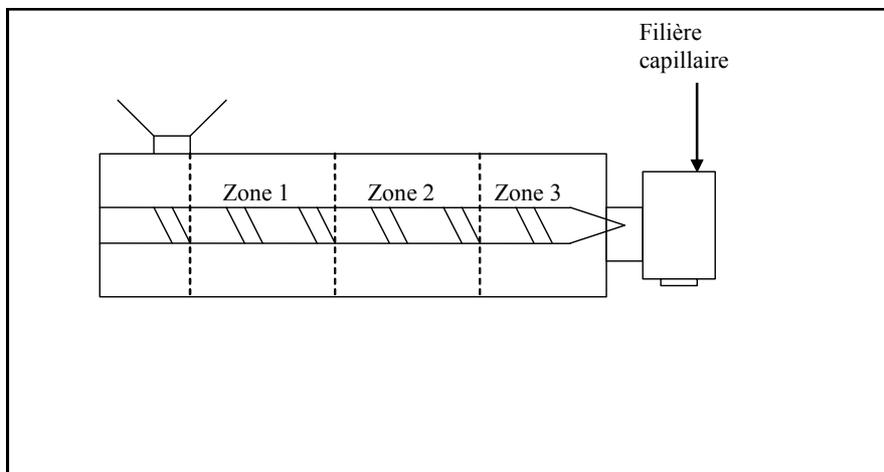


Figure E-3: Schéma du Rheomex Haake équipé de la filière capillaire.

Le débit massique est mesuré par une balance en sortie de filière et converti en débit volumique par le logiciel Polylab Capillary Analyse qui calcule la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement.

Les conditions de mesure sont les suivantes : 7 paliers de 50 à 170 rpm, avec le profil de température suivant :

Zone	1 (trémie)	2	3	filière
Température (°C)	60	90	110	130

#### **IV.4 Analyse thermique mécanique dynamique des solides**

Les analyses thermiques mécaniques dynamiques (AMD) sont réalisées à l'aide de l'appareil Triton Technology Dynamic Mechanical Analysis, piloté par le logiciel DMA Triton. Ce dernier traite les données pour fournir des spectres mécaniques dynamiques (module de perte ( $G''$ ) ou de conservation ( $G'$ ) et tangente  $\delta$  en fonction de la température). Les échantillons sous forme de poudre sont introduits dans une petite pochette métallique, inerte d'un point de vue des relaxations, dont les dimensions sont : 30 mm x 7 mm x 1,3 mm. L'analyse s'effectue selon le principe de la flexion deux points à trois fréquences différentes (1, 5 et 10Hz). Le mors mobile, distant de 10 mm du mors fixe, se déplace d'une amplitude de 100 $\mu$ m. La température est portée de -50°C à 200°C à une vitesse de 3°C.min<sup>-1</sup>.

#### **IV.5 Analyse enthalpique différentielle**

Les analyses enthalpiques différentielles sont un calorimètre à compensation de puissance Pyris 1 (Perkin Elmer, France). Le gaz de purge est l'azote à un débit de 20mL.min<sup>-1</sup>, la calibration en température et en énergie est réalisée avant chaque campagne d'analyse avec de l'Indium ( $T_f = 156,6^\circ\text{C}$ ). Les échantillons sont stockés en enceinte climatique 60%HR à 25°C et la matière sèche est déterminée au moment de l'analyse. La prise d'essai de poids connu est introduite dans une capsule hermétique en acier de 60 $\mu$ L, munie d'un joint torique, autorisant une pression interne de 40bars. Les analyses sont réalisées en triplicat, entre 50°C et 200°C selon une rampe de température de 10°C.min<sup>-1</sup>.

Le logiciel Pyris permet de tracer les thermogrammes et de déterminer les températures de dénaturation et les énergies de cette transformation des protéines du tournesol.

## IV.6 Essais mécaniques

Dans les deux types d'essai mécanique, l'appareil utilisé est un banc d'essai JFC modèle H5KT.

Le logiciel Q.MAT 4.53 permet à la fois de consigner les variables d'essais, d'acquérir et de traiter les données.

### IV.6.1 Essai en traction

Pour les essais en traction, le banc d'essai est équipé de mors auto-serrants et d'une cellule de force de 5kN. La longueur de référence est 114mm, et la vitesse d'écartement des mors  $5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Les éprouvettes sont de type 1A (norme ISO 527-2), et sockées 3 semaines en enceinte climatique à 60 % HR et  $25^{\circ}\text{C}$  avant analyse :

✓ Module d'Young =  $E_y = \frac{1}{b \times e} \times \frac{F_2 - F_1}{\varepsilon_{T2} - \varepsilon_{T1}}$ , avec  $b$  et  $e$  respectivement la largeur

et l'épaisseur de l'éprouvette,  $F_1$  et  $F_2$  les forces mesurées aux valeurs de déformation  $\varepsilon_{T1}=0,0005$  et  $\varepsilon_{T2}=0,0025$ ,

✓ contrainte maximale à la rupture :  $\sigma_{\max} = \frac{F_{\max}}{b \times e}$ , avec  $F_{\max}$  la force maximale,

✓ allongement maximal :  $\varepsilon_{\max} = 100 \times \frac{\Delta L_{\max}}{L}$ , avec  $L=114$  mm et  $\Delta L_{\max}$  le gain

de longueur de l'éprouvette en mm.

### IV.6.2 Essais en flexion

Le banc d'essai est alors équipé d'un module de flexion trois points et d'une cellule de force 100N. Les éprouvettes (norme ISO 178) sont stockées en enceintes climatiques à 60 % HR et  $25^{\circ}\text{C}$ . L'écartement entre les deux points d'appui de l'éprouvette est de 50mm. Le point de compression est équidistant de ces deux points d'appui. Le module de compression appuie à une vitesse de  $6\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  sur l'éprouvette.

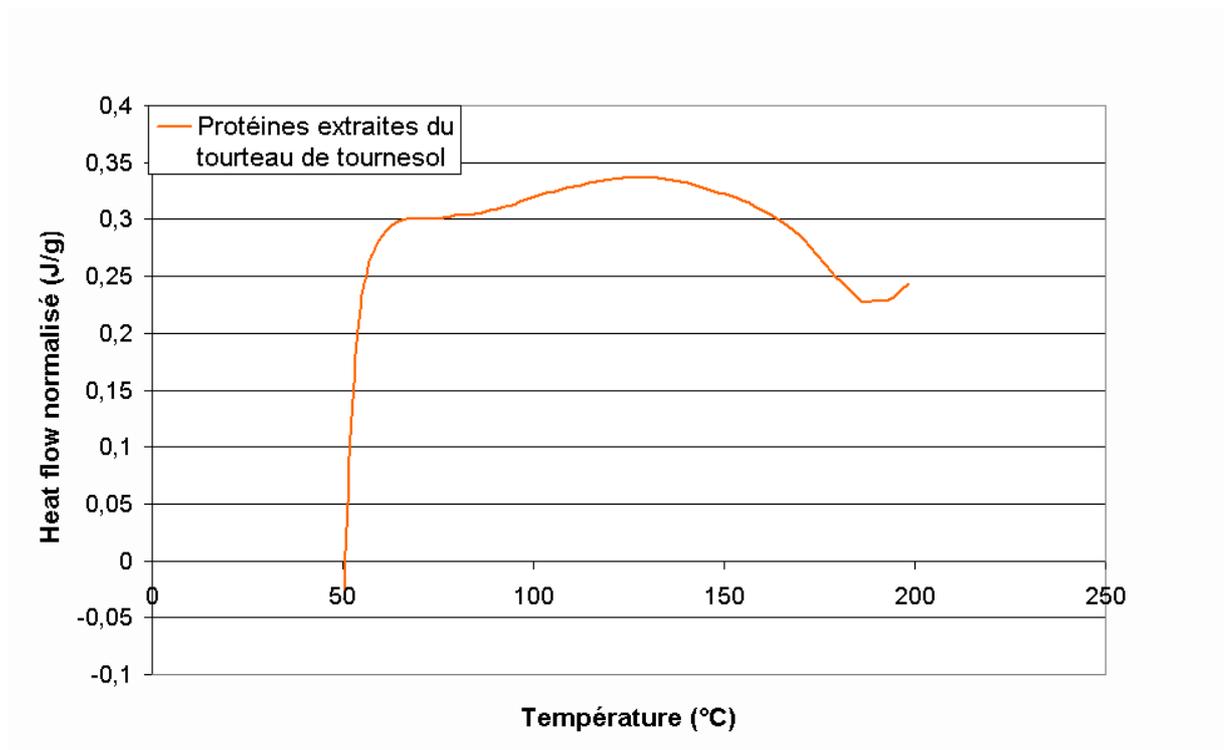
$\sigma_f = \frac{3 \times L}{2 \times b \times e^2} \times F_{rupture}$ , avec  $F_{rupture}$  la charge à la rupture, L la distance entre les points d'appui, b et e les largeurs et épaisseur de l'éprouvette barre de flexion,

$$E_f = \frac{L^3}{4 \times b \times e^3} \times \frac{F_2 \times F_1}{a_2 - a_1}, \text{ avec } F_1 \text{ la force mesurée pour une déformation } a_i.$$

## V Extraction des protéines

20 kg de tourteau de tournesol broyés au broyeur à marteau Electra équipé d'une grille de 2 mm sont ajoutés à 200 litres d'eau dans un réacteur agité (marque Tournaire, capacité de 300 L). Le pH du milieu est porté à 12, par addition de soude (350g), et l'ensemble est agité 20 minutes à 50°C. Le milieu est ensuite filtré pour séparer le solide de l'extrait contenant les protéines. Les protéines sont précipitées à pH 4,8 par ajout d'acide sulfurique à 98% (140 ml) et séparées par filtration, puis séchées par lyophilisation. 2,6 kg d'extrait protéique (96 % de MS) sont ainsi produits. Le dosage NKT montre qu'ils contiennent 85 % de protéines, le reste étant un mélange de fibres et de matière minérale.

L'analyse AED montre que les protéines sont totalement dénaturées.



**Figure V-2:** Thermogramme AED des protéines extraites de tourteau de tournesol.

## VI Extrusion bivis des tourteaux de tournesol

### VI.1 Extrudeur bivis Clextral BC45

L'extrudeur bi-vis CLEXTRAL BC 45 est composée d'un fourreau comprenant 7 modules de 20 cm de longueur. Chaque module comprend une enceinte tubulaire à doubles parois chauffées par un inducteur. Deux axes portant les deux profils de vis identiques co-pénétrantes traversent les 7 modules. Le moteur d'entraînement des vis développe une puissance de 44kW, et fonctionne avec une tension maximale de 380V pour 50Hz, et une intensité installée par phase de 190A. Sa vitesse maximale de rotation de 2000tr.min<sup>-1</sup> est réduite par le groupe d'entraînement des vis à 600tr.min<sup>-1</sup> pour les arbres.

Les températures des modules de fourreau sont contrôlées grâce à des thermocouples. La pression en butée des arbres est enregistrée, et deux capteurs mobiles, pression et température, placés le long du fourreau. Les caractéristiques techniques de l'extrudeur BC 45 sont rassemblées dans le Tableau E-8.

<b>Vis</b>	
Distance entre axes des vis	45 mm
Puissance moteur	44 KW
Tension maximale	380 V pour 50 Hz
Vitesse max moteur	2000 tr/min
Vitesse max vis	600 tr/min
<b>Fourreau</b>	
Longueur	140 cm (7 modules de 20 cm)
Nature	Acier inox austénoferrique et alliage nickel 48/50 HCR
Système de chauffe	Collier chauffant par induction (puissance : 5kW)
<b>Trémie</b>	
Débit réglable	Matière entraînée par deux vis sans fin
<b>Pompes à liquide</b>	
DKM K20-2/PP/16	Débit max=24L
DKM K20-2-P32	Débit max=87L

Tableau E-8: Caractéristiques techniques de l'extrudeur BC45.

La matière est introduite par une trémie doseuse de 40 L, placée au dessus du premier module du fourreau équipé de deux vis sans fin parallèle entraînée par un moteur à vitesse variable (10 à 200 t/min), et d'un système de dévoutage. Le liquide est introduit dans le fourreau grâce à une pompe DKM K20-2/PP/16, de débit maximum de 24 L.h<sup>-1</sup> d'eau. La plaque avant montée en fin de fourreau est du type PAC, équipée d'une filière à 8 trous (diamètre : 3 mm). Le couteau granulateur est monté en sortie d'extrudeur (CLEXTRAL, 2 lames monobloc, 0,75 kW, 4500 t/min max).

## **VI.2 Extrudeur bisvis Clextral Evolum HT 53**

L'extrudeur bi-vis Clextral Evolum HT 53. est constitué d'un fourreau (diamètre intérieur égal : 53,15 mm), de neuf modules de 212,6 mm de longueur (L/D = 4).

Les périphériques de l'extrudeur sont :

- ✓ Un doseur pondéral à bande K-Tron SWB-300-N permettant un débit maximal d'introduction de solide à l'intérieur de la trémie de 200 kg.h<sup>-1</sup>.
- ✓ Une trémie Kreyenborg KSW 100, équipée d'un densifieur (vis de gavage) qui force l'entrée du solide dans le premier module du fourreau.
- ✓ Une pompe volumétrique à piston DKM Super MD-PP-63 permettant un débit maximal d'introduction d'eau de 1150 L.h<sup>-1</sup>.
- ✓ Une filière 6 trous précédée d'un convergent et suivie d'un couteau granulateur permettant la mise en forme et la découpe de granulats.

## **VII Mise en forme des agromatériaux par injection-moulage**

Quatre presses à injecter ont été mises en œuvre pour le moulage des différentes pièces (Tableau E-9).

<b>Classification euromap</b>	<b>Negri Bossi V110-375</b>	<b>Sandretto série sette 135 T</b>	<b>Fanuc roboshot S-2000i100A</b>	<b>Negri Bossi VE160-720</b>
Volume d'injection (cm <sup>3</sup> )	235	353	103	480
Pds de PS injecté (g)	210	339	-	435
Capacité de plastif (PS) (g/1'')	28	38,8	-	45
Capacité d'injection maxi (cm <sup>3</sup> /1'')	122	180	-	220
Pression sur la matière (bars)	1700	1464	2200	1700
Couple d'entraînement de vis (Nm)	600	-	-	1250
Vitesse de rotation de la vis (rpm)	320	-	450	250
Diamètre de la vis (mm)	40	50	31,8	52
Longueur de la vis (L/d)	20	20	-	-
Taux de compression	2,5	2,5	2 ou 1,8	-
Hauteur filet entrée (mm)	7	7,5	4,5	-
Hauteur filet sortie (mm)	2,75	3	2,2	-

**Tableau E-9: Caractéristiques des presses à injecter mises en œuvre dans cette étude**

Les éprouvettes de flexion et de traction sont toutes réalisées par injection moulage dans la presse ROBOSHOT S-2000i 100A équipée d'un moule à tiroir AXXICON. Les conditions d'injection sont :

- ✓ température du moule : 45°C,
- ✓ vitesse d'injection : 25 mm/s,
- ✓ pression d'injection : 1000 bars,
- ✓ pression de commutation : 900 bars,
- ✓ pression de maintien : 350 bars pendant 10 s,
- ✓ matière sèche agrogranulats : 75%,
- ✓ température de la vis :

Trémie				buse
30°C (±10°C)	60 (±10°C)	90 (±10°C)	110 (±10°C)	120 (±10°C)

Les éprouvettes sont stockées trois semaines dans une enceinte climatique à 20°C et 60% d'humidité (NF EN ISO 291, ASTM D 618). La matière sèche des éprouvettes est alors de 92 %. Tous les tests mécaniques sont réalisés en respectant la norme NF EN ISO 527.

## Références bibliographiques



- Agassant, J. F., Avenas, P., Sergent, J.-P., Vergnes, B. Vincent, M. (1996). La mise en forme des matières plastiques. Londres, Paris, New York, TEC and DOC.
- Akingbemi, B. T., Ge, R., Klinefelter, G. R., Zirkin, B. R. Hardy, M. P. (2004). "Phthalate-induced Leydig cell hyperplasia is associated with multiple endocrine disturbances." PNAS **101**(3): 775-780.
- Alen, R. (2000). "Structure and chemical composition of wood." Papermaking Science and Technology **3**: 11-57.
- Ali, R., Iannace, S. Nicolais, L. (2003). "Effect of processing conditions on mechanical and viscoelastic properties of biocomposites." Journal of Applied Polymer Science **88**(7): 1637-1642.
- Anuradha, R., Suresh, A. K. Venkatesh, K. V. (1999). "Simultaneous saccharification and fermentation of starch to lactic acid." Process Biochemistry **35**(3-4): 367-375.
- Ashutosh H. Sharma, B. C. B. (1997). "Mode of action of surface active slip and antiblocking additives." Journal of Vinyl and Additive Technology **3**(4): 309-313.
- Augier, L. (2007). Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité. Sciences des agroressources. Toulouse, INPT.
- Averous, L. (2004). "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch : a review." Polymer Reviews **44**(3): 231 - 274.
- Averous, L. (2004). "Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review." Polymer Reviews **44**(3): 231 - 274.
- Averous, L. Boquillon, N. (2004). "Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours." Carbohydrate Polymers **56**(2): 111-122.
- Baillie, C. (2004). Green composites : polymer composites and the environment, Woodhead Publishing.
- Baley, C. (2005). Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites, Techniques de l'Ingénieur.
- Bengoechea, C., Arrachid, A., Guerrero, A., Hill, S. E. Mitchell, J. R. (2007). "Relationship between the glass transition temperature and the melt flow behavior for gluten, casein and soya." Journal of Cereal Science **In Press, Corrected Proof**.
- Bernache-Assollant, D. Bonnet, J. P. (2005). "Frittage : aspects physico-chimiques." Techniques de l'Ingénieur **AF 6 620**.
- Berreur, L., de Maillard, B. Nöspenger, S. (2002). "L'industrie française des matériaux composites."
- Bhardwaj, R., Mohanty, A. K., Drzal, L. T., Pourboghrat, F. Misra, M. (2006). "Renewable resource-based green composites from recycled cellulose fiber and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bioplastic." Biomacromolecules **7**(6): 2044-2051.
- Bibers, I., Tupureina, V., Dzene, A. Kalnins, M. (1999). "Improvement of the deformative characteristics of poly- $\beta$ -hydroxybutyrate by plasticization." Mechanics of Composite Materials **35**(4): 357-364.
- Bikiaris, D., Papageorgiou, G. Achilias, D. S. (2006). "Synthesis and comparative biodegradability studies of three poly(alkylene succinate)s." Polymer Degradation and Stability **91**(1): 31-43.
- Bledzki, A. K. Gassan, J. (1999). "Composites reinforced with cellulose based fibres." Progress in Polymer Science **24**(2): 221-274.
- Blennow, A., Bay-Smidt, A. M., Olsen, C. E. Moller, B. L. (2000). "The distribution of covalently bound phosphate in the starch granule in relation to starch crystallinity." International Journal of Biological Macromolecules **27**(3): 211-218.

- Bluhm, T. L., Hamer, G. K., Marchessault, R. H., Fyfe, C. A. Veregin, R. P. (1986). "Isodimorphism in bacterial poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)." Macromolecules **19**(11): 2871-2876.
- Bohlmann, G. M. (2005). General characteristics, processability, industrial applications and market evolution of biodegradable polymers. Handbook of biodegradable Polymers. C. Bastioli. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, Rapra Technology Limited.
- Brahmakumar, M., Pavithran, C. Pillai, R. M. (2005). "Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites." Composites Science and Technology **65**(3-4): 563-569.
- Briassoulis, D., Aristopoulou, A., Bonora, M. Verlodt, I. (2004). "Degradation characterisation of agricultural low-density polyethylene films." Biosystems Engineering **88**(2): 131-143.
- Brisson, S. (1996). Procédé pilote de fractionnement des coques de tournesol - Etude rhéologique de la fraction hémicellulosique et de ses applications en formulation. TOULOUSE.
- Brocchini, S. (1998). Handbook of biodegradable polymers by Abraham J. Domb, Joseph Kost, and David M. Wiseman.
- Brouillet-Fourmann, S., Carrot, C., Mignard, N. Prochazka, F. (2002). "On the use of an internal mixer for the rheological characterization of maize starch." Applied Rheology **12**(4): 192-199.
- Campbell, E. J. (1983). "Sunflower oil." J. Am. Oil Chem. Soc. **60**: 387-392.
- Campbell, N. A. (1995). Biologie. Bruxelles, De Boeck université
- Carothers, W. H., Dorough, G. L. Natta, F. J. V. (1932). "Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters." J. Am. Chem. Soc. **54**(2): 761-772.
- Chakar, F. S. Ragauskas, A. J. (2004). "Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry." Industrial Crops and Products **20**(2): 131-141.
- Chan, K. Y. Wasserman, B. P. (1993). "Direct colorimetric assay of free thiol groups and disulfide bonds in suspensions of solubilized and particulate cereal proteins." Cereal Chemistry **70**(1): 22-6.
- Chanvrier, H., Uthayakumaran, S. Lillford, P. "Rheological properties of wheat flour processed at low levels of hydration : influence of starch and gluten." Journal of Cereal Science In Press, Corrected Proof.
- Chatterjee, M., Chakrabarty, S. L., Chattopadhyay, B. D. Mandal, R. K. (1997). "Production of lactic acid by direct fermentation of starchy wastes by an amylase-producing *lactobacillus*." Biotechnology Letters **19**(9): 873-874.
- Choi, J. S. Park, W. H. (2004). "Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate)." Polymer Testing **23**(4): 455-460.
- Choi, W. Y., Lee, C. M. Park, H. J. (2006). "Development of biodegradable hot-melt adhesive based on poly-[epsilon]-caprolactone and soy protein isolate for food packaging system." LWT - Food Science and Technology **39**(6): 591-597.
- Coble, R. L. (1970). "Diffusion models for hot pressing with surface energy and pressure effects as driving forces." Journal of Applied Physics **41**(12): 4798-4807.
- Cohn, D. H., Y. (1988). "Biodegradable PEO/PLA block copolymers." Journal of Biomedical Materials Research **22**(11): 993-1009.
- Cohn, D. Hotovely Salomon, A. (2005). "Designing biodegradable multiblock PCL/PLA thermoplastic elastomers." Biomaterials **26**(15): 2297-2305.

- Damiot, M. (1998). Procédé d'extraction - blanchiment appliqué au fractionnement de la pulpe de betterave. Etude des propriétés rhéologiques et adhésives des polysaccharides pariétaux non cellulosiques. Sciences des Agroressources. Toulouse, INP Toulouse.
- Dautant, F. J., Simancas, K., Sandoval, A. J. Muller, A. J. (2007). "Effect of temperature, moisture and lipid content on the rheological properties of rice flour." Journal of Food Engineering **78**(4): 1159-1166.
- de Wilde, B. (2005). International and national norms on biodegradability and certification procedures. Handbook of Biodegradable Polymers. C. Bastioli. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, Rapra Technology Limited.
- Dee, G. T. Walsh, D. J. (1988). "A modified cell model equation of state for polymer liquids." Macromolecules **21**(3): 815-817.
- Delville, J., Bliard, C., Joly, C. Dole, P. (2001). Starch-based thermoplastics and their manufacture. Application: WO  
WO, (Universite De Reims, Fr.; Europol'agro). 22 pp.
- DeMerlis, C. C. Schoneker, D. R. (2003). "Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)." Food and Chemical Toxicology **41**(3): 319-326.
- Di Gioia, L., Cuq, B. Guilbert, S. (1999 May ). "Thermal properties of corn gluten meal and its proteic components " International Journal of Biological Macromolecules **Volume 24**(Issue 4): Pages 341-350.
- Dieter Klemm, B. H. H.-P. F. A. B. (2005). "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material." Angewandte Chemie International Edition **44**(22): 3358-3393.
- Dorgan, J. R., Lehermeier, H. Mang, M. (2000). "Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s." Journal of Polymers and the Environment **8**(1): 1-9.
- Duval, C. (2004). Matières plastiques et environnement. Paris, Dunod.
- Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler, B. D., Shelton, M. C. Tindall, D. (2001). "Advances in cellulose ester performance and application." Progress in Polymer Science **26**(9): 1605-1688.
- Erceg, M., Kovacic, T. Klaric, I. (2005). "Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate." Polymer Degradation and Stability **90**(2): 313-318.
- Ernst Walenta, H.-P. F. P. W. J. G. E. S. (2001). "Structure-Property Relationships of Extruded Starch, 2 Extrusion Products from Native Starch." Macromolecular Materials and Engineering **286**(8): 462-471.
- Evon, P. (2008). Nouveau procédé de bioraffinage du tournesol plante entière par fractionnement thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis : étude de l'extraction aqueuse des lipides et de la mise en forme du raffinat en agromatériaux par thermomoulage. Sciences de la Matière. Toulouse.
- Fedorko, P., Djurado, D., Trznadel, M., Dufour, B., Rannou, P. Travers, J. P. (2003). "Insulator-metal transition in polyaniline induced by plasticizers." Synthetic Metals **135-136**: 327-328.
- Fishman, M. L., Coffin, D. R., Konstance, R. P. Onwulata, C. I. (2000). "Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol." Carbohydrate Polymers **41**(4): 317-325.
- Fishman, M. L., Coffin, D. R., Onwulata, C. I. Willett, J. L. (2006). "Two stage extrusion of plasticized pectin/poly(vinyl alcohol) blends." Carbohydrate Polymers **65**(4): 421-429.
- Fontanille, M. Gnanou, Y. (2002). Chimie et physico-chimie des polymères. Paris.

- Funke, U., Bergthaller, W., Lindhauer, M. G. (1998). "Processing and characterization of biodegradable products based on starch." Polymer Degradation and Stability **59**(1-3): 293-296.
- Gabriele Perego, G. D. C. C. B. (1996). "Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties." Journal of Applied Polymer Science **59**(1): 37-43.
- Gächter, R., Müller, H. (1985). Plastics additives handbook : stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics. München ;; Wien ;; New York, Hanser ;; Distributed in the United States of America by Macmillan Pub. Co.
- Gada, M., Gross, R. A., Mc Carthy, S. P. (1994). "Biodegradable plasticizers : miscible blends of poly(b-hydroxybutyrate-co-b-hydroxyvalerate) with poly(ε-caprolactone) and poly(ethylene glycol)." Studies in Polymer Science **12**(Biodegradable Plastics and Polymers): 177-89.
- Garlotta, D. (2001). "A literature review of poly(lactic acid)." Journal of Polymers and the Environment **9**(2): 63-84.
- Géneau, C. (2006). Procédé d'élaboration d'agromatériau composite naturel par extrusion bi-vis et injection moulage de tourteau de tournesol. ecole doctorale TYFEP. Toulouse, INP Toulouse.
- Gomes, M. E., Ribeiro, A. S., Malafaya, P. B., Reis, R. L., Cunha, A. M. (2001). "A new approach based on injection moulding to produce biodegradable starch-based polymeric scaffolds: morphology, mechanical and degradation behaviour." Biomaterials **22**(9): 883-889.
- Grevellec, J., Marquie, C., Ferry, L., Crespy, A., Vialettes, V. (2001). "Processability of cottonseed proteins into biodegradable materials." Biomacromolecules **2**(4): 1104-1109.
- Grigat, E., Koch, R., Timmermann, R. (1998). "BAR 1095 and BAK 2195 : completely biodegradable synthetic thermoplastics." Polymer Degradation and Stability **59**(1-3): 223-226.
- Gu, J.-D. (2003). "Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances." International Biodeterioration & Biodegradation **52**(2): 69-91.
- Haihong Jiang, D. P. K. (2004). "Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review." Journal of Vinyl and Additive Technology **10**(2): 59-69.
- Hamann, C. P. (2007). Polylactic acid gloves and methods of manufacturing same. Application: US  
US, (USA). 12pp.
- Higuchi, T. T., Palmer, J. S., Gray, L. E., Veeramachaneni, D. N. R. (2003). "Effects of dibutyl phthalate in male rabbits following in utero, adolescent, or postpubertal exposure." Toxicol. Sci. **72**(2): 301-313.
- Hochstetter, A., Talja, R. A., Helen, H. J., Hyvonen, L., Jouppila, K. (2006). "Properties of gluten-based sheet produced by twin-screw extruder." LWT - Food Science and Technology **39**(8): 893-901.
- Hofvendahl, K., Åkerberg, C., Zacchi, G., Hahn-Hägerdal, B. (1999). "Simultaneous enzymatic wheat starch saccharification and fermentation to lactic acid by *Lactococcus lactis*." Applied Microbiology and Biotechnology **52**(2): 163-169.
- <http://www.oleoline.com> oleoline.
- <http://www.prolea.com>. (2008). "Les tourteaux de colza et de tournesol." from <http://www.prolea.com>.

- Huang, S. J. (2005). Poly(lactic acid) and copolyesters. Handbook of Biodegradable Polymers. C. Bastoli. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire.
- Huda, M. S., Drzal, L. T., Misra, M., Mohanty, A. K., Williams, K.Mielewski, D. F. (2005). "A Study on biocomposites from recycled newspaper fiber and poly(lactic acid)." Ind. Eng. Chem. Res. **44**(15): 5593-5601.
- Huneault, M. I. A.Li, H. (2007). "Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends." Polymer **48**(1): 270-280.
- Iijima, M., Nakamura, K., Hatakeyama, T.Hatakeyama, H. (1999). "Phase transition of pectin with sorbed water." Carbohydrate Polymers **41**(1): 101-106.
- Imafuku, J., Seto, K., Yamazaki, T., Mori, M., Hase, T.Washiya, H. (2007). Transparent biodegradable lactic acid polymer compositions with good flexibility and melt moldability, and their moldings. Application: JP JP, (Matsumura Oil Co., Ltd., Japan; Hyogo Prefecture). 11pp.
- Irissin-Mangata, J., Bauduin, G., Boutevin, B.Gontard, N. (2001). "New plasticizers for wheat gluten films." European Polymer Journal **37**(8): 1533-1541.
- Isobe, S., Zuber, F., K., U.Noguchi, A. (1992). "A new twin-screw press design for oil extraction of dehulled sunflower seeds." J. Am. Oil Chem. Soc. **69**: 884-889.
- Iyakuhin, N.Kyōkai, T. (1996). Japanese pharmaceutical excipients directory. Tokyo, Japan
- Jerez, A., Partal, P., Martinez, I., Gallegos, C.Guerrero, A. (2005). "Rheology and processing of gluten based bioplastics." Biochemical Engineering Journal **26**(2-3): 131-138.
- Jian-Feng Zhang, X. S. (2004). "Physical Characterization of Coupled Poly(lactic acid)/Starch/Maleic Anhydride Blends Plasticized by Acetyl Triethyl Citrate." Macromolecular Bioscience **4**(11): 1053-1060.
- Jianmin Chen, D. J. G. (2008). "Dynamic mechanical properties of extruded nylon-wood composites." Polymer Composites **29**(4): 372-379.
- Joel A. Tickner, T. S. T. G. M. M. R. (2001). "Health risks posed by use of Di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in PVC medical devices: A critical review." American Journal of Industrial Medicine **39**(1): 100-111.
- Jorda, J. (2003). Etude du procédé d'extraction alcaline et de purification de pectines de pulpe de betterave : étude des propriétés chimiques et physicochimiques. Science des agroressources. Toulouse, INP Toulouse.
- Joshi, S. V., Drzal, L. T., Mohanty, A. K.Arora, S. (2004). "Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites ?" Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **35**(3): 371-376.
- Kalichevsky, M. T., Jaroszkiewicz, E. M., Ablett, S., Blanshard, J. M. V.Lillford, P. J. (1992). "The glass transition of amylopectin measured by DSC, DMTA and NMR." Carbohydrate Polymers **18**(2): 77-88.
- Karbowiak, T., Herve, H., Leger, L., Champion, D., Debeaufort, F.Voille, A. (2006). "Effect of Plasticizers (Water and Glycerol) on the Diffusion of a Small Molecule in Iota-Carrageenan Biopolymer Films for Edible Coating Application." Biomacromolecules **7**(6): 2011-2019.
- Karleskind, A. (1996). Oils and fats manual Paris, Lavoisier TEC & DOC.
- Klemm, D., Schmauder, H.-P.Heinze, T. (2002). "Cellulose." Biopolymers **6**: 275-319.
- Kumar Sudesh, Y. D. (2005). Polyhydroxyalkanoates. Handbook of Biodegradable Polymers. C. Bastoli. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, Rapra Technology Limited.
- Kunanopparat, T., Menut, P., Morel, M. H.Guilbert, S. "Reinforcement of plasticized wheat gluten with natural fibers : from mechanical improvement to deplasticizing effect." Composites Part A: Applied Science and Manufacturing **In Press, Corrected Proof**.

- Lanzillotta, C., Pipino, A., Lips, D. (2002). "New functional biopolymer natural fiber composites from agricultural resources." Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers **60th**(Vol. 2): 2185-2189.
- Le Van, S. L. (1989). Concise encyclopedia of wood and wood-based materials. Elmsford, Pergamon Press.
- Leyris, J. (1998). Valorisation du tourteau de tournesol : étude, procédé et modélisation de l'extraction des protéines - Exploitation de leurs propriétés fonctionnelles en vue de l'obtention d'agromatériaux. Sciences des Procédés : Sciences des Agroressources. Toulouse, Institut national polytechnique de Toulouse.
- Leyris, J., Silvestre, F., Rigal, L., Gaset, A. (2000). Method for making shaped objects from a vegetable raw material by pressing. EP, (Toulousaine De Recherche Et De Developpement \t.R.D.\ " Societe Anonyme, Fr.).
- Li, Y., Mai, Y.-W., Ye, L. (2000). "Sisal fibre and its composites: a review of recent developments." Composites Science and Technology **60**(11): 2037-2055.
- Lim, S. T., Chang, E. H., Chung, H. J. (2001). "Thermal transition characteristics of heat-moisture treated corn and potato starches." Carbohydrate Polymers **46**(2): 107-115.
- Liu, W., Mohanty, A. K., Askeland, P., Drzal, L. T., Misra, M. (2004). "Influence of fiber surface treatment on properties of Indian grass fiber reinforced soy protein based biocomposites." Polymer **45**(22): 7589-7596.
- Lodha, P., Netravali, A. N. (2002). "Characterization of interfacial and mechanical properties of "green" composites with soy protein isolate and ramie fiber." Journal of Materials Science **37**(17): 3657-3665.
- Lodovico Di Gioia, B. C. a. S. G. (1999 May ). "Thermal properties of corn gluten meal and its proteic components " International Journal of Biological Macromolecules **Volume 24**(Issue 4): Pages 341-350.
- Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H., Colonna, P. (1997). "Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials." Polymer **38**(21): 5401-5406.
- Lunt, J. (1998). "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers." Polymer Degradation and Stability **59**(1-3): 145-152.
- Magro, C. (1995). Valorisation des pailles de blé par fractionnement thermo-mécano-chimique dans un réacteur bivis. Sciences des Agroressources. Toulouse.
- Maréchal, P. (2001). Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de pailles et de sons de blé en extrudeur bi-vis : obtention d'agro-matériaux. Toulouse, INPT.
- Markarian, J. (2007). "Slip and antiblock additives : surface medication for film and sheet." Plastics, Additives and Compounding **9**(6): 32-35.
- Martin, O., Averous, L. (2001). "Poly(lactic acid) : plasticization and properties of biodegradable multiphase systems." Polymer **42**(14): 6209-6219.
- Martin, O., Averous, L., Della Valle, G. (2003). "In-line determination of plasticized wheat starch viscoelastic behavior : impact of processing." Carbohydrate Polymers **53**(2): 169-182.
- Matzinos, P., Tserki, V., Kontoyiannis, A., Panayiotou, C. (2002). "Processing and characterization of starch/polycaprolactone products." Polymer Degradation and Stability **77**(1): 17-24.
- Micard, V., Guilbert, S. (2000). "Thermal behavior of native and hydrophobized wheat gluten, gliadin and glutenin-rich fractions by modulated DSC." International Journal of Biological Macromolecules **27**(3): 229-236.

- Mohanty, A. K., Misra, M., Hinrichsen, G. (2000). "Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites : an overview." Macromolecular Materials and Engineering **276-277**(1): 1-24.
- Mohanty, A. K., Tummala, P., Liu, W., Misra, M., Mulukutla, P. V., Drzal, L. T. (2005). "Injection molded biocomposites from soy protein based bioplastic and short industrial hemp fiber." Journal of Polymers and the Environment **V13**(3): 279-285.
- Mohanty, A. K., Wibowo, A., Misra, M., Drzal, L. T. (2004). "Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites." Composites Part A : Applied Science and Manufacturing **35**(3): 363-370.
- Morais, L. C., Curvelo, A. A. S., Zambon, M. D. (2005). "Thermoplastic starch-lignosulfonate blends. 1. Factorial planning as a tool for elucidating new data from high performance size-exclusion chromatography and mechanical tests." Carbohydrate Polymers **62**(2): 104-112.
- Mousia, Z., Farhat, I. A., Blachot, J. F., Mitchell, J. R. (2000). "Effect of water partitioning on the glass-transition behaviour of phase separated amylopectin-gelatin mixtures." Polymer **41**(5): 1841-1848.
- Mundargi, R. C., Srirangarajan, S., Agnihotri, S. A., Patil, S. A., Ravindra, S., Setty, S. B., Aminabhavi, T. M. (2007). "Development and evaluation of novel biodegradable microspheres based on poly(D,L-lactide-co-glycolide) and poly([epsilon]-caprolactone) for controlled delivery of doxycycline in the treatment of human periodontal pocket: In vitro and in vivo studies." Journal of Controlled Release **119**(1): 59-68.
- Murphy, J. (2001). Additives for plastics handbook.
- Nakanishi, M. (2001). Cellulose acetate foam with good biodegradability, mechanical property, thermal formativeness, and good dimensional stability and manufacture of the cellular foam. Application: JP  
JP, (Suzuki Sogyo Co., Ltd., Japan). 10 pp.
- Noël, T. R., Parker, R., Ring, S. G., Tatham, A. S. (1995). "The glass-transition behaviour of wheat gluten proteins." International Journal of Biological Macromolecules **17**(2): 81-85.
- Ohta, M., Obuchi, S., Yoshida, Y. (1994). Preparation of lactic acid polyesters from purified monomers. Application: EP  
EP, (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan; Mitsui Chemicals, Inc.). 14 pp.
- Onteniente, J.-P., Etienne, F., Bureau, G., Prudhomme, J.-C. (1996). "Fully biodegradable lubricated thermoplastic wheatstarch : mechanical and rheological properties of an injection grade." Materiaux et Techniques (Paris) **84**(3-4): 31-38.
- Onteniente, J.-P., Fontaine, C., Meuret, C., Prudhomme, J.-C. (1997). "Processes for making new biodegradable materials. Compared physical properties of wheat starch and cellulose acetate blends and of wheat starch and starch acetate blends." Materiaux et Techniques (Paris) **85**(3-4): 18-26.
- Orliac, O., Rouilly, A., Silvestre, F., Rigal, L. (2002). "Effects of additives on the mechanical properties, hydrophobicity and water uptake of thermo-moulded films produced from sunflower protein isolate." Polymer **43**(20): 5417-5425.
- Orliac, O., Rouilly, A., Silvestre, F., Rigal, L. (2003). "Effects of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance and aging of thermo-moulded films made from sunflower proteins." Industrial Crops and Products **18**(2): 91-100.
- Orliac, O., Silvestre, F., Rouilly, A., Rigal, L. (2003). "Rheological studies, production, and characterization of injection-molded plastics from sunflower protein isolate." Ind. Eng. Chem. Res. **42**(8): 1674-1680.

- Pandey, J. K., Raghunatha Reddy, K., Pratheep Kumar, A. Singh, R. P. (2005). "An overview on the degradability of polymer nanocomposites." *Polymer Degradation and Stability* **88**(2): 234-250.
- Parajo, J. C., Alonso, J. L. Santos, V. (1996). "Lactic acid from wood." *Process Biochemistry* **31**(3): 271-280.
- Park, H.-M., Li, X., Jin, C.-Z., Park, C.-Y., Cho, W.-J. Ha, C.-S. (2002). "Preparation and properties of biodegradable thermoplastic starch/clay hybrids." *Macromolecular Materials and Engineering* **287**(8): 553-558.
- Park, T. G. (1995). "Degradation of poly(lactic-co-glycolic acid) microspheres : effect of copolymer composition." *Biomaterials* **16**(15): 1123-1130.
- Paul, M. B. (2001). "Starch granule-associated proteins and polypeptides : a review." *Starch - Stärke* **53**(10): 475-503.
- Peyrat, E. (2000). Nouveau composite biodégradable obtenu à partir de maïs plante entière : étude du procédé de transformation thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis et de la mise en forme par injection-moulage. *Sciences des Agro-ressources*. Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- Pommet, M., Redl, A., Morel, M.-H. Guilbert, S. (2003). "Study of wheat gluten plasticization with fatty acids." *Polymer* **44**(1): 115-122.
- Pouplin, M., Redl, A. Gontard, N. (1999). "Glass transition of wheat gluten plasticized with water, glycerol, or sorbitol." *J. Agric. Food Chem.* **47**(2): 538-543.
- Pu Chen, L. Z. (2005). "New evidences of glass transitions and microstructures of soy protein plasticized with glycerol." *Macromolecular Bioscience* **5**(3): 237-245.
- Pu Chen, L. Z. Lina Zhang, F. C. (2005). "Effects of moisture on glass transition and microstructure of glycerol-plasticized soy protein." *Macromolecular Bioscience* **5**(9): 872-880.
- Rahman, M. Brazel, C. S. (2004). "The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges." *Progress in Polymer Science* **29**(12): 1223-1248.
- Rajeev, M., Vineet, K., Haripada, B. Upadhyay, S. N. (2005). "Synthesis of poly(lactic acid) : a review." *Journal of Macromolecular Science, Part C : Polymer Reviews* **45**(4): 325-349.
- Raynal-Ioualalen, R. (1996). Procédé de fractionnement des sons de blé. Extraction et étude des propriétés fonctionnelles des arabinoxylyanes. *Sciences des Agroressources*. Toulouse, INP Toulouse.
- Rigal, L., Peyrat, E., Pluquet, V. Gaset, A. E. (2000). Material containing vegetable matter resulting from cereal plants and proceeded of obtaining. Application: FR  
FR, (Société Cooperative Agricole Vivadour, Fr.).
- Rigal, L., Silvestre, F., Doumeng, C., Leyris, J. Gaset, A. E. (2000). Injection molding vegetables comprising sunflower oils or rapeseed oils as the primary materials for biodegradable, compostable and/or recyclable moldings. FR, (Toulousaine de Recherche et de Développement en Abrege T.R.D S. A., Fr.). 17 pp.
- Ritter, W., Tapavicza, S., Mueller, H. Buesching, H. (1995). The use of biodegradable plasticizers in poly(vinyl acetate) dispersions for stabilizing sand and soils. Application: DE  
DE, (Henkel KgaA, Germany). 5 pp.
- Roberta C. R. Souza, C. T. A. (2002). "Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch." *Advances in Polymer Technology* **21**(1): 17-24.
- Rosato, D. V., Rosato, D. V. Rosato, M. G. (2000). *Injection molding handbook*, springer.
- Rouilly, A. (2002). Nouveaux agro-matériaux composites à matrice protéique ou polysaccharidique : étude du fractionnement, de la transformation et de la mise en

- forme par extrusion bi-vis et injection moulage de tourteau de tournesol, INP Toulouse.
- Rouilly, A., Mériaux, A., Geneau, C., Silvestre, F. Rigal, L. (2006). "Film extrusion of sunflower protein isolate." Polymer Engineering & Science **46**(11): 1635-1640.
- Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F. Rigal, L. (2001). "DSC study on the thermal properties of sunflower proteins according to their water content." Polymer **42**(26): 10111-10117.
- Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F. Rigal, L. (2003). "Thermal denaturation of sunflower globulins in low moisture conditions." Thermochimica Acta **398**(1-2): 195-201.
- Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F. Rigal, L. (2006). "New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake." Bioresource Technology **97**(4): 553-561.
- Rowe, R. C., Sheskey, P. J. Owen, S. C. (2006). Handbook of pharmaceutical excipients. London, UK.
- Rowell, R. M., Young, R. A. Rowell, J. K. (1996). Paper and composites from agro-based resources, LEWIS PUBLISHERS.
- Rubin, I. I. (1973). Injection molding, theory and practice. New York, London, Sydney, Toronto, Wiley-Interscience Publication.
- Sarazin, P., Li, G., Orts, W. J. Favis, B. D. (2008). "Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch." Polymer **49**(2): 599-609.
- Sastry, S. V., Wilber, W., Reddy, I. K. Khan, M. A. (1998). "Aqueous-based polymeric dispersion : preparation and characterization of cellulose acetate pseudolatex." International Journal of Pharmaceutics **165**(2): 175-189.
- Sato, Y., Hashiguchi, H., Takishima, S. Masuoka, H. (1998). "Prediction of PVT properties of polymer melts with a new group-contribution equation of state." Fluid Phase Equilibria **144**(1-2): 427-440.
- Schlesing, W., Buhk, M. Osterhold, M. (2004). "Dynamic mechanical analysis in coatings industry." Progress in Organic Coatings **49**(3): 197-208.
- Sessa, D. J., Selling, G. W., Willett, J. L. Palmquist, D. E. (2006). "Viscosity control of zein processing with sodium dodecyl sulfate." Industrial Crops and Products **23**(1): 15-22.
- Shono, T. Suita, S. (2003). "Dose-dependent effect of phthalate ester on testicular descent in pre-and post natal rats." Urological Research **31**(5): 293-296.
- Silvestre, F., Rigal, L., Leyris, J. Gaset, A. (2000). Aqueous adhesive based on a vegetable protein extract and its preparation. Application: EP  
EP, (Toulousaine de Recherche et de Developpement \ "T.R.D.\ " Societe Anonyme, Fr.). 9 pp.
- Stefan, M. (2004). "Nature or petrochemistry ? Biologically degradable materials." Angewandte Chemie International Edition **43**(9): 1078-1085.
- Stevens, E. S. (2002). Green plastics. Princeton, Princeton University Press.
- Sudesh, K., Abe, H. Doi, Y. (2000). "Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters." Progress in Polymer Science **25**(10): 1503-1555.
- Takeda, Y., Shibahara, S. Hanashiro, I. (2003). "Examination of the structure of amylopectin molecules by fluorescent labeling." Carbohydrate Research **338**(5): 471-475.
- Talja, R. A., Helen, H. J., Roos, Y. H. Jouppila, K. (2007). "Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films." Carbohydrate Polymers **67**(3): 288-295.
- Tanaka, I. Miyahara, Y. (2000). Biodegradable agricultural films. Application: JP  
JP, (Okura Industrial Co., Ltd., Japan). 4 pp.
- Taylor, D. P., Carpenter, C. E. Walsh, M. K. (2006). "Influence of sulfonation on the properties of expanded extrudates containing 32 % whey protein." Journal of Food Science **71**(2): E17-E24.

- Tester, R. F. Karkalas, J. (2002). Biopolymers, polysaccharides - II : Polysaccharides from eukaryotes. Weinheim.
- Tester, R. F., Karkalas, J. Qi, X. (2004). "Starch-composition, fine structure and architecture." Journal of Cereal Science **39**(2): 151-165.
- Tummala, P., Liu, W., Drzal, L. T., Mohanty, A. K. Misra, M. (2006). "Influence of plasticizers on thermal and mechanical properties and morphology of soy-based bioplastics." Ind. Eng. Chem. Res. **45**(22): 7491-7496.
- Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. M., Olayo, R. Herrera-Franco, P. J. (1999). "Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites." Composites Part B: Engineering **30**(3): 309-320.
- Van der Zee, M. (2005). Biodegradability of polymers-mechanisms and evaluation methods. Handbook of Biodegradable polymers. C. Bastioli. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, Rapra Technology Limited.
- Van Soest, J. J. G., Benes, K., de Wit, D. Vliegthart, J. F. G. (1996). "The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch." Polymer **37**(16): 3543-3552.
- Vandenbossche Marechal, V. (1998). Fractionnement des tiges et capitules de tournesol. Science des Agroressources. Toulouse, INP Toulouse.
- Vaz, C. M., Mano, J. F., Fossen, M., Van Tuil, R. F., de Graaf, L. A., Reis, R. L. Cunha, A. M. (2002). "Mechanical, dynamic-mechanical, and thermal properties of soy protein-based thermoplastics with potential biomedical applications." Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics **41**(1): 33-46.
- Vaz, C. M., Van Doeveren, P. F. N. M., Reis, R. L. Cunha, A. M. (2003). "Development and design of double-layer co-injection moulded soy protein based drug delivery devices." Polymer **44**(19): 5983-5992.
- Viviana P. Cyras, S. I. J. M. K. A. V. (2001). "Relationship between processing and properties of biodegradable composites based on PCL/starch matrix and sisal fibers." Polymer Composites **22**(1): 104-110.
- Voragen, A. G. J., Pilnik, W., Thibault, J.-F., Axelos, M. A. V. Renard, C. M. G. C. (1995). "Pectins." Food Science and Technology (New York, NY, United States) **67**: 287-339.
- W. E. Gibbs, R. D. L. (1975). "Injection molding theory & practice, Irvin J. Rubin, John Wiley & Sons, 1972. 657 pp. \$24.95." Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition **13**(10): 633-634.
- Waring, R. H. Harris, R. M. (2005). "Endocrine disrupters : an human risk ?" Molecular and Cellular Endocrinology **244**(1-2): 2-9.
- Wibowo, A. C., Mohanty, A. K., Misra, M. Drzal, L. T. (2004). "Chopped industrial hemp fiber reinforced cellulosic plastic biocomposites : thermomechanical and morphological properties." Ind. Eng. Chem. Res. **43**(16): 4883-4888.
- Wollerdorfer, M. Bader, H. (1998). "Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers." Industrial Crops and Products **8**(2): 105-112.
- Wongsasulak, S., Yoovidhya, T., Bhumiratana, S., Hongprabhas, P., McClements, D. J. Weiss, J. (2006). "Thermo-mechanical properties of egg albumen-cassava starch composite films containing sunflower-oil droplets as influenced by moisture content." Food Research International **39**(3): 277-284.
- Xiaodong, W., Xuan, G. Rakshit, S. K. (1997). "Direct fermentative production of lactic acid on cassava and other starch substrates." Biotechnology Letters **19**(9): 841-843.
- Yoshida, Y., Miyamoto, M., Obuchi, S., Ikeda, K. Ohta, M. (1996). Preparation process of polyhydroxycarboxylic acid. Application: EP EP, (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Japan). 20 pp.

- Yoshida, Y., Obuchi, S., Kitahara, Y., Watanabe, T., Aihara, H., Nakata, T. Ajioka, M. (1999). Flexible heat-resistant biodegradable poly(lactic acid) compositions with good processability, and their articles. Application: JP JP, (Mitsui Chemicals Inc., Japan). 11 pp.
- Yoshimoto, Y., Takenouchi, T. Takeda, Y. (2002). "Molecular structure and some physicochemical properties of waxy and low-amylose barley starches." Carbohydrate Polymers **47**(2): 159-167.
- Yoshiyuki Sato, K. I. S. T. H. M. M. I. H. Y. M. T. (2000). "Pressure-volume-temperature behavior of polylactide, poly(butylene succinate), and poly(butylene succinate-co-adipate)." Polymer Engineering & Science **40**(12): 2602-2609.
- Zhang, X., Burgar, I., Do, M. D. Lourbakos, E. (2005). "Intermolecular interactions and phase structures of plasticized wheat proteins materials." Biomacromolecules **6**(3): 1661-1671.