



**HAL**  
open science

## Agro-Matériaux : Procédés de désassemblage et de mise en œuvre des polymères naturels.

Antoine Rouilly

► **To cite this version:**

Antoine Rouilly. Agro-Matériaux : Procédés de désassemblage et de mise en œuvre des polymères naturels.. Polymères. Toulouse INP, 2017. tel-01813445

**HAL Id: tel-01813445**

**<https://hal.science/tel-01813445v1>**

Submitted on 9 Jul 2018

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

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

# Habilitation à Diriger des Recherches

## Agro-Matériaux : Procédés de désassemblage et de mise en œuvre des polymères naturels

ANTOINE ROUILLY  
Maître de Conférences



2017





Soutenue le 31 Août 2017 à l'ENSIACET de Toulouse, devant un jury composé de :

- Alain DUFRESNE, PAGORA Grenoble (Rapporteur)
- Patrice DOLE, CTPCA Bourg-en Bresse (Rapporteur)
- Marie-Hélène MOREL, UMR IATE Montpellier (Rapporteur)
- Stéphanie SAGOT, Université de Nîmes
- Xavier GARREAU, VEGEPLAST Bazet
- Ghislaine BERTRAND, CIRIMAT ENSIACET
- Laurent PRAT, LGC ENSIACET (Président du jury)
- Luc RIGAL, LCA ENSIACET



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Curriculum Vitae</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	<b>Curriculum Vitae</b>	<b>5</b>
1.1	Parcours . . . . .	5
1.2	Encadrements . . . . .	6
1.3	Responsabilités collectives . . . . .	8
1.4	Activités d'expertises . . . . .	8
1.5	Production scientifique . . . . .	8
1.6	Diffusion scientifique . . . . .	14
1.7	Rayonnement international . . . . .	14
1.8	Activités en interaction avec l'environnement social, économique et culturel . . . . .	15
<b>II</b>	<b>Bilan des recherches passées</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>Agro-matériaux : introduction générale</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>Désassemblage et thermoplastification de co-produits agricoles bruts par extrusion bi-vis</b>	<b>23</b>
3.1	Déstructuration des parois végétales . . . . .	23
3.2	“Fusion“ des polymères de réserve . . . . .	29
3.3	Procédés intégrés : désassemblage, compoundage et mise en forme . . . . .	33
<b>4</b>	<b>Analyses physico-chimiques des polymères naturels</b>	<b>35</b>
4.1	Analyses thermique, thermomécanique et thermomécanique dynamique . . . . .	35
4.2	Rhéologie des biopolymères en phase “fondue” . . . . .	43
4.3	Propriétés de surface par adsorption d'eau . . . . .	45
4.4	Chromatographie d'exclusion stérique . . . . .	48
<b>5</b>	<b>Procédés de mise en œuvre des polymères naturels</b>	<b>51</b>
5.1	Plastification externe . . . . .	51
5.2	Injection-moulage . . . . .	52
5.3	Extrusion . . . . .	56
5.4	Compression . . . . .	60
<b>6</b>	<b>De la place des agro-matériaux dans la société</b>	<b>71</b>
6.1	Propriétés physiques des agro-matériaux . . . . .	71
6.2	Applications : Agro-matériaux vs plastiques biodégradables . . . . .	73
6.3	Agro-matériaux et design . . . . .	75
6.4	Amélioration de la durabilité des agro-matériaux . . . . .	78
<b>7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>89</b>

<b>III Perspectives de recherche</b>	<b>91</b>
<b>8 Des matériaux à part entière</b>	<b>93</b>
8.1 Evaluation environnementale des agro-matériaux . . . . .	93
8.2 La fabrique organique : atelier de recherche partagé autour des agro-matériaux . .	95
8.3 La biomasse : un réservoir inépuisable de biopolymères . . . . .	101
<b>9 Nouveaux procédés de mise en œuvre des agro-matériaux</b>	<b>103</b>
9.1 Procédés haute-pression de mise en œuvre des poudres végétales . . . . .	103
9.2 Des procédés à revisiter ? . . . . .	107
9.3 Procédés réactifs . . . . .	108
9.4 Encapsulation de molécules actives . . . . .	110
<b>10 Nouvelles techniques d'analyses</b>	<b>113</b>
10.1 Chromatographie gazeuse inverse . . . . .	113
10.2 Microtomographie aux rayons X . . . . .	115
10.3 Microscopie Raman . . . . .	115
<b>11 Conclusion</b>	<b>117</b>
<b>IV Conclusion générale</b>	<b>119</b>

Première partie  
Curriculum Vitae



# Chapitre 1

## Curriculum Vitae

### 1.1 Parcours

#### Parcours Professionnel

Depuis 2008	Maître de Conférences au Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle (LCA, UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET).	ENSIACET (INPT)
2004 - 2008	Ingénieur de recherche contractuel dans le groupe Fractionnement et Transformation des Agroressources du LCA. Co-management de la plateforme Agromat et projets industriels.	ENSIACET
2003 - 2004	Postdoctorat au Key Center for Polymer Colloids. “Amélioration de films d’amidon par addition de latex naturel modifié chimiquement.” Responsable : Prof. R.G. Gilbert.	Université de Sydney, Australie

#### Parcours Universitaire

1998-2002	Thèse de doctorat CIFRE en collaboration avec TIAG Industries (Tulles, France) au LCA. “Nouveaux agro-matériaux à matrice protéique ou polysaccharidique obtenus par transformation de deux co-produits agricoles : la pulpe de betterave et le tourteau de tournesol.” Directeur de thèse : Dr L. Rigal. Rapporteurs : Dr J. Guéguen et Dr. J.-F. Thibault (INRA, Nantes, France). Récompensée par le prix de thèse du <i>Monde de l'éducation</i> .	ENSCT (INPT)
1997-1998	Diplôme d'Études Approfondies : Chimie des Agroressources	ENSCT
1995-1998	Diplôme d'Ingénieur	ENSCT

#### Résumé de la production scientifique :

- Nombre de publications dans des revues internationales indexées : 32
- Nombre de brevets : 2
- Nombre d'ouvrages, de contributions à ouvrages ou de chapitres : 3 chapitres et 2 ouvrages de vulgarisation
- Nombre d'actes de colloques et congrès nationaux et internationaux à comité de lecture : 19 communications orales (dont 4 invitées) et 17 posters



## 1.2 Encadrements

### Encadrement de Doctorats : 10

- **MATHIEU BOUTIN** : Etude de l'adhésion de fibres naturelles avec des matrices polymères poly-époxydes pour la réalisation de pièces composites pour l'aéronautique
  - Démarrée en juin 2016 - En cours
  - Taux d'encadrement : 33%
  - Bourse CIFRE Veso Concept
  - Co-encadrants : Maëleñn Aufray (CIRIMAT) & Frédéric Lachaud (ICA)
- **MICKAËL CHARTON** : Nouveaux agro-matériaux obtenus à partir des sous-produits de la bioraffinerie des microalgues
  - Démarrée en février 2014 - En cours
  - Taux d'encadrement : 50%
  - Bourse INPT dans le cadre du FUI Algraal (Porté par la SEPPIC)
  - Co-encadrant : Carlos Vaca-Garcia (LCA)
- **JÉRÉMY REBIERE** : Nouvelle méthodologie pour la caractérisation des distributions de masses moléculaires d'échantillons cellulotiques complexes
  - Soutenue le 20/03/17
  - Taux d'encadrement : 33%
  - Travaux co-publiés : 2 publications & 1 communication orale
  - Bourse MESR
  - Co-encadrants : Frédéric Violleau (Purpan/LCA) et Vanessa Durrieu (LCA)
  - Situation actuelle : en recherche d'emploi
- **PABLO LOPEZ-HURTADO** : Nouveaux isolants pour la construction à base de cellulose et de liants biosourcés
  - Soutenue le 08/09/2016
  - Taux d'encadrement : 33%
  - Travaux co-publiés : 2 publications & 1 communication orale
  - Bourse CIFRE Green Building
  - Co-encadrants : Luc Rigal, Virginie VanDenBossche et Christine Raynaud (LCA)
  - Situation actuelle : ingénieur Green Building
- **NATALIA CASTRO** : Incorporation et libération de composés organiques volatiles modèles dans une matrice d'agro-matériaux
  - Soutenue le 18/02/2016
  - Taux d'encadrement : 33%
  - Travaux co-publiés : 2 publications & 1 communication orale
  - Bourse INPT/Givaudan
  - Co-encadrants : Vanessa Durrieu et Christine Raynaud (LCA)
  - Situation actuelle : en recherche d'emploi
- **THIBAUT PINTIAUX** : Moulage haute pression de biopolymères et biocomposites
  - Soutenue le 27/03/2015
  - Taux d'encadrement : 50%
  - Travaux co-publiés : 4 publications & 1 communication orale
  - Bourse CIFRE The Green Factory (TGF)
  - Co-encadrant : Luc Rigal (LCA) & David Viet (TGF)
  - Situation actuelle : travailleur indépendant
- **BASTIEN JALLABERT** : Étude du comportement de polymères naturels modèles sous haute pression mécanique
  - Soutenue le 17/12/2014
  - Taux d'encadrement : 50%
  - Travaux co-publiés : 2 publications & 1 communication orale
  - Bourse PRES-Région Midi-Pyrénées/ANR HYPMOBB
  - Co-encadrant : Sophie Cazalbou (CIRIMAT-Université de Pharmacie)
  - Situation actuelle : ingénieur conseil

- HOUSSEIN ABDILLAHI : Propriétés barrières de nouveaux matériaux biosourcés et biodégradables
  - Soutenue le 18/04/2014
  - Taux d’encadrement : 50%
  - Travaux co-publiés : 2 publications & 1 communication orale
  - Bourse INPT/FUI Vegepack
  - Co-encadrant : Luc Rigal (LCA)
  - Situation actuelle : université de Djibouti
- ELODIE CHABRAT : Développement de nouvelles formulations d’agro-matériaux thermoplastiques par mélange en extrudeur bi-vis de farine de blé et de polymères issus de ressources renouvelables
  - Soutenue le 05/04/2012
  - Taux d’encadrement : 50%
  - Travaux co-publiés : 2 publications & 1 communication orale
  - Bourse CIFRE Vegeplast
  - Co-encadrant : Luc Rigal (LCA)
  - Situation actuelle : ingénieur R&D Vegeplast
- JULIEN HUMBERT : Conception, élaboration et production d’agrocomposite à partir de tourteau de tournesol : étude du procédé d’extrusion-formulation-granulation et d’injection-moulage
  - Soutenue le 19/12/2008
  - Taux d’encadrement : 50%
  - Travaux co-publiés : 1 brevet & 1 communication orale
  - Bourse CIFRE AB7 Industries
  - Co-encadrant : Luc Rigal (LCA)
  - Situation actuelle : ingénieur Michelin

### **Encadrement de stages de Master (ou équivalents) : 8**

- LORIC DELFORGE : Thermocompression de dérivés kératiniques
  - Stage ingénieur (ENSIACET), 6 mois, 2017
- DANIEL DUDZINSKI : Influence de charges ligno-cellulosiques sur la réaction de réticulation de poly-époxydes
  - Stage ingénieur (ENSIACET), 6 mois, 2016
- MAËLIE HEULS : Caractérisation d’échantillons cellululosiques par DRX et RMN
  - Stage 2A (ENSIACET), 5 mois, 2015
  - Travaux co-publiés : 2 publications
- FÉRIEL LAOURINE : Nouvelle méthode d’hydrophobation d’agro-matériaux
  - Stage ingénieur (Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie de Tunis), 5 mois, 2013
  - Travaux co-publiés : 1 publication
- MARC MORENO SANS : Défibrage de la chènevotte par action thermo-mécanique et thermo-mécano-chimique en extrusion bi-vis
  - Stage Erasmus (Escola Tecnica Superior d’Enginyeria Industrial de Barcelona), 4 mois, 2009-2010
  - Travaux co-publiés : 1 poster
- ANNA ZIMOCH : Edible films with bioactive substance
  - Stage doctoral (Wroclaw University of Environmental and Life Sciences), 5 mois, 2008
  - Travaux co-publiés : 1 publication & 1 poster
- ALEXANDRA MÉRIAUX : Etude de films biodégradables obtenus à partir de protéines de tournesol par extrusion
  - Master2 Recherche Chimie UPS, 6 mois, 2005
  - Travaux co-publiés : 1 publication
- CÉLINE GENEAU : Nouveaux plastifiants pour la fabrication par extrusion de films thermo-

- plastiques à partir de pulpe de betterave
- DEA Sciences des Agro-ressources ENSCT, 6 mois, 2002
- Travaux co-publiés : 1 publication

### Encadrement de Post-Doctorats : 1

- GUADALUPE VACA-MEDINA : Études PVT de polysaccharides modèles
- ANR HYPMOBB : 2 ans (2012-2013)
- Travaux co-publiés : 4 publications

## 1.3 Responsabilités collectives

- TP** Polymères et techniques de caractérisation des matériaux, *co-responsable*, 2A CH, Rhéologie, Viscosimétrie, Traction, Collage, Silicones, Identification, 56 h 56h 56h
- TP** Plasturgie, mise en oeuvre des polymères, *responsable*, 3A département Ingénierie des MATériaux (IMAT) option MATériaux FONctionnels (MAFO), 31, 5 h
- 2017** Membre élu (collège B) du Conseil des Études et de la Vie (CEVE) de l'ENSIACET
- 2013** Représentant du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle à la Commission Paritaire Nationale de l'Emploi (CPNE) de l'ENSIACET
- 2006** Suppléant du représentant des contractuels à la Commission Paritaire d'Établissement de l'INPT
- 2000** Représentant des doctorants au Conseil d'Administration de l'ENSCT

## 1.4 Activités d'expertises

### Examineur pour des revues scientifiques dotées d'un comité de lecture

- Bioresources
- Cellulose
- Carbohydrate Polymers
- Industrial Crops and Products
- Biomass & Bioenergy
- Journal of Polymers and the Environment
- Polymer Engineering & Science
- Journal of the American Oil Chemists' Society

### Participation à des jurys de thèses hors LCA

- EDWIGE PRIVAS, Matériaux ligno-cellulosiques : Élaboration & Caractérisation
- Soutenue le 08/08/2013
- Directeur de thèse : M. PATRICK NAVARD
- Centre de mise en forme des matériaux, MINES ParisTech, Sofia Antipolis

## 1.5 Production scientifique

### Revues internationales indexées

#### Soumises

1. Pintiaux T., Heuls M., Vandenbossche V., Castignolles P., Gaboriaux M., & Rouilly A. Cellulose consolidation under high-pressure and high-temperature uniaxial compression. CELLULOSE.

2. Rebière J., Durrieu V., *Rouilly A.* & Violleau F. Development of new methodology for the characterization of non-derivatized cellulose samples by size exclusion chromatography. ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY.

#### Sous presse

1. Castel-Molieres M., Conzatti G., Torrisani J., *Rouilly A.*, Cavale S., Carrere N. & Tourrette A. Influence of homogenization technique and blend ratio on chitosan/alginate polyelectrolyte complex properties. JOURNAL OF MEDICAL AND BIOLOGICAL ENGINEERING.

#### Publiées

1. Beyaz K., Charton M., *Rouilly A.*, Vedrenne E., Benaboura K., Thiebaud-Roux S. & Vaca-Garcia C. Synthesis of graft-copolymers from palm cellulose and solketal acrylate and their characterization. INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS 97, 32-40 (2017).
2. Rebière J., Heuls M., Castignolles P., Gaboriaux M., Violleau F., *Rouilly A.* & Durrieu V. Structural modifications of cellulose samples after dissolution into various solvent systems. ANALYTICAL AND BIOANALYTICAL CHEMISTRY 408(29), 8403-8414 (2016).
3. Hurtado P.L., *Rouilly A.*, Raynaud C. & Vandenbossche V. The properties of cellulose insulation applied via the wet spray process. BUILDING AND ENVIRONMENT 107, 43-51 (2016).
4. Heikkinen S., Jacquemin L., *Rouilly A.*, Sablayrolles C., Tenkanen M. & Pontalier P-Y. Comparison of two wheat bran extracts in the sheet extrusion process. INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS 91, 1-5 (2016).
5. Castro N., Durrieu V., Raynaud C. & *Rouilly A.* Influence of DE-value on the physicochemical properties of maltodextrin samples for melt extrusion processes. CARBOHYDRATE POLYMERS 144, 464-473 (2016).
6. Franzoso F., Vaca-Garcia C., *Rouilly A.*, Evon P., Montoneri E., Persico P., Mendichi R., Nisticò R. & Francavilla M. Extruded versus solvent cast blends of poly (vinyl alcohol-co-ethylene) and biopolymers isolated from municipal biowaste. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE 133 (9) (2016)
7. Hurtado P.L., *Rouilly A.*, Vandenbossche V. & Raynaud C. A review on the properties of cellulose fibre insulation. BUILDING AND ENVIRONMENT 96, 170-177 (2016)
8. Castro N., Durrieu V., Raynaud C., *Rouilly A.*, Rigal L. & Quellet C. Review of melt-extrusion encapsulation processes. POLYMER REVIEWS 56(1), 137-186 (2016).
9. Zimoch-Korzycka A., *Rouilly A.*, Bobak L., Jarmoluk A. & Korzycki M. Chitosan and cystatin/lysozyme preparation as protective edible films components. INTERNATIONAL JOURNAL OF POLYMER SCIENCE n°139617 (2015)
10. Cares-Pacheco M.G., Calvet R., Vaca-Medina G., *Rouilly A.* & Espitalier F. Inverse gas chromatography a tool to follow physicochemical modifications of pharmaceutical solids : Crystal habit and particles size surface effects. INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICS 494 (1), 113-126 (2015)
11. Pintiaux T., Laourine F., Vacamedina G., *Rouilly A.* & Peydecastaing J. Hydrophobic Cellulose-based Materials Obtained by Uniaxial High Pressure Compression : In-situ Esterification with Fatty Acids and Fatty Anhydrides. BIORESOURCES 10(3), 4626-4640 (2015)
12. Pintiaux T., Viet D. & *Rouilly A.* Binderless materials obtained by thermo-compressive process of lignocellulosic fibers : a comprehensive review. BIORESOURCES 10(1), 1915-1963 (2015)
13. Cares-Pacheco M.G., Vaca-Medina G., Calvet R., Espitalier F., Letourneau J.-J., *Rouilly A.* & Rodier E. Physicochemical characterization of d-mannitol polymorphs : The challenging surface energy determination by inverse gas chromatography in the infinite dilution region, INTERNATIONAL JOURNAL OF PHARMACEUTICS 475 (1-2), 69-81(2014).

14. Jallabert B., Vaca medina G., Cazalbou S. & Rouilly A. The Pressure-Volume-Temperature relationship of Cellulose. *CELLULOSE* 20, 2279-2289 (2013).
15. Vaca-Medina G., Jallabert B., Viet D., Peydecastaing J. & Rouilly A. Effect of temperature on high pressure cellulose compression. *CELLULOSE* 20, 2311-2319 (2013).
16. Abdillahi H., Chabrat E., Rouilly A. & Rigal L. Influence of citric acid and water on thermo-plastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. II : Effect on barrier properties. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS* 50, 104-111 (2013).
17. Pintiaux T., Viet D., VandenBossche V., Rigal L. & Rouilly A. High pressure compression-molding of  $\alpha$ -cellulose and effects of operating conditions. *Advances in cellulosic materials, MATERIALS* 6, 2240-2261 (2013).
18. Saadaoui N., Fares K., Rouilly A. & Rigal L. Characterization of date palm lignocellulosic by-products and self-bonded composite materials obtained thereof. *MATERIALS & DESIGN* 50, 302-308 (2013).
19. Chabrat E., Abdillahi H., Rouilly A. & Rigal L. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I : Thermal, mechanical and morphological properties. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS* 37(1), 238-246 (2012).
20. Rouilly A., Geneau-Sbartai C. & Rigal L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. III. Study of extruded films improvement with various plasticizers and cross-linkers. *BIORESOURCE TECHNOLOGY* 100, 3076-3081 (2009).
21. Rouilly A., Meriaux A., Geneau C., Silvestre F. & Rigal L. Film extrusion of sunflower protein isolate. *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE* 46, 1635-1640 (2006).
22. Rouilly A., Jorda J. & Rigal L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. II. Thermal and rheological properties of thermoplastic SBP. *CARBOHYDRATE POLYMERS* 66, 117-125 (2006).
23. Rouilly A., Orliac O., Silvestre F. & Rigal L. New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake. *BIORESOURCE TECHNOLOGY* 97, 553-561 (2006).
24. Rouilly A., Jorda J. & Rigal L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. I. Twin-screw extrusion process. *CARBOHYDRATE POLYMERS* 66, 81-87 (2006).
25. Rouilly A., Rigal L. & Gilbert R. Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber. *POLYMER* 45, 7813-7820 (2004).
26. Orliac O., Silvestre F., Rouilly A. & Rigal L. Rheological studies, production, and characterization of injection-molded plastics from sunflower protein isolate. *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH* 42, 1674-1680 (2003).
27. Rouilly A., Orliac O., Silvestre F. & Rigal L. Thermal denaturation of sunflower globulins in low moisture conditions. *THERMOCHIMICA ACTA* 398, 195-201 (2003).
28. Orliac O., Rouilly A., Silvestre F. & Rigal L. Effect of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance and aging on thermo-moulded films made from sunflower protein. *INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS* 18, 91-100 (2003).
29. Orliac O., Rouilly A., Silvestre F. & Rigal L. Effects of additives on the mechanical properties, hydrophobicity and water uptake of thermo-moulded films produced from sunflower protein isolate. *POLYMER* 43, 5417-5425 (2002).
30. Rouilly A. & Rigal L. Agro-materials : a bibliographic review. *JOURNAL OF MACROMOLECULAR SCIENCE PART C : POLYMER REVIEWS* 42, 441-479 (2002).
31. Rouilly A., Orliac O., Silvestre F. & Rigal L. DSC study on the thermal properties of sunflower proteins according to their water content. *POLYMER* 42, 10111-10117 (2001).

## Ouvrages, contributions à ouvrages ou chapitres

### Chapitres dans des ouvrages scientifiques

1. Rouilly, A. & Vaca Garcia C. Biomaterials. Dans *Introduction to Chemicals from Biomass* (2nd edition), Clark J. & Deswarte F. (ed.), Wiley, Chichester, 205-248, 2014.

2. *Rouilly, A. & Vaca Garcia C.* Materials from rapeseed and sunflower meal and cakes. Dans *The Economic Utilisation of Food Co-products*, Kazmi A. (ed.), RCS Green Chemistry, Cambridge, 2013.
3. Stamatelatos K., Turley D., Laybourn R., Flénet F., Quinsac A., Marriott R., Antonopoulou G., Lyberatos G., *Rouilly A. & Vaca-garcia C.* Farming and Harvesting. Dans *Advanced Oil Crop Biorefineries*, Kazmi A. (ed.), RCS, Cambridge, 2011.

### Ouvrages grand public

1. Sagot S., Dupont J., *Rouilly A.*, Fontana F., Cordoléani S., Belley G. & Duende Collective. *Design et agro-matériaux*. Édition Nouvelles Éditions Jean-Michel Place, 2012.
2. *Rouilly A.* Résidus agricoles : les plastiques de demain ? Dans *Sur les chemins de la découverte*, édité et co-écrit par N. Farouki, PUF, Paris, 2005.

### Actes de colloques et congrès nationaux et internationaux à comité de lecture

#### Communications orales invitées

1. *Rouilly A.*, VandenBossche V. & Evon P. Twin-Screw Extrusion : A Key Technology For The Biorefinery Of Renewable Resources. Thirteenth International Conference on Renewable Resources and Biorefineries (RRB13), Wroclaw (Pologne), 7-9 juin 2017.
2. *Rouilly A.*, VandenBossche V., Evon P., Rigal M., Pontalier P-Y. & Rigal L. Twin-screw extrusion : a versatile tool for the pretreatment of biomass. 253rd ACS Meeting, San Francisco (États-Unis), 2-6 avril 2017.
3. *Rouilly A.* Procédés de désassemblage/réassemblage des polysaccharides pariétaux non-cellulosiques de la pulpe de betterave pour fabriquer des agro-matériaux. Glucidoc (Glucides, biotechnologies et développement durable), Sète (France), 3-6 mai 2011.
4. *Rouilly A.*, Doumeng C. & Rigal L. Benefits of twin-screw extrusion for the development of agro-materials. Third International Conference on Renewable Resources and Biorefineries (RRB3), Ghent (Belgique), 4-6 juin 2007.

#### Communications orales avec actes

1. Rebiere J., Durrieu V., *Rouilly A.*, Violleau F. Comparison of the structural modifications of cellulose samples after dissolution into various solvent systems. 4th Conference EPNOE 2015 "Polysaccharides and Polysaccharide-based advanced materials : From Science to Industry", Warsaw (Pologne), 19-22 octobre 2015.
2. Conzatti G., Cavalie S., Castel M., Ayadi F., *Rouilly A.*, Carrere N., Tourrette A. Physico-chemical properties of various alginate/chitosan PEC elaboration process for surgical application, 8th European Symposium on Biopolymers (ESBP 2015), Rome (Italie), 16-18 septembre 2015.
3. Castro N., Durrieu V., *Rouilly A.* & Raynaud C. Elaboration of bio-based materials by Twin-screw extrusion. First EPNOE Junior Scientists Meeting, Wageningen (Pays Bas), 19-20 janvier 2015.
4. Vaca-Medina, G., Jallabert, B., Cazalbou, S. & *Rouilly, A.* Pressure-Volume-Temperature diagrams of gelatinized and no-gelatinized potato starch : effect of temperature, pressure and water content. EPNOE 2013 : "Polysaccharides and polysaccharide-derived products, from basic science to applications", Nice, France, 21-24 octobre 2013.
5. Pintiaux, T., Jallabert, B., Vaca-Medina, G. & *Rouilly, A.* High pressure compression molding of pure cellulose as a potential way towards the production of biomaterials : pressure-volume-temperature behaviour, mechanical properties, microstructure changes and operating conditions study. EPNOE 2013 : "Polysaccharides and polysaccharide-derived products, from basic science to applications", Nice, France, 21-24 octobre 2013.

6. Jallabert, B., Vaca-Medina, G., Cazalbou, S. & *Rouilly, A.* Pressure-Volume-Temperature dependence of cellulose. 3rd International Cellulose Conference (ICC 2012), Sapporo, Japan, 10-12 octobre 2012.
7. *Rouilly A.* High Pressure molding of natural polymers. 8th International Conference on Renewable Resources & Biorefineries (RRB8), Toulouse (France), 4-6 juin 2012.
8. Saadaoui N., Fares K., Pintiaux T. & *Rouilly A.* Characterization of date palm lignocellulosic by-products and self-bonded composite materials. International Conference on Bio-based Materials and Composites (ICBMC'12), Marrakesh (Morocco), 22-24 février 2012.
9. Vaca Medina G., Cazalbou S., Viet D. & *Rouilly A.* Effect of temperature on high pressure cellulose compression. International Conference on Bio-based Materials and Composites (ICBMC'12), Marrakesh (Morocco), 22-24 février 2012.
10. Chabrat E., Philippe E., Longieras A., *Rouilly A.* & Rigal L. Relevance of Lab- Scale Conical Twin- Screw Extruder for Starch/PLA Blends Rheology Study. The Polymer Processing Society 26th Annual Meeting (PPS-26), Banff (Canada), 4-8 juillet 2010.
11. *Rouilly A.*, Silvestre F. & Rigal L. Injection-molding and extrusion of sunflower protein isolate. 8th World Congress of Chemical Engineering (WCCE8), "Green Polymers" Symposium, Montréal (Canada), 23-27 août 2009.
12. *Rouilly A.*, Vandenbossche V. & Rigal L. Plastic biocomposites obtained by thermomechanical transformation of raw agricultural by-products. The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting (PPS-23), Salvador (Brazil), 27-31 mai 2007.
13. Humbert J., Geneau C., *Rouilly A.*, Makoumbou U. & Rigal L. Green composite. The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting (PPS-23), Salvador (Brazil), 27-31 mai 2007.
14. *Rouilly A.*, Orliac O., Rigal L. & Silvestre F. Sunflower protein : natural thermosetting resin. World Polymer Congress MACRO 2004, Paris (France), 2004.
15. *Rouilly A.*, Jorda J. & Rigal L. Thermo-mechanical transformation of sugar beet pulp. Elaboration, characterization and chemical modification of pulp-based extruded films, C4/4. 26th Australian Polymer Symposium, Noosa (Australie), 2003.

#### Communications orales sans acte

1. Chabrat E., Konstantakopoulou M., Longieras A., Evon P., *Rouilly A.* & Rigal L. Etude de la plastification de l'amidon pour la fabrication de composites avec des polyesters biodégradables. 2ème Journée des Polymères Toulousains , Toulouse (France), 7 Octobre 2010.
2. *Rouilly A.*, Geneau C., Humbert J., Silvestre F. & Rigal L. Compounding and injection-molding of sunflower oil cake based materials. Journées Biopolymères, Biomatériaux, Chimie Verte INRA, La Baule (France), 4-5 décembre 2008.
3. *Rouilly A.* Technologie bi-vis. Plante entière. Journée "Procédés" du réseau ECRIN NVIA MATORNA, Paris (France), 15 mars 2007.
4. *Rouilly A.* Nouveaux agromatériaux obtenus par transformation thermo-mécanique de sous-produits agricoles. Journée thématique «Valorisation de la biomasse lignocellulosique : vision prospective», Salle de Conférences, Centre INRA Auzeville, Auzeville (France), 30 novembre 2006.
5. *Rouilly A.* Propriétés plastiques des biopolymères. Les Ateliers du CATAR n° 2 : Science et technologie au service des agromatériaux, Toulouse (France), 16 novembre 2006.
6. Humbert J., Geneau C., *Rouilly A.*, Silvestre F., Makoumbou U. & Rigal L. New green composites, Colloque International COBIO, INNOVACT 11th Edition, Reims (France), 18-19 octobre 2006.

## Posters

1. Castro N., Durrieu V., *Rouilly A.* & Raynaud C. Effect of plasticizers on maltodextrins glass transition temperature and melt viscosity. 10th International Conference on Renewable Resources and Biorefineries RRB10, Valladolid (Espagne), 4-6 juin 2014.
2. Heikkinen S., Jacquemin L., Pontalier P.-Y., *Rouilly A.*, Tenkanen M. Extruded sheets from wheat bran extracts. Polysaccharides and polysaccharide-derived products, from basic science to applications. EPNOE 2013, Nice (France), 21-24 octobre 2013.
3. Mogni A., Pintiaux T., Albet J., *Rouilly A.*, Pontalier P. Effect of pretreatment in thermo-mechanico-chemical reactor on self bonding capacity of lignocellulosic materials. 9th International Conference on Renewable Resources and Biorefineries, Antwerp (Belgique), 5-7 juin 2013.
4. Abdillahi H., Chabrat E., *Rouilly A.* & Rigal L. Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid). 9th International Conference on Renewable Resources and Biorefineries, Antwerp (Belgique), 5-7 juin 2013.
5. Pintiaux T., Vaca-medina G, Viet D., Rigal L. & *Rouilly A.* Effects of a high pressure compression-molded process and its parameters on the mechanical properties of compressed  $\alpha$ -cellulose. 3rd International Cellulose Conference (ICC 2012), Sapporo, Japan, 10-12 octobre 2012.
6. Chabrat E., *Rouilly A.* & Rigal L. Citric acid influence on extruded thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. 3rd International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers (BIOPOL-2011), Strasbourg (France), 29-31 août 2011.
7. Jacquemin L., Zeitoun R., *Rouilly A.*, Sablayrolles C. & Pontalier PY. Mise en place et optimisation environnementale d'un procédé d'extraction et de purification d'arabinoxylanes de pailles et de sons de blé pour une valorisation en films plastiques. Glucidoc (Glucides, biotechnologies et développement durable), Sète (France), 3-6 mai 2011.
8. Moreno-Sans M., Viet D. & *Rouilly A.* Defibrating of hemp boom fibers by twin-screw extrusion. 6th International Conference on Renewable Ressources & Biorefineries, Düsseldorf (Allemagne), 7-9 juin 2010.
9. Raynaud C., Lung A., *Rouilly A.*, Vilarem G. & Rigal L. Creation of two reference frames for touch and colour evaluation dedicated to the sensory definition of agro-based materials. 8th Pangborn Sensory Science Symposium, Florence (Italy), 26-30 juillet 2009.
10. Zimoch A. & *Rouilly A.* Thermo-mechanical properties of hydroxypropylmethylcellulose biofilms. 4th International Conference on Renewable Resources & Biorefineries (RRB4), Rotterdam (The Netherlands), 1-4 juin 2008.
11. *Rouilly A.*, Darnaud A., Doumeng C., Vilarem G. & Rigal L. Agromat : a new R&D tool for biopolymers and biocomposites processing. 5th International Symposium on "Materials made from Renewable Resources", Erfut (Germany), 1-4 septembre 2005.
12. *Rouilly A.*, Peyrat E., Orliac O., Jorda J., Silvestre F. & Rigal L. New agro-materials from raw agricultural by-products. Second World Biomass Conference, Rome (Italie), 2004.
13. Geneau C., *Rouilly A.*, Silvestre F. & Rigal L. Manufacturing process of injection-molded agromaterial from sunflower oil cake. 16th International Sunflower Conference, Fargo (USA), 2004.
14. *Rouilly A.*, Orliac O., Silvestre F. & Rigal L. Injection-molding of sunflower oil cake. 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam (Pays Bas), 2002.
15. *Rouilly A.*, Orliac O., Silvestre F. & Rigal L. Fusion of sunflower protein corpuscles studied by DSC. Workshop on Plant Biopolymer Science, Nantes (France), 2001.
16. *Rouilly A.*, Jorda J. & Rigal L. Thermo-mechanical transformation of sugar beet pulp. Workshop on Plant Biopolymer Science, Nantes (France), 2001.



17. *Rouilly A.*, Silvestre F., Rigal L., Caruel H., Paux E., Silvestre J. & Morard P. Use of sunflower oil cake for the manufacture of flowerpots. 15th International Sunflower Conference, Toulouse (France), 2000.

## Autres contributions significatives

### Brevets

1. *Rouilly A.*, VanDenBossche V. & Rigal L. Process for Manufacturing an Eco-Compatible Solid Material and Eco-Compatible Solid Material Obtained. Brevet n°WO 2012069736, 2012.
2. Humbert J., Makoumbou U., Rigal L., Chelle R., *Rouilly A.*, Sbartai-Geneau C. Preparing calibrated plastic composite agroaggregate comprises introducing sulfite salt solution in extrusion device filled with vegetable protein material and water, adjusting amount of water, and subjecting to pressure. Brevet n°FR 2940297, 2010.

## 1.6 Diffusion scientifique

### Organisation ou participation au comité scientifique de manifestations

- Participation à l'organisation du congrès RRB8, 8th International Conference on Renewable Resources & Biorefineries, Toulouse (France), 4–6 juin 2012.

### Vulgarisation scientifique

- *Rouilly A.* INNOV'ECO - Les Matériaux de rupture de la transition écologique, Paris, 10 décembre 2015.
- *Rouilly A.*, Aufray M., Tourette A. Le bac à macromolécules. Nuit Européenne des Chercheurs, Toulouse, 26 septembre 2014.
- *Rouilly A.* « Les matériaux innovants, quelles sont les opportunités à saisir ? » Atelier du Forum de l'Industrie, Toulouse, 17 avril 2014
- *Rouilly A.*, Evon P. De la plante aux plastique. 2ème Médiation scientifique de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, Théâtre Garonne, Toulouse (France), 5 octobre 2010.
- *Rouilly A.* Nouveaux emballages d'origine végétale : état de l'art et perspectives pour la cosmétique. Journée Cosmétique & innovation, ENSIACET, Toulouse (France), 31 mars 2010.
- *Rouilly A.* Agro-matériaux : principe, propriétés & applications. Biennale Internationale Design, Saint-Etienne (France), 15-30 novembre 2008.
- *Rouilly A.* Les agromatériaux. Exposition Manger Dehors, La Cuisine, Négrepelisse (France), 6 septembre 2007.
- *Rouilly A.* Propriétés plastiques des biopolymères. Les Ateliers du CATAR n°2 : Science et technologie au service des agromatériaux, Toulouse (France), 16 novembre 2006.

## 1.7 Rayonnement international

- Lauréat 2015 du programme de mobilité Åsgard de la mission scientifique de l'Institut français en Norvège
- DR MARION GABORIAUX & DR PATRICE CASTIGNOLLES, University of Western Sydney, Australie
  - Depuis 2015
  - Caractérisation d'échantillons cellulotiques
- Représentant français (suppléant) dans le programme européen COST Food Waste Valorisation for Sustainable Chemicals, Materials and Fuels (EUBis)
  - Depuis 2013

- DR TSUNEHISA MIKI, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Nagoya, Japon
  - Depuis 2013
  - Application du frittage flash à la cellulose
  - Dans le cadre de la thèse de THIBAUD PINTIAUX (stage doctoral de 2 mois au Japon)
- PR KHALID FARES, Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences Semlalia, Marrakech, Maroc
  - Depuis 2011
  - Matériaux composites autoliés à partir de fibres de palmiers
  - Travaux co-publiés : 1 publication
- PR ROBERT R.G. GILBERT, Key Centre for Polymer Colloids, Université de Sydney, Australie
  - 2001-2004
  - Modification chimique du caoutchouc naturel pour des applications dans des matériaux à base amidon
  - Travaux co-publiés : 1 publication

## 1.8 Activités en interaction avec l'environnement social, économique et culturel

### Participation / coordination de projets (ANR, Europe...)

- BIP ADEME BOPA, Panneau sandwich Oméga Bio-sourcé pour l'Aéronautique
  - 2016-2019
  - Lot 4 Développement d'un composite structurel aéronautique
  - Thèse de MATHIEU BOUTIN
- FUI Algraal, Développement d'une nouvelle source durable de production d'alcool gras et d'émulsionnants d'origine algale, se substituant à l'huile de palme et à destination de l'industrie cosmétique
  - 2013-2017
  - Lot 5
  - Thèse de MICKAËL CHARTON
- ANR JCJC HYPMOBB
  - 2011-2015
  - Coordinateur
  - Thèses de BASTIEN JALLABERT et THIBAUD PINTIAUX
- FUI Vegepack, Recherche, Développement et Industrialisation d'une barquette biodégradable et barrière aux gaz pour des produits à DLC
  - 2009-2013
  - Tâche LT1
  - Thèse de HOUSSEIN ABDILLAHI
- Projet européen SUSTOIL (7ème PCRD)
  - Juin 2008-2010
  - Bioraffinerie des oléagineux, 22 partenaires
  - Participation à deux lots de travail avec le PR CARLOS VACA-GARCIA
  - Rédaction de deux chapitres de livres multi-auteurs

### Partenariats institutionnels ou industriels

#### Universitaires

- DR AUDREY TOURETTE, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Toulouse, France
  - Depuis 2015

- Biomatériaux à base de polysaccharides
- Travaux co-publiés : 1 communication orale et 1 publication
- Dr RACHEL CALVET, Centre RAPSODEE, École des Mines d'Albi
  - Depuis 2014
  - Chromatographie en phase inverse
  - Travaux co-publiés : 2 publications
- Dr DENIS LOURDIN, Unité BIA, INRA Nantes, France
  - Depuis 2012
  - Moulage haute pression et analyses PVT d'amidon
- PR CHRISTÈLE COMBES, DR SOPHIE CAZALBOU & DR DAVID GROSSIN, Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux, Toulouse, France
  - 2010-2015
  - Moulage haute pression de polysaccharides, ANR JCJC HYPMOBB (coordinateur)
  - Travaux co-publiés : 2 publications & 2 communications orales

### Collaborations industrielles

- VINCENT MENNY & DIMITRI MAZARS, *Authentic-Material*, Toulouse, France
  - Depuis 2016
  - Compression de dérivés kératiniques
- DAVID HARDY & ALINE ROGEON, *Veso Concept*, Merenvielle, France
  - Depuis 2014
  - Composites bisourcés renforcés en fibres végétales
  - Thèse CIFRE de MATHIEU BOUTIN
- FRANCK MIRAUX, *Green Building*, Paris, France
  - Depuis 2012
  - Isolants à base de ouate de cellulose
  - Thèse de PABLO LOPEZ-HURTADO
- STEPHANIE KOLB & CHRISTIAN QUELLET, *Givaudan*, Argenteuil, France
  - 2012-2016
  - Incorporation de parfum dans des agro-matériaux
  - Thèse de NATALIA CASTRO
- GRÉGOIRE DE VILMORIN & DAVID VIET, *Zeflo Technology*, Paris, France
  - 2008-2015
  - Moulage 3D de cellulose raffinée et de dérivés ligno-cellulosiques
  - 2 contrats de recherche puis thèse CIFRE de THIBAUD PINTIAUX
  - Travaux co-publiés : 2 publications
- JEAN-MARC RENAUD & FABIEN ZUCHUAT, *Philipp Morris International*, Neuchâtel, Suisse
  - 2005-2010
  - Traitement thermo-mécanique du tabac pour les nouvelles cigarettes sans combustion
  - 7 contrats de recherche confidentiels sur la période
- URBAIN MAKOUMBOU, *AB7-Industries*, Deyme, France
  - 2003-2008
  - Agro-matériaux à base de tourteau de tournesol
  - Thèses de CÉLINE GENEAU & JULIEN HUMBERT
  - Travaux co-publiés : 1 brevet & 1 communication orale
- VINCENT PLUQUET, ANTOINE LONGERIAS & XAVIER GARREAU, *Vegeplast*, Bazet, France
  - Depuis 1998
  - FUI Vegepack® (2009-2013)
  - Développement de matériaux thermoplastiques à base de produits céréaliers
  - Ma thèse puis celles d'ÉLODIE CHABRAT & HOUSSEIN ABDILLAHI
  - Travaux co-publiés : 2 publications & 1 communication orale
- RÉGIS PELOUS, *TIAG Industries*, Tulles, France
  - 1998-2002
  - Financement de la bourse CIFRE de ma thèse

Deuxième partie

Bilan des recherches passées



## Chapitre 2

# Agro-matériaux : introduction générale

De quoi s'agit-il? Quel est donc ce domaine de la science qui m'intéresse depuis plus de 15 ans? Tout cela mérite des éclaircissements, d'autant plus que le domaine n'existe pas vraiment en tant que tel, il est plutôt à l'intersection d'autres domaines bien établis scientifiquement et industriellement et que de nombreuses confusions, en particulier de vocabulaire, subsistent.

Nous avons choisi le terme "agro-matériaux"<sup>1</sup>, qui d'après Google s'écrit autant avec trait d'union que sans, pour désigner des matériaux issus de la biomasse mais pour lesquels les polymères constitutifs de la matière première sont encore présents dans le matériau final. Alors qu'aujourd'hui on est capable de synthétiser de nombreux types de polymères (des plastiques usuels comme le PE ou le PP ou de nouveaux polymères biodégradables comme le PLA) à partir de matière première végétale par des procédés chimiques et/ou biochimiques de déconstruction, purification et polymérisation, nous continuons à axer nos recherches sur le désassemblage et le réassemblage des structures végétales et animales. L'objet n'est donc pas de synthétiser et d'étudier de nouveaux polymères mais bien de trouver des voies pour fabriquer des matériaux en utilisant les propriétés intrinsèques des biopolymères, ces macromolécules formées par des organismes vivants. Les agro-matériaux n'ont donc pas de finalité spécifique en ne peuvent pas être classés avec les "biomatériaux" qui sont conçus pour interagir avec les systèmes biologiques. Ils pourraient par contre éventuellement être classés dans les catégories "Ecomatériaux" ou "matériaux biosourcés", mais celles-là sont plutôt réservées aux matériaux de construction, sont très larges et ne rendent pas complètement compte soit de la persistance de structures natives de la biomasse soit de l'absence de modification chimique profonde. D'un point de vue scientifique, la thématique "Polymères Naturels" [1], qui semble émerger et c'est une bonne chose, englobe naturellement les agro-matériaux mais elle est très vaste puisqu'elle touche des domaines aussi variés que la médecine, l'industrie pétrolière (adjuvants liquides pour le forage ou l'extraction) ou le textile.

Le domaine d'étude des agro-matériaux se trouve donc finalement quelque part entre (Figure 2.1) :

- l'agro-alimentaire qui utilise nombre de procédés pour texturer et mettre en forme de nouveaux aliments à partir des biopolymères,
- la papeterie qui a développé une science autour du biopolymère le plus abondant sur terre, la cellulose,
- la mise en œuvre des polymères qui, à travers l'industrie de la plasturgie, a mis au point de nombreuses technologies pour mettre en forme des polymères synthétiques.

En y regardant de plus près, on s'aperçoit d'ailleurs que ce qui différencie ces domaines scientifiques qui tous s'intéressent, plus ou moins, à la mise en œuvre des polymères naturels est la quantité d'eau mise en jeu dans ces transformations. L'eau est clairement un thème central de la

---

1. Rouilly, A. & Rigal, L. Agro-materials : A bibliographic review. J. Macromol. Sci.-Polym. Rev C42, 441-479 (2002).

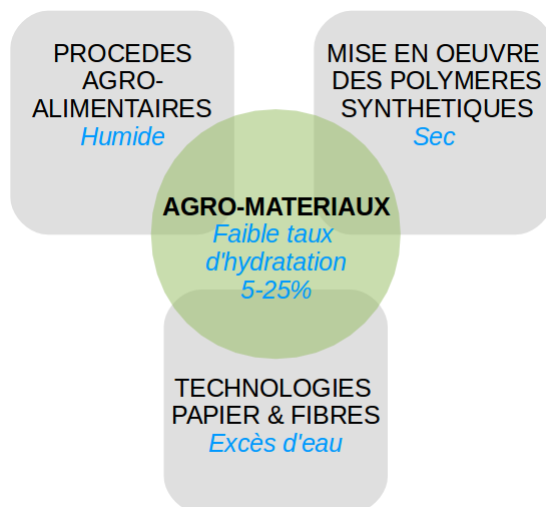


FIGURE 2.1 – La place des agro-matériaux dans le monde scientifique actuel.

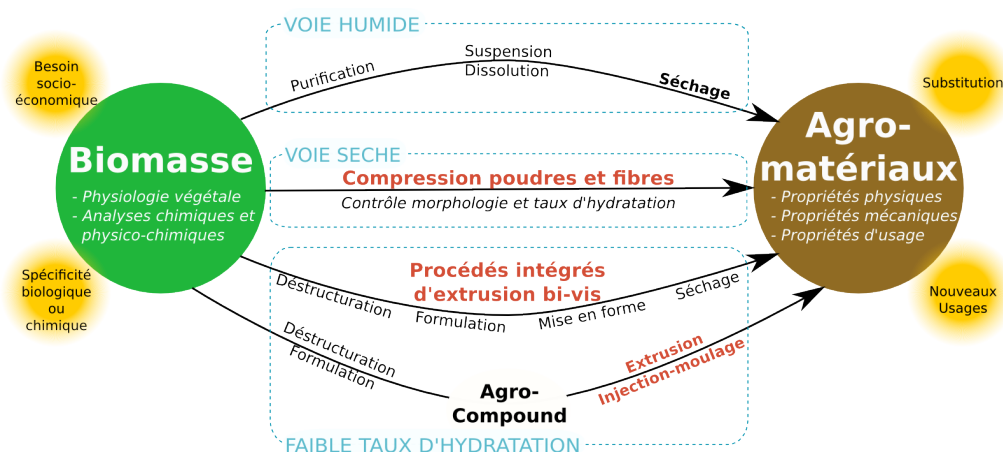


FIGURE 2.2 – Schéma matière/procédé/produit pour la mise en œuvre des agro-matériaux.

transformation des biopolymères. J'aurai l'occasion d'y revenir tout au long de ce manuscrit mais en guise d'introduction rappelons tout de même que les biopolymères sont pour la plupart très hydrophiles, ils adsorbent et désorbent de la vapeur d'eau pour être en équilibre avec les conditions environnementales. Ces molécules d'eau adsorbées, voire absorbées quand l'humidité est plus importante, jouent un rôle prépondérant dans les propriétés physico-chimiques des biopolymères : elles peuvent être complètement intégrées dans la structure cristalline de certains, avoir un rôle de plastifiant/lubrifiant pour faciliter le mouvement des chaînes, voire être disponibles pour des réactions chimiques ou biochimiques au sein de la structure.

C'est donc tout naturellement qu'au sein même de la transformation des agro-matériaux on retrouve une classification des procédés en fonction des quantités d'eau mises en jeu (Figure 2.2). La voie humide, pour laquelle on travaille en excès d'eau, est plutôt réservée au casting et autres procédés liés aux fibres cellulosiques, et nous l'avons assez peu développée au laboratoire. Nous avons plutôt développé des procédés fonctionnant à faible taux d'hydratation pour permettre l'utilisation de transformations thermo-mécaniques plus efficaces et faciliter les transferts vers l'industrie. La voie sèche repose essentiellement dans des procédés haute contrainte et haute température (180 – 200°C) dont la compression<sup>2</sup> et consiste à transformer directement des matières naturelles

2. Rouilly, A., Rigal, L. & Vandebossche, V. Process for Manufacturing an Eco-Compatible Solid Material and



FIGURE 2.3 – Exemples d'agro-matériaux issus des travaux du laboratoire.

sous forme solide (*i.e.* particules, fibres) à leur humidité d'équilibre ( $< 10 - 15\%$ ) ou en dessous. Les procédés à faible taux d'hydratation utilisent une humidification de la matière restreinte à de l'eau dite liée au sein de la matière ( $< 25 - 35\%$ ) et font intervenir de l'écoulement. La température est alors plus faible ( $110 - 130^{\circ}\text{C}$ ) et l'état "pâteux" de la matière n'est pas très bien défini. Mais avant d'entrer dans les détails des différents procédés dans la suite de ce manuscrit, intéressons nous à la matière première et aux produits issus de ces transformations.

L'historique du LCA place la matière première au cœur des recherches, nous sommes pour la plupart des chimistes qui cherchent par la compréhension de la structure végétale à optimiser au mieux des transformations (chimiques ou thermo-mécaniques) pour proposer de nouveaux produits. Dans le domaine des matériaux, notre spécificité, reconnue par ailleurs par la communauté, est la transformation de matières brutes. Pour compacter les procédés et les rendre les plus vertueux possibles, nous avons essayé, autant que faire se peut, de limiter le plus possible les étapes d'extraction et de purification ou, en tout cas, d'adapter les procédés à la matière première. La première raison pour justifier cela est qu'il y a une demande du monde agricole pour trouver de la valeur ajoutée à certains co-produits (le terme "résidu" étant aujourd'hui banni) issu d'une première transformation industrielle (tourteaux d'oléagineux, pulpe de betterave). La deuxième est que la bioraffinerie produit un raffinat fibreux (contenant généralement les éléments de structure des organismes) qui est plus classiquement valorisé par des transformations énergétiques mais qui peut aussi l'être dans le domaine des matériaux. Par la suite, forts de notre expérience, il nous est arrivé de choisir une matière première en raison de ses spécificités pour tirer le maximum de profit de la mise en œuvre et produire des matériaux de meilleure qualité, mais finalement assez rarement.

Notre objectif est donc de désassembler et réassembler des structures naturelles par voie directe, en utilisant uniquement des procédés thermo-mécaniques, sans chimie ou simplement celle qui se produit au sein de la matière lors de la transformation, sous l'effet du cisaillement ou de la température. Les agro-matériaux qui m'ont occupé ces années sont donc issus d'une cuisson sous contrainte de co-produits agricoles bruts ou parfois d'un biopolymère choisi et isolé ; ils sont moulés ou extrudés et présentent donc une forme bien définie et un bon aspect de surface. Leur apparence

Eco-Compatible Solid Material Obtained. Patent n°WO2012069736 (2012).



et leur texture, elles, rappellent le bois ou les panneaux de fibres quand les matières premières sont brutes, mais sont plus proches de celles d'un plastique avec des biopolymères plus raffinés (Figure 2.3). Leur toucher et leur densité sont, en revanche, assez spécifiques :

- Leur densité élevée (comprise entre 1,2 et 1,5) qui provient des hautes pressions utilisées et/ou d'une lente réorganisation au séchage, modifie la préhension et par suite l'appréciation de l'objet.
- L'hygroscopie des biopolymères, responsable des mécanismes de sorption/désorption de vapeur d'eau, leur confère un toucher caractéristique, naturellement plus marqué quand on a les mains humides. Observées au microscope électronique, toutes les surfaces sont d'ailleurs craquelées sans doute à cause des micro variations dimensionnelles engendrées par ces échanges de vapeur.

Le cadre étant posé, je vais donc rendre compte dans ce mémoire des travaux de recherche que j'ai réalisés en quasi-totalité au sein du groupe Fractionnement et Transformation des Agroressources du Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle, tout d'abord lors de ma thèse de doctorat puis pour des contrats de recherche industriels spécifiques sous la direction de Luc Rigal et enfin, depuis 2008, dans le cadre de ma fonction de maître de conférences.

Le premier chapitre sera donc consacré aux matières premières et en particulier à la déstructuration de co-produits agricoles bruts. Le deuxième aux méthodes physico-chimiques d'analyse des biopolymères permettant de les caractériser et de suivre leur transformation. Le troisième à l'utilisation et à l'adaptation des procédés usuels de mise en forme de la plasturgie pour ces matériaux naturels. Enfin, le dernier chapitre concernera les agro-matériaux, leurs forces, leurs faiblesses et leurs applications concrètes.

Par la suite, je présenterai les perspectives que j'imagine pour ces matériaux à la fois d'un point de vue applicatif et sociétal à travers une proposition franche concernant la manière d'aborder le domaine des agro-matériaux mais aussi, bien entendu, d'un point de vue plus scientifique. J'envisagerai alors l'utilisation de nouveaux procédés pour la mise en œuvre des biopolymères et les pistes entrevues concernant des nouvelles techniques d'analyses qui nous permettraient d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes mis en jeu.

## Chapitre 3

# Désassemblage et thermoplastification de co-produits agricoles bruts par extrusion bi-vis

Commençons donc par décrire les procédés d'extrusion bi-vis. Tout d'abord parce qu'un d'un point de vue chronologique ces procédés ont, les premiers, permis d'envisager sérieusement des mises en œuvre thermoplastiques de matières premières végétales, pas nécessairement amylacées qui plus est. Ensuite parce qu'il paraît naturel de discuter du désassemblage avant le ré-assemblage.

### 3.1 Déstructuration des parois végétales

La déstructuration des parois végétales pour libérer les différents biopolymères de leur organisation native et faciliter leur ré-assemblage est aujourd'hui un thème majeur des agro-matériaux. Si d'un point de vue personnel j'ai plutôt traité le cas spécifique des cellules parenchymateuses primaires (peu lignifiées et riches en polysaccharides pariétaux non cellulosiques), c'est ma collègue Virgine VanDenBossche qui traite depuis de nombreuses années le désassemblage des parois secondaires [2, 3].

#### Déstructuration de la pulpe de betterave

La valorisation de la pulpe de betterave (résidu d'extraction du sucre) demeure aujourd'hui encore un enjeu important pour les producteurs de betteraves à sucre [4]. La proposition que nous avons faite à l'époque consistait en un procédé de déstructuration des parois cellulaires<sup>1</sup> à l'issue duquel la pulpe devenait thermoplastique, d'où le néologisme "thermoplastification".

#### Etude du process

Pour ce genre de procédés, nous avons toujours travaillé avec une configuration de l'extrudeuse à trois zones (Figure 3.1) :

- une première zone de broyage/mélange/imprégnation plutôt constituée d'éléments malaxeurs,
- une deuxième zone avec un contre-filet, générant un fort cisaillement,
- une filière, en général de type agro-alimentaire, générant, elle, une forte compression.

Ensuite le travail de mise au point du procédé consiste tout d'abord, pour une quantité d'eau donnée, à tester différents éléments de vis (Mal0 : malaxeurs monolobe, MAL2 : malaxeurs bilobes, MEL : roues mélangeuses, C<sub>2</sub>FC : contre-filet double filet, C<sub>1</sub>FC : contre-filet simple filet) dans chacune des deux premières zones et d'évaluer tout d'abord qualitativement (rien ne remplace le

---

1. Rouilly, A., Jorda, J. & Rigal, L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. I. Twin-screw extrusion process. Carbohydr. Polym. 66, 81–87 (2006).

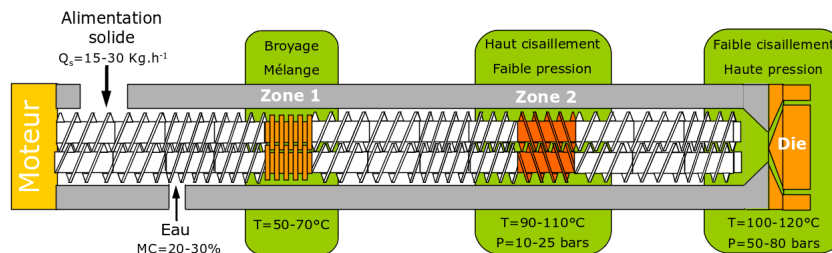


FIGURE 3.1 – Schéma général de la configuration de l'extrudeuse bi-vis pour les procédés de désassemblage.

Trial	Zone 1	Zone 2	$Q_s$ (kg h <sup>-1</sup> )	$I$ (A)	$T_M$ (°C)	SME (W h kg <sup>-1</sup> )	Solubles (% MS)	DM (%)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
RP	–	–	–	–	–	–	13.2	89	71.7	0.26	10.4
EP1	MAL2 -60°	C <sub>2</sub> FC	19.8	28	98	213.4	14.2	76.8	72.5	0.20	8.8
EP2	MAL2 90°	C <sub>2</sub> FC	19.1	42	95	320.3	14.9	82.3	70.4	0.46	9.3
EP3	MEL	C <sub>1</sub> FC	16.8	51	93	442.2	14.7	73.6	68.0	0.56	8.7
EP4	MAL2 90°	C <sub>1</sub> FC	15.3	58	114	552.2	28.2	88.2	68.9	0.63	10.6
EP5	MAL0	C <sub>2</sub> FC (x2)	17.1	80	112	681.5	47.4	92.3	55.0	3.12	12.4

TABLE 3.1 – Influence de différents éléments de vis sur la déstructuration de la pulpe de betterave.

toucher de l'expérimentateur averti!) l'état de la matière en sortie. Par la suite ces impressions sont confirmées par les paramètres process mesurés ( $I$  : intensité du courant d'alimentation du moteur,  $T_M$  : température de la matière, SME : énergie mécanique spécifique) et par quelques caractérisations basiques (Taux de solubles à l'eau à 100°C, DM : pourcentage de matière sèche, couleur dans le référentiel  $L^*a^*b^*$ ) (Table 3.1).

La configuration qui permet d'obtenir une transformation de la structure (l'augmentation du taux d'hydrosolubles s'est avérée un excellent indicateur) sans trop provoquer de dégradation (matière sèche trop élevée et couleur trop sombre ( $L^*$  trop bas)) est alors choisie et testée avec la filière et en faisant varier la quantité d'eau dans le procédé (Table 3.2). Dans ce cas, ce sont les conditions les plus dures (EP9) qui ont été choisies car permettant d'obtenir la plus grande variation des propriétés de la pulpe de betterave et nous en verrons la démonstration par la suite.

Il est, d'ores et déjà, intéressant de noter qu'on observe une très grande différence entre les conditions EP8 et EP9 et que finalement EP9 correspond à un optimum. En effet, la consigne de température était fixée à 70°C et c'est lors de la manipulation que la température s'établit à une certaine valeur par auto-échauffement. Il existe donc des conditions optimales pour la déstructuration de la pulpe de betterave, qui correspondent à un taux de matière sèche d'environ 25% et une température d'environ 125°C. Ce phénomène est vraisemblablement lié à la transition vitreuse du système, car il est nécessaire d'être à l'état caoutchoutique pour que la matière se déforme suffisamment pour passer le contre-filet, mais sûrement aussi à l'activité de l'eau dans la matière et à la capacité de cette eau dans des conditions subcritiques ( $T > 100^\circ\text{C}$  et  $P \approx 20\text{bars}$  dans la zone du contre-filet) à provoquer des hydrolyses au sein de la matière. Mais nous reparlerons de cela plus tard.

Trial	$Q_s$ (kg h <sup>-1</sup> )	L/S	$I$ (A)	$T_{\max}$ (°C)	$P_D$ (bars)	SME (W h kg <sup>-1</sup> )	DM (%)	Soluble (% DM)	$L^*$	$a^*$	$b^*$
RP	–	–	–	–	–	–	89	13.2	71.7	0.26	10.4
EP6	16.3	0.80	27	72	53	269.1	49.5	11.7	67.9	0.81	8.96
EP7	15.3	0.65	49	110	76	424.6	58.2	13.6	65.5	0.83	8.71
EP8	17.2	0.58	60	114	78	512.1	55.4	31.0	59.3	0.85	8.72
EP9	14.9	0.31	86	123	70	745.3	76.3	37.8	55.0	1.53	8.05

TABLE 3.2 – Influence de la quantité d'eau (rapport Liquide/Solide) sur la déstructuration de la pulpe de betterave.

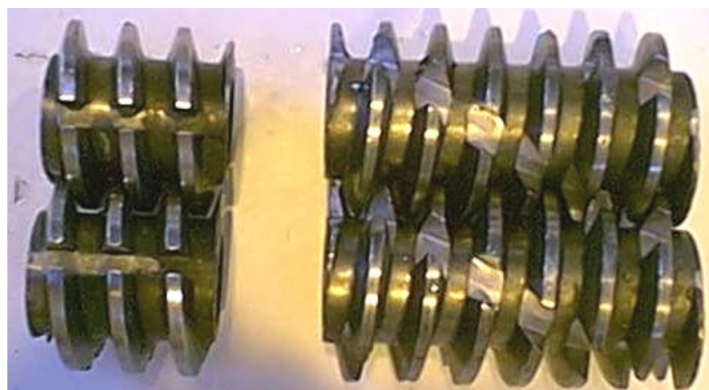


FIGURE 3.2 – Couple contre-filet monofilet et élément à pas direct rainuré utilisé pour améliorer la déstructuration de la pulpe de betterave.

### Nouveaux éléments de vis

Comme ce procédé était particulièrement demandeur en énergie mécanique ( $I=80A$  sur un maximum de 100 avec l'extrudeuse utilisée (Table 3.2)) nous avons par la suite amélioré la transformation grâce à une nouvel élément de vis (Figure 3.2). Ces nouvelles vis, prêtées par le fabricant, ont permis d'augmenter le temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse de près de 40%, tout en diminuant l'énergie mécanique spécifique du procédé complet de 43% (Figure 3.3). Leur utilisation n'avait, du coup, pas été décrite dans les publications. Elle démontre, en tout cas, que l'utilisation d'éléments de vis non conventionnels peut permettre d'améliorer grandement certains procédés et que si cela n'était pas très compliqué à réaliser pour des raisons de métallurgie et de service après-vente avec les fournisseurs, il serait intéressant de réfléchir à la conception de vis spécifiques pour certaines applications.

### Caractérisation de la déstructuration : influence de la déstructuration sur la rhéologie de la pulpe de betterave faiblement hydratée

Nous aurons l'occasion dans le chapitre suivant de nous attarder sur les méthodes analytiques développées pour suivre et comprendre les transformations. Pour autant, il paraît important de justifier d'emblée ces traitements thermo-mécaniques par l'obtention d'une rhéologie adaptée à des mises en œuvres thermoplastiques (injection-moulage, extrusion). Dans le cas de la pulpe de betterave, la mesure de la viscosité à 130°C des différents grades d'extrusion montre bien l'influence de la déstructuration sur l'écoulement (Figure 3.4). Les grades traités dans des conditions plus douces ont des viscosités plus élevées qui diminuent très fortement avec l'augmentation du taux de cisaillement, signe que la déstructuration se produit pendant l'analyse rhéologique. Quand les conditions sont plus dures, soit il y a de la dégradation comme dans le cas de PE5 (Table 3.1) et la texture n'est pas suffisante, soit on a atteint des conditions de "thermoplastification" suffisantes comme dans le cas de PE9 (Table 3.2) et la rhéologie est alors assez proche de celle d'un thermoplastique classique. Elle devient alors modélisable avec la loi puissance et par exemple pour PE9, on obtient une consistance  $K = 45761 Pa.s^m$  et un indice de pseudo-plasticité  $m = 0.312$  avec une bonne corrélation ( $R^2 = 0.99$ ). Notons que dans ce cas pour un taux d'hydratation de 20%, la température optimale pour l'écoulement est 130°C<sup>2</sup>.

### Déstructuration du tabac

Ces travaux de déstructuration des parois primaires ont par la suite été poursuivis pour une application industrielle spécifique : les nouvelles cigarettes sans combustion. J'ai donc eu l'occa-

2. Rouilly, A., Jorda, J. & Rigal, L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. II. Thermal and rheological properties of thermoplastic SBP. Carbohydr. Polym. 66, 117–125 (2006).

Essai	CF <sub>1</sub> T	Filière	I	EMS	T <sub>max</sub>	P <sub>CF</sub>	MS	Solubles	L*	a*	b*
			(A)	(W.h.kg <sup>-1</sup> )	(°C)	(bars)	(%)	(%MS)			
PB	-	-	-	-	-	-	89	13,2	71,7	0,26	10,4
PE10	-	-	30	150,6	101	12	82,3	14,9	70,4	0,46	9,30
PE11	+	-	59	296,2	119	24	70,3	26,6	66,5	0,59	8,93
PE12	+	+	84	421,7	18	75,3	43,1	58,6	1,16	7,86	

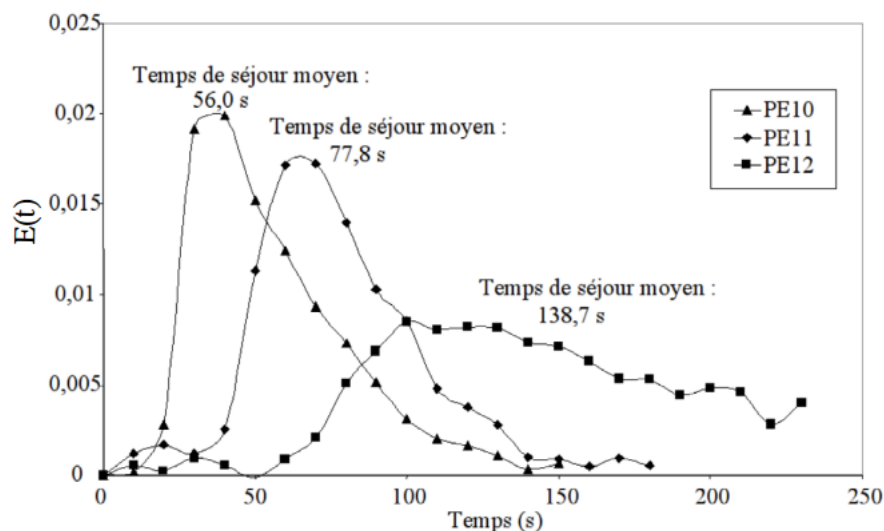


FIGURE 3.3 – Influence de l'utilisation des modules de vis CF1T sur les conditions d'extrusion et le temps de séjour lors de l'extrusion de pulpe de betterave.

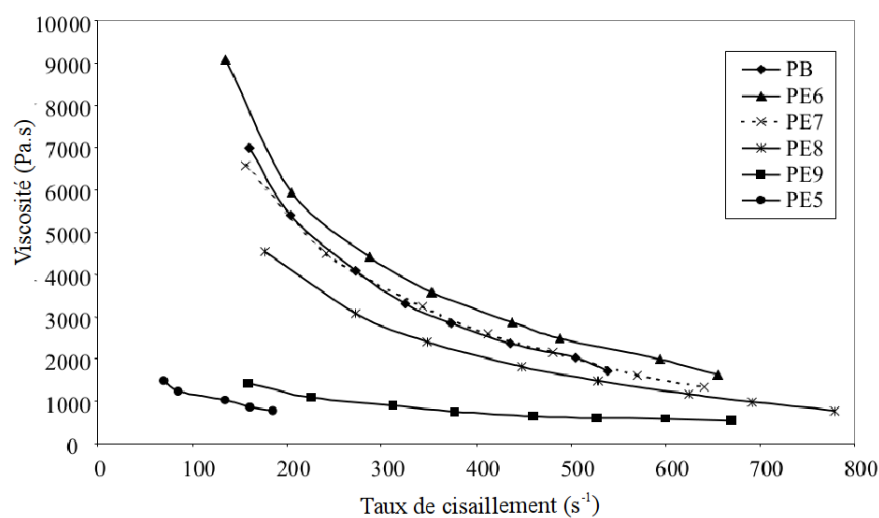


FIGURE 3.4 – Viscosité apparente à 130°C des grades de pulpe extrudée (80% MS, filière : D=3mm, L/D=10).



FIGURE 3.5 – Sortie de filière et joncs extrudés de tabac Virginia.

sion, à travers 7 contrats successifs entre 2005 et 2010, de mettre au point un procédé intégré de désassemblage/réassemblage de tabac et d’accompagner son installation chez Philip Morris International. Ces travaux, hautement confidentiels à l’époque, ont finalement été stoppés en 2010 au profit de tabac reconstitué à partir de poudre par collage. Et ces nouvelles cigarettes viennent enfin d’être mises sur le marché.

L’idée de départ de ce projet était de trouver des conditions d’extrusion bi-vis permettant de faciliter le départ des composés aromatiques contenus dans le tabac lors du passage de vapeur chaude. Les cigarettes sans combustion fonctionnent sur le principe d’une source de chaleur indépendante qui chauffe l’air que l’on aspire. L’air chaud passe ensuite à travers le substrat pour en extraire arômes et sucres et former la fumée que l’on inhale. Par la suite ce sont les conditions dures de thermoplastification qui se sont avérées les plus intéressantes, les conditions plus douces produisant trop de poussières pour l’application, et le concept a un peu changé. L’idée est alors devenue de fabriquer des petits objets densifiés de tabac (additivé de glycérol pour la texture de la fumée) qui permettaient de remplir une cigarette, de résister aux températures élevées de l’air chaud d’extraction sans brûler et de faciliter la formation de la fumée.

### Graduation de niveau d’intensité du traitement

La première partie du travail a donc consisté à tester différentes configurations d’extrusion, en explorant un peu plus largement encore les opportunités de pré-traitement par extrusion bi-vis par rapport au travail sur la pulpe de betterave :

- Déstructuration douce : faible température, pas de compression, simplement un léger travail mécanique,
- Défibrage thermomécanique : cisaillement plus important et utilisation d’agents chimiques bien connus pour faciliter la désorganisation de la paroi,
- Extraction thermomécanochimique : emploi de solutions extractantes pour modifier les propriétés du substrat,
- Déstructuration thermomécanique : thermoplastification en employant les éléments de vis CF1T (Figure 3.2).

Le tabac est un substrat intéressant, les parois de ses cellules sont peu lignifiées, et son séchage lent fait apparaître des sucres courts qui sont plutôt favorables à une transformation assez dure. Il comporte cependant un défaut, son taux élevé de nicotine qui rend les manipulations pénibles parfois. Quoiqu’il en soit, le traitement de thermoplastification a permis d’obtenir une pâte thermoplastique de tabac (Figure 3.5) qui peut par la suite être mise en forme dans une deuxième étape ou directement à la sortie de l’extrudeuse bi-vis. Il a donc été possible d’imaginer de nombreux concepts différents : joncs, granulés, films, tubes pouvant alors servir à remplir une de ces nouvelles cigarettes (Table 3.3). Et finalement c’est la feuille qui avait été choisie car déjà utilisée en interne chez PMI avec le tabac reconstitué.

Type	Température (°C)	Vitesse de vis (t/min)	Densité	ET	Pression (bars)
<b>Cut Filler</b>	-	-	1.15	0.02	-
<b>Denses</b>					
Joncs 2mm	110	50	1.384	0.006	17
Joncs 1mm	110	50	1.381	0.001	36
Films 0.5mm	110	50	1.375	0.006	12
Films 0.3mm	110	50	1.362	0.002	9
Tubes 8mm	110	50	1.370	0.003	9
Tubes 3mm	110	50	1.376	0.008	15
<b>Expansés</b>					
Joncs 2mm	120	50	1.248	0.009	8
Joncs 2mm	120	200	1.259	0.011	16
Joncs 1mm	120	50	1.276	0.008	20
Joncs 1mm	120	200	1.298	0.008	55
Tubes 8mm	120	50	1.241	0.006	10
Tubes 3mm	120	50	1.244	0.001	8

TABLE 3.3 – Propriétés des différents concepts proposés pour PMI.

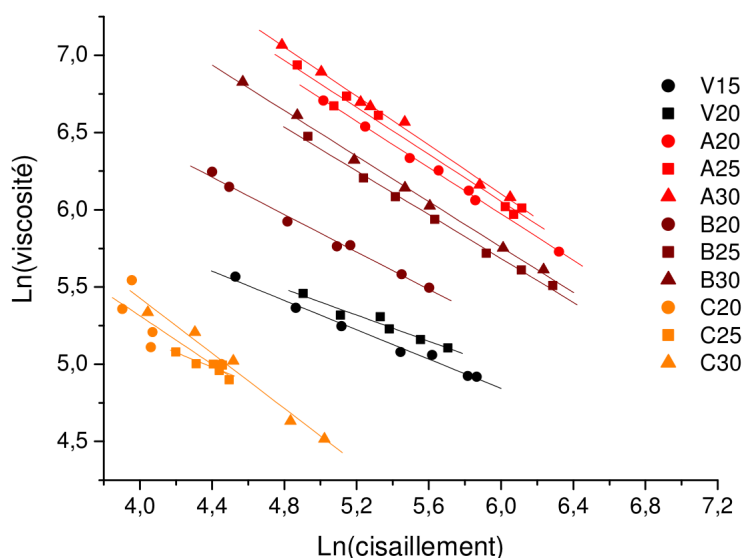


FIGURE 3.6 – Rhéologie comparée des différents grades de tabac thermoplastifiés à différents taux d'hydratation (15, 20, 25, 30%). V : Virginie, A : Burley, B : Orient et C : Lataka.

### Influence de la variété du tabac

Un élément intéressant du travail sur le tabac que nous n'avons finalement pas si souvent l'occasion de traiter est l'influence de la variété. Les cigarettiers utilisent de nombreuses variétés et des mélanges (blends) pour fixer le goût de leurs produits. Ils emploient aussi très souvent des arômes, il faut bien le dire, et il existe des sirops aromatiques goût Camel ou Marlboro.

Et les résultats montrent clairement une grande variabilité, tant au niveau des conditions d'extrusion elle-même que des propriétés rhéologiques (Figure 3.6), soulignant ainsi l'importance de la matière première et de sa connaissance. Nous avons d'ailleurs regretté à l'époque de ne pas avoir l'opportunité d'analyser finement les différences entre les variétés pour comprendre plus précisément comment le procédé peut ou ne peut pas désorganiser favorablement les parois.

### Passage à échelle industrielle

Le procédé de thermoplastification du tabac fait partie de ceux qui ont été transférés à l'échelle pilote sur la plateforme Agromat de Tarbes. Du fait d'une pression industrielle importante à

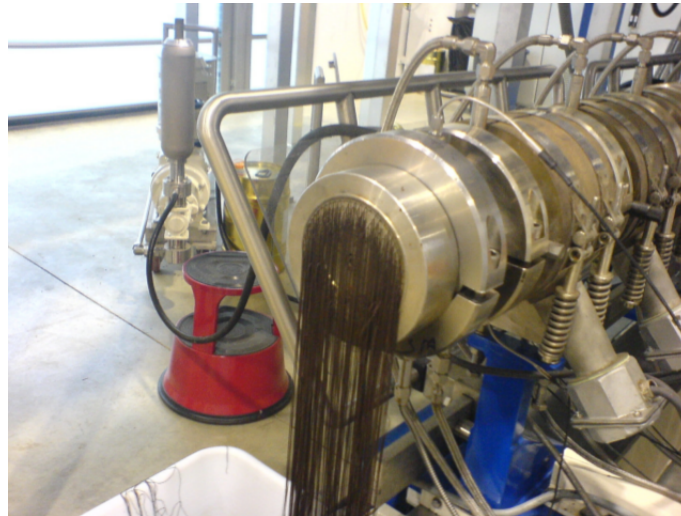


FIGURE 3.7 – Déstructuration du tabac à  $143Kg.h^{-1}$  sur l'Evolum 53.

l'époque, c'est même sur celui-ci que le plus d'essais ont été menés pour comparer les échelles et valider une échelle industrielle. Sans entrer complètement dans les détails, ces essais comparatifs à trois échelles d'extrudeuses (BC21, BC45, EV53 de chez Cleextral) pour des débits allant de  $1,5$  à  $150Kg.h^{-1}$  ont conduit aux résultats suivants :

1. la déstructuration du tabac peut effectivement s'établir à niveau égal à toutes les échelles, et donc en particulier à haut débit (i.e.  $143Kg.h^{-1}$  exactement) (Figure 3.7) ;
2. l'énergie mécanique spécifique est un très bon indicateur du niveau de déstructuration, confirmé par la rhéologie des grades extrudés mais aussi par des tests sensoriels sur les échantillons produits ;
3. à faible débit, le travail mécanique est plus important dans la zone du contre-filet ;
4. à fort débit, l'élévation de la vitesse de vis (jusqu'à  $600t.min^{-1}$ ) nécessaire pour assurer un travail suffisant, provoque un cisaillement plus important au niveau de la filière que dans les contre-filets ;
5. tous ces procédés entraînent une usure importante des vis et des filières dont il faut tenir compte.

## 3.2 “Fusion“ des polymères de réserve

L'extrusion des polymères de réserve, en particulier de l'amidon, est un champ scientifique et technologique très largement exploré, souvent pour des applications alimentaires mais aussi pour des applications matériaux ; citons en particulier les travaux fondateurs pour moi d'Ivan Tomka [5, 6, 7]. L'enjeu est assez simple : réaliser la gélatinisation, s'il s'agit d'amidon, ou la dénaturation, s'il s'agit de protéines, dans des conditions de faible hydratation avec une action mécanique conjuguée. On parle alors de "fusion". Les polymères de réserve ont généralement de plus haut poids moléculaires et ainsi dépliés ils agissent comme une matrice thermoplastique pour l'ensemble du matériaux composite.

Les travaux réalisés au laboratoire dans ce domaine ont d'abord consisté à proposer un procédé de transformation thermo-mécanique du maïs plante entière, qui a donné naissance à l'entreprise Vegeplast et que je n'ai suivi que de loin, puis de proposer un procédé analogue pour le tourteau de tournesol, et enfin d'accompagner le développement de Vegeplast à travers la mise au point de procédés plus complexes de compoundage d'une phase amylicée de plus en plus purifiée avec des polymères synthétiques biodégradables.



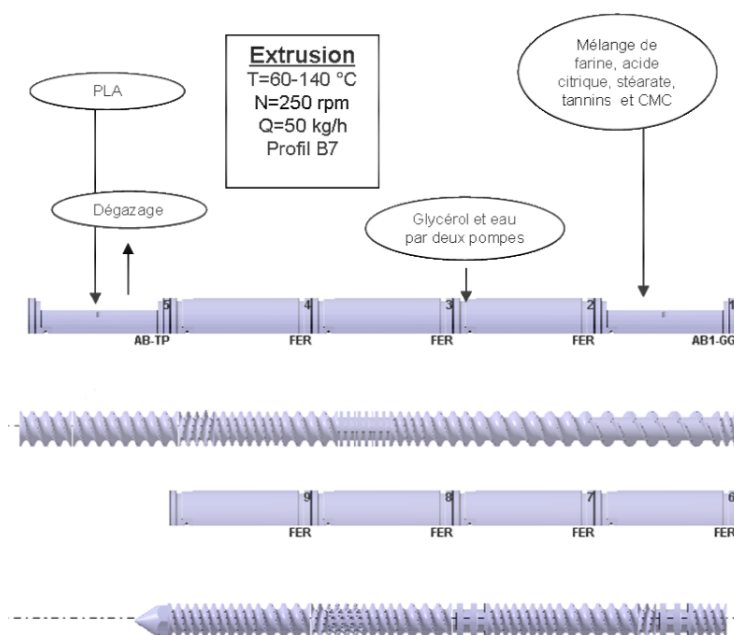


FIGURE 3.8 – Configuration de l'EV53 pour la réalisation de composites thermoplastiques farine de blé/PLA.

### Vegemat : maïs plante entière, grains de blé puis farine de blé

L'enjeu pour ces travaux était de préparer un matériau à base d'amidon pouvant être mis en œuvre industriellement par injection-moulage. Le schéma de base de déstructuration du maïs plante entière en extrusion bi-vis tel qu'il est décrit dans le brevet Vegemat [8] est finalement très proche de celui décrit plus haut pour la pulpe de betterave (Figure 3.1). La seule différence réside dans l'action réalisée au niveau de la deuxième zone, celle des contre-filets, où pour le maïs il s'agit de faire fondre l'amidon et de défibrer les fibres de la tige. L'action de défibrage n'a d'ailleurs jamais été complètement optimisée dans ce cas.

Dans la thèse d'Elodie Chabrat<sup>3</sup>, nous avons travaillé à l'optimisation d'un mélange farine de blé/Acide Polylactique (PLA) en extrusion bi-vis à échelle pilote. L'originalité résidait dans la volonté de conserver une phase naturelle largement majoritaire (75/25 farine/PLA) et donc de n'envisager le PLA que comme un adjuvant. Le travail a été démarré à toute petite échelle (trop petite d'ailleurs) sur une extrudeuse de paillasse pour la sélection des additifs, puis a été transposé sur l'extrudeuse Evolum 53 de Tarbes. La difficulté de ce genre de manipulations est de réussir à compacter toutes les opérations unitaires réalisées dans l'extrudeuse : imprégnation, mélange, fusion, séchage, formulation, mélange, granulation. Pour y parvenir, la configuration de l'extrudeuse et le schéma synthétique du plan d'expériences ayant été utilisés sont présentés respectivement sur les Figure 3.8 et Figure 3.9.

Synthétiquement, les conclusions de cette étude sont les suivantes :

- l'eau rend le procédé moins gourmand énergétiquement mais ne semble pas avoir d'influence sur les propriétés mécaniques finales du matériaux alors qu'une fusion avec moins d'eau devrait, a priori, provoquer une plus grande diminution de la longueur des chaînes d'amidon,
- la quantité de glycérol doit être choisie avec beaucoup de précautions car s'il facilite le déroulement du process, il est aussi très défavorable aux propriétés mécaniques du composite,
- l'addition d'un lubrifiant lors du compoundage est totalement néfaste à l'ensemble du procédé,

3. Chabrat, E. Développement de nouvelles formulations d'agromatériaux thermoplastiques par mélange en extrudeur bivi de céréales et de polymères issus de ressources renouvelables. (Toulouse, INPT, 2012).

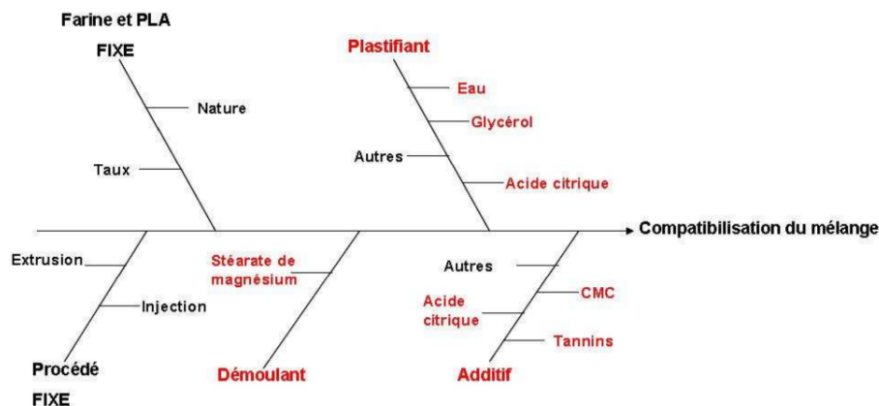


FIGURE 3.9 – Diagramme d’Ishikawa pour la compatibilisation des mélanges farine de blé/PLA.

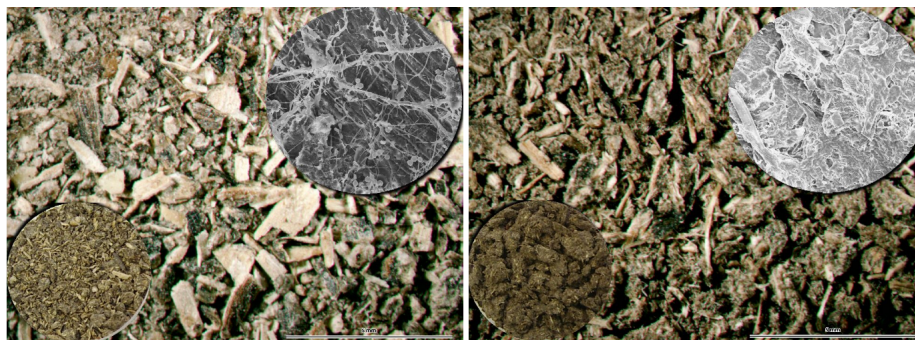


FIGURE 3.10 – Morphologie du tourteau de tournesol à différentes échelles, avant (gauche) et après extrusion (droite).

- le seul adjuvant qui améliore vraiment la compatibilisation du mélange est l’acide citrique, mais nous aurons l’occasion d’en re-discuter un peu plus tard.

Par la suite, la thèse d’Houssein Abdillahi<sup>4</sup> qui était très centrée sur le matériau lui-même et sur l’application (une barquette alimentaire) n’a pas apporté de grosses nouveautés d’un point de vue du procédé. Tout au plus, elle a montré que ce type de manipulations pouvait aussi être réalisé avec des mélanges ternaires en incluant un autre thermoplastique synthétique biodégradable, ici le Polyhydroxybutyrate (PHB).

### Déstructuration du tourteau de tournesol

Les travaux du laboratoire sur le tourteau de tournesol, résidu de l’extraction de l’huile de la graine et co-produit agricole local, ont débuté bien avant mon arrivée avec le dépôt de brevets concernant la préparation d’un adhésif à partir des protéines extraites [9], la fabrication de matériaux par pressage [10] et par injection-moulage [11]. Pour autant, le traitement thermo-mécanique des tourteaux d’oléagineux riches en protéines n’avait pas été complètement étudié et constituait un défi tant on en savait peu sur la texturation des protéines. Cela a un peu changé aujourd’hui grâce à des travaux plus récents [12, 13, 14, 15] mais les applications demeurent confidentielles.

Du point de vue du procédé, la déstructuration du tourteau n’ayant pas conduit directement à une phase pouvant s’écouler en sortie de filière, la démarche a donc consisté avant tout à réaliser la dénaturation des globulines et le défibrage des fibres de la coque de la graine. Malheureusement,

4. Abdillahi, H. Propriétés barrière et mécaniques d’agromatériaux thermoplastiques à base de farine de blé et de polyesters biosourcés et biodégradables. (Toulouse, INPT, 2014).

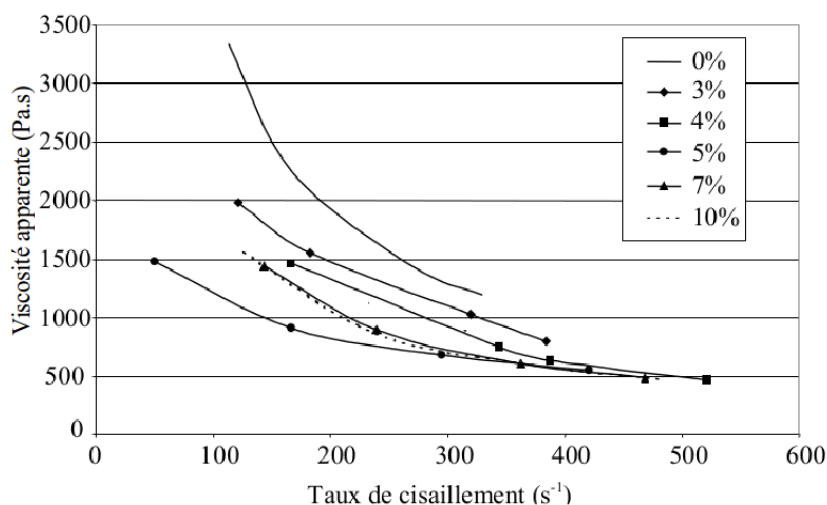


FIGURE 3.11 – Influence du taux de sulfite de sodium sur la viscosité du tourteau de tournesol extrudé. MS=75%, 120°C, filière : D=3mm, L/D=10.

comme pour le maïs, ce défilage n'a pas été ni analysé ni contrôlé. La manipulation d'extrusion était donc réduite à une zone de mélange/imprégnation et une seule zone de contrainte où la température était suffisante pour permettre la dénaturation des protéines<sup>5</sup>. Les extrudats comportaient alors des fibres de plus petites tailles et moins agrégées et ne comportaient plus les corpuscules protéiques natifs (Figure 3.10). Cependant pour pouvoir atteindre un écoulement suffisant pour envisager des transformations thermoplastiques type injection-moulage, le recours à un agent réducteur a été nécessaire. Utilisé dans un premier temps, juste avant l'injection, celui-ci s'est montré particulièrement efficace, permettant d'abaisser suffisamment la viscosité du tourteau pour qu'il soit injecté avec seulement 20% d'eau (Figure 3.11).

Par la suite, la thèse de Céline Geneau<sup>6</sup> s'est d'abord heurtée à un problème majeur lié à la culture du tournesol : la baisse marquée du taux de protéines dans le tourteau : de 35,7% en 1995 à 29,4% en 2002. La sélection du tournesol est, en effet, faite uniquement dans le but d'améliorer la production en huile et tant pis si le taux de protéines chute. Le reste de la thèse est plus axé sur l'injection-moulage et sur le suivi des conséquences du procédé à l'échelle des protéines (de leur extractibilité mais aussi de leur poids moléculaire), mais nous y reviendrons plus tard.

La thèse de Julien Humbert<sup>7</sup> devait, en suivant, permettre d'industrialiser le procédé. Elle a démontré qu'une configuration de compoundage classique telle que celle présentée au-dessus (Figure 3.1 page 24) pouvait être utilisée avec l'ajout de l'agent réducteur lors de procédé de déstructuration. Elle a aussi prouvé la faisabilité technico-économique de la fabrication de pots horticoles en tourteau mais que le partenaire industriel de l'époque, AB7 Industries, a délaissé au profit d'un procédé intégré de fabrication d'agro-granulats formulés pour la fertilisation ou la remédiation des sols dont il va être question tout de suite.

5. Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F. & Rigal, L. New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake. *Bioresour. Technol.* 97, 553–561 (2006).

6. Geneau-Sbartai, C. Procédé d'élaboration d'agro-matériau composite naturel par extrusion bivis et injection moulage de tourteau de tournesol. (Toulouse, INPT, 2006).

7. Humbert, J. Conception, élaboration et production d'agro-composites à partir de tourteau de tournesol : étude du procédé d'extrusion-formulation-granulation et d'injection-moulage. (Toulouse, INPT, 2008).



FIGURE 3.12 – Sortie de filière lors de l’extrusion de mélanges formulés Farine de blé/PLA.

### 3.3 Procédés intégrés : désassemblage, compoundage et mise en forme

Pour la plupart des procédés présentés ci-dessus, l’utilisation d’une filière en sortie d’extrudeuse impose effectivement une étape de mise en forme à la sortie. Mais le fait que l’objet en sortie de filière soit l’objet final, et non un élément intermédiaire avant une autre étape de mise en œuvre, change un peu la donne car cela impose une bien meilleure définition de celui-ci et des conditions opératoires dictées par la mise en forme. Pour illustrer cela, dans le cas de l’extrusion des mélanges Farine de blé/PLA par exemple, les joncs ont tendance à s’expanser en sortie (Figure 3.12) et ne peuvent pas être granulés correctement pour toutes les formulations. Mais en soi, ce n’est pas directement un problème parce qu’un broyage particulier permet d’obtenir des particules calibrées pour l’alimentation d’une presse à injecter.

#### Fabrication d’agrogranulats de tourteau de tournesol

Le premier cas concerne à nouveau les travaux de thèse de Julien Humbert et a été breveté<sup>8</sup>. L’idée directrice derrière ce procédé est que le granulé formulé et thermoplastifié peut être le produit final. Bien calibré et bien formé, il peut être vendu à des plasturgistes pour une transformation ultérieure mais aussi, et c’est l’originalité, utilisé tel quel. Dans ce cas, le principe est d’utiliser ces granulats comme supports biodégradables de molécules actives, en particulier pour l’agriculture. Des granulés contenant un agent phytosanitaire naturel seraient épanchés sur le champs et la dégradation de ceux-ci libérerait lentement l’actif tout en enrichissant le sol en azote du fait de la richesse en protéines du tourteau de tournesol.

#### Fabrication de films de tabac en une seule étape

Le deuxième cas concerne les travaux avec PMI. Le process final réalisait en une seule étape d’extrusion bi-vis la déstructuration de la paroi du tabac, sa plastification par le glycérol, la mise en forme du mélange sous forme de films et la découpe en ligne de ces feuilles sous forme de brins, comme c’est classiquement le cas dans le cas du tabac à cigarettes. Éventuellement, il comprenait aussi l’adjonction d’un additif supplémentaire comme le menthol même si le caractère hydrophobe de cette molécule pose de nombreux problèmes lors de l’extrusion. Ce procédé en une seule étape a lui aussi été validé à échelle industrielle (Figure 3.13).

#### Encapsulation de parfum dans une matrice hygroscopique

L’encapsulation par extrusion bi-vis est un champs d’application de l’extrusion qui semble revenir assez fort tant pour des applications dans l’agro-alimentaire que dans le biomédical. La

8. Humbert, J. et al. Preparing calibrated plastic composite agroaggregate comprises introducing sulfite salt solution in extrusion device filled with vegetable protein material and water, adjusting amount of water, and subjecting to pressure. Patent n°FR2940297, 2010.

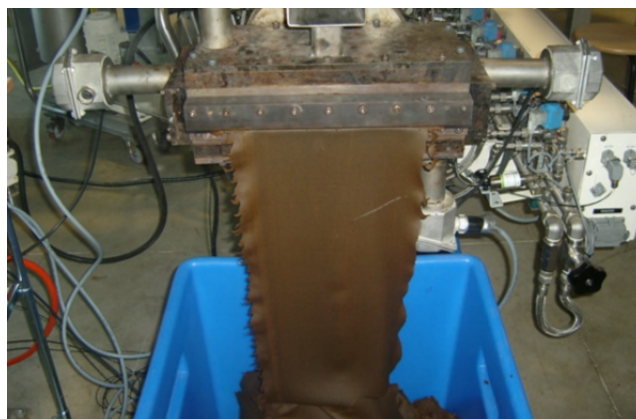


FIGURE 3.13 – Films de tabac de 35cm de large obtenus en continu avec un procédé en une seule étape ( $Q_s=75Kg.h^{-1}$  et  $N=600t.min^{-1}$ .)

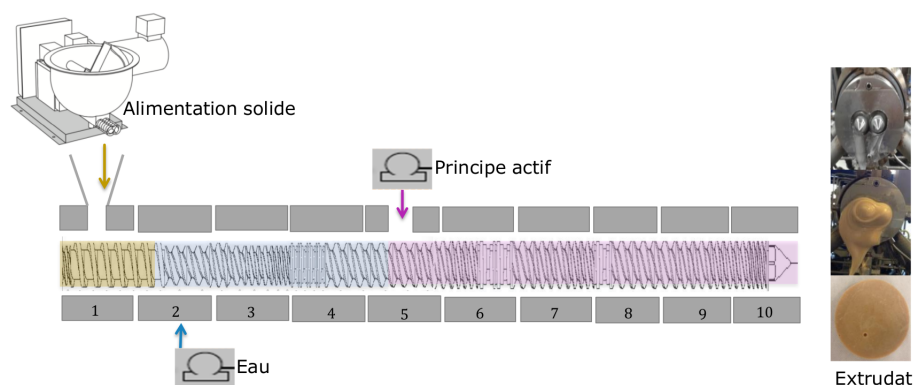


FIGURE 3.14 – Schéma de principe du procédé d'extrusion développé avec Givaudan.

thèse de Natalia Castro<sup>9</sup> nous a d'ailleurs permis de faire un très joli travail bibliographique sur le sujet grâce notamment au recul de Christian Quellet, l'ex-expert extrusion de Givaudan<sup>10</sup>. Mais là n'est pas l'essentiel, il est plutôt dans la nouvelle démarche entreprise en collaboration au laboratoire avec Vanessa Durrieu et Christine Raynaud. L'objectif de ce projet était de mettre au point un procédé d'extrusion bi-vis permettant :

- d'encapsuler jusqu'à 20% de parfum (le travail a commencé avec un composé modèle simple le Mygliol avant de tester un parfum technique à 32 molécules),
- dans une matrice naturelle biodégradable,
- d'obtenir un produit final suffisamment hygroscopique pour permettre la libération du parfum lors de variations d'humidité, et éventuellement susceptible de s'effriter et disparaître en fin d'utilisation!

Toutes ces contraintes nous ont conduit à employer en extrusion, pour la première fois chez nous, des oligosaccharides à chaînes courtes, des maltodextrines, d'y ajouter un biopolymère amphiphile (les protéines de pois ont alors été choisies) pour texturer le mélange et faciliter l'incorporation de molécules hydrophobes, et, enfin, à réfléchir sur le procédé d'extrusion pour que le mélange soit favorisé (Figure 3.14). En sortie, l'extrudat était assez liquide mais a pu être mis en forme pour produire en une seule étape un nouveau désodorisant d'intérieur.

9. Castro, N. Incorporation et libération de composés organiques volatils dans une matrice d'agro-matériaux par extrusion bi-vis. (Toulouse, INPT, 2016).

10. Castro, N., Durrieu, V., Raynaud, C., Rouilly, A., Rigal, L. & Quellet, C. Melt extrusion encapsulation of flavors :a review. *Polymer Reviews* 56, 137–186 (2016).

## Chapitre 4

# Analyses physico-chimiques des polymères naturels

La caractérisation des propriétés physico-chimiques des biopolymères est cruciale pour suivre les transformations mais permet aussi d'analyser assez finement certaines interactions au sein de la matière pour mieux contrôler les procédés et améliorer les propriétés des matériaux. Le rapport à l'eau est à nouveau crucial puisque l'eau adsorbée fait partie intégrante de la matière et qu'en fonction de sa quantité les propriétés peuvent changer du tout au tout.

### 4.1 Analyses thermique, thermomécanique et thermomécanique dynamique

Les premières bases de la compréhension des phénomènes mis en jeu pour la mise en œuvre des agro-matériaux ont été posées dans l'agro-alimentaire dans les années 80 avec notamment la mise en évidence des phénomènes de sorption/désorption d'eau et le concept de transition vitreuse des biopolymères hydratés [16, 17].

#### Autour de la mesure de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en DSC

C'est donc tout naturellement que ma toute première publication a été dédiée à l'analyse DSC de la transition vitreuse d'isolats protéiques de tournesol à différents taux d'hydratation<sup>1</sup>.

15 ans après, même si certains choix sont discutables (en particulier à faible taux d'hydratation), cette publication a le mérite d'emblée de soulever la problématique de l'eau et son influence directe sur la mesure. Nous avons d'ailleurs utilisé différents types de capsules pour les différents niveaux d'hydratation et montré alors comment les changements d'état de l'eau adsorbée pouvaient compliquer l'analyse des données (Figure 4.1). Or à cette époque, et malheureusement encore aujourd'hui, beaucoup d'intégrations de saut de ligne de base en DSC pourraient être discutées!

Cette histoire de transition vitreuse mérite ici une petite digression. Le modèle de compréhension classique pour les biopolymères est que l'eau joue le rôle de plastifiant et abaisse la température à laquelle le mouvement brownien des monomères se transmet à suffisamment d'unités pour provoquer un changement macroscopique des propriétés du polymère. Jusque là tout est relativement clair, les variations de la température de transition vitreuse peuvent être modélisées facilement en tenant compte de la contribution du polymère et de celle du plastifiant, ici l'eau (Figure 4.2). Cela se complique à cause de la volatilité de l'eau. Avec l'augmentation de la température, l'activité de l'eau, correspondant finalement à son niveau d'interaction avec les biopolymères, augmente, elle est donc de plus en plus libre et tend à s'évaporer. Dans tous les systèmes de mesure d'analyse thermique, la montée en température est lente (5 à 20°C.min<sup>-1</sup>) laissant aux molécules

---

1. Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F. & Rigal, L. DSC study on the thermal properties of sunflower proteins according to their water content. *Polymer* 42, 10111–10117 (2001).

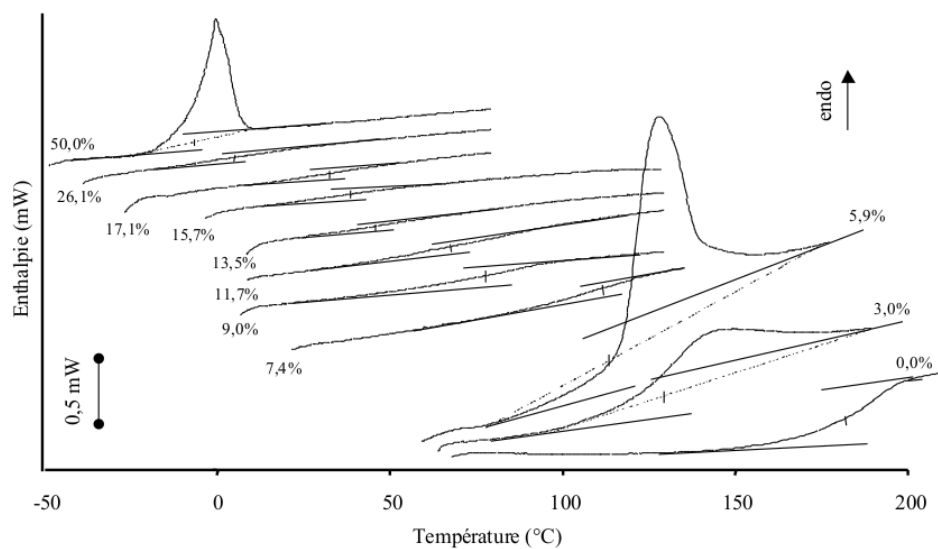


FIGURE 4.1 – Détermination de la transition vitreuse des protéines de tournesol en fonction de leur teneur en eau.

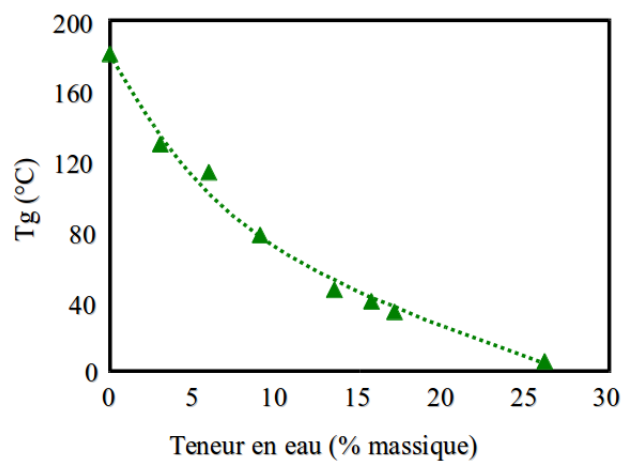


FIGURE 4.2 – Evolution de la température de transition vitreuse des protéines de tournesol en fonction de leur teneur en eau et sa modélisation selon le modèle de Couchman-Karas (en pointillés).

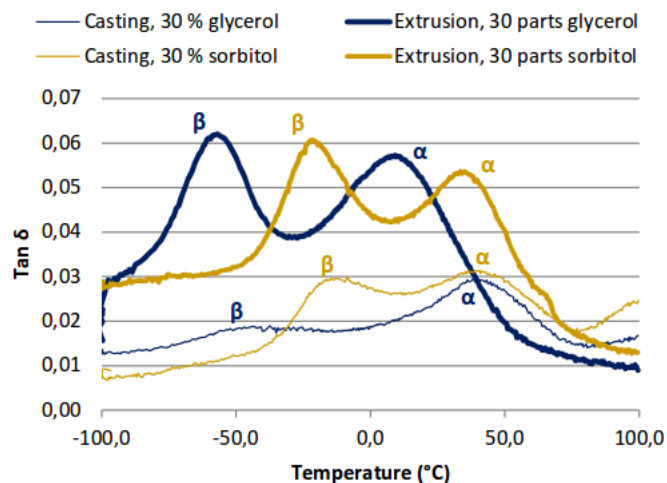


FIGURE 4.3 – Facteur de perte en analyse mécanique dynamique (DMA) de films d’hémicelluloses.

d’eau adsorbées le loisir de se libérer et éventuellement de s’évaporer. La solution classique consiste à contraindre le tout dans une capsule hermétique (en DSC) ou sous une couche de graisse (en DMA) mais il demeure délicat d’affirmer que ce que l’on observe (en particulier pour des humidités inférieures à l’humidité d’équilibre) est bien la transition vitreuse du biopolymère étudié et non la manifestation de l’évaporation de l’eau (qui est endothermique, rappelons le) dans ces conditions hermétiques. D’autant que, pour compliquer l’ensemble, les transitions observées sont de l’ordre de  $0,5 J.g^{-1}.^{\circ}C^{-1}$  et donc finalement assez peu visibles, surtout lorsque l’on compare cela à celles observées pour des polymères synthétiques. C’est l’une des principales raisons pour lesquelles la DMA est de plus en plus utilisée. Elle présente le défaut de nécessiter un matériau formé à solliciter (quoique cela commence à se discuter) mais est nettement plus sensible.

### Relaxations $\alpha$ et $\beta$ en analyse mécanique dynamique

Pour le pilotage des transformations mécaniques, la DSC apporte des informations essentielles au niveau de la “fusion” des biopolymères de réserve. La mesure de la température de transition vitreuse est, elle, surtout nécessaire pour caractériser les matériaux obtenus, principalement d’ailleurs pour analyser des interactions au sein d’un mélange. Elle se fait donc finalement plus facilement en DMA, et depuis mon postdoc en 2003 je n’ai que très rarement utilisé la DSC pour une mesure de  $T_g$ .

De manière générale, et tel que cela a été très bien décrit par nos collègues de l’INRA de Nantes [18], on observe pour des systèmes de biopolymères plastifiés (comprenant un plastifiant externe) deux relaxations en DMA (comme par exemple pour des films d’hémicelluloses de blé (Figure 4.3)) :

- une relaxation  $\alpha$ , entre 10 et 80°C, attribuée aux chaînes principales de biopolymères, la phase dite riche en polymère,
- une relaxation  $\beta$ , à beaucoup plus faible température (entre -70 et -10°C), attribuée aux bouts de chaînes, à la phase riche en plastifiant.

Du coup la relaxation  $\alpha$  est en général utilisée pour analyser finement des interactions entre deux phases polymères, par exemple dans le cas de l’ajout de caoutchouc naturel dans des films d’amidon<sup>2</sup>, ou de PLA dans une phase amyliacée<sup>3</sup>. Ce qu’on observe alors c’est le déplacement ou la déformation du pic à cause du second polymère, vers des température plus élevées lorsque

2. Rouilly, A., Rigal, L. & Gilbert, R. G. Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber. *Polymer* 45, 7813–7820 (2004).

3. Chabrat, E., Abdillahi, H., Rouilly, A. & Rigal, L. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I : Thermal, mechanical and morphological properties. *Industrial Crops and Products* 37, 238–246 (2012).



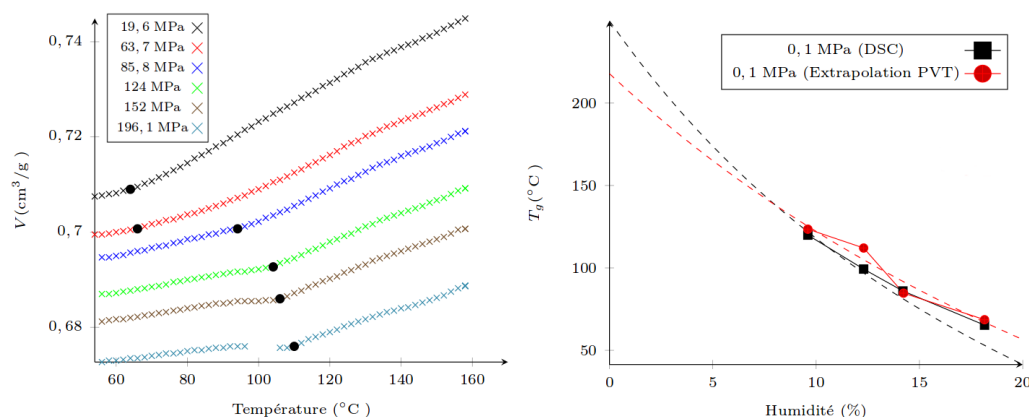


FIGURE 4.4 – Diagrammes PVT isobares de l’amidon amorphe stabilisé à 60% (gauche) et extrapolation des valeurs de  $T_g$  à différents taux d’hydratation à pression atmosphérique (droite).

celui-ci présente une relaxation  $\alpha$  plus élevée que celle du biopolymère et vers des températures plus faibles dans le cas inverse.

Mais la relaxation  $\beta$  peut aussi apporter des informations intéressantes en cas de compétition entre plastifiants ou pour des procédés qui nécessitent des quantités importantes de plastifiants<sup>4</sup>. Une récente étude a même démontré l’apparition de 3 relaxations dans le cas de l’analyse de films de gluten de blé thermopressés, mettant en lumière des mobilités à plusieurs échelles dans ces systèmes plastifiés complexes [19]. Nous nous essayons aussi depuis quelques années à la DMA des poudres dans des feuillets en aluminium. Si la technique permet de travailler avec des poudres ce qui dans certains cas permet de s’affranchir d’un procédé de mise en forme qui pourrait entraîner des modifications internes, elle ne permet pas de remonter au module et fait apparaître de nombreuses relaxations de faibles amplitudes qui sont parfois difficiles à analyser. Mais dans certains cas, comme celui des matériaux encapsulants à base de maltodextrines, qui sont extrêmement friables, c’est la seule qui permette de manière satisfaisantes de mesurer la relaxation correspondant à la transition vitreuse<sup>5</sup>.

### Analyse thermomécanique de la transition vitreuse de l’amidon et de la cellulose par analyse PVT

Des travaux plus récents ont été entrepris au laboratoire pour tenter d’analyser le comportement thermique des polysaccharides sous l’effet de la pression mécanique<sup>6</sup>.

Le principe est assez simple, il consiste à suivre les variations de volume d’un échantillon placé sous contrainte dans un dilatomètre en fonction de l’humidité. Ce type de système permet en particulier d’étudier plus finement les événements thermiques d’échantillons faiblement hydratés qui se produisent à des températures proches de  $100^{\circ}\text{C}$  puisque l’eau est contrainte avec l’échantillon et que l’ensemble est maintenu hermétiquement entre 2 joints en Teflon. Dans le cas de l’amidon amorphe, on observe clairement un changement de pente dans l’augmentation de volume en fin d’isobares (Figure 4.4) et en extrapolant ces valeurs à pression atmosphérique on obtient des valeurs de  $T_g$  dans la même gamme que celles mesurées en DSC mais qui tendent vers une valeur plus faible pour un taux d’hydratation nul :  $T_g^0 = 218^{\circ}\text{C}$ . Ces études ont par ailleurs permis de mesurer l’influence de la pression sur la température de transition vitreuse de l’amidon (Figure 4.5), ce qui présente un fort intérêt pour le contrôle du refroidissement dans les procédés de moulage.

4. Rouilly, A., Meriaux, A., Geneau, C., Silvestre, F. & Rigal, L. Film extrusion of sunflower protein isolate. *Polym. Eng. Sci.* 46, 1635–1640 (2006).

5. Castro, N. C. Incorporation et libération de composés organiques volatils dans une matrice d’agro-matériaux par extrusion bi-vis. (Toulouse, INPT, 2016).

6. Jallabert, B. Étude du comportement sous pression mécanique uniaxiale de la cellulose et de l’amidon (natif et amorphe) : influence de la température et du taux d’hydratation. (Toulouse, INPT, 2014).

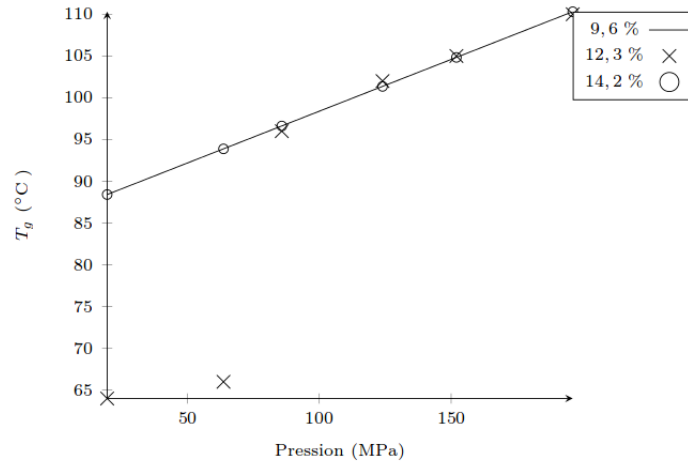


FIGURE 4.5 – Dépendance à la pression de la  $T_g$  de l'amidon amorphe mesurée d'après les diagrammes PVT.

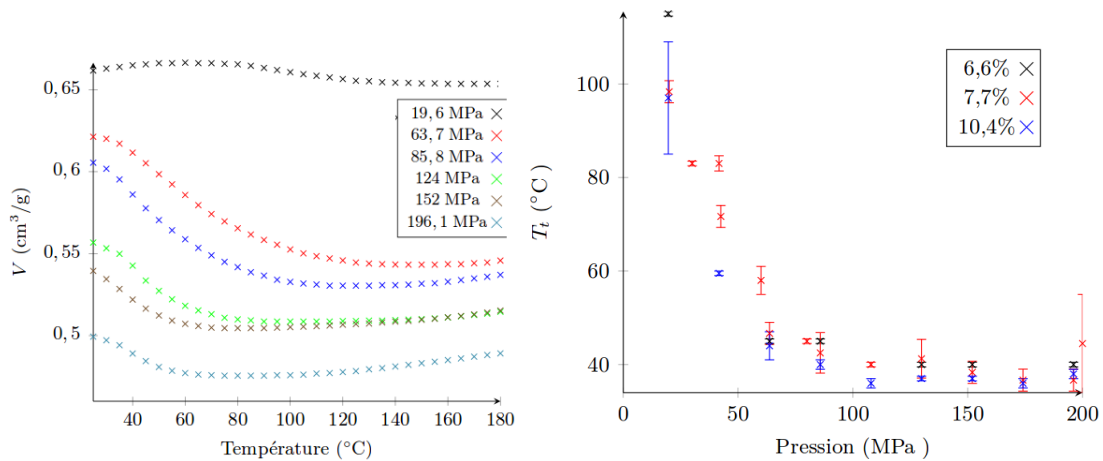


FIGURE 4.6 – Diagrammes PVT isobares de l' $\alpha$ -cellulose stabilisée à 60% (gauche) et variations de  $T_t$  en fonction de la pression à différents taux d'hydratation (droite).

La dépendance linéaire de la  $T_g$  avec la pression est d'ailleurs beaucoup plus faible que pour des polymères synthétiques, peut-être à nouveau en raison de la présence d'eau adsorbée.

Dans le cas de la cellulose, pour laquelle nous avons proposé une première modélisation du comportement PVT<sup>7</sup> qui depuis a été reprise par de vrais spécialistes [20], le cas est un peu différent. La compression à l'état solide donne des isobares comportant un point d'inflexion ( $T_t$ ) et c'est ce point d'inflexion que nous avons relié à la transition vitreuse de la phase amorphe de la cellulose, en accord d'ailleurs avec d'autres travaux récents sur l'analyse thermomécanique des biopolymères [21].

Extrapolée à pression atmosphérique, la température de transition vitreuse pour des taux d'hydratation de 10,4 et 7,7% serait approximativement égale à 125°C alors que pour 6,6% elle serait d'environ 140°C (Figure 4.6). En revanche l'influence de la pression est à considérer comme une augmentation de la contrainte mécanique sur l'échantillon solide et ne peut être considérée comme dans le cas d'un matériau polymère homogène à l'état caoutchouteux dont on réalise le diagramme

7. Jallabert, B., Vaca-Medina, G., Cazalbou, S. & Rouilly, A. The pressure-volume-temperature relationship of cellulose. Cellulose 20, 2279–2289 (2013).

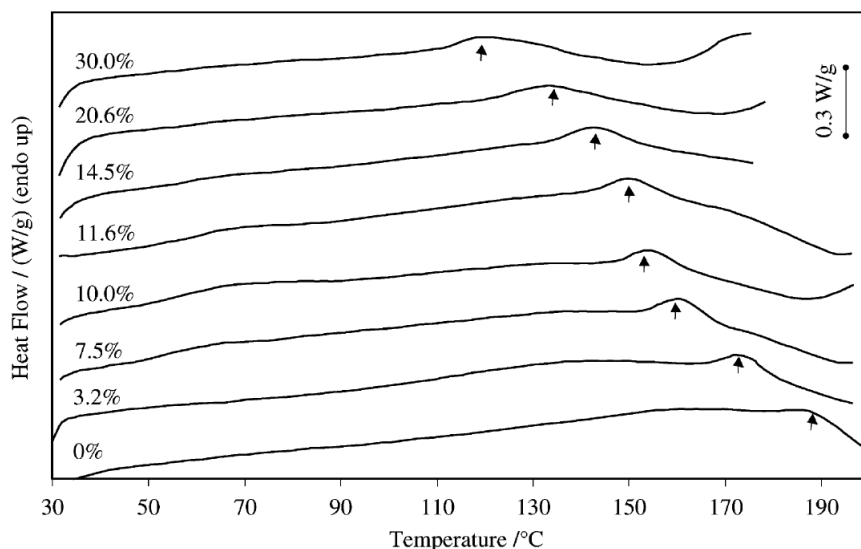


FIGURE 4.7 – Thermogrammes du tourteau de tournesol à différents taux d’hydratation en capsules hermétiques.

PVT. Mais comme dans le cas de la cellulose, la transition vitreuse est particulièrement compliquée à mesurer, en particulier parce que la phase amorphe est en général très minoritaire et très contrainte par la phase cristalline, ce nouveau type d’approche pourrait permettre d’avancer dans l’analyse de ses propriétés.

### Analyse DSC de la fusion des biopolymères de réserve

En quête d’un événement thermique pouvant permettre d’être en ligne avec les procédés de désassemblage voire de mise en œuvre de matières brutes, nous nous sommes rapidement penchés sur l’utilisation de capsules DSC hermétiques et résistantes à la pression. Celles-ci permettent en effet de conserver l’hydratation de l’échantillon à des températures jusqu’à 180 – 200°C. La fusion de l’amidon en DSC a été très largement étudiée et est très bien documentée [22]. Le suivi de l’état de structuration de l’amidon tout au long des procédés a pu donc être réalisé relativement facilement.

Dans le cas des protéines, la dénaturation n’avait été que très peu décrite en conditions de faible hydratation. Dans le cadre d’une collaboration de thèse fructueuse avec Olivier Orliac, nous avons donc entrepris ce travail en prenant comme substrat le tourteau de tournesol<sup>8</sup>.

Nous avons donc dans un premier temps analysé les thermogrammes et associé le tout petit pic visible sur la large bosse à la dénaturation des protéines globulaires du tourteau (Figure 4.7). L’intégration de ces pics (Table 4.1) nous avait permis de vérifier que la température de dénaturation diminue moins avec le taux d’hydratation que la  $T_g$  mais qu’elle tend vers la valeur classiquement mesurée en excès d’eau (autour de 70°C). Nous avons aussi constaté l’augmentation de l’enthalpie de dénaturation avec l’humidité et attribué ce phénomène à une possible coagulation exothermique à haute température ou plus simplement à l’augmentation de la pression dans la capsule avec la température. C’est la première fois, à ma connaissance, qu’une tentative pour relier les phénomènes thermiques à une pression de vapeur d’eau dans une capsule de DSC est entreprise. C’est, certes, un peu bancal car l’eau contenue dans la capsule n’est pas sous forme liquide et que de plus les échantillons étant faiblement hydratés cette eau est peu libre. Pourtant cette idée m’a toujours un peu obsédé et j’ai continué dans cette direction avec une autre étude DSC en capsules hermétiques mais avec de la pulpe de betterave thermoplastifiée cette fois.

8. Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F. & Rigal, L. Thermal denaturation of sunflower globulins in low moisture conditions. *Thermochim. Acta* 398, 195–201 (2003).

Moisture content (%)	Peak temperature (°C)	Water vapor pressure (bar)	Enthalpy (J/g <sub>sample</sub> )	Enthalpy (J/g <sub>DM</sub> )	Enthalpy (J/g <sub>protein</sub> )
0	189.5 ± 1.6	–	2.6 ± 0.1	2.6	6.7
3.2	172.8 ± 0.7	8.5	2.9 ± 0.1	3.0	7.8
7.5	160.4 ± 0.3	6.2	2.8 ± 0.1	3.0	7.8
10.0	154.4 ± 0.7	5.3	3.0 ± 0.1	3.3	8.6
11.6	150.2 ± 0.2	4.8	2.7 ± 0.3	3.0	7.9
14.5	143.1 ± 0.9	3.9	3.2 ± 0.2	3.7	9.7
20.6	133.4 ± 0.1	2.9	3.3 ± 0.1	4.2	10.8
30.0	119.9 ± 0.5	2.0	3.3 ± 0.2	4.7	12.2

TABLE 4.1 – Température et enthalpie de dénaturation des protéines du tourteau de tournesol.

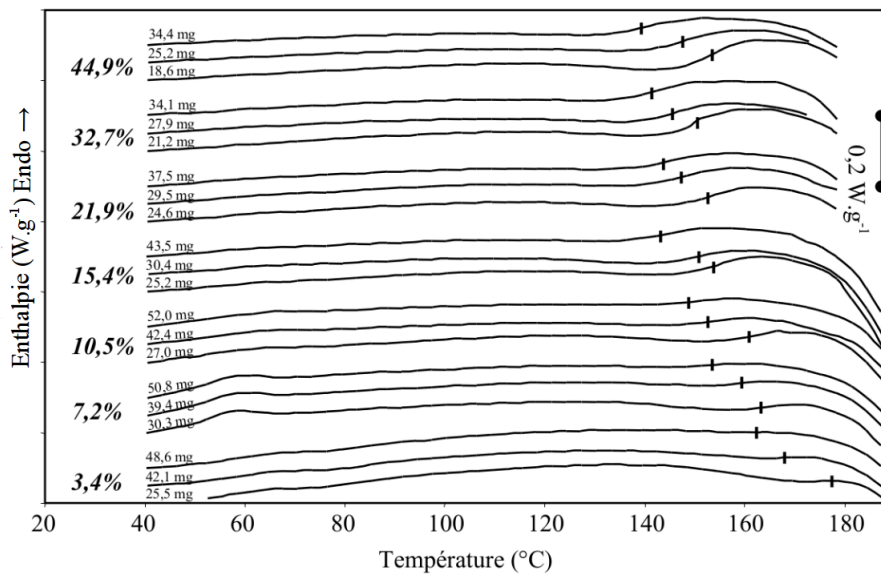


FIGURE 4.8 – Analyse DSC de la pulpe de betterave thermoplastifiée en capsules hermétiques moyenne pression.

### Un drôle de phénomène en DSC mis en évidence sur de la pulpe de betterave thermoplastifiée

Quand j’ai réalisé ce travail, je cherchais désespérément un événement thermique qui correspondrait à un phénomène que j’observais à chaque extrusion, à chaque injection : la concordance systématique entre la température idéale de mise en œuvre et le taux d’hydratation des échantillons et cela quelle que soit la matière traitée : 20%  $\Rightarrow$  140°C, 25%  $\Rightarrow$  130°C, 30%  $\Rightarrow$  120°C.

Pour des polymères amorphes synthétiques, on considère couramment qu’il faut être assez haut au dessus de la  $T_g$ , 50°C ou 70°C au dessus, pour avoir un écoulement suffisant. Mais dans le cas des biopolymères hydratés, dès que la température est un peu trop élevée des poches de vapeur se créent dans les outillages et empêchent toute mise en œuvre, et si elle est trop faible, ça force et ça s’auto-échauffe. Il existe donc des conditions optimales qui représentent un équilibre métastable. En travaillant avec Philippe Maréchal<sup>9</sup>, je me suis finalement penché sur un phénomène endothermique observé à haute température et uniquement dans les capsules aciers moyenne pression<sup>10</sup>. Ce phénomène s’apparente à un saut de ligne de base vers l’endotherme (Figure 4.8) comme la transition vitreuse et dépend à la fois de la masse de l’échantillon et de son taux d’hydratation. La température du phénomène, que nous avons appelé à l’époque “plastification”, diminue avec l’aug-

9. Marechal, P. 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, 2001).

10. Rouilly, A., Jorda, J. & Rigal, L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. II. Thermal and rheological properties of thermoplastic SBP. Carbohydr. Polym. 66, 117–125 (2006).

Humidité (%/MS)	Masse (mg)	$T_p$ (°C)	$P_{\text{sat}}(\text{H}_2\text{O})$ (bars)	$\Delta C_p$ ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ )
<b>3,4</b>	25,55	175,9	9,1	0,066
	42,08	168,4	7,5	0,012
	48,57	162,5	6,6	0,012
<b>7,2</b>	30,27	164,2	6,8	0,096
	39,45	159,0	6,0	0,078
	50,76	153,5	5,2	0,066
<b>10,5</b>	27,02	160,2	6,2	0,159
	42,38	152,9	5,1	0,117
	51,98	148,5	4,6	0,100
<b>15,4</b>	25,16	154,1	5,3	0,272
	30,42	150,7	4,9	0,243
	43,53	143,7	4,0	0,211
<b>21,9</b>	24,6	152,2	5,0	0,317
	29,5	147,8	4,5	0,292
	37,5	144,4	4,1	0,267
<b>32,7</b>	21,25	150,9	4,9	0,448
	27,92	146,4	4,3	0,367
	34,08	142,1	3,8	0,321
<b>44,9</b>	18,59	153,4	5,2	0,495
	25,19	148,0	4,5	0,350
	34,42	140	3,6	0,265

TABLE 4.2 – Température, pression de vapeur saturante à cette température et amplitude du phénomène thermique relevé en capsules moyenne pression.

mentation de l’humidité mais aussi avec l’augmentation de la masse de l’échantillon. On constate aussi assez nettement que l’amplitude du phénomène s’accroît très nettement avec l’augmentation du taux d’hydratation des échantillons (Table 4.2).

En extrapolant les courbes  $T_p = f(m)$ , modélisées de manière assez satisfaisante par des droites, et en ramenant l’ensemble au volume de la capsule, nous avons finalement proposé des courbes de variation de cette température pour différentes masses volumiques dans la gamme de celles atteintes lors des transformations mécaniques. Et de ces courbes peuvent être extraites assez précisément les températures énoncées avant : par exemple le transformation de la pulpe de betterave en extrusion bi-vis s’opère vers 120°C pour une masse volumique apparente d’environ  $0,8\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  et un taux d’hydratation de 30% (Figure 3.3, page 26) et la courbe donne une température de 128°C. Et comme, a priori, le température (mesurée par l’appareillage) et la masse volumique apparente dans le contre-filet (mesurée par pesée et hors fonctionnement) étaient sous-estimées, le résultat de l’extrapolation n’est pas si mauvais.

Avec le recul des années, je sais bien que ces analyses DSC menées à  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , dans des capsules en acier (plus faiblement conductrice que celles en aluminium) et avec des quantités d’échantillons pouvant atteindre 50mg sont totalement discutables. Mais je reste persuadé que dans des conditions de température et de pression élevées, l’eau adsorbée par les biopolymères joue un rôle encore méconnu sur les propriétés physico-chimiques des biopolymères, et en particulier leur l’écoulement. En milieu confiné, sous l’effet de la température, cette eau est d’abord en partie désorbée par la température (en tout cas on peut imaginer que le niveau d’interaction entre les fonctions polaires (hydroxyles principalement) des biopolymères et les molécules d’eau diminue très largement). Et c’est finalement peut-être le passage à l’état vapeur de cette eau désorbée au sein de la matière qui donnerait une liberté supplémentaire aux chaînes et dont on observe la manifestation sur les thermogrammes en capsules hermétiques. Plus la quantité d’eau dans l’échantillon est importante plus il sera facile d’en libérer suffisamment pour qu’un équilibre liquide-vapeur puisse s’établir dans la capsule et plus la quantité d’échantillon augmente, plus le volume libre dans la capsule diminue et moins il y a d’espace libre que l’eau libérée pourrait emplir. Et l’addition de la pression, dans une gamme allant de 5 – 10bars dans un contre-filet d’extrudeuse bi-vis, jusqu’à 1000bars dans les procédés de compression uniaxiale haute pression, complique encore l’équilibre de l’eau au sein de la matière. Sa température d’ébullition augmente très largement et

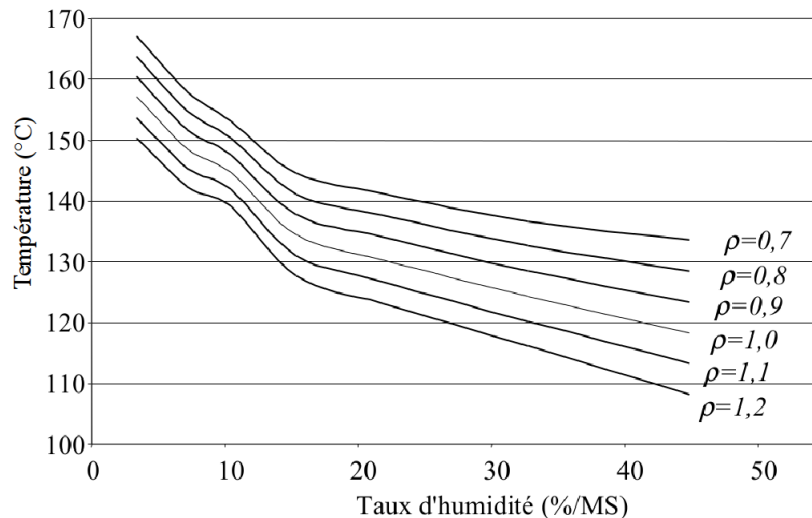


FIGURE 4.9 – Températures du phénomène de plastification en fonction du taux d’hydratation, extrapolées pour des masses volumiques supérieures.

elle peut d’ailleurs passer en état subcritique et voir aussi ses propriétés changer (en particulier sa constante diélectrique baisse [23] et elle devient de moins en moins polaire). Et comme dans la plupart des procédés la matière subit des cycles de compression-décompression, je comprends que des modèles plus simples soient toujours utilisés même si ces questionnements continuent de me hanter.

## 4.2 Rhéologie des biopolymères en phase "fondue"

Comme souligné précédemment, la rhéologie en phase fondue est un critère direct de la processabilité des matières traitées pour des transformations thermoplastiques. Sans que nous ne soyons jamais devenus des spécialistes de la rhéologie, en particulier parce que nos matières complexes rendent les études particulièrement compliquées, nous avons opté deux fois pour du matériel assez spécifique. Et c’est de l’utilisation de ce matériel dont je souhaite rendre compte.

### Utilisation d’un filière rhéologique alimentée par une extrudeuse monovis

Le premier équipement employé est une extrudeuse mono-vis munie d’une filière rhéologique dont le fonctionnement est détaillé sur la Figure 4.10. Par la mesure du débit massique de matière en sortie de filière on peut remonter au taux de cisaillement, et par celle de la pression en amont de la filière à la contrainte de cisaillement et avec ces deux valeurs on calcule la viscosité. Pour avoir une valeur vraie de viscosité, il faudrait s’affranchir des effets de bords liés à la géométrie de la filière et utiliser la correction de Bagley [24]. Nous ne l’avons pratiquement jamais fait, pour deux raisons, la première est que l’écoulement des biopolymères est relativement instable (sans doute en relation avec l’existence de conditions optimales très restreintes) et la seconde est liée au fait qu’on cherche en général à comparer des traitements ou des formulations et non une valeur absolue.

Quoiqu’il en soit ce système a été utilisé avec succès pour valider les procédés de déstructuration en extrusion bi-vis, mais j’en ai déjà parlé (Figures 3.4, page 26 et 3.11, page 32). Il a aussi été utilisé pour trouver des conditions adéquates pour l’injection-moulage de protéines<sup>11</sup>, pour valider des formulations injectables à base de tourteau, de maïs, de bioplastiques additivés de fibres<sup>12</sup> et

11. Orliac, O., Silvestre, F., Rouilly, A. & Rigal, L. Rheological studies, production, and characterization of injection-molded plastics from sunflower protein isolate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1674–1680 (2003).

12. Gamon, G. Incorporation de fibres végétales dans des matrices thermoplastiques biosourcées et biodégradables par extrusion bi-vis pour la production de matériaux biocomposites moulés par injection. (Toulouse, INPT, 2013).

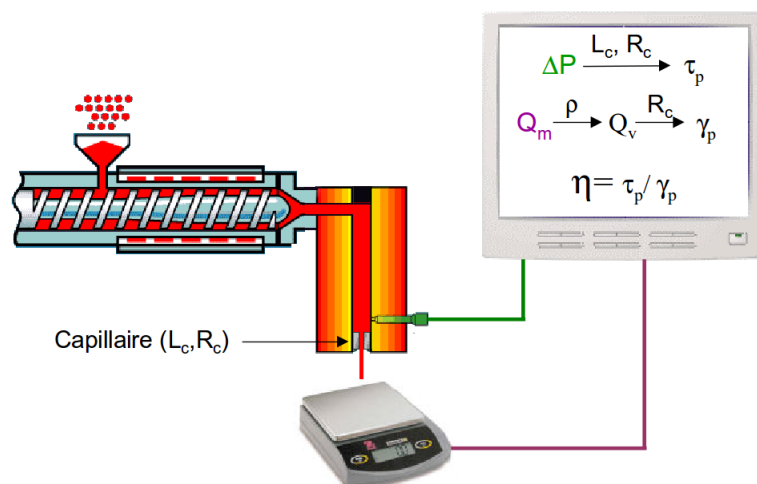


FIGURE 4.10 – Schéma de principe de la filière rhéologique du Polylab.

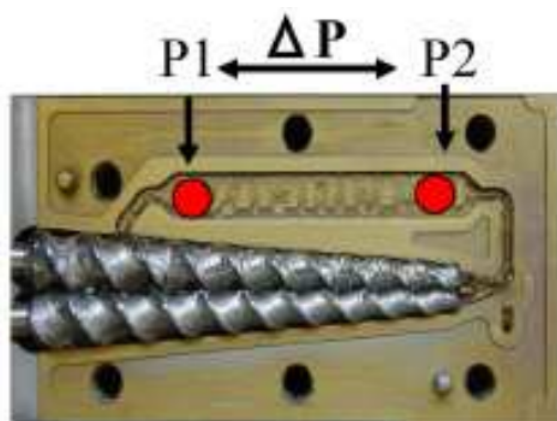


FIGURE 4.11 – Schéma de principe de la mesure rhéologique dans l'extrudeuse Minilab.

sûrement d'autres que j'oublie.

### Utilisation d'une extrudeuse de paillasse avec système de re-circulation

Le deuxième système est tout petit puisqu'on travaille avec quelques grammes de matière contre quelques kilogrammes pour le système précédent. L'outillage est une mini extrudeuse bi-vis à vis coniques et système de recirculation (Figure 4.11). Cette fois le taux cisaillement est calculé directement à partir de la vitesse de rotation des vis et la contrainte à partir de la différence de pression entre les deux capteurs. Connaissant la géométrie du canal on peut donc remonter à une viscosité qui, une fois encore, n'est qu'apparente. Il présente cependant deux inconvénients majeurs : d'une part son moteur n'est pas très puissant et on ne peut analyser que des systèmes assez fluides (et donc souvent plus plastifiés que ceux utilisés à l'échelle 1), et d'autre part il est toujours un peu compliqué d'être sûr que toute la matière re-circule sans stagnation.

Conçu pour la pharmacie, ce système est très utile pour tester des formulations en grand nombre ou utilisant des produits plus élaborés et donc plus onéreux. C'était le cas pour certains compatibilisants testés pour les composites farine de blé/PLA<sup>13</sup> mais aussi dans une étude plus

13. Chabrat, E. Développement de nouvelles formulations d'agromatériaux thermoplastiques par mélange en extrudeur bivi de céréales et de polymères issus de ressources renouvelables. (Toulouse, INPT, 2012).

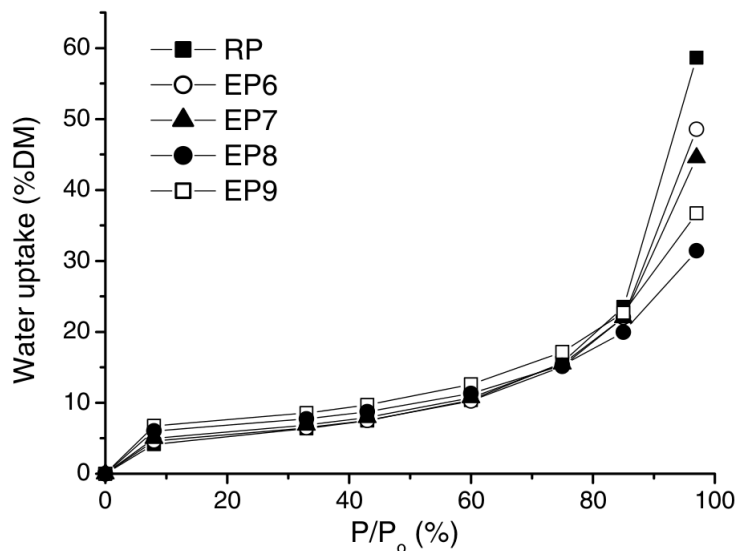


FIGURE 4.12 – Isothermes d’adsorption (modèles du GAB) à 25°C des différents grades extrudés de pulpe de betterave.

récente sur l’incorporation de déchets agricoles dans des plastiques<sup>14</sup>.

### 4.3 Propriétés de surface par adsorption d’eau

L’analyse fine des interactions entre les biopolymères et l’eau est depuis le début le point central de la compréhension des transformations induites par nos procédés thermomécaniques de mise en œuvre d’agro-matériaux. Et l’établissement des isothermes d’adsorption d’eau, d’abord en statique puis en dynamique à partir de 2005, est la voie la plus directe pour étudier ces interactions qui ont une influence sur des problèmes assez divers.

#### Analyse de la perte de structure de la pulpe de betterave pendant le procédé de thermoplastification en extrusion bi-vis

La première étude complète a été réalisée pour suivre la déstructuration de la pulpe de betterave en extrusion bi-vis<sup>15</sup>. Comme mentionné auparavant (Table 3.2, page 24), nous avons gradué le procédé en jouant sur la quantité d’eau pendant l’extrusion et cette graduation qui pouvait être suivie avec les données d’extrusion avait une influence sur les propriétés rhéologiques de la pulpe extrudée (Figure 3.4, page 26). D’un point de vue plus structurel, elle pouvait aussi l’être grâce aux isothermes d’adsorption d’eau à 25°C (Figure 4.12). Deux informations avaient alors été extraites de ces analyses :

- l’augmentation de la quantité d’eau adsorbée pour de faibles humidités relatives (< 70%) avec le durcissement des conditions d’extrusion, qui avait été directement liée à l’augmentation du taux de matière soluble et du nombre de fonctions hydroxyles libres ;
- la diminution importante de l’adsorption en atmosphère hautement humide (> 85%) caractéristique de la perte de porosité dans la matière, porosité dans laquelle de l’eau peut être retenue par capillarité et donc synonyme de la disparition de la structure cellulaire de la pulpe (Figure 4.13).

14. Franzoso, F. et al. Extruded versus solvent cast blends of poly(vinyl alcohol-co-ethylene) and biopolymers isolated from municipal biowaste. *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016).

15. Rouilly, A., Jorda, J. & Rigal, L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. I. Twin-screw extrusion process. *Carbohydr. Polym.* 66, 81–87 (2006).



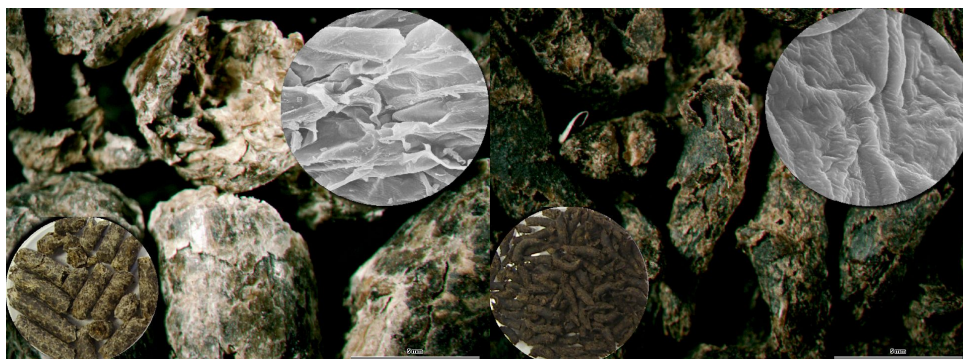


FIGURE 4.13 – Morphologie de la pulpe de betterave brute (gauche) et thermoplastifiée (droite) à différentes échelles.

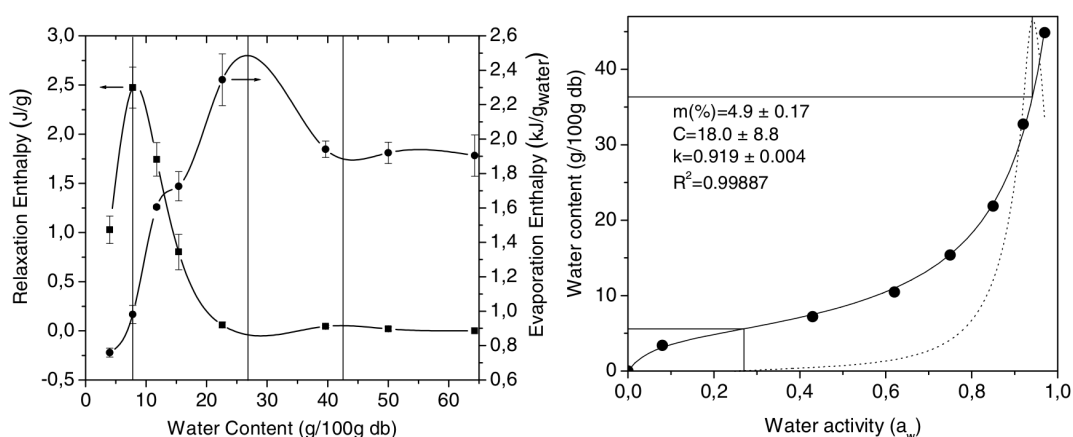


FIGURE 4.14 – Enthalpies de relaxation et d'évaporation de l'eau adsorbée (gauche) et isotherme d'adsorption (droite) et sa dérivée seconde (pointillés) de la pulpe de betterave thermoplastifiée.

### Couplage DSC/Isothermes d'adsorption

Pour bien comprendre une matière première et préparer au mieux sa transformation, il est nécessaire de connaître précisément le niveau d'interaction de l'eau en son sein. Les isothermes d'adsorption donnent une première information mais qui peut être complétée grâce au suivi en DSC de certains événements thermiques liés à l'eau (en particulier la relaxation [25] et l'enthalpie d'évaporation de l'eau adsorbée)<sup>16</sup>.

Ce couplage nous avait alors permis d'analyser finement les catégories d'eau au sein de la pulpe thermoplastifiée :

- 0 – 4,9% : formation de la monocouche avec, au début de l'adsorption, l'hydratation des groupements les plus polaires de la structure, en particulier les groupements ioniques,
- 4,9 – 8% : stabilisation de la structure sous l'effet de l'eau, 8% correspondant au maximum de l'enthalpie de relaxation,
- 8–26% : le pic de relaxation diminue puis disparaît et l'adsorption s'accélère, les interactions polymère-polymère sont remplacées petit à petit par des interactions eau-polymère en autant de couches que possible,
- 26 – 36% : l'eau n'est toujours pas congelable, la diminution de l'enthalpie d'évaporation avant le changement de comportement de l'isotherme (maximum de la dérivée seconde) marque un changement dans le niveau d'interaction qui ne doit plus être simplement des

16. Rouilly, A., Jorda, J. & Rigal, L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. II. Thermal and rheological properties of thermoplastic SBP. *Carbohydr. Polym.* 66, 117–125 (2006).

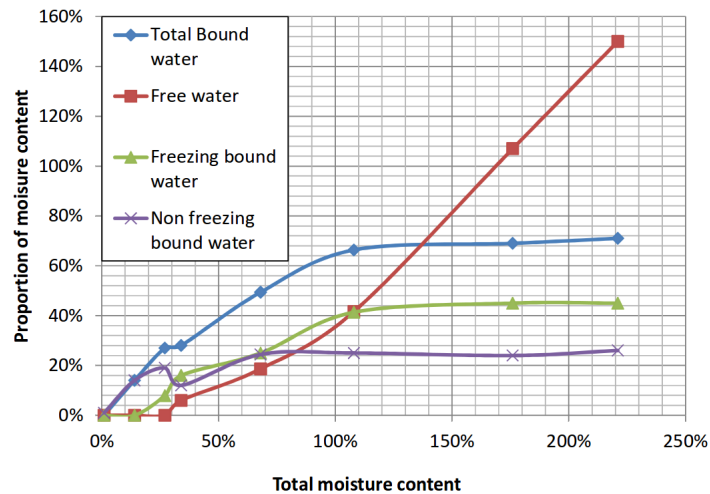


FIGURE 4.15 – Répartition des différents types d'eau en fonction du taux d'hydratation total de la ouate de cellulose.

liaisons hydrogènes,

- > 36% : l'eau devient congelable, elle est retenue physiquement dans les micropores de la matière, l'enthalpie d'évaporation se stabilise et un pic de fusion d'eau apparaît autour de 0°C.

Le même genre d'analyses a été utilisé plus tard pour la quantification de l'eau libre dans la ouate de cellulose, dans le cadre de la thèse de Pablo Lopez Hurtado sur l'amélioration du séchage d'isolants en cellulose projetée<sup>17</sup>. Pour cette application, les taux d'hydratation sont bien plus élevés et la méthode [26] consiste à différencier l'eau liée mais congelable de l'eau libre à travers une intégration en deux parties du pic de fusion de l'eau dans les échantillons. Les résultats (Figure 4.15) montrent que pour des taux d'hydratation faibles seule de l'eau liée non-congelable est présente puis l'eau liée congelable apparaît autour de 14% et l'eau libre à partir de 27%. Les quantités d'eau liée congelable et non-congelable jusqu'à 108% et jusqu'à la saturation des micropores. Au dessus de cette valeur, l'eau est libre et remplit les plus gros pores et les vides entre les fibres. Pour la projection, méthode étudiée dans ce projet, le taux d'hydratation recommandé est de 40-60% et à ce taux l'eau est essentiellement liée avec une très faible quantité d'eau libre. Cette méthode peut aussi être utilisée pour déterminer la taille des pores dans une matrice hydrophile. Elle est alors appelée thermoporosimétrie [27].

### Quantification de la surface spécifique par adsorption d'eau

L'automatisation des mesure d'adsorption en mode dynamique permet d'établir beaucoup plus précisément les isothermes (par exemple 20 paliers avec des incréments de 5% entre 0 et 95% d'humidité relative). Ces courbes peuvent ensuite être modélisées avec de bonnes corrélations avec les modèles classiques dont celui du BET [28] qui permet de remonter à la surface spécifique de l'échantillon. La mesure est un peu biaisée puisque seule une sonde polaire est employée et j'en reparlerai plus tard à propos de la chromatographie inverse en phase gazeuse, mais elle permet tout de même, de manière comparative, de suivre certaines transformations.

Nous avons eu l'occasion de l'utiliser pour tenter de comprendre les mécanismes de cohésion liés à la thermocompression uniaxiale de cellulose<sup>18</sup>. Cela nous avait permis de vérifier que lors de la compression à froid, la cohésion est gouvernée essentiellement par la formation d'interactions

17. P. Lopez Hurtado. Novel insulating material for the buiding sector, incorporating cellulose and biobased additives. (Toulouse, INPT, 2016).

18. Vaca-Medina, G., Jallabert, B., Viet, D., Peydecastaing, J. & Rouilly, A. Effect of temperature on high pressure cellulose compression. Cellulose 20, 2311-2319 (2013).

Cellulose sample	Crystallinity index <sup>a</sup>	BET		
		Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Sorption constant	R <sup>2</sup>
Vitacel L600/30				
Powder	48 (4.2)	169	8.006	0.997
25 °C	59 (1.9)	163	7.159	0.999
160 °C	64 (2.5)	122	6.953	0.998
$\alpha$ -Cellulose				
Powder	62 (3.0)	136	9.136	0.998
25 °C	66 (3.1)	135	6.617	0.997
160 °C	73 (3.6)	124	7.639	0.998
Avicel PH101				
Powder	75 (1.1)	121	11.76	0.998
25 °C	79 (1.2)	149	2.623	0.966
160 °C	81 (2.3)	108	7.866	0.997

TABLE 4.3 – Indice de cristallinité et surface spécifique de différents échantillons de cellulose, compressés à 25°C et à 160°C.

intermoléculaires de type hydrogène puisque la surface reste dans la même gamme que celle des poudres brutes. En revanche, à chaud l’interdiffusion partielle des fibres à leur surface, responsable d’une augmentation nette des propriétés mécaniques et de la densité des échantillons, provoque une nette diminution de la surface spécifique (Table 4.3). En effet, elle ne peut pas être directement reliée à l’augmentation de la cristallinité comme en attestent les résultats pour la cellulose microcristalline Avicel.

#### Détermination du coefficient de solubilité à l’eau

Une dernière caractérisation a été utilisée à partir des isothermes d’adsorption d’eau. Il s’agit du coefficient de solubilité à l’eau qui caractérise le gain en eau d’1g de matière sèche quand la pression partielle en eau augmente de 1Pa et qui peut être déduit de la modélisation du GAB [29]. Pour l’étude de la perméabilité des agro-matériaux, en particulier pour des applications dans l’emballage, ce coefficient permet de comprendre les mécanismes en étudiant les contributions relatives de la solubilisation et de la diffusion (Table 4.4). Et dans le cas de matériaux composites injectés en farine de blé et PLA et contenant différentes proportions d’acide citrique comme agent de compatibilisation, nous avons pu montrer que la perméabilité est essentiellement contrôlée par la diffusion, le coefficient de solubilité variant peu d’une formulation à l’autre<sup>19</sup>.

## 4.4 Chromatographie d’exclusion stérique

Une autre technique d’analyse tout aussi importante pour le suivi des transformations thermomécaniques des biopolymères est la chromatographie d’exclusion stérique. Même si cette technique, en tant que telle, n’a fait que très récemment l’objet d’un travail spécifique, elle a tout de même été assez souvent utilisée pour quantifier la dégradation subie par les biopolymères lors des procédés de mise en œuvre.

<sup>19</sup>. Abdillahi, H., Chabrat, E., Rouilly, A. & Rigal, L. Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms. *Industrial Crops and Products* 50, 104–111 (2013).

Sample	WVP $\times 10^{-11}$ ( $\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ )	$\beta \times 10^{-5}$ ( $\text{g H}_2\text{O/g dry}$ solid Pa)	$D_{\text{eff}} \times 10^{-12}$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
CA0	$16.72 \pm 2.3^{\text{a}}$	7.87	1.6
CA2	$4.94 \pm 0.2^{\text{b}}$	7.73	0.5
CA5	$2.84 \pm 0.3^{\text{c}}$	8.85	0.2
CA10	$3.34 \pm 0.7^{\text{bc}}$	7.33	0.4
CA20	$14.59 \pm 1.6^{\text{a}}$	7.72	1.4

TABLE 4.4 – Perméabilité à l’eau, coefficients de solubilité et de diffusion à 60%*HR* et 25°C de films composites farine de blé/PLA contenant de l’acide citrique (CA) en différentes proportions.

	PB	PE9
Masse molaire moyenne en nombre Mn	31108	20456
Masse molaire moyenne en masse Mw	154789	92650
Masse molaire moyenne en z Mz	347114	244557
Polymolécularité lp	4,98	4,53

TABLE 4.5 – Analyse par chromatographie d’exclusion stérique de la taille des macromolécules (en Dalton) contenues dans les extraits aqueux (70°C, 2h) de la pulpe brute (PB) et de la pulpe thermoplastifiée (PE9).

### Analyse des hydrosolubles de la pulpe de betterave

Après extrusion bi-vis de la pulpe de betterave dans les conditions les plus propices à la thermoplastification, nous avons déjà constaté l’amélioration des propriétés rhéologiques, et la modification des propriétés de surface de la matière. Se posait, tout de même, la question de l’intégrité des biopolymères. Partant d’une matière brute complexe, comprenant au moins 3 grands types de polysaccharides (i.e. cellulose, pectines et hémicelluloses), la dissolution complète dans un solvant eût été périlleuse et nous avons donc opté pour la caractérisation des hydrosolubles<sup>20</sup>. En utilisant une calibration avec des pullulans, nous avons alors constaté une baisse de 30 à 40% des masses moléculaires en nombre et en poids après l’extrusion par rapport à la pulpe de betterave brute (Table 4.5). Cette analyse reflète très bien l’effet du cisaillement sur l’intégrité des biopolymères, ils y sont très sensibles. Cela a d’ailleurs été étudié avec beaucoup de précision sur l’amidon par l’équipe de R. Gilbert [30]. Dans le cas de la déstructuration de la paroi cellulaire primaire de la pulpe, on s’attendait à ce que le traitement provoque l’hydrolyse de certaines liaisons au sein de l’organisation pariétale, mais pas nécessairement à une telle baisse.

### Influence de l’acide citrique sur la masse molaire des deux phases dans des composites farine de blé/PLA

Les procédés de compoundage des mélanges farine de blé/PLA ont été décrits auparavant et l’influence du PLA et de l’acide citrique comme agent de compatibilisation sur les propriétés des mélanges le seront plus tard. Attardons-nous juste sur l’analyse de la masse moléculaire des deux constituants extraits et analysés séparément (Figure 4.16)<sup>21</sup>. Grâce à ces résultats, on observe clairement que le procédé thermo-mécanique seul (CA0) n’a pas d’impact sur la masse molaire du PLA mais qu’en revanche il provoque une diminution de la masse des deux composés de l’amidon : amylopectine (11, 3min) et amylose (14, 2min). L’ajout d’acide citrique a un effet léger mais significatif sur la masse molaire moyenne du PLA mais surtout provoque une large dépolymérisation

20. Rouilly, A., Jorda, J. & Rigal, L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. I. Twin-screw extrusion process. *Carbohydr. Polym.* 66, 81–87 (2006).

21. Chabrat, E., Abdillahi, H., Rouilly, A. & Rigal, L. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I: Thermal, mechanical and morphological properties. *Industrial Crops and Products* 37, 238–246 (2012).

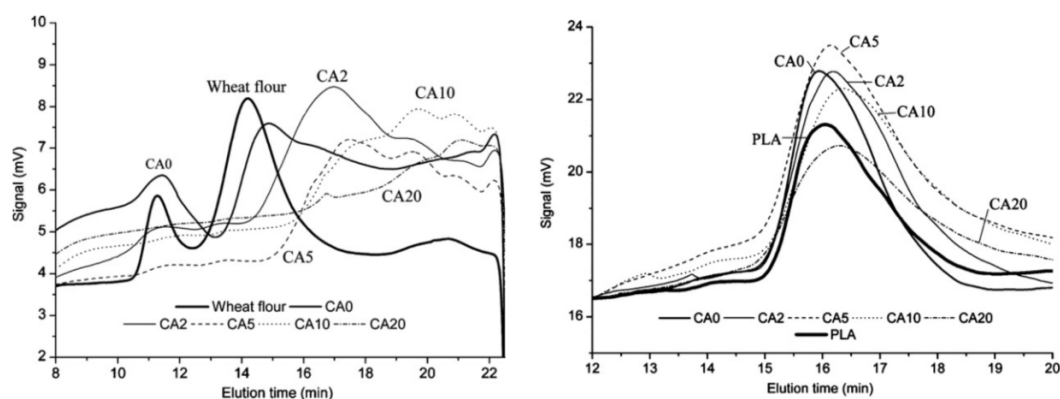


FIGURE 4.16 – Distribution des masses moléculaires de l’amidon (gauche) et du PLA (droite) en fonction de la quantité d’acide citrique.

de la phase amyliacée.

Ces analyses sont ensuite corrélées avec les propriétés des mélanges et sont d’une grande utilité pour la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de ce genre de transformation.

### Détermination des distributions de masses molaires de la cellulose

Les travaux récents sur la compression uniaxiale de la cellulose ont mis en lumière un fort effet cisailant local sur les bords du moule qui provoque une large chute des degrés de polymérisation (DP) de la cellulose. Par ailleurs, les travaux du laboratoire sur les biocarburants de deuxième génération obtenus après pré-traitement en extrusion bi-vis (Babethanol puis Babethreal) ont eux aussi fait ressortir un besoin quant à la détermination des distributions de masses molaires de la cellulose. Nous avons donc entrepris un travail de thèse spécifique sur le sujet<sup>22</sup>, en nous appuyant sur le savoir faire de l’équipe de l’EI Purpan dans le domaine des techniques de séparation des polysaccharides.

Dans la première partie de ces travaux, nous avons entrepris une étude de la dissolution de différents échantillons de cellulose dans 4 solvants<sup>23</sup> qui révèle clairement plusieurs points :

- le solvant le plus classique pour l’analyse en SEC de la cellulose, le DMAc/LiCl, est efficace pour les échantillons de faible poids moléculaire mais en revanche est très destructurant avec ceux de plus haute masse avec des chutes de près de 50% de leur DP,
- le liquide ionique testé, BMIM[Cl], est lui aussi très destructurant en particulier en raison de l’élévation de température nécessaire pour réaliser la solubilisation (110°C),
- le couple DMSO/TBAF est le seul solvant qui permet dans des conditions assez douces de solubiliser tous les échantillons sans altérer l’intégrité des chaînes de biopolymères.

Le couple DMSO/TBAF est aujourd’hui à l’essai pour des analyses d’échantillons cellulosiques en SEC mais aussi en A4F (Asymmetric flow field flow fractionation).

22. Rebière, J. Étude et caractérisation de la dissolution d’échantillons cellulosiques dans le système DMSO/TBAF : application à la détermination des distributions de masses molaires en SEC et AF4. (Toulouse, INPT, 2016)

23. Rebière, J., Heuls, M., Gaborieau, M., Castignolles, P., Rouilly, A., Durieu, V. & Violleau, F. Structural modifications of cellulose samples after dissolution into various solvent systems. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 408(29), 8403-8414 (2016).

## Chapitre 5

# Procédés de mise en œuvre des polymères naturels

Venons-en à ce qui, au fond, m'intéresse le plus. Tout ce qui a été dit plus haut n'est finalement que prétexte pour essayer de comprendre, maîtriser, améliorer, optimiser les procédés de mise en œuvre afin d'obtenir les meilleurs matériaux possibles, de pousser la matière dans ses derniers retranchements.

La littérature est malheureusement un peu avare de détails techniques sur les conditions exactes de mise en œuvre des biopolymères, chacun préférant souvent protéger ses idées à travers un savoir-faire non dévoilé, nous les premiers. C'est un peu dommage pour le développement global des agro-matériaux, et il serait vraiment intéressant d'essayer malgré tout de collecter toutes les données existantes pour faire une revue technologique : conditions exactes d'hydratation, de plastification, géométrie des filières, des vis, des moules, méthode de chauffage, températures exactes, type de refroidissement... Voilà quelques années que j'y pense, peut-être trouverais-je le temps dans les années qui viennent. En attendant je vais essayer de rendre compte au mieux de la manière dont nous avons employé les différentes technologies de mise en œuvre mais, avant de commencer, il me paraît nécessaire de faire un petit point sur la plastification externe.

### 5.1 Plastification externe

Un plastifiant externe est une molécule qui a une bonne affinité avec le polymère qu'il plastifie et dont l'utilité est de se mettre entre les chaînes polymères pour en faciliter le mouvement et donc abaisser sa température de transition vitreuse et améliorer sa fluidité. Il peut être utilisé pour moduler les propriétés mécaniques des agro-matériaux, j'aurai l'occasion d'en parler au chapitre suivant, mais aussi pour s'affranchir de la ré-humidification de la matière avant la mise en œuvre et éviter que les pièces ne se déforment en séchant après démoulage (Figure 5.1)<sup>1</sup>.

J'avais réalisé cette figure pour ma thèse et je la ressors parce que, finalement, elle représente bien les choses (Figure 5.2). Les valeurs en gras indiquent le taux approximatif de plastifiant total et en italique le taux d'humidité. Schématiquement, une structure végétale morte contient à l'équilibre de nos contrées continentales environ 10% d'eau ; pour réaliser son désassemblage en extrusion bi-vis il faut environ 25% d'eau et pour l'injection ou l'extrusion environ 20%. Si la substitution de l'eau pour les procédés de déstructuration est compliquée tant l'eau est le composant élémentaire le plus efficace pour ces transformations, pour la mise en forme elle est intéressante. Si on substitue 10% de cette eau par un plastifiant organique, alors la matière est à l'équilibre pendant tout le cycle ou presque et les pièces ne se déformeront pas au séchage. C'est malheureusement au détriment

---

1. Peyrat, E. 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. (INP-ENSCT, 2000).

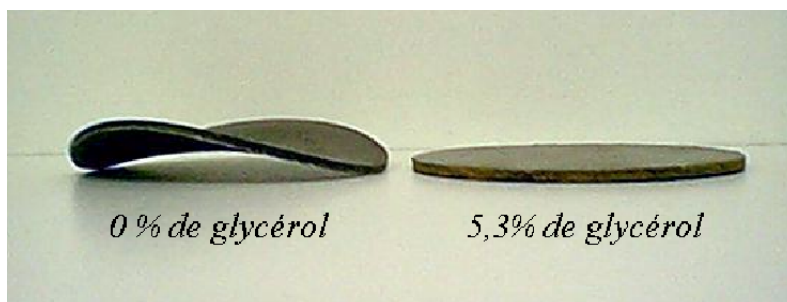


FIGURE 5.1 – Pièce injectée en maïs plante entière avec ou sans glycérol.

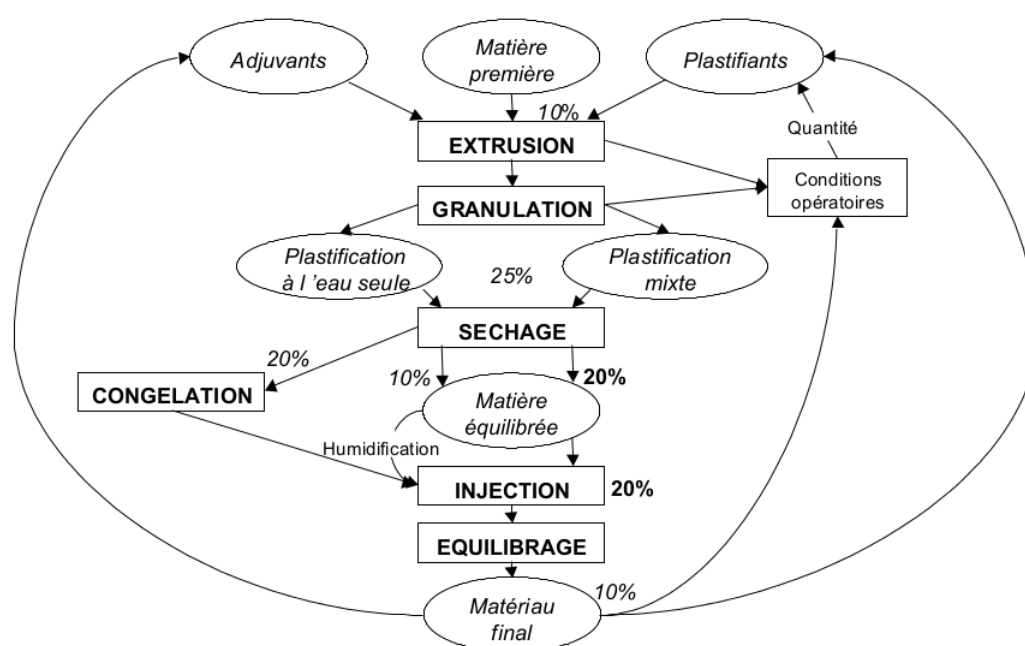


FIGURE 5.2 – Cycle de mise en forme d’un biopolymère en plastification mixte ou à l’eau seule.

des propriétés mécaniques mais la processabilité l’emporte souvent sur la qualité intrinsèque du matériau.

## 5.2 Injection-moulage

Tout a commencé pour moi en mars 1998 le jour où, pour mon stage de DEA, on m’a installé devant la vieille Billon H280/90TP avec un sac de pulpe de betterave, un de tourteau de tournesol et un de maïs plante entière avec une consigne simple : “humidifie un peu la matière et essaye de trouver des conditions pour pouvoir l’injecter correctement”. Avec le recul c’était dangereux, un peu inconscient, d’une autre époque, mais c’est vraiment ce qui m’a donné le goût à tout cela. En partant de matières brutes, non structurées, leur comportement à l’injection était très erratique mais on a vite obtenu des résultats : des formes, des couleurs, des textures, des odeurs (dans un atelier de plasturgie entre l’odeur de la cuisson du maïs ou du tournesol et celle du plastique chaud, le choix est rapidement fait). La quête de compréhension et de connaissance pouvait démarrer et ne m’a plus lâché depuis.

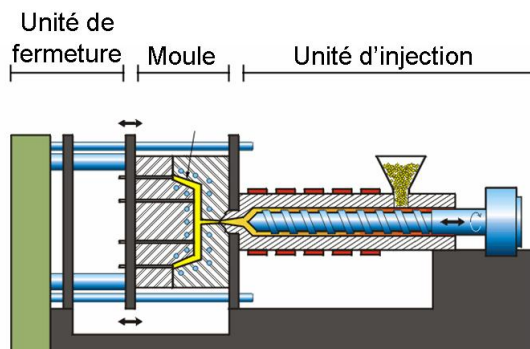


FIGURE 5.3 – Schéma simplifié d'une presse à injecter.

## Adaptations technologiques

La viscosité élevée, la présence d'eau et la grande sensibilité au cisaillement des biopolymères ont contraint tous les utilisateurs à adapter légèrement le procédé d'injection-moulage pour pouvoir l'utiliser pour les agro-matériaux. Nous avons beaucoup travaillé ce point au laboratoire à travers les différentes thèses que j'ai déjà citées auparavant et développé une certaine connaissance en la matière mais le vrai spécialiste français demeure Xavier Garreau, spécialiste injection de Vegeplast, l'homme qui a rendu le procédé réellement industrialisable. Une presse à injecter peut se décomposer en 2 parties (Figure 5.3), l'unité d'injection et l'unité de fermeture (qui comprend ou non le moule), voyons donc pour chaque partie ce qu'il faut savoir pour l'injection des agro-matériaux.

### Du côté injection

Le premier point important de côté injection est l'alimentation de la matière. Pour que la matière puisse entrer convenablement dans la vis et que le dosage soit reproductible, il est nécessaire que la matière première soit bien calibrée en forme et taille de particules. En bidouillant manuellement on peut tout à fait injecter des matières fibreuses ou des poudres hétérogènes mais quand il s'agit de passer en automatique pour de la production alors il est nettement préférable d'avoir des granules réguliers et suffisamment petits pour entrer facilement dans le filet de la vis. Ce point a longtemps été problématique et demeure peu évident. La raison principale tient dans le peu de résistance à l'état "fondu" des biopolymères et en particulier des matières brutes. En effet à la sortie du compoundage en extrudeuse bi-vis, si l'agro-alimentaire utilise directement un couteau en sortie, la plasturgie fait refroidir ses joncs avant de les couper pour garantir une meilleure régularité des granules (Figure 5.4). Du coup le plus adapté pour nous était clairement le couteau en tête (Figure 3.5 page 27) mais dont le résultat n'était en général pas satisfaisant du point de vue du plasturgiste. S'ajoutent à cela des problèmes de refroidissement des joncs (la plasturgie utilise classiquement de l'eau ce qui est problématique avec nos biopolymères hydrophiles) et d'expansion en sortie par évaporation d'eau, bref la granulation est un art (Figure 5.5).

Une fois que l'alimentation est résolue demeure le problème de la vis. Une vis d'injection est en général composée de trois zones, alimentation, compression et pompage, et est conçue pour un certain taux de compression (rapport entre la hauteur des filets au niveau de l'alimentation et celle en bout de zone de pompage) et se termine par un clapet anti-retour. Ce clapet constitue la zone de cisaillement maximum lors de la plastification de la matière mais est indispensable pour l'établissement d'un régime et le passage en mode automatique. Le clapet pourrait être comparé à un contre-filet dans la mesure où la matière est comprimée en amont du clapet et forcée à passer par de petits orifices pour s'accumuler dans la zone de dosage. Les travaux les plus complets dans ce domaine ont été réalisés par Céline Geneau<sup>2</sup> pour la mise au point de l'injection-moulage du

2. Geneau-Sbartai, C. Procédé d'élaboration d'agro-matériau composite naturel par extrusion bivi et injection moulage de tourteau de tournesol. (Toulouse, INPT, 2006).





FIGURE 5.4 – Exemple de granulation plasturgique de mélanges farine de blé/PLA. A gauche la sortie de filière, à droite l'entrée du couteau granulateur.



FIGURE 5.5 – Exemples de granulés d'agro-matériaux par ordre de qualité de gauche à droite. Le dernier est réalisé après refroidissement des joncs.

tourteau de tournesol. Elle avait alors testé deux types de clapets (à trois ou quatre points) et 4 vis différentes sur 3 presses à injecter (Table 5.1). Elle en avait tiré les conclusions suivantes :

- les clapets à 4 points sont trop cisailants et peuvent provoquer la dégradation de la matière,
- un taux de compression compris entre 1,8 et 2,0 est propice à la plastification du tourteau de tournesol : s'il est trop faible, le dosage devient impossible et, s'il est trop élevé, l'auto-échauffement devient incontrôlable.

### Du côté du moule

La mise au point et l'optimisation de moules pour l'injection-moulage d'agro-matériaux relèvent de l'industrialisation. Cependant, dans la mesure où cela peut représenter un frein à des développements, plusieurs éléments significatifs méritent d'être relevés :

- lorsqu'on travaille à carotte froide (nous n'avons jamais eu de moule à carotte chaude alors que c'est devenu la norme chez Vegeplast...), il est nécessaire d'élargir celle-ci et de lui

Presses à injecter		Fanuc S-2000i 100A		Billion H 280/90 TP	Sandretto 95T serie 7
Vis de plastification	L/D	20		20	22
	Longueur (mm)	640		760	1000
	Diamètre nominal (mm)	32		38	45
	Répartition des zones Alimentation / Compression / Pompage (%)	60 / 25 / 15		-	30 / 46 / 24
	Alimentation (mm)	4,5	4,5	-	7,5
	hpompage (mm)	2,95	2,5	-	3
	Taux de compression	1,5	1,8	2,0	2,2

TABLE 5.1 – Caractéristiques des équipements utilisés pour la mise en forme d'éprouvettes injectées de tourteau de tournesol.

	TB	TE	TEAR
<b>Hydratation (%)</b>	30	25	20
<b>T<sub>max</sub> fourreau (°C)</b>	50	120	130
<b>T moule (°C)</b>	100	ambiante	ambiante
<b>Densité moyenne</b>	1,09	1,20	1,34
<b>Flexion</b>			
σ <sub>max</sub> (Mpa)	5	11,1 ± 1,4	37,0 ± 3,2
E <sub>r</sub> (Gpa)	0,73	1,8 ± 0,3	3,4 ± 0,3
<b>Traction</b>			
σ <sub>max</sub> (Mpa)	3,4 ± 0,4	9,8 ± 1,2	12,5 ± 2,7
E <sub>y</sub> (Gpa)	0,23 ± 0,02	2,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1
<b>Remarques</b>	Sans clapet	Moule Teflon	Moule Teflon

TABLE 5.2 – Conditions d’injection et caractéristiques mécaniques des matériaux obtenus à partir de tourteau brut (TB), de tourteau extrudé (TE) et de tourteau extrudé et traité avec un agent réducteur (TEAR).

- donner un bon angle pour faciliter son démoulage ;
- la viscosité et l’hétérogénéité des matières imposent des seuils de taille importante ( $> 1mm$ ) ;
  - l’absence de retrait (très peu de cristallisation) des pièces nécessite l’utilisation d’angles de dépouille importants,
  - le caractère collant des biopolymères hydratés ou plastifiés rend le traitement de surface ou le durcissement du moule quasi obligatoire.

## Influence du niveau de déstructuration

Pour pouvoir être injectée, la pulpe de betterave doit être complètement déstructurée et avoir acquis de la sorte des propriétés rhéologiques adéquates<sup>3</sup>. En revanche, pour le tourteau de tournesol nous avons réalisé à l’époque une comparaison des conditions d’injection et des propriétés des matériaux obtenus (Table 5.2)<sup>4</sup>.

Le tourteau brut peut effectivement être injecté mais dans des conditions totalement artisanales, sans clapet, avec beaucoup d’eau et des conditions de températures inversées (vis froide et moule chaud). L’extrusion et la fusion des protéines permet de passer à des conditions plus classiques mais avec un taux d’hydratation encore élevé et qui ne permet pas de réaliser une compaction suffisante. C’est finalement après réduction des ponts disulfures qu’on obtient une viscosité suffisamment faible (Figure 3.11, page 32) pour assurer un bon moulage et au final des propriétés mécaniques satisfaisantes. Par rapport aux polymères synthétiques, dans notre cas, c’est essentiellement la rhéologie qui est limitante, en tout cas beaucoup plus que le refroidissement qui est très rapide.

## Injection-moulage des protéines de tournesol

Les protéines sont plus compliquées à manipuler que les polysaccharides. Elles comportent plus de monomères constitutifs (22 acides aminés communs) qui permettent tous les types d’interactions secondaires et sont excessivement organisées à de multiples échelles. Nous aurons l’occasion d’y revenir à plusieurs reprises puisqu’elles ont été mise en œuvre avec toutes les technologies dont nous disposons mais dans le cas de l’injection-moulage le travail a été particulièrement délicat<sup>5</sup>. La dénaturation qui provoque une redistribution spatiale des groupements des chaînes a en effet due être évitée pour pouvoir réaliser le moulage alors qu’elle était pourtant nécessaire pour la mise

3. Rouilly, A., Jorda, J. & Rigal, L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. I. Twin-screw extrusion process. *Carbohydr. Polym.* 66, 81–87 (2006).

4. Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F. & Rigal, L. New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake. *Bioresour. Technol.* 97, 553–561 (2006).

5. Orliac, O., Silvestre, F., Rouilly, A. & Rigal, L. Rheological studies, production, and characterization of injection-molded plastics from sunflower protein isolate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 1674–1680 (2003).

glycerol content (parts)	4	8	12	16	22
average density	1.27 (0.02)	1.26 (0.02)	1.26 (0.02)	1.27 (0.03)	1.23 (0.01)
		flexural properties <sup>d</sup>			
$\sigma_{\max}$ (MPa)	41 (4)	38 (3)	31 (1)	25 (2)	22 (1)
$E_f$ (GPa)	2.32 (0.25)	2.06 (0.04)	1.44 (0.09)	1.08 (0.14)	0.74 (0.05)
		tensile properties <sup>e</sup>			
$\sigma_{\max}$ (MPa)	16.1 (1.8)	14.5 (1.8)	13.2 (2.3)	11.6 (2.2)	10.6 (3.0)
$E_y$ (GPa)	2.00 (0.26)	1.88 (0.16)	1.35 (0.10)	0.93 (0.12)	0.50 (0.08)
$\epsilon_{\max}$ (%)	0.58 (0.10)	0.79 (0.13)	0.93 (0.21)	1.21 (0.20)	1.79 (0.37)

TABLE 5.3 – Caractéristiques mécaniques des matériaux moulés par injection à partir d’isolat protéique de tournesol en fonction de la quantité de glycérol ajoutée.

en œuvre du tourteau. L’hypothèse que nous avons formulée alors et qui a été confirmée par des travaux plus récent [31, 32] est que cette dénaturation est suivie d’une coagulation. C’est à dire qu’après avoir perdu leur structure native et activées par la température, elles se réorganisent en agrégats qui ne sont plus aptes à l’écoulement. La présence de fibres dans le tourteau ou d’un excès de plastifiant (comme dans le cas de l’extrusion de films) empêchent cette coagulation et rendent la dénaturation bénéfique alors que pour l’isolat traité seul elle empêche le bon fonctionnement du process.

Finalement les conditions optimales qui ont permis de produire des éprouvettes et de les caractériser (Table 5.3) étaient donc pour 100 parts d’isolat :

- 18 parts d’eau, soit un taux d’hydratation d’environ 25%,
- 4 parts de sulfite de sodium, la réduction des ponts disulfures est tout de même nécessaire pour faciliter le dépliage des chaînes et l’écoulement du mélange,
- 4 à 22 parts de glycérol,
- une température d’injection de 120°C.

Les propriétés mécaniques obtenue se situaient plutôt dans la gamme haute par rapport aux autres matières premières étudiées.

## Validation économique d’un procédé

La thèse de Julien Humbert avait donné l’occasion de réaliser une étude économique pour la fabrication de pots horticoles en tourteau de tournesol qui a été reprise par la suite<sup>6</sup>. Ces pots constituent d’ailleurs ma plus grande incompréhension par rapport aux partenariat industriels qui étaient les nôtres à cette époque. Je ne comprends pas qu’ils n’aient jamais été commercialisés. Point final de 3 thèses d’affilée, un process rodé et efficace, qui a d’ailleurs été ré-utilisé plus tard avec succès, c’est d’un point de vue intellectuel peut-être notre plus grande réussite. Avec uniquement des procédés thermo-mécaniques, une chimie maligne et ultra douce de réduction des ponts disulfures, on aboutit à un pot joli, fonctionnel (Figure 6.11 page 81) et bon marché! Le calcul des coûts, même s’il est peut-être un peu approximatif montre en tout cas clairement que le coût final est très raisonnable (Table 5.4) et qu’il vient pour deux tiers de la matière première et un tiers de la main d’œuvre. L’utilisation de l’additif qui facilite le démoulage provoque tout de même une augmentation du prix unitaire de près de 35%.

## 5.3 Extrusion

L’extrusion comme mise en forme a été essentiellement utilisée pour fabriquer des films. La littérature et la volonté d’industrialiser toutes ces formulations de films par casting nous ont vraisemblablement poussés dans cette direction mais peut-être est-ce un peu réducteur par rapport à ce que peut apporter l’extrusion.

6. Rouilly, A. & Vaca-Garcia, C. Materials from Rapeseed and Sunflower meal and cake in Economic utilisation of food co-products (Kazmi, A. & Shuttleworth, P. ed.) (Royal Soc Of Chemistry, 2013).

	TEGS	TEGS/PCL 10 %
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 :		
* 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>

\* : hypothèse d'une injection automatique à 120 pots par heure.

TABLE 5.4 – Estimation du coût de production d'un pot de repiquage en tourteau de tournesol.

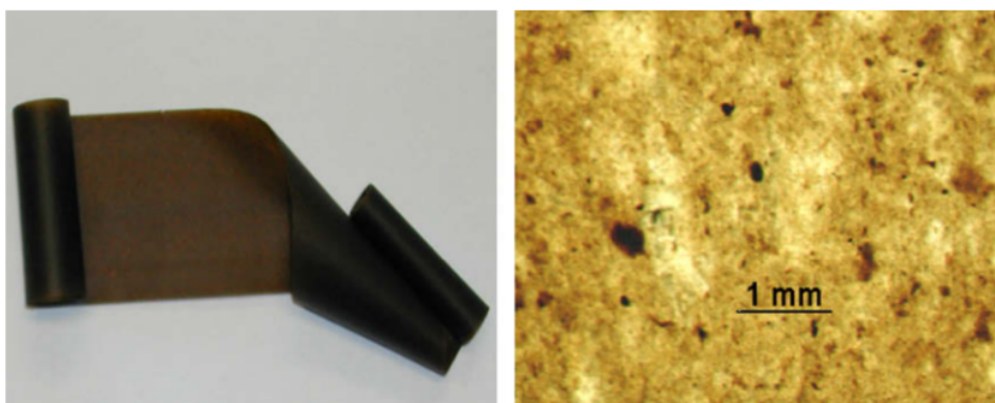


FIGURE 5.6 – Rouleau de film de pulpe de betterave (gauche) et microstructure du film (droite).

### Influence de la nature du plastifiant sur les propriétés de films de pulpe de betterave

L'extrusion des polymères synthétiques requiert normalement de la longueur de chaîne pour avoir une haute viscosité et de la résistance à l'état fondu pour les post-traitements. Dans le cas des agro-matériaux, comme il est difficile par nature d'avoir des polymères de haut poids moléculaire et qu'on a plutôt à traiter des mélanges compliqués, il s'agit plus de travailler à assez basse température, bas débit et haut taux de plastifiants pour obtenir un écoulement stable.

Dans le cas de la pulpe de betterave thermoplastifiée<sup>7</sup>, par exemple, les conditions pour obtenir des films de qualité (Figure 5.6) sont les suivantes :

- 30 parts d'eau (soit un taux d'hydratation par rapport à la matière sèche de 44,4%) et 30 parts de plastifiants en masse pour 100 parts de pulpe,
- 50/100/110/110°C comme profil de température le long de la vis jusqu'à la filière,
- une vitesse de vis de  $25t.min^{-1}$ .

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature du plastifiant sur les propriétés mécaniques des films. Le plastifiant le plus classique est le glycérol mais d'autres molécules peuvent apporter plus de résistance ou plus d'élongation (Figure 5.7). Par exemple, le sorbitol, le fructose et l'acide adipique ont un effet antiplastifiant marqué et rigidifient les films, alors que le xylitol et l'urée amènent une bonne élongation mais avec une contrainte à la rupture bien supérieure à celle obtenue avec le glycérol. Et parmi toutes ces molécules c'est le xylitol qui a permis d'obtenir le meilleur film alors que les hémicelluloses de pulpe n'en contiennent pas. Ce sucre et ses polymères (xylanes) présentent vraiment des propriétés spécifiques que nous avons par la suite

7. Rouilly, A., Geneau-Sbartai, C. & Rigal, L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. III. Study of extruded films improvement with various plasticizers and cross-linkers. *Bioresour. Technol.* 100, 3076–3081 (2009).

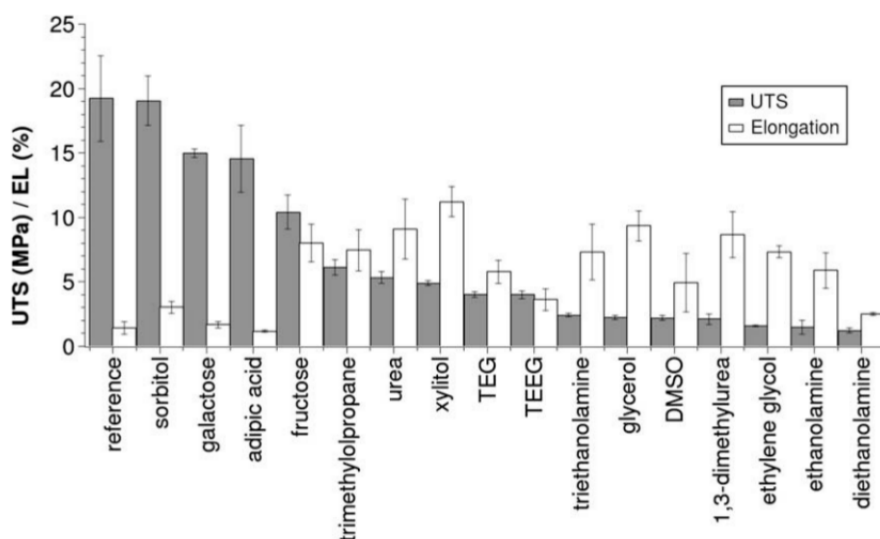


FIGURE 5.7 – Contrainte à la rupture (UTS) et élongation maximale (EL) de films extrudés de pulpe de betterave avec différents plastifiants.

tenté d'exploiter avec des extraits de paille et son de blé.

## Extrusion d'hémicelluloses de paille et son de blé

Les travaux exploratoires de Philippe Marechal<sup>8</sup> sur l'extraction et la valorisation des extraits et des raffinats d'extraction alcaline d'un mélange paille et son de blé avaient dévoilé les propriétés mécaniques élevées des matériaux à base de xylanes. La suite de ces travaux, en particulier l'excellente thèse de Leslie Jacquemin<sup>9</sup>, a permis de compléter les résultats avec une comparaison entre l'extrusion et le casting pour la production de films d'hémicelluloses (Figure 5.8). Tout d'abord si le casting permet d'obtenir des films d'une extrême finesse ( $\approx 50\mu\text{m}$ ), les films extrudés ne peuvent pas être calandrés ou gonflés (le seul procédé de gonflage de biopolymères à ma connaissance est celui de Frédéric Prochazka [15]) et leur épaisseur est donc fixée directement par la filière ( $> 200\mu\text{m}$ ). Dans l'ensemble, les propriétés ne sont pas aussi exceptionnelles que ce que semble montrer la littérature actuelle sur les xylanes [33] mais il faut avoir en tête que la matière première utilisée ici est un extrait alcalin produit en extrusion bi-vis et non raffiné et non pas des arabinoxylanes purifiées. Pour assurer une faisabilité technico-économique et environnementale, nous travaillons toujours au laboratoire en limitant le nombre d'étapes. La différence de propriétés obtenues avec les deux plastifiants était attendue et se retrouve très nettement sur la perméabilité à la vapeur d'eau pour laquelle l'effet rigidifiant du sorbitol est particulièrement marqué avec une perméabilité réduite d'un facteur 7 – 8. Les différences entre les films extrudés et les films obtenus par casting ont été attribuées alors à un effet dégradant de l'extrusion qui provoquerait la chute des deux relaxations observées en DMA et qui aurait pu être vérifiée facilement par SEC.

## Extrusion de films de protéines de tournesol

L'isolat protéique de tournesol à toutes les sauces, et ce n'est pas terminé. Après l'injection, nous nous sommes intéressés à l'extrusion de films<sup>10</sup> avec comme ambition de retrouver les très bonnes propriétés obtenues en thermopressage (dont les résultats seront présentés dans la partie

8. Marechal, P. 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, 2001).

9. Jacquemin, L. Production d'hémicelluloses de pailles et de sons de blé à une échelle pilote. Etude des performances techniques et évaluation environnementale d'un agro-procédé. (Toulouse, INPT, 2012).

10. Rouilly, A., Meriaux, A., Geneau, C., Silvestre, F. & Rigal, L. Film extrusion of sunflower protein isolate. *Polym. Eng. Sci.* 46, 1635–1640 (2006).

		Die Thickness (μm)	N <sup>a</sup> (rpm)	Cut Direction <sup>b</sup>	Film Thickness (μm)	E <sup>c</sup> (Mpa)	UTS <sup>d</sup> (MPa)	EL <sup>e</sup> (%)	WVP <sup>f</sup> (g.mm.m <sup>-2</sup> .j <sup>-1</sup> .KPa)	T <sub>g</sub> <sup>g</sup> (°C)	T <sub>α</sub> <sup>g</sup> (°C)
<b>Plasticizer : Glycerol *</b>											
1	Extrusion	100	100	v	226.9 ± 12.5	191.1 ± 49.5	7.2 ± 0.7	7.3 ± 2.1	n.d.	n.d.	n.d.
2	Extrusion	100	125	v	228.0 ± 21.9	201.8 ± 15.3	7.2 ± 0.8	6.9 ± 1.3	n.d.	n.d.	n.d.
3	Extrusion	250	100	v	335.7 ± 30.7	221.9 ± 24.9	7.3 ± 0.5	7.4 ± 2.8	28.8 ± 0.4	-56.9	9.1
4	Extrusion	250	100	p	297.8 ± 15.5	182.9 ± 16.5	6.3 ± 0.4	6.6 ± 1.1			
5	Extrusion	400	100	v	385.9 ± 49.6	254.6 ± 56.9	8.2 ± 1.2	3.7 ± 0.4	n.d.	n.d.	n.d.
6	Extrusion	400	75	v	411.1 ± 25.2	240.0 ± 42.0	7.8 ± 0.6	4.4 ± 0.9	n.d.	n.d.	n.d.
7	Casting	–	–	–	44.0 ± 7.0	33.2 ± 5.8	5.9 ± 0.6	34.7 ± 6.3	8.7 ± 0.6	-37.5	39.8
<b>Plasticizer : Sorbitol *</b>											
8	Extrusion	250	100	v	282.0 ± 15.3	736.3 ± 59.0	20.7 ± 2.6	2.2 ± 0.5	3.2 ± 0.1	-21.2	33.5
9	Extrusion	250	100	p	284.4 ± 24.3	718.0 ± 59.4	13.5 ± 1.4	1.4 ± 0.3			
10	Casting	–	–	–	60.0 ± 10.0	363.9 ± 66.2	12.7 ± 1.6	13.1 ± 1.6	1.4 ± 0.2	-8.5	40.5

FIGURE 5.8 – Epaisseur, propriétés thermiques et mécaniques et perméabilité à l’eau de films d’hémicelluloses produits par casting et par extrusion.

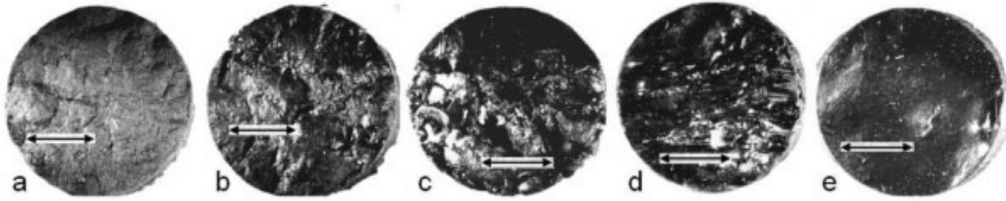


FIGURE 5.9 – Morphologie de films d’isolat protéique de tournesol extrudés à différentes températures (a : 85°C, b : 105°C, c : 125°C, d : 145°C and e : 160°C). Échelle : 5mm. Composition 100/50/20 isolat/glycérol/eau.

suiVante). Comme souligné pour l’injection, dans le cas des protéines le problème de la température et du passage ou non de la dénaturation est critique. Les essais ont donc démarré par des tests à différentes températures. Et en dehors même de leurs propriétés, la texture des films est très changeante avec la température et clairement ceux produits à haute température (160°C) étaient les plus homogènes (Figure 5.9). En suivant, nous avons alors fait varier la quantité des deux plastifiants pour trouver les meilleures conditions et c’est finalement avec le taux de glycérol maximal (70 parts) que l’extrusion s’est le mieux déroulée, que les films étaient les plus fins ( $\approx 0,43\text{mm}$ ) et présentaient les meilleures propriétés mécaniques ( $\approx 73\%$  d’élongation) (Table 5.5).

Cette étude a permis de mettre en lumière deux points importants :

- des taux de plastifiants très élevés sont nécessaires pour obtenir un écoulement des protéines de tournesol au dessus de leur température de dénaturation : 70 parts de glycérol et 20 parts d’eau pour 100 parts d’isolat,

Property/glycerol content (parts)	30	50	70
T <sub>D</sub> (°C)	136.2	123.7	122.5
Thickness (mm)	0.8 ± 0.1	1.4 ± 0.2	0.43 ± 0.04
T <sub>β</sub> (°C)	-30.2	-52.0	-59.9
E <sub>y</sub> (MPa)	95 ± 22	17.9 ± 4.2	17.7 ± 1.8
UTS (MPa)	6.7 ± 1.6	1.5 ± 0.5	3.2 ± 0.6
Strain at break (%)	46 ± 18	36 ± 23	73 ± 24
Water soluble content (% w/w)	23.9 ± 0.8	31.3 ± 1.0	21.4 ± 0.3
Swelling (w/w) (%)	209 ± 22	138 ± 7	186 ± 34
Corresponding micrograph	3a	3b	3c

TABLE 5.5 – Température de dénaturation du mélange et propriétés des films d’isolat protéique de tournesol extrudés à différents taux de glycérol. Conditions : 20 parts d’eau, 160°C and 20t.min<sup>-1</sup>.

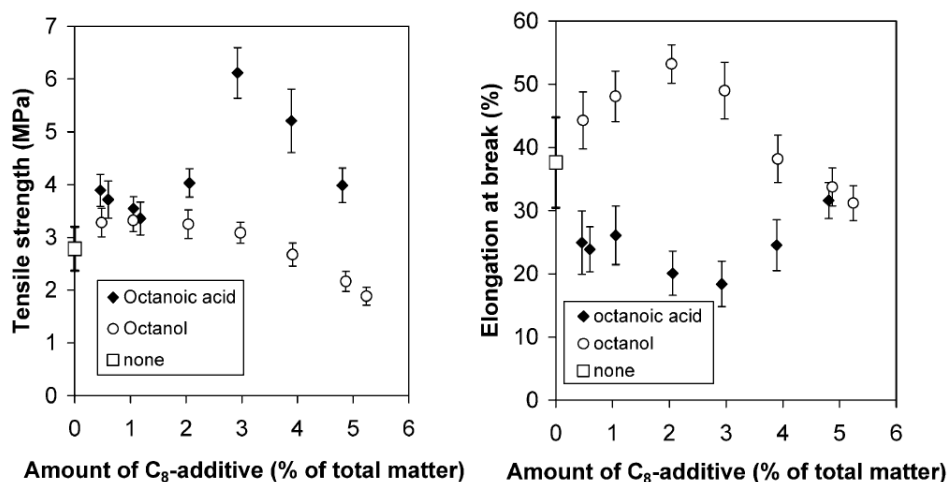


FIGURE 5.10 – Contrainte à la rupture (gauche) et élongation maximale (droite) de films de protéines de tournesol thermopressés contenant différentes quantités d’alcool ou d’acide octanoïque.

- il y a un effet cinétique important sur la dénaturation (vérifié dans la publication par une analyse DSC), et comme les temps de séjour sont plutôt courts en extrusion il est nécessaire de fixer une température bien au-dessus (160°C pour 122°C dans ces essais) et d’adapter la vitesse de rotation des vis pour assurer une extrusion de qualité.

## 5.4 Compression

La compression est de loin la technologie la plus facile d’accès pour la mise en œuvre des agro-matériaux. L’équipement n’est pas forcément onéreux, la matière n’a pas besoin d’être préparée, et les formes simples en 2D ne nécessitent pas ou peu d’écoulement. Ça se complique évidemment lorsqu’on veut appliquer des pressions importantes ( $> 50\text{MPa}$ ) mais c’est tout de même la technologie la plus répandue dans la littérature.

### Thermopressage de films de protéines de tournesol

De toutes mes publications, les deux plus citées concernent le thermopressage de films de protéines de tournesol et je les dois en grande partie à Olivier Orliac. Si elles ont été autant citées, c’est que d’une part on les a écrites pile au moment où les matériaux protéiques commençaient à faire parler d’eux mais aussi parce que, d’autre part, le thermopressage de protéines fournit d’excellents matériaux. La compression permet en effet de faire fondre les protéines globulaires sous contrainte et sans cisaillement ce qui offre la meilleure réorganisation possible du réseau protéique et même, grâce à la coagulation qui induit l’apparition de nouvelles liaisons covalentes [34], la possibilité de gagner un peu d’élasticité lorsque les protéines sont suffisamment plastifiées.

La première publication<sup>11</sup> concerne l’utilisation d’adjuvants pour améliorer les propriétés des films. Elle aurait tout aussi bien pu apparaître dans le paragraphe concernant l’amélioration de la durabilité des agro-matériaux puisque l’idée était d’incorporer des additifs hydrophobes dans ces films pour en diminuer la sensibilité à l’eau et certains, comme les tannins de châtaignier, remplissaient très bien ce rôle. Mais c’est plus la méthodologie et les propriétés mécaniques de ces matériaux qui m’intéressent ici.

Pour la préparation de ces films, la poudre d’isolat protéique est mélangée avec un plastifiant ici le glycérol (dans un rapport 2/1) et l’additif (1 à 6% en masse du mélange total). Le mélange

11. Orliac, O., Rouilly, A., Silvestre, F. & Rigal, L. Effects of various plasticizers on the mechanical properties, water resistance and aging of thermo-moulded films made from sunflower proteins. *Ind. Crop. Prod.* 18, 91–100 (2003).

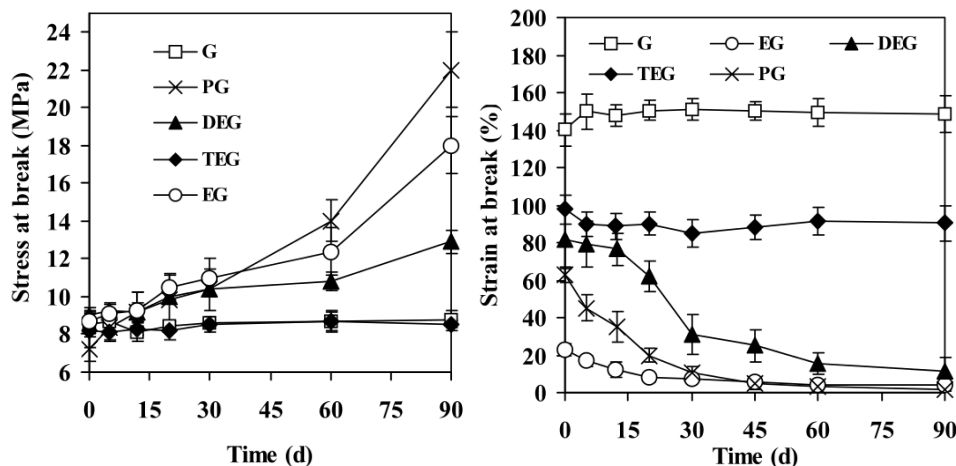


FIGURE 5.11 – Evolution avec le temps de la contrainte à la rupture (gauche) et de l'élongation maximale (droite) de films de protéines de tournesol thermopressés contenant différents plastifiants.

est ensuite comprimé entre deux feuilles anti-adhésives dans un cadre d'aluminium qui contraint l'étalement et fixe l'épaisseur du film. Il est donc nécessaire d'affiner la quantité de matière par rapport au volume du cadre. La compression est réalisée à 155°C, au dessus de la température de dénaturation des protéines ainsi plastifiées. Dans cette publication, un certain nombre d'additifs ont été testés : des tannins, des aldéhydes, des alcools gras, et les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'octanol et l'acide octanoïque. Ces deux composés, assez proches structurellement, ont des effets opposés (Figure 5.10) mais qui peuvent séparément être bénéfiques. L'octanol permet d'améliorer l'élongation de près de 30% sans modifier la contrainte à la rupture et inversement l'acide octanoïque permet de doubler la contrainte tout en maintenant une certaine souplesse. Dans une matrice de polysaccharides, ces adjuvants hydrophobes auraient été expulsés hors du matériau au moment de la compression mais avec les protéines dont la part hydrophobe est non négligeable, ils permettent de plastifier les zones hydrophobes et d'améliorer les propriétés du film.

La seconde publication était consacrée aux plastifiants hydrophiles<sup>12</sup> et a mis l'accent au meilleur des moments sur le vieillissement de ces matériaux et en particulier sur l'exsudation possible des plastifiants dans le temps qui fragilise les matériaux. Et les résultats montrent clairement (Figure 5.11) que seuls le glycérol et le triéthylèneglycol, les deux plastifiants ayant la température d'ébullition la plus élevée (aux alentours de 280 – 290°) mais pas forcément les plus lourds, permettent de conserver des propriétés stables sur une période de 3 mois alors que les autres provoquent une rigidification des matériaux dans le temps (la contrainte augmente et l'élongation diminue). Ce résultat met en exergue l'importance des propriétés physico-chimiques d'un plastifiant : il doit être compatible avec le biopolymère, améliorer ses propriétés mais aussi pouvoir rester durablement au sein du matériau.

### Compression de panneaux de fibres autoliés

Les travaux sur les panneaux de fibres ont démarré au laboratoire avant mon arrivée et finalement c'est un domaine que j'ai assez peu abordé. A l'inverse, Philippe Evon a, par exemple, très bien exploité la présence de protéines dans des tourteaux fibreux d'oléagineux (plante entière ou non) pour fabriquer des panneaux moyenne et haute densité, et il maîtrise parfaitement les conditions opératoires quelle que soit la graine : tournesol [35], jatropha [36] et plus récemment coriandre [37]. Il a aussi proposé un procédé basse pression avec l'utilisation de colles naturelles pour la fabrication de panneaux isolants [38].

12. Orliac, O., Rouilly, A., Silvestre, F. & Rigal, L. Effects of additives on the mechanical properties, hydrophobicity and water uptake of thermo-moulded films produced from sunflower protein isolate. *Polymer* 43, 5417–5425 (2002).



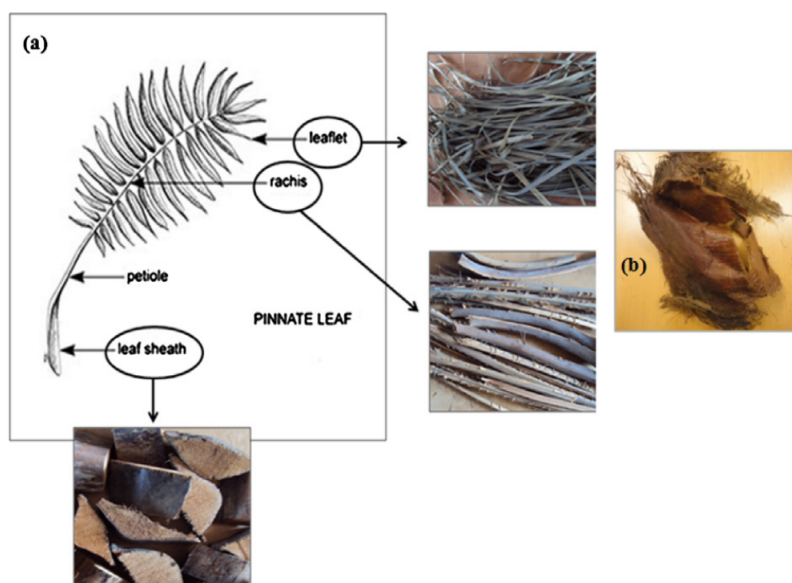


FIGURE 5.12 – Origine des 4 fractions de fibres de palmier dattier traitées.

	Density (g/cm <sup>3</sup> )	MOR (N/mm <sup>2</sup> )	MOE (N/mm <sup>2</sup> )	Water content (wt%)	Hot-water extractives (wt%)
Fibrillum	0.979	12.9 ± 1.5	1257 ± 356	9.1 ± 0.9	10.2 ± 0.6
Leaflets	1.011	8.4 ± 2.7	928 ± 398	5.9 ± 0.7	21.4 ± 0.9
Rachis	0.984	8.5 ± 2.9	927 ± 252	7.5 ± 1.4	16.8 ± 0.9
Leaf sheath	0.881	6.1 ± 1.5	430 ± 131	8.8 ± 1.1	18.1 ± 1.1

TABLE 5.6 – Propriétés mécaniques (MOR : module de rupture (contrainte en flexion) et MOE : module d'élasticité) et taux d'extractibles des panneaux réalisés à partir de fractions fibreuses de palmier dattier.

De mon côté, j'ai tout d'abord mené un étude avec des collègues marocains sur la fabrication de panneaux denses à partir de 4 fractions fibreuse différentes issues du même arbre, le palmier dattier (Figure 5.12).

L'idée directrice de ce travail, idée que nous avons reprise plus tard sur la compression haute pression, était de broyer et comprimer (9,8MPa, 180°, 2min) les quatre fractions de la même manière puis de croiser les propriétés physiques des matériaux avec l'analyse chimique et morphologique des fibres<sup>13</sup>. Les 4 fractions ont permis d'obtenir des matériaux denses et manipulables, mais le seul dont les propriétés étaient proches de celles réclamées par les normes internationales sur les panneaux était celui à base de fibrillum. Pour les deux fractions les plus avantageuses, le fibrillum donc et les leaflets, les analyses croisées ont démontré que plus que la morphologie c'est vraiment la composition des fibres qui faisait la différence. Le fibrillum contient ≈ 30% de lignine qui peut jouer le rôle de matrice thermoplastique et les leaflets sont riches en extractibles qui sont eux connus pour pouvoir réagir plus facilement dans des réactions de type Maillard lors du pressage.

Ces mécanismes de cohésion dans les panneaux dits autoliés nous paraissaient très intéressants à étudier pour aborder ensuite la haute pression. C'est pourquoi nous avons réalisé une importante

13. Saadaoui, N., Rouilly, A., Fares, K. & Rigal, L. Characterization of date palm lignocellulosic by-products and self-bonded composite materials obtained thereof. *Materials & Design* 50, 302–308 (2013).

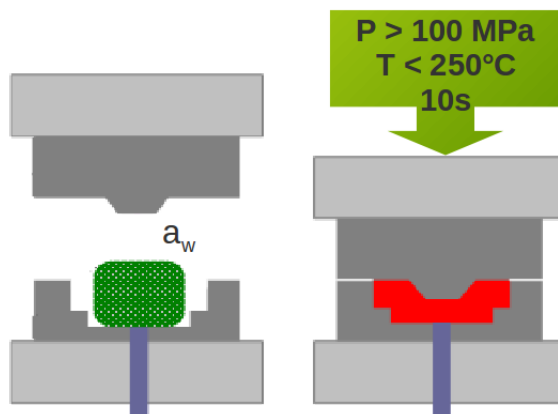


FIGURE 5.13 – Schéma de principe du procédé de moulage par thermocompression uniaxiale haute pression.

étude bibliographique sur le sujet <sup>14</sup>. Sans dévoiler tous les détails de cette revue très fouillée, ce travail nous a vraiment permis d'analyser les effets des conditions opératoires sur les propriétés de ces panneaux mais aussi de comprendre l'importance des pré-traitements et de faire la différence entre 2 modes de cohésion qui dépendent de la matière première traitée et des conditions de température essentiellement, mais du temps et de la pression aussi :

- un mécanisme lié à la transition vitreuse des biopolymères pariétaux,
- un mécanisme de réticulation du complexe lignine-polysaccharides, lié aux réactions se produisant entre les biopolymères lors de cette cuisson sous contrainte.

## Compression uniaxiale haute pression de cellulose de de dérivés lignocellulosiques

La compression uniaxiale haute pression a fait l'objet de mon ANR Jeune Chercheurs HYP-MOBB et pour la partie mise en œuvre celui de la thèse de Thibaud Pintiaux <sup>15</sup>. L'idée de départ du projet est assez simple et provient d'expériences douloureuses de blocage d'extrudeuses bi-vis. Est-il envisageable avec des pressions suffisamment élevées et dans les conditions adéquates de former des matériaux en une seule étape de compression ? Les fibres lignocellulosiques étaient naturellement la cible première de cette transformation et l'enjeu principal de compacter au maximum le procédé.

### Principe

Le principe <sup>16</sup> (Figure 5.13) réside donc dans la compression uniaxiale d'une matière première naturelle dont le taux d'hydratation est contrôlé et faible ( $< 12\%$ ) : il s'agit d'une technologie sèche, à une température élevée, mais inférieure à  $250^{\circ}\text{C}$ , et à haute pression ( $> 100\text{MPa}$ ). De manière assez étonnante, il y a très peu de travaux similaires dans la littérature, quelques études sur le cisaillement haute pression de la cellulose [39, 40] mais rien sur la compression haute pression de poudres végétales. Le champs était donc ouvert pour une étude complète des conditions de mise en œuvre, de la morphologie et des propriétés des matériaux obtenus et pour finir de l'influence des caractéristiques de la matière première.

14. Pintiaux, T., Viet, D., Vandenbossche, V., Rigal, L. & Rouilly, A. Binderless Materials Obtained by Thermo-Compressive Processing of Lignocellulosic Fibers : A Comprehensive Review. *BioResources* 10, (2015).

15. Pintiaux, T. Study of a high-pressure uniaxial thermocompression process for the molding of natural lignocellulosic materials. (Toulouse, INPT, 2015).

16. Rouilly, A., Rigal, L. & Vandenbossche, V. Process for Manufacturing an Eco-Compatible Solid Material and Eco-Compatible Solid Material Obtained. Patent n°WO2012069736 (2012).

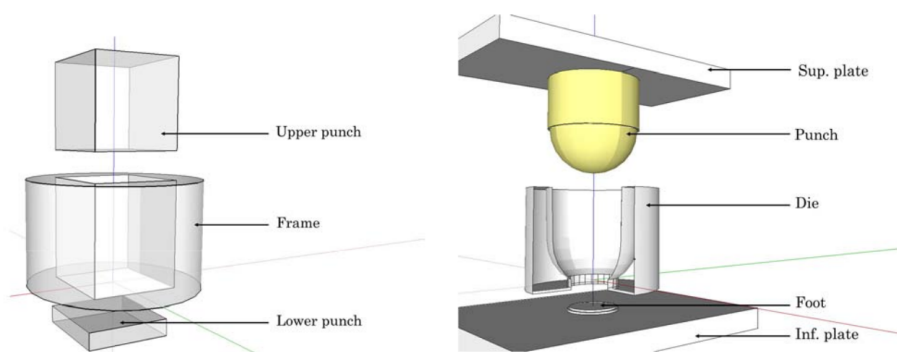


FIGURE 5.14 – Schéma détaillé des moules 2D (gauche) et 3D (droite) employés en thermocompression haute pression.

### Détails technologiques

Avant de présenter les résultats de cette longue étude, il me paraît nécessaire de discuter brièvement de l'aspect technologique du procédé. On trouve bien dans l'industrie des procédés haute pression parmi lesquels :

- la fabrication de comprimés pharmaceutiques, pour lesquels le substrat est en général une poudre végétale, mais qui sont fabriqués à température ambiante et avec un procédé "punch" spécifique,
- les procédés SPS (Spark Plasma Sintering) avec un chauffage par courant électrique adapté aux matériaux conducteurs.

Il a donc été nécessaire d'adapter des outillages et d'en concevoir de nouveaux pour réaliser ces expériences. Et pour cet aspect technologique, je dois une fière chandelle à Thibaud Pintiaux, sans qui tout cela aurait été bien compliqué.

Le procédé consiste donc à comprimer fortement une poudre (plus ou moins fibreuse) de matière végétale (ou animale) dans un moule qui est chauffé par l'intermédiaire des plateaux d'une presse. Mais ce qui paraît limpide sur le papier, peut cacher de sévères complications devant la machine, pour plusieurs raisons :

- La première est la très faible densité apparente des matières premières (0,6 – 0,7 c'est déjà bien mais c'est plus souvent 0,3 – 0,4) qui, liée au très fort taux de compression du procédé (densité finale autour de 1,3 – 1,4), impose l'utilisation de moules très hauts (Figure 5.14), d'autant plus si on veut faire de la 3D.
- La deuxième, concomitante à la première, est la répartition de la matière. Le procédé ne faisant intervenir ni fusion, ni écoulement, l'homogénéité de la pièce n'est garantie que par une bonne répartition préalable.
- Le jeu entre la matrice et le poinçon doit être le plus faible possible (quelques dixièmes) pour éviter des remontées de matière qui peuvent provoquer des blocages. Les matières qui naturellement contiennent trop de biopolymères libres qui seraient susceptibles d'être thermoplastiques (protéines, amidon, lignine) sont d'ailleurs à proscrire pour ce procédé haute pression.
- Le moule doit résister aux pressions imposées ( $\approx 100\text{MPa}$ ) et donc être dans un matériau suffisamment dur, ce qui rend l'usinage plus difficile. Nous avons d'ailleurs finalement opté pour de l'acier durci qui présentait le meilleur compromis prix/propriétés.
- Le chauffage du moule, qui donc est assez volumineux, fabriqué dans un matériau qui n'est pas des plus conducteurs, et dont les parties mâle et femelle ne font pas forcément le même volume, est clairement problématique. Il est très difficile de savoir exactement la température de la matière à l'intérieur et l'inertie de chauffage/refroidissement est très importante. C'est un aspect important, sur lequel il nous faudra réfléchir d'ailleurs pour le futur.

Mais, fort heureusement, tout cela ne nous a pas arrêtés et nous avons pu tester de nombreuses



FIGURE 5.15 – Exemples de problèmes de répartition de matière (gauche) et de bavure (droite).

matières, parmi lesquelles la cellulose pure.

### Thermocompression uniaxiale de cellulose

Avant ce projet, je connaissais peu la cellulose et je pensais qu’il serait très difficile d’obtenir des matériaux cohésifs à partir d’une matière première si organisée. Pourtant c’est bien la cellulose qui donne les meilleurs résultats.

Dans un premier temps, en parallèle aux études PVT, nous avons balayé les conditions opératoires pour la compression de l’ $\alpha$ -cellulose dans une première publication<sup>17</sup>. Et les meilleures conditions (200°C, 265MPa, 120s, 8% d’hydratation) ont permis de fabriquer un agro-matériau ultra résistant et dont les propriétés sont plutôt plus reproductibles qu’avec les autres moyens de mise en œuvre : une contrainte maximale en flexion de  $43,2 \pm 3$ MPa pour un module de  $7,17 \pm 0,31$ GPa et une contrainte à la rupture en traction de  $22,4 \pm 1,2$ MPa associée à un module de  $1,73 \pm 0,09$ GPa, avec une masse volumique de  $1,513g.cm^{-3}$ . Cette étude a aussi en lumière un certains nombre de points intéressants :

- La température est favorable à la cohésion, dans la gamme étudiée (100 à 200°C), c’est à 200°C que les propriétés sont les meilleurs même si des problèmes de délaminage apparaissent.
- La pression est elle aussi favorable mais en moindre mesure, à partir de 100MPa, les différences sont moins marquées.
- Des temps courts (voir très courts) sont suffisants, à partir de 30s les propriétés sont quasiment établies.
- La vitesse de compression est importante et plus on comprime rapidement ( $50bar.s^{-1}$ ) meilleures sont les propriétés.
- La quantité de matière dans le moule a une influence marquée sur le module en traction, les matériaux obtenus sont hétérogènes avec une organisation interne en feuillets et un fort effet de peau (Figure 5.16).

Pratiquement en parallèle, nous avons tenté une première approche pour essayer d’élucider le mécanisme de cohésion<sup>18</sup>. L’idée était alors de comparer plusieurs échantillons de cellulose comprimés à chaud et à froid. Malheureusement les conditions de compression pour cette étude ont été bien moins bien maîtrisées. Sans tenir compte des effets de bords importants, nous avons alors comprimé de petites plaques que nous avons découpées en éprouvettes par la suite, provoquant une chute importante des propriétés moyennes et une dispersion importante des résultats. En nous appuyant sur les courbes PVT de la compression des ces trois échantillons (Figure 5.17) et sur la diminution de la surface spécifique et la légère augmentation de l’indice de cristallinité (Table 4.3), nous avons alors conclu que la température provoque bien une densification supplémentaire qui engendre une meilleure cohésion du matériau. Cette réorganisation des particules cellulosiques en feuillets est accompagnée par une “fusion” locale et surfacique des particules entre elles qui pourrait

17. Pintiaux, T., Viet, D., Vandebossche, V., Rigal, L. & Rouilly, A. High Pressure Compression-Molding of Alpha-Cellulose and Effects of Operating Conditions. *Materials* 6, 2240–2261 (2013).

18. Vaca-Medina, G., Jallabert, B., Viet, D., Peydecastaing, J. & Rouilly, A. Effect of temperature on high pressure cellulose compression. *Cellulose* 20, 2311–2319 (2013).

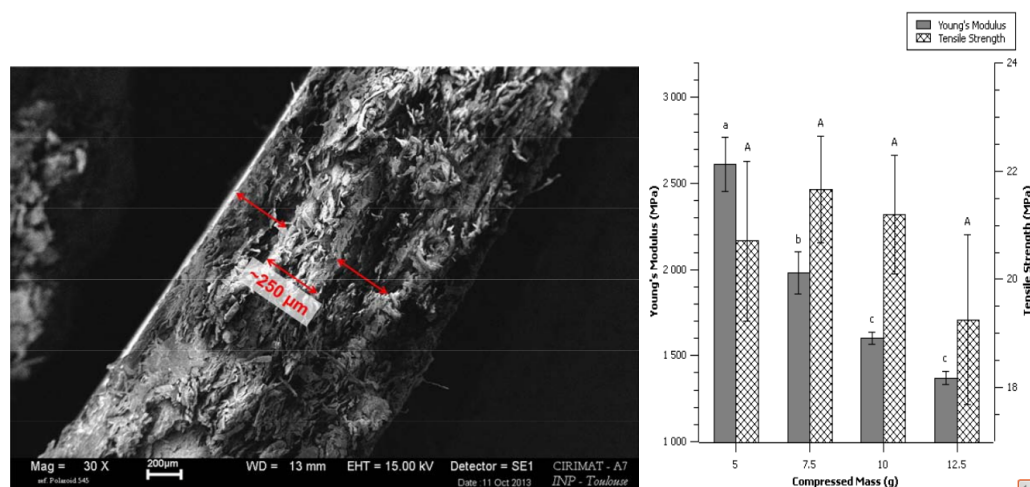


FIGURE 5.16 – Microstructure en feuillets des matériaux d' $\alpha$ -cellulose comprimée (gauche) et influence de la masse sur les propriétés en traction des matériaux (droite).

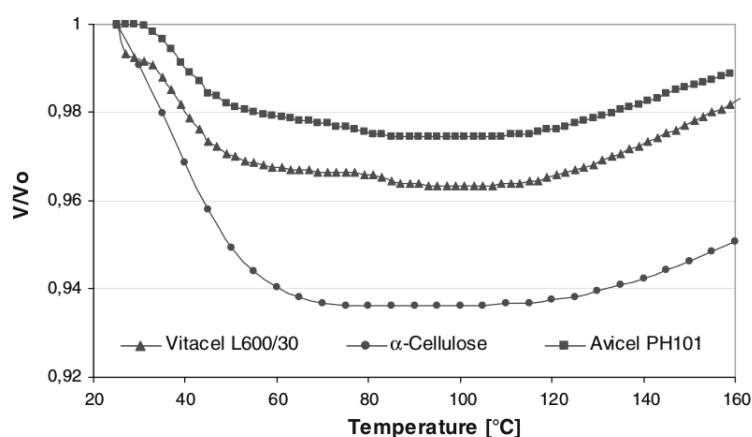


FIGURE 5.17 – Diagramme PVT isobare normalisés des trois échantillons de cellulose à 177MPa.

être liée à l'inter-diffusion de la phase amorphe d'une particule à l'autre (Figure 5.18). Le procédé est d'ailleurs plutôt plus efficace pour les celluloses les moins cristallines.

Finalement, nous avons entrepris de pousser les conditions de température dans le cas de la compression de l' $\alpha$ -cellulose<sup>19</sup>. Le choix de l' $\alpha$ -cellulose a été guidé par la volonté d'avoir une matière première la plus brute possible mais aussi parce que c'est la matière première qui a donné les meilleurs résultats sans doute grâce à sa morphologie plus fibreuse et peut-être parce qu'elle contient encore un peu d'hémicelluloses. Ayant constaté que l'augmentation de la température était favorable même si elle provoquait la délamination, nous avons alors décidé de diminuer le taux d'hydratation de la cellulose pour pouvoir tester des températures supérieures et bien nous en a pris. Il n'y a finalement que la condition limite de la première étude qui pose des problèmes de délamination et, pour toutes les autres, il a été possible d'obtenir des éprouvettes. L'augmentation de la température jusqu'au maximum de notre équipement, conjuguée à la diminution du taux d'hydratation, améliore largement les propriétés des matériaux (Table 5.7). Les échantillons réalisés à 250°C et 2% d'hydratation sont les agro-matériaux les plus résistants que j'ai produits dans ma carrière : une contrainte maximale en flexion de  $70,7 \pm 4,1$ MPa pour un module de  $8,1 \pm 0,7$ GPa et

19. Pintiaux, T., Heuls, M., Vandenbossche, V., Gaborieau, M. & Rouilly, A. Cellulose consolidation mechanism during high-pressure uniaxial thermocompression. Cellulose, soumise, (2016).

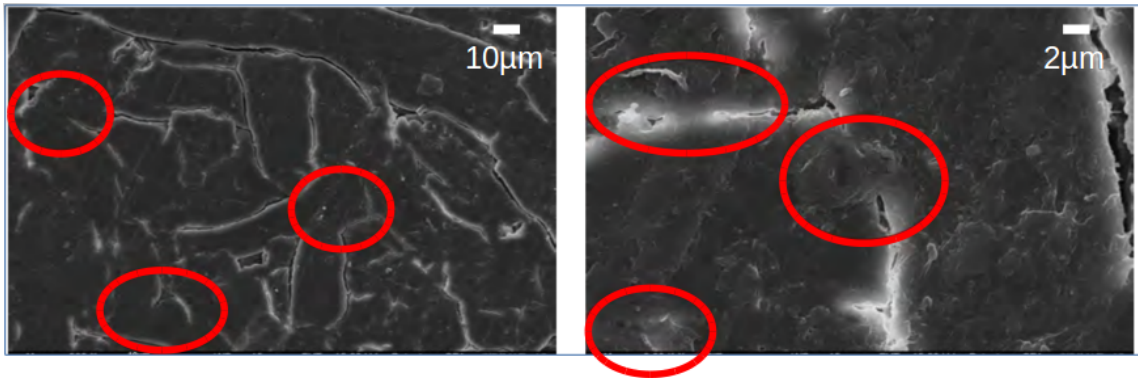


FIGURE 5.18 – Photographies MEB de la surface d'échantillons d' $\alpha$ -cellulose thermocompressée à 177MPa et à 160°C.



FIGURE 5.19 – Section reconstituée par tomographie X d'un échantillon d' $\alpha$ -cellulose thermocompressée à 2% et 250°C.

une contrainte à la rupture en traction de  $31,1 \pm 5,9$ MPa associée à un module de  $1,94 \pm 0,15$ GPa.

Cette étude nous a aussi donné l'occasion d'approfondir les analyses de la morphologie des matériaux obtenus mais aussi d'analyser un peu plus finement leur microstructure pour tenter d'avancer dans la compréhension des mécanismes mis en jeu :

- Le premier point concerne la morphologie générale des échantillons. Des analyses en tomographie X ont révélé un matériau très hétérogène avec un cœur moins dense, des faces denses mais très fines et des côtés très denses et assez épais (Figure 5.19).
- Des analyses Raman sur les échantillons entiers puis en DRX et en viscosimétrie sur l'échantillonnage des trois différentes zones des éprouvettes et pour 4 conditions de pressage différentes ont ensuite permis d'aller un peu plus loin (Table 5.8). Elles semblent montrer que l'essentiel de la cohésion provient des petits côtés, où la cellulose est particulièrement dégradée (c'est sur les bords du moule que le cisaillement est le plus important lors de la mise en pression) et que la température semble permettre de conserver une cristallinité importante dans cette zone.
- Concernant le mécanisme, il semblerait que l'eau adsorbée de la cellulose soit poussée vers le centre de l'éprouvette par le contact avec les surface chaude du moule et par la création de nouvelles interactions polymère-polymère lors de la compaction. Par la suite, si la quantité d'eau est trop importante lors de l'ouverture du moule, la décompression provoque la délamination par le centre des éprouvettes. Quand on élève la température au dessus de 200°C, il y a deux hypothèses pour expliquer l'obtention d'éprouvettes non-délaminées :
  - soit la température permet une réorganisation suffisamment importante des petits côtés et lors de la décompression l'éprouvette peut résister à la pression de vapeur en son centre,
  - soit l'eau (dans un état subcritique) est consommée par des réactions à cœur et la pression



		Temperature									
		175°C		200°C		225°C		250°C			
		Mean	St. dev.	Mean	St. dev.	Mean	St. dev.	Mean	St. dev.		
Moisture content (%)	8	34.75	3.92	ND		30.24	5.38	37.02	2.04	Bending strength (MPa)	
	6	35.65	2.64	39.93	4.27	40.23	2.96	44.485	1.46		
	4	35.21	2.59	34.92	5.02	41.73	1.79	44.84	3.15		
	2	<b>43.17</b>	<b>6.29</b>	<b>45.30</b>	<b>7.78</b>	<b>55.09</b>	<b>4.70</b>	<b>70.10</b>	<b>4.14</b>		
	0	35.00	1.79	41.13	2.03	39.62	3.38	51.73	5.74	Bending modulus (GPa)	
	8	5.94	0.59	ND		6.23	0.44	7.11	0.33		
	6	5.62	0.30	6.16	0.58	6.30	0.40	7.04	0.45		
	4	6.13	0.38	6.03	0.66	6.94	0.24	7.40	0.46		
	2	<b>6.10</b>	<b>0.44</b>	<b>6.20</b>	<b>0.70</b>	<b>7.24</b>	<b>0.34</b>	<b>8.09</b>	<b>0.67</b>	Tensile strength (MPa)	
	0	5.67	0.32	0.04	0.63	6.71	0.33	7.72	0.26		
	8	17.19	1.24	ND		16.17	3.03	19.16	1.00		
	6	22.30	1.85	15.29	8.77	25.09	3.20	27.55	1.92		
4	18.39	2.47	20.37	1.87	20.59	1.55	22.80	3.93	Tensile modulus (GPa)		
2	<b>19.15</b>	<b>1.70</b>	<b>23.35</b>	<b>1.45</b>	<b>24.27</b>	<b>3.13</b>	<b>31.13</b>	<b>5.91</b>			
0	18.14	1.28	16.45	3.42	20.62	1.11	25.22	1.33			
8	1.88	0.10	ND		1.96	0.03	1.99	0.07			
6	1.91	0.11	1.75	0.06	2.03	0.14	2.02	0.11			
4	1.99	0.04	2.00	0.07	2.05	0.11	2.13	0.11			
2	<b>1.78</b>	<b>0.08</b>	<b>1.84</b>	<b>0.05</b>	<b>1.87</b>	<b>0.08</b>	<b>1.94</b>	<b>0.15</b>			
0	1.83	0.10	1.82	0.07	1.94	0.09	2.00	0.08			
		Mean	St. dev.	Mean	St. dev.	Mean	St. dev.	Mean	St. dev.		
		175°C		200°C		225°C		250°C			

TABLE 5.7 – Propriétés mécaniques en flexion et en traction d’ $\alpha$ -cellulose conditionnée à différents taux d’hydratation et thermocompressée à haute pression (267MPa) et différentes températures.

Sample	Dp <sub>v</sub>	CI <sub>Raman</sub>	CI <sub>DRX DM</sub>		
		Rel. (%)	Abs.	Rel(%)	
$\alpha$ -cellulose	1042 (9)	100	50	100.0	
0%-175°C	heart	763 (8)	82.1	50	100.0
	faces	844 (8)	105.6	45	90.0
	sides	805 (7)	113.0	53	106.0
8%-25°C	heart	906 (10)	63.7	51	102.0
	faces	860 (10)	88.0	46	92.0
	sides	872 (10)	73.4	41	82.0
8%-175°C	heart	862 (11)	82.0	57	114.0
	faces	855 (13)	91.1	55	110.0
	sides	860 (13)	101.4	53	106.0
2%-250°C	heart	571 (8)	72.3	52	104.0
	faces	648 (6)	117.3	42	84.0
	sides	663 (7)	93.6	53	106.0

TABLE 5.8 – Degré de polymérisation viscosimétrique et indice de cristallinité de divers échantillons d’ $\alpha$ -cellulose thermocompressée.

diminue.

- Pour finir, le taux d'hydratation idéal de 2% pose question. Il correspond environ à la mono-couche, une molécule d'eau par fonction hydroxyle libre. Il permet peut-être d'éviter les phénomènes d'accumulation de vapeur à cœur qui malgré tout fragilisent la structure du matériau tout en assurant tout de même un minimum de mobilité aux chaînes, d'autant que complètement sèche la cellulose a tendance à se recroqueviller sur elle-même.

### Moulage haute pression de matières lignocellulosiques brutes

Mais nous voulions tout de même confronter le procédé à des matières première moins raffinées. Pour ce faire, nous avons expérimenté des matières premières disponibles au laboratoire, utilisées dans d'autres projets voire dans des projets antérieurs, pour tenter de réaliser une analyse statistique (analyse en composantes principales : ACP) la plus complète possible<sup>20</sup>. Du bois, de la paille, de la bagasse, du marc de café, de farine de noyaux d'olive, etc, des matières tamisées à différentes granulométries pour étudier l'influence de la taille des particules, des matières extrudées pour voir l'influence d'un pré-traitement, et pour chacune d'entre elles nous avons récupéré ou analysé leurs paramètres physiques (densité tapée, morphologie : taille et forme) et chimiques (ADF/NDF, protéines, polyphénols, lipides, cendres). Les essais préliminaires ont donné lieu à quelques ajustements du plan de travail :

- certaines matières ont du être écartées, soit parce que le remplissage du moule était trop difficile (ouate de cellulose, chanvre cardé) soit parce qu'elles s'écoulaient trop et posent des problèmes de démoulage (tourteau de tournesol, pulpe de betterave, marc de café, résidus de maïs doux...);
- nombre de ces matières sont plus hydrophiles que la cellulose et engendrent donc encore plus de délamination au démoulage, il a donc été nécessaire de choisir deux conditions de moulage : 175°C et 60%HR (des taux d'hydratation compris entre 7,1 et 10%), et 250°C et 0%HR (matières sèches) de manière à étudier l'aptitude des matières dans les deux gammes ;
- pour chaque condition et chaque matière nous avons ensuite moulé 14 éprouvettes (pour la traction et la flexion) et 6 plaquettes de 5cm de côté pour les tests de résistance à l'eau (absorption d'eau et gonflement) (Table 5.9).

Le tableau de résultats est énorme et disponible dans la thèse<sup>21</sup>, je vous l'épargne. Dans l'ensemble, la première constatation a été une déception, les propriétés mécaniques sont très en dessous de ce que nous avons obtenu avec la cellulose. L'eucalyptus et la bagasse de canne à sucre s'en sortent honorablement mais pour le reste c'est faible (contraintes en traction et en flexion inférieures à 10MPa et 20MPa respectivement). Nous n'avons pas eu le temps mais l'optimisation réalisée avec la cellulose comme substrat n'était pas totalement adaptée, en particulier un temps de pressage de 30s n'est, a priori, pas suffisant pour les matières complexes. Il est de toute façon probable qu'il faille systématiquement ajuster les conditions à la matière traitée.

Deuxième constatation importante, parmi tous les facteurs testés (26 en tout), la proportion de cellulose est le facteur le plus fortement corrélé positivement aux propriétés mécaniques (et négativement pour la résistance à l'eau). Les particules de petites taille (< 0,12mm) donnent la même réponse mais un peu moins fortement. A l'opposé, les autres paramètres de taille et les taux d'hémicelluloses, d'extractibles NDF, protéines et de cendres ont une corrélation inverse : favorables à la résistance à l'eau mais défavorables aux propriétés en traction et flexion. Or l' $\alpha$ -cellulose est la matière première qui a le plus de valeurs extrêmes de ces paramètres et est donc trop éloignée de toutes les autres matières, elle gêne l'analyse statistique et ne permet pas de bien discriminer les paramètres.

L'ACP a donc été reprise en enlevant l' $\alpha$ -cellulose, le résultat statistique est moyen puisque seule une petite partie de la variance est représentée par les points de l'ACP, mais elle donne les conclusions suivantes :

20. Pintiaux, T. Study of a high-pressure uniaxial thermocompression process for the molding of natural lignocellulosic materials. (Toulouse, INPT, 2015).

21. Pintiaux, T. Study of a high-pressure uniaxial thermocompression process for the molding of natural lignocellulosic materials. (Toulouse, INPT, 2015).



Code	Shape	50 x 50 mm		dog-bone	
	Time - Pressure	30 s - 200 Mpa		30 s - 264 MPa	
	Temperature - RH	175°C - 60%	250°C - 60%	175°C - 60%	250°C - 0%
AC	$\alpha$ -Cellulose	ok	ok	ok	ok
CWa	Cellulose wadding	delam. +	delam. +	n/a	n/a
WS1	Wheat straw <0,5 mm	delam. +	delam. +	delam.	delam.
WS2	Wheat straw [0,5;1[ mm	delam. +	delam. +	ok but cracks	ok
WS3	Wheat straw > 1 mm	delam. +	delam. +	ok	ok but cracks
WE1	Extruded wheat straw NaOH	delam.	delam. +	ok	ok but cracks
WE2	Extruded wheat straw H <sub>2</sub> O	delam.	delam. +	ok	ok
WE3	Extruded wheat straw H <sub>2</sub> O	delam. +	delam.	delam.	ok
BS	Barley straw	delam. +	delam. +	sticking effect	sticking effect
Mis	Miscanthus	delam.	delam.	ok	ok
Car	Carded hemp	delam.	delam.	n/a	n/a
Che	Chenevotte	delam.	delam. +	ok	ok
SBP	Sugar beet pulp	delam.	extr.	n/a	n/a
SCR	Sweet maize residue	delam.	extr.	extr.	extr.
BCa	Sugarcane bagasse	delam. +	delam. +	delam.	ok but cracks
BAG	Agave bagasse	ok	ok	ok	ok
Pin	Pinsotte	ok	ok	ok	ok
SSC	Sunflower seed cake	delam.	extr.	n/a	n/a
FNO	Olive kernels flour	delam.	delam.	delam.	ok
Cof	Coffee waste	delam.	extr.	n/a	n/a
Bee	Beech wood	ok	ok	ok	ok
Euc	Eucalyptus wood	delam.	delam. +	ok	ok
Vin	Vine prunings	ok	extr.	ok	ok
Pop	Poplar bark	ok	delam. & extr.	ok	ok

TABLE 5.9 – Résultats des essais de thermocompression des différentes biomasses testées.

- les particules de taille supérieure à 0,25mm sont désavantageuses pour toutes les propriétés ;
- les propriétés mécaniques sont corrélées positivement aux taux de cellulose et de lignine et négativement à ceux d'hémicelluloses et de protéines ;
- la résistance à l'eau (dans les conditions de moulage à 250°C) est positivement corrélée à la densité apparente, aux particules de grande taille, aux proportions de lipides, cellulose, lignine et polyphénols, et négativement à celle de cendre (facteur extrêmement négatif), extractibles NDF, protéines et hémicelluloses ;
- dans les conditions de moulage à 175°C, les corrélations sont relativement similaires, mais dans des proportions moindres, il y a moins de différence entre les échantillons.

## Chapitre 6

# De la place des agro-matériaux dans la société

Les agro-matériaux sont donc des matériaux différents de ceux qui existent aujourd'hui. J'ai l'habitude de dire pour simplifier le problème, et c'est une accroche que j'ai empruntée à Fasal Wood une entreprise autrichienne de fabrication d'agro-matériaux, qu'ils sont à mi-chemin entre le bois et le plastique. C'est à dire qu'ils peuvent être mis en forme (moulés, extrudés, soufflés...) comme des plastiques et donc leur ressemblent par la forme, mais qu'ils sont sensibles à l'eau comme du bois (voire plus d'ailleurs!). Les applications de ces matériaux sont donc assez spécifiques et pour l'instant relativement restreintes mais leur nature interroge le monde du design. Enfin, une manière d'élargir ce champs d'applications est d'améliorer les propriétés des agro-matériaux, en particulier leur sensibilité à l'eau qui demeure leur principal point faible.

### 6.1 Propriétés physiques des agro-matériaux

Avant d'aller plus loin, je pense qu'il convient ici de rappeler les caractéristiques spécifiques de ces matériaux. Alors, bien sûr, il est difficile d'être exhaustif et je ne parlerai finalement que de ceux sur lesquels j'ai le plus travaillé qui sont donc plutôt à ranger dans la catégorie des matériaux denses. Obtenus par transformations thermo-mécaniques, ils sont moulés ou extrudés car nous n'avons pas eu beaucoup l'occasion de travailler sur des matériaux expansés.

#### Densité

Une des caractéristique des matériaux issus de biopolymères et non-expansés est leur masse volumique. Celle-ci varie globalement entre 0,8 et 1,5  $g.cm^{-3}$  :

- Les matériaux les moins denses sont ceux obtenus par compression basse pression de type autoliés. Leur densité peut alors directement être reliée à la pression de pressage et est comprise entre 0,8 et 1. Elle est d'ailleurs un peu trop élevée pour l'application et pour la diminuer, il est nécessaire d'utiliser des agents de collage [38].
- Viennent ensuite les films plastifiés obtenus par compression ou par extrusion. Leur densité n'est pas souvent prise en compte dans les études mais elle est d'environ 1,1 à 1,2. Cette densité associée à une épaisseur relativement importante (pas de calandrage ou de gonflage possible pour la diminuer) leur donne d'ailleurs un aspect assez particulier plus proche du cuir que du plastique et il faudrait, pour être honnête, dire feuille plus que film.
- L'injection-moulage produit des matériaux d'une masse volumique d'environ 1,3  $g.cm^{-3}$ . L'effet de la déstructuration couplée à la haute pression d'injection (> 1000 bars) permet d'atteindre ces valeurs.
- Enfin la compression uniaxiale haute-pression permet d'atteindre des valeurs de 1,4, voire 1,5 pour la cellulose.

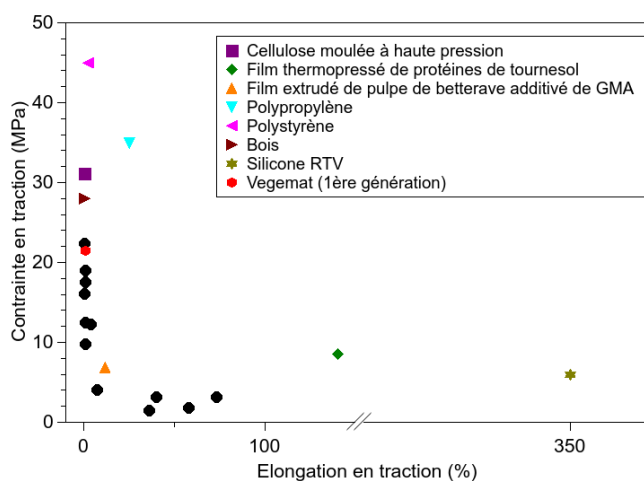


FIGURE 6.1 – Contrainte à rupture en traction en fonction de l'élongation maximale des agro-matériaux et de matériaux usuels.

Ces valeurs sont finalement assez élevées, supérieures à celles des plastiques usuels mais aussi à celles du bois (de 1 à 1,1 pour l'ébène par exemple). Elles confèrent aux agro-matériaux une spécificité et un toucher particulier qu'il pourrait être intéressant d'exploiter plus. Le Zelfo, obtenu par séchage lent de cellulose micro-fibrillée, a une densité de l'ordre de 1,5 et avait été appelé pierre de chanvre par exemple.

### Propriétés mécaniques des agro-matériaux

La première chose à souligner concernant la mécanique des agro-matériaux est que nos matériaux sont hétérogènes dans la plupart des cas. La plupart des procédés provoquent des effets de "peau" liés à des changements de température à la surface des moules (ou des filières) qui provoquent des changements dans les interactions avec l'eau adsorbée et des variations de propriétés. Un signal très clair, mais que nous n'avons entendu que très tard malheureusement, réside dans les valeurs des modules de flexion qui sont systématiquement plus élevées que les modules de traction, alors que c'est forcément l'inverse pour des matériaux homogènes et cela révèle que les surfaces sont plus résistantes que le cœur.

La compilation des propriétés en traction des différents matériaux présentés dans ce mémoire est fournie sur la Figure 6.1. La courbe des points noirs correspond finalement aux propriétés qui sont atteignables en ne comptant que sur des interactions hydrogènes pour assurer la cohésion du matériau. Patrice Dole avait d'ailleurs commencé un travail de collecte de données sur le sujet qui n'a pas été publié à ma connaissance. Pour améliorer les contraintes, l'injection-moulage ne permet pas de dépasser  $\approx 25$ MPa et seule la compression haute pression de la cellulose permet d'atteindre la valeur de 30MPa soit un peu au dessus du bois mais quand même bien inférieure à celle de plastiques usuels que le PP ou le PS. Pour atteindre des élongations importantes, mais encore bien loin de celles du silicone, on peut ajouter de grandes quantités de plastifiants. C'est au détriment de la contrainte sauf dans le cas des protéines compressées qui sont naturellement réticulées par des ponts disulfures. Et de manière générale, pour avoir un bon compromis contrainte/élongation, la modification chimique est indispensable. Pour finir, le caractère élastique des agro-matériaux n'a jamais fait l'objet d'une étude spécifique : gageons qu'en dehors du latex naturel qui est un cas très particulier, les protéines, auto-réticulées si les transformations se font au dessus de la température de dénaturation, sont les seules candidates crédibles.

La même compilation pour les propriétés en flexion, mais cette fois présentée avec des contraintes et des modules spécifiques et donc ramenés à la densité des matériaux, est présentée sur la Figure 6.2. On retrouve la classification liée à la densité, les matériaux autoliés sont assez faibles, les matériaux injectés ont des modules corrects mais des contraintes assez faibles et ce sont à nou-

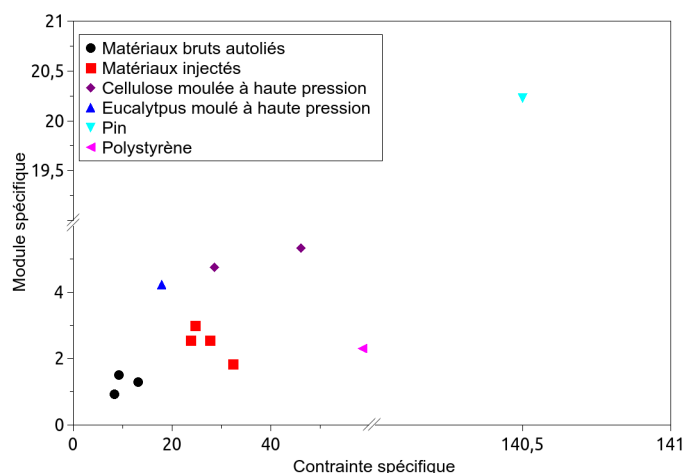


FIGURE 6.2 – Module de flexion spécifique en fonction de la contrainte spécifique des agro-matériaux et de matériaux usuels.

veau les matériaux cellulosiques issus du procédé de moulage haute pression qui sont les meilleurs. On constate aussi que les propriétés du bois sont nettement supérieures quand rapportées à la masse volumique. Les procédés de désassemblage/réassemblage ne permettent pas d'atteindre les propriétés des matériaux natifs tels que la nature les a structurés. Mais on s'en doutait.

## 6.2 Applications : Agro-matériaux vs plastiques biodégradables

Il est nécessaire de re-préciser la différence entre nos agro-matériaux, obtenus par transformations thermo-mécaniques directes de produits naturels, des polymères biodégradables qui font une percée actuellement sur le marché des thermoplastiques. Dans le premier cas ces matériaux nouveaux trouvent des applications pour des objets à très courte durée de vie (Tableau 6.1) et sont limités par les propriétés intrinsèques des polymères naturels : résistance mécanique moyenne basée essentiellement sur des interactions hydrogènes, et sensibilité à l'eau. Dans le second, ces nouveaux plastiques peuvent se substituer aux matériaux existants et sont essentiellement employés dans le domaine de l'emballage. Là où le problème se complique c'est que de nombreux matériaux sont aujourd'hui des mélanges des deux ! J'ai, jusqu'ici, limité mon champs de recherche à des matériaux dont la composante principale est naturelle et pour lesquels les procédés de mise en forme nécessitent encore de l'eau, mais il est clair que le mélange agro-matériaux polymères biodégradables peut se faire dans les deux sens et qu'il devient compliqué de savoir exactement comment sont faits les matériaux commerciaux.

A ma connaissance, il subsiste quelques entreprises qui vendent de vrais agro-matériaux, le plus souvent injectés, mais qui elles aussi se sont diversifiées et vendent aussi des objets en plastique biodégradable. On les compte sur les doigts d'une main et nombre d'entreprises ont aujourd'hui déposé le bilan :

- En France : Vegeplast, spécialiste de l'injection-moulage de produits céréaliers et peut-être Syral avec son matériau à base de gluten de blé : Meriplast ;
- En Autriche : Fasal, issue de l'université Boku de Vienne, matériaux à base d'amidon de fibres et de résines naturelles ;
- En Allemagne : Technaro et son matériau à matrice ligneuse Arboform, qui affiche 15 ans d'existence.

Domaine	Applications	Matière première	Fabricant
Papeterie	Papier	Cellulose	-
	Carton	Lignocelluloses	-
	Liant naturel	Cellulose	Zelfo Technology
	Emballage	Pâte moulée	Cellulopack, Hartmann
Emballage	Chips de calages	Amidon	Storopack
	Emballage expansé	Mycelium	Ecovative
	Film soluble et transparent	Caséine	Lactips
Construction	Panneaux sans liant	Mycelium et fibres	Ecovative
		Lignocelluloses	Sterling, Livingboard
	Isolants (non thermoliés)	Fibres, déchets papier	Soprema
Horticulture	Liens de tuteurage	Produits céréaliers	Vegeplast
	Pots de repiquage	Tourbe et fibres	-
		Fibres de coco	-
		Amidon et fibres	Napac/Soparco
Musique	Clarinette	Amidon, fibres et résine	Fasal
	Enceintes	Lignine, fibres	Tecnaro (Arboform)
	Flute	Lignine, fibres	Tecnaro (Arboform)
Jouets	Jeux et jouets écologiques	Amidon, fibres et résine	Fasal
		Gluten de blé	Syral (Meriplast)
		Lignine, fibres	Tecnaro (Arboform)
Religion	Votives	Produits céréaliers	Vegeplast
	Santons	Lignine, fibres	Tecnaro (Arboform)
Sport	Tees de golf	Produits céréaliers	Vegeplast
Luxe	Contenants	Soie	Séricyne
	Boîtes à bijoux	Lignine, fibres	Tecnaro (Arboform)

TABLE 6.1 – Exemples d'applications commerciales des agro-matériaux.

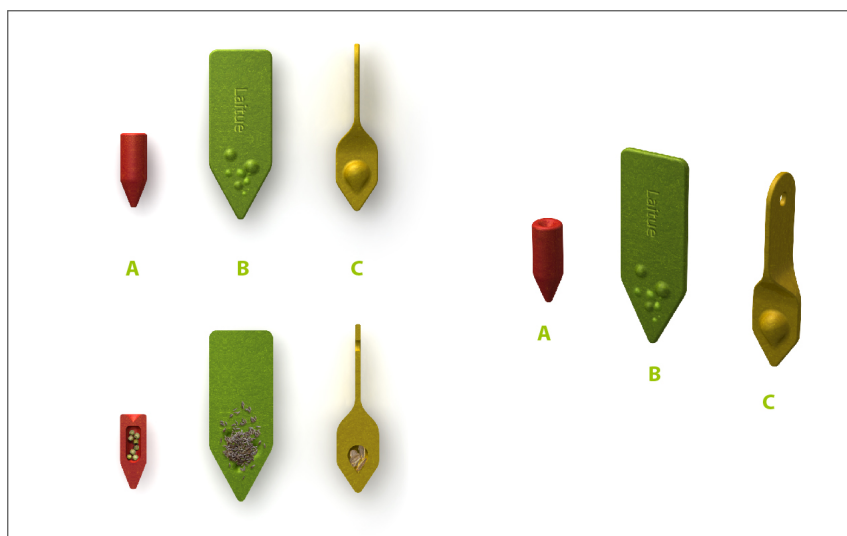


FIGURE 6.3 – Contenants à graines de Franck Fontana et Sébastien Cordoléani.

### 6.3 Agro-matériaux et design

Ce travail a été initié par Stéphanie Sagot, directrice du centre d'arts La Cuisine à Negrepelisse et maître de conférences en design appliqué à l'université de Nîmes. C'est elle qui est venue, en 2007, nous chercher par l'intermédiaire du CRITT-CRT-CATAR pour engager un travail de collaboration sur le thème des agro-matériaux. Elle a financé pendant 3 ans les travaux de trois équipes de designers différentes pour imaginer des utilisations pour ces matériaux naturels mais modelables et éventuellement industrialisables.

Le principe de la collaboration avec les designers était le suivant : ils venaient une journée ou deux au laboratoire nous rencontrer et voir les matériaux et les technologies de mise en forme utilisées. S'en suivaient une discussion et des échanges réguliers pour qu'ils valident auprès de moi leurs idées et que nous préparions ensemble les rendus. Ceux-ci ont pris le plus souvent la forme d'images de synthèses ou de maquettes plastiques en impression 3D et parfois nous avons réalisé quelques prototypes mais c'était malheureusement souvent trop compliqué ou trop onéreux (un moule ou une filière même simple coûte quelques milliers d'euros!). Et chaque année, Stéphanie organisait une exposition au centre d'arts de Negrepelisse, et je faisais lors du vernissage une présentation de nos travaux!

La première année, Franck Fontana et Sébastien Cordoléani, ont été immédiatement intéressés par les pots de fleurs en tourteau de tournesol dont j'ai déjà parlé à maintes reprises. Leur idée était d'exploiter la nature même de nos matériaux, en particulier les matériaux plante entière et d'imaginer que leur dégradation, leur retour à la nature, pourrait donner lieu à la naissance d'une nouvelle plante et qu'un cycle serait ainsi bouclé. Ils ont donc proposé une série d'applications pour l'horticulture : lignes de graines pour faciliter les plantations et la régularité des espacements entre plans, contenants à graines à planter (Figure 6.3), supports pour tuteurs contenant des graines, cartes postales à arroser...

L'année suivante le collectif Duende, mené par Anthony van den Bossche, a travaillé autour de deux idées plus farfelues : la fabrication d'urnes funéraires pour l'enfouissement du placenta humain comme cela se fait encore dans certaines cultures, et celle de bijoux en lait maternel en exploitant les propriétés de la caséine (Figure 6.4). Bien sûr il serait nécessaire de le dégraisser mais, après tout, pourquoi pas.

Enfin Gille Belley, avec sa fabrique végétale, a lui imaginé des applications tirant profit de la sensibilité à l'eau de ces matériaux de leur biodégradabilité que l'on pourrait suivre à l'œil nu. Deux exemples que j'aime beaucoup : la colline, que l'on arrose et dont on observe l'érosion, et la brindille

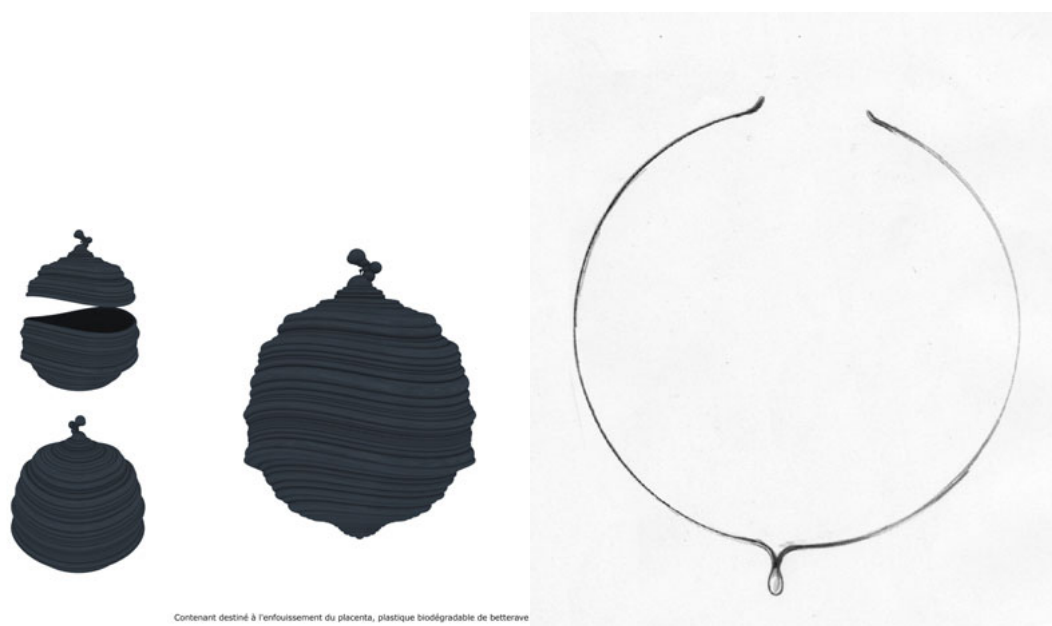


FIGURE 6.4 – Urne à placenta humain et bijoux de lait du collectif Duende

dont le parfum encapsulé se libère au fur et à mesure de la dégradation du matériau dans l'eau (Figure 6.5). La travail avec Gilles a été particulièrement fructueux. Il a été lauréat de la Bourse Agora pour le Design en 2009 pour ce projet, et ses réalisations ont attiré l'intérêt de l'entreprise Givaudan, leader mondial du parfum, qui cherchait de nouvelles pistes pour la désodorisation d'intérieur. Grâce à lui, et à Stéphanie, nous avons depuis construit et fini un travail de thèse sur l'encapsulation de parfums dans des matrices d'agro-matériaux !

L'ensemble de ces travaux a donné lieu à la parution d'un très joli livre<sup>1</sup> aux Nouvelles éditions Jean-Michel Place auquel j'ai naturellement collaboré à travers une introduction aux agro-matériaux et une postface technique sur la faisabilité des applications folles envisagées par ces designers. J'ai aussi eu la chance d'être invité à présenter nos travaux sur le sujet à la biennale de design de St-Etienne en 2008 ainsi qu'au lieu du design à Paris au sein de l'excellente matériau-thèque de l'association Materio.

Par la suite, j'ai continué à avoir des échanges avec certains des designers rencontrés et avec de nouveaux, en particulier des jeunes designers pour leur projet de diplôme (de l'École Nationale Supérieure de Création Industrielle, ou de l'École Boulle). Ces travaux ont cette fois tous fait l'objet de prototypes réalisés grâce au procédé de compression uniaxiale haute-pression :

- Alexandre Echasseriau, pour un très joli projet dans lequel se rencontrent une matière, un savoir faire traditionnel et une expertise technique. Pour lui nous avons étudié la faisabilité de la fabrication de chapeaux en laine (Figure 6.6) et en cheveux par compression haute pression. La compression de la laine, qui avait été envisagée au laboratoire en son temps<sup>2</sup>, est potentiellement très intéressante. L'ensemble de son projet Tryptic a été récompensé de l'Audi talents award Design 2014.
- Henna Burney, elle, est venue en stage au laboratoire pendant 1 mois en 2016 pour comprimer de la balle de riz. Elle propose une réflexion complète et très pertinente sur les matières pauvres et la manière dont ces agro-matériaux qui n'ont pas des propriétés exceptionnelles peuvent tout de même trouver une place dans notre quotidien. Son projet est nommé Oryza (Figure 6.7).

1. Sagot, S. & Rouilly, A. Design et agro-matériaux. (Nouvelles éditions Jean-Michel Place, 2012).

2. Jacques, C. Étude de la valorisation des déchets d'origine keratinique par voie thermo-mécano-chimique en vue de l'obtention de filaments continus : cas spécifique de la laine. (Toulouse, INPT, 2003).



FIGURE 6.5 – La colline et la brindille de la fabrique organique de Gilles Belley.



FIGURE 6.6 – Le casque de vélo en laine d'Alexandre Echassieriau.



FIGURE 6.7 – Les objets odorants et les panneaux muraux en balle de riz d'Henna Burney.





FIGURE 6.8 – Les lunettes en plume d’Ambroise Jugan.

- Ambroise Jugan travaille de son côté à la valorisation des plumes et plumettes non-utilisées par les industriels du duvet pour fabriquer un matériau qui pourrait, en particulier, être destiné aux lunetiers (Figure 6.8). A nouveau de la kératine, c’est décidément une matière tendance !

Pour finir, nous encadrons depuis 2015 avec Aurélie Rouaix-VandePut, une collègue du CIRIMAT, un projet fil rouge avec des élèves de l’ENSIACET sur le thème “Art & Sciences” dans lequel il y a un volet design et agro-matériaux. Il s’agit d’une collaboration avec Thomas Vailly, un designer français installé en Hollande, sur le thème de la déconstruction/reconstruction du bois et en particulier du Pin Maritime. A la différence des procédés que j’ai pu présenter dans la première partie, l’idée est cette fois d’extraire et purifier les différents composants du pin pour les réassembler dans un objet. Dans l’exemple présenté (Figure 6.9) une résine à base de lignine et de colophane permet de lier ou protéger des parties qui pourraient être en cellulose pure. L’objet du projet est d’accompagner le travail du designer à travers une étude scientifique des conditions d’extraction les plus adaptées, de réaliser des extractions en conditions professionnelles et éventuellement de faire une proposition artistique. Ce projet s’est poursuivi l’année suivante autour, cette fois, du tournesol et des nombreux matériaux développés au laboratoire à partir de cette plante.

## 6.4 Amélioration de la durabilité des agro-matériaux

La principale caractéristique des polymères naturels est donc leur affinité pour l’eau. Si le rôle de l’eau dans leurs propriétés physico-chimiques est essentiel, cette sensibilité représente un frein à leur développement pour beaucoup d’applications. De nombreuses stratégies ont été envisagées dans la littérature et il est évident que des traitements de surface comme pour les pièces en bois sont tout à fait envisageables. Dans certains cas particuliers, nous avons testés certaines méthodes dont je vais rendre compte ici.

### Traitement thermique

Le première voie concerne le traitement thermique est a été appliqué au tourteau de tournesol injecté<sup>3</sup>. Ce type de traitement, développé par l’École des Mines de Saint-Étienne, a été utilisé pour l’amélioration de la durabilité du bois et s’appelle alors réticulation [41]. Il est basé sur la réticulation des hémicelluloses et des lignines à haute température et sous atmosphère inerte. Au-dessus de la température de transition vitreuse, la réticulation est rendue possible par la mobilité des chaînes de biopolymères et grâce à la réactivité des composés phénoliques. La principale conséquence du

3. Rouilly, A., Orliac, O., Silvestre, F. & Rigal, L. New natural injection-moldable composite material from sunflower oil cake. *Bioresour. Technol.* 97, 553–561 (2006).



FIGURE 6.9 – Reconfiguration of tree de Thomas Vailly.

<i>Time (min/g)</i>	0	1.25	3.75	7.5	15
Density	$1.34 \pm 0.03$	$1.21 \pm 0.04$	$1.19 \pm 0.06$	$1.20 \pm 0.05$	$1.16 \pm 0.04$
$\sigma_f$ (MPa)	$37 \pm 3$	$34 \pm 4$	$24 \pm 4$	$27 \pm 5$	$25 \pm 2$
$E_f$ (GPa)	$3.3 \pm 0.3$	$4.4 \pm 0.6$	$3.8 \pm 0.6$	$4.4 \pm 0.2$	$4.2 \pm 0.3$
<i>Time (min/g)</i>	0	0.55	1.67	3.33	6.67
$\sigma_t$ (MPa)	$12.5 \pm 2.7$	$11.5 \pm 2.8$	$8.7 \pm 2.6$	$7.8 \pm 1.1$	$7.4 \pm 1.8$
$E_y$ (GPa)	$2.0 \pm 0.1$	$2.1 \pm 0.3$	$1.7 \pm 0.3$	$1.9 \pm 0.3$	$1.9 \pm 0.5$

TABLE 6.2 – Propriétés mécaniques en traction ( $\sigma_t$  : contrainte à la rupture,  $E_y$  : Module d'Young) et flexion ( $\sigma_f$  : contrainte à la rupture,  $E_f$  : module de flexion) d'éprouvettes de tourteau injectées traitées thermiquement (200°C, N<sub>2</sub>).

traitement est la transformation des hémicelluloses, de loin les plus hydrophiles, en un réseau plus ou moins hydrophobes. Il a été montré que le taux de réticulation est faible mais suffisant pour améliorer de manière significative les propriétés du bois.

Dans le cas de films de protéines [42, 43], le traitement est utilisé à des températures plus faibles (95 – 125°C) visant alors leur dénaturation et leur coagulation grâce à la formation de nouvelles interactions (hydrophobes et ponts disulfures) dans le réseau lâche d'un film obtenu par casting. Dans le cas des matériaux obtenus par injection-moulage du tourteau de tournesol, le traitement thermique pourrait n'avoir d'influence que sur les fibres puisque les matériaux obtenus sont particulièrement denses et que le réseau protéique est bien établi. Pourtant, même en atmosphère inerte, les composés phénoliques peuvent former de nouvelles liaisons avec les protéines à plus haute température.

Des éprouvettes injectées de tourteau de tournesol (additivé avec du sulfite de sodium avant injection) ont donc été traitées à 200°C sous atmosphère d'azote. La première conséquence du traitement est une perte de masse (jusqu'à 6,4% de la masse initiale à 25°C et 60%HR) et de volume. La densité apparente des matériaux diminue d'environ 0,1 dès les premières minutes du traitement (Tableau 6.2). L'évaporation de l'eau à la température de traitement modifie de manière irréversible les propriétés des matériaux. Globalement, leurs propriétés mécaniques diminuent : les contraintes à la rupture en traction et en flexion diminuent de près de 30% tandis que le module en flexion augmente traduisant une augmentation de la rigidité des matériaux. Les mêmes

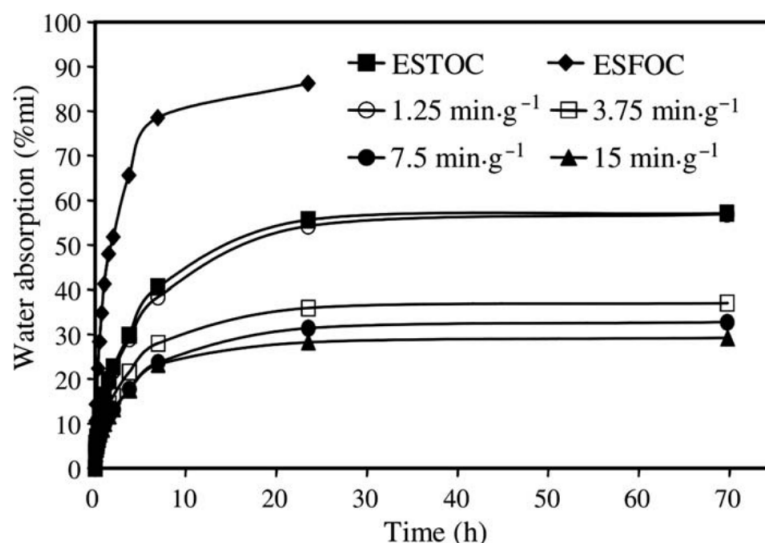


FIGURE 6.10 – Absorption d’eau en immersion (25°C) d’échantillons injectés de tourteau de tournesol et traités thermiquement (200°C, N<sub>2</sub>).

observations ont été faites lors du traitement d’échantillon de bois [41], et l’effet a été relié au remplacement de molécules d’eau par des interactions polymère-polymère. Cette perte de résistance mécanique se stabilise pour un traitement d’une durée supérieure à  $3\text{min.g}^{-1}$ . Pour des temps plus courts, le traitement provoque la disparition d’une partie de l’eau adsorbée à l’équilibre : les propriétés mécaniques chutent radicalement alors que la cinétique d’absorption d’eau en immersion n’est pratiquement pas modifiée. Le traitement thermique n’est alors pas suffisant pour provoquer l’apparition de nouvelles liaisons covalentes, seulement de nouvelles interactions faibles. Pour une durée de traitement supérieure à  $3,75\text{min.g}^{-1}$ , les propriétés mécaniques ne sont plus impactées mais la sensibilité à l’eau est très nettement amenuisée, le plateau d’absorption est observé à une valeur inférieure à 40% (Figure 6.10).

A l’époque nous n’avons pas eu le temps d’analyser l’influence du taux d’hydratation des échantillons sur leurs propriétés mécaniques mais il est sûr que ce type de traitement améliore très nettement la sensibilité à l’eau de ces matériaux à matrice protéique. Pratiquement, il permet de mettre en culture des pots de fleurs pour la germination de graines de tomates en les gardant le fonds dans l’eau pendant plusieurs semaines (Figure 6.11). On constate d’ailleurs que les pots en tourteau semblent favorables à la croissance des plants...

## Modification chimique

Une autre voie pour améliorer la résistance à l’eau des agro-matériaux est la modification chimique. Notre laboratoire a d’ailleurs une grande expertise dans le greffage chimique de la cellulose et du bois [44, 45, 46]. Dans mon domaine, la principale difficulté réside dans la nécessité de rendre la réaction chimique compatible avec le procédé de mise en œuvre. Deux types d’approches ont été envisagées :

### Réticulation avec un agent bifonctionnel

Lors de nos travaux sur la pulpe de betterave, la très grande sensibilité à l’eau de ces matériaux constitués en majeure partie de courtes chaînes de polysaccharides a rapidement constitué un problème, en particulier pour les films obtenus par extrusion<sup>4</sup>.

4. Rouilly, A., Geneau-Sbartai, C. & Rigal, L. Thermo-mechanical processing of sugar beet pulp. III. Study of extruded films improvement with various plasticizers and cross-linkers. *Bioresour. Technol.* 100, 3076–3081 (2009).



FIGURE 6.11 – Photographie d'un essai de culture de plants de tomates dans un pot de repiquage en tourbe (gauche) et en tourteau de tournesol traité thermiquement (droite).

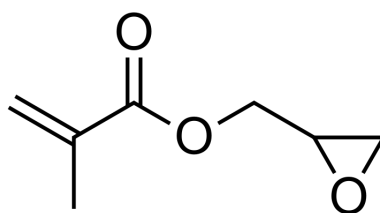


FIGURE 6.12 – Structure chimique du méthacrylate de glycidyl.

Dans le domaines de l'extrusion de biopolymères, le procédé le plus classique consiste à employer des dialdéhydes, en particulier le glyoxal (éthanedial) qui est un peu moins toxique que ses cousins à plus longue chaîne. Malheureusement les essais n'ont pas du tout donné les résultats escomptés comme ceux obtenus par exemple sur des films de protéines de coton [47]. Le procédé d'extrusion même à température raisonnable (100-120°C), rendant la réaction de réticulation des polysaccharides inefficace, en particulier à cause de la présence d'eau dans nos mélange!

Nous nous sommes donc tournés vers une autre molécule bifonctionnelle, le méthacrylate de glycidyl (GMA). Le GMA est une molécule comprenant une fonction époxyde et une fonction acrylique (Figure 6.12). Elle est communément utilisée pour fonctionnaliser des polymères synthétiques ou compatibiliser des mélanges de polymères polaires et apolaires [48, 49]. La fonction époxyde réagit autour de 40 – 60°C avec une fonction nucléophile disponible et la réticulation est ensuite déclenchée par voie radicalaire entre les fonctions acryliques. Le GMA a été utilisé avec des polymères biodégradables et/ou naturels : amidon et polycaprolactone [50], gélatine [51], chitosan [52, 53], pectines [54], ou pour traiter le bois [55], et peut être employé directement pendant un procédé d'extrusion réactive [56].

Lors de l'extrusion des films de pulpe de betterave, le GMA a été directement mélangé dans le mixeur aux préparations contenant la pulpe déstructurée, de l'eau et du glycérol, et ce malgré la faible solubilité du GMA dans l'eau. Lors de l'extrusion les conditions opératoires étaient les mêmes que sans GMA, seule la vitesse de rotation de la vis a du être augmentée jusqu'à  $50t.min^{-1}$  pour assurer un bon écoulement des films en sortie de filière. Les films obtenus ont ensuite été traités sous UV, testés mécaniquement et placés en atmosphère humide pour analyser leur sensibilité à l'eau.

L'addition du GMA permet d'améliorer la résistance mécanique des films, même avant traite-

Film	Traitement UV (254 nm)	$\sigma_r$ (Mpa)	$E_y$ (Mpa)	$\epsilon$ (%)	$\alpha$ (°)
Référence	-	$4,0 \pm 0,4$	$179 \pm 12$	$7,1 \pm 0,7$	$44,6 \pm 0,9$
GMA	-	$6,6 \pm 0,5$	$160 \pm 14$	$11,3 \pm 0,9$	$31 \pm 6$
-	2 min	$6,7 \pm 0,1$	$174 \pm 13$	$11,2 \pm 0,9$	$38 \pm 2$
-	10 min	$6,8 \pm 0,4$	$159 \pm 11$	$11,5 \pm 0,9$	$34 \pm 3$
-	30 min	$6,9 \pm 0,5$	$164 \pm 13$	$11,6 \pm 1,1$	$33 \pm 3$

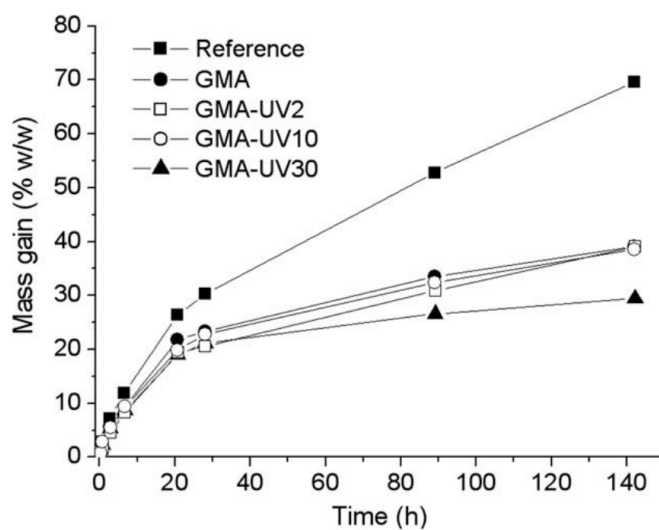


FIGURE 6.13 – Propriétés mécaniques en traction et angle de contact d'une goutte d'eau (haut) et absorption d'eau en atmosphère humide (25°C, 97%HR) de films de pulpe de betterave extrudée avec du GMA post-traités aux UV (254nm).

ment aux UV : la contrainte et l'élongation à la rupture atteignent respectivement 6,6 MPa et 11,3% sans modification significative du module d'Young (Figure 6.13). L'augmentation de la contrainte a été directement reliée à la réticulation covalente d'autant plus que la contrainte augmente encore avec le traitement aux UV. L'amélioration de la déformation était, elle, plus surprenante. L'hypothèse émise avait alors été que la réaction de l'eau avec le GMA donnait un nouveau polyol qui pouvait agir lui aussi comme plastifiant du système, ce qui serait peut-être cohérent aussi avec la baisse de l'angle de contact, mais cela n'a jamais été confirmé. De toute façon, comme la sensibilité à l'eau des films a largement été réduite par le traitement (Figure 6.13), il ne s'agissait que d'un effet secondaire. Dans une atmosphère quasi saturée en eau, le gain en masse après 5 jours demeurait inférieur à 40% alors qu'il atteignait 70% (et divergeait) pour des films extrudés sans GMA. Le traitement UV s'était avéré très efficace pour une durée de 30 min, le gain en masse des films était alors inférieur à 30% et semblait constant après 24h. Par ailleurs, lorsque ces films traités étaient plongés dans l'eau, ils ne se délitaient pas. Pour des durées de traitement inférieures, les UV ne semblaient pas particulièrement efficaces, peut-être eût-il été intéressant de tester des durées supérieures d'ailleurs.

Le GMA a plein de défauts : il est cher, toxique et non biodégradable. Il permet néanmoins d'améliorer très nettement les propriétés de ces films extrudés à partir d'une matière brute et complexe, la pulpe de betterave. Et si la réaction est totale alors pourquoi pas... mais ce type d'essais permet surtout de démontrer une possibilité d'amélioration sans modification du procédé et dans des conditions peu favorables.

### Greffage chimique pendant la mise en œuvre

Dans l'organisation d'HYPMOBB, il y avait un volet concernant des essais de modification chimique pendant la thermocompression haute pression. Nous avons donc mis au point une méthode d'estérification de la cellulose et du Miscanthus (modèle de fibres ligno-cellulosiques) dans les conditions du pressage<sup>5</sup> (Figure 6.14). L'objectif était de mettre à profit les conditions de température et de pression pour réaliser le greffage dans la masse de l'échantillon en utilisant des agents de greffage le plus inoffensifs possible (i.e. acide octanoïque (OA) et anhydride octanoïque (OAn)).

Les deux premières constatations importantes ont été que, d'une part, la réaction n'est possible que lorsque le réactif arrive à pénétrer dans la structure des fibres, un prétraitement est donc obligatoire (e.g. échange de solvants, homogénéisateur haute pression), et, d'autre part, le temps de compression doit être nettement rallongé, jusqu'à 1h dans l'étude. Malgré cela nous avons pu prouver que la réaction d'estérification est possible dans ces conditions hétérogènes avec des agents de greffage non-toxiques et faiblement réactifs :

- après compression et lavage, une bande ester à  $1724\text{cm}^{-1}$  est clairement visible en FTIR,
- les degrés de substitution obtenus (DS), mesurés selon une méthode développée au laboratoire [57], varient entre  $10^{-2}$  et  $10^{-4}$ .

Malgré des DS assez faibles les propriétés des matériaux sont nettement modifiées. Des angle de contact (goutte d'eau) supérieurs à  $70^\circ$  et des temps de pénétration de la goutte dépassant la minute sont obtenus dans les conditions les plus abouties, alors que pour le témoin de cellulose ils sont respectivement de  $49^\circ$  et 6s. En revanche, et comme on aurait pu s'en douter, le greffage diminue drastiquement les propriétés mécaniques des matériaux obtenus, les groupements hydrophobes modifient la capacité d'organisation des chaînes au sein de la structure par gêne stérique mais aussi en annulant des possibilités d'interactions hydrogènes. La relation entre DS et contraintes ou modules en flexion est d'ailleurs linéaire pour des DS supérieurs à  $10^{-2}$  (Figure 6.15).

Parmi les conclusions et perspectives de l'étude, soulignons la meilleure réactivité de l'anhydride par rapport à l'acide, le faible taux de greffage observé sur les fibres de Miscanthus en comparaison à l' $\alpha$ -cellulose, et la possibilité future de ne faire cette modification qu'en surface (ou uniquement à cœur) pour permettre de conserver une bonne tenue mécanique des matériaux tout en améliorant les propriétés vis à vis de l'eau.

5. Pintiaux, T., Laourine, F., Vacamedina, G., Rouilly, A. & Peydecastaing, J. Hydrophobic Cellulose-based Materials Obtained by Uniaxial High Pressure Compression : In-situ Esterification with Fatty Acids and Fatty Anhydrides. *BioResources* 10, 4626–4640 (2015).

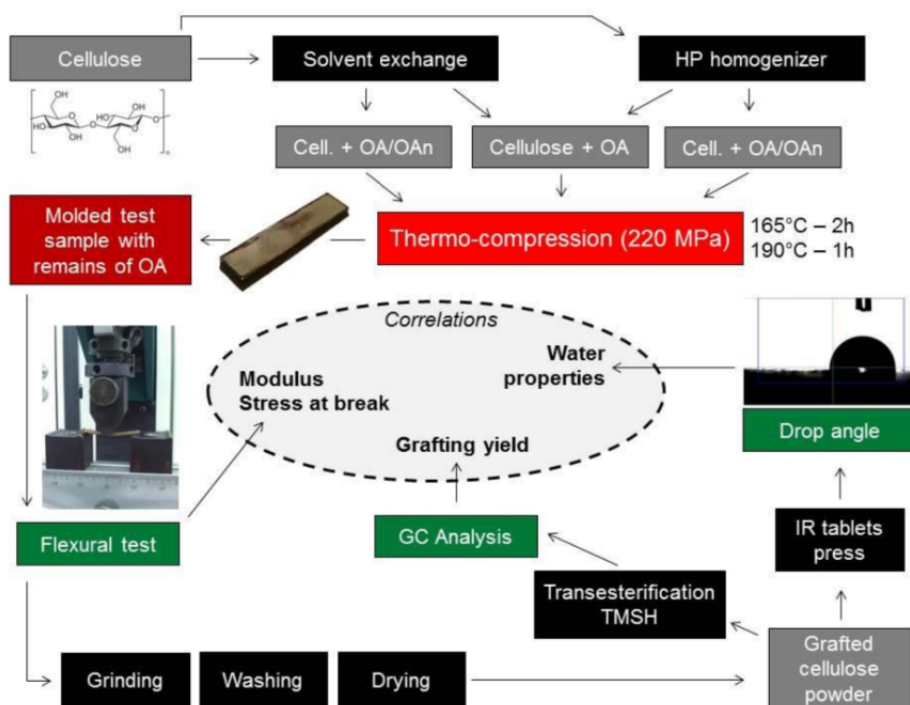


FIGURE 6.14 – Schéma simplifié des étapes de l'étude du greffage chimique de la cellulose pendant la thermocompression.

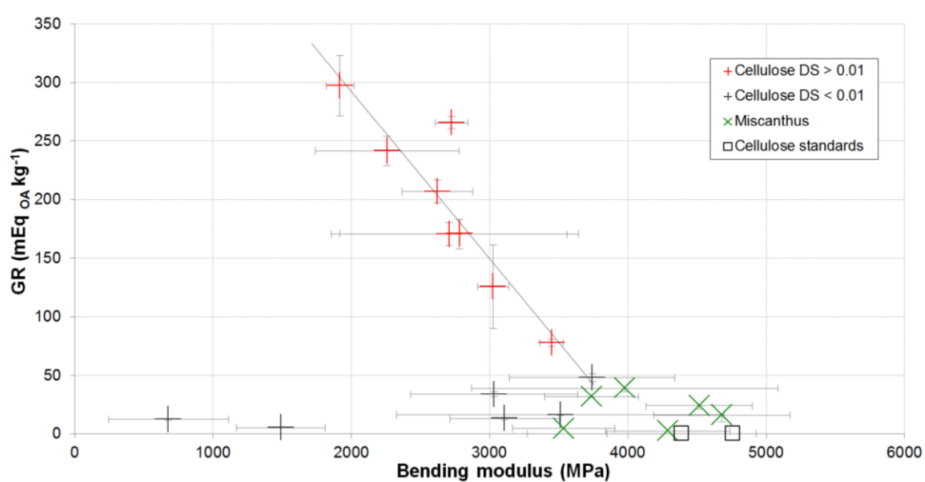


FIGURE 6.15 – Évolution du module en flexion des matériaux compressés en fonction du taux de greffage de la cellulose et du Miscanthus.

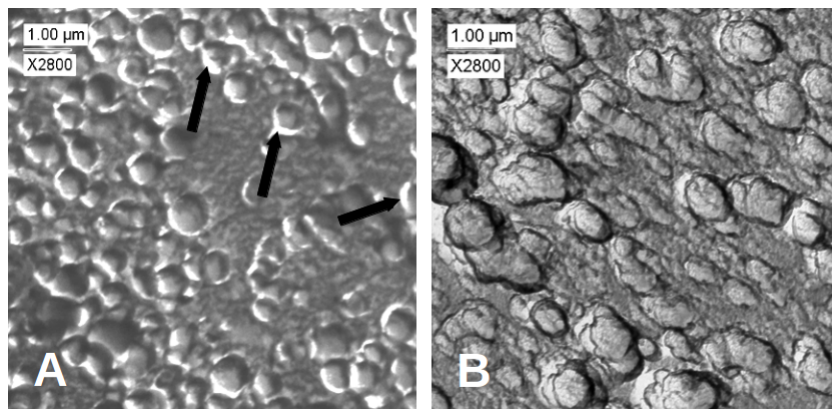


FIGURE 6.16 – Morphologie des films d’amidon contenant du latex naturel (A) et modifié (B) observée en microscopie électronique par transmission. Les flèches indiquent les vides observés à l’interface particules non-traitées/matrice.

## Compatibilisation avec un polymère hydrophobe

La dernière voie que nous avons eu l’occasion de formaliser est la compatibilisation avec un polymère hydrophobe (naturel ou synthétique mais biodégradable) . Cette voie est aujourd’hui clairement en vogue dans le milieu industriel et il est parfois difficile de bien discerner le rôle dévolu aux polymères naturels : matrice ou charge. C’est en général la proportion de chaque partie qui fait la différence mais pas toujours...

### Incorporation de caoutchouc naturel dans des films d’amidon

J’ai eu l’occasion de faire mon stage postdoctoral au Key Center for Polymer Colloids de l’Université de Sydney en Australie. Ce laboratoire, à l’époque géré par le Pr Robert G. Gilbert, est spécialisé dans la polymérisation en émulsion et la caractérisation des colloïdes. En arrivant là-bas, j’ai tout de suite été intéressé par une méthode de modification chimique du latex naturel qui consiste à greffer des chaînes hydrophiles à la surface des particules de polyisoprène en suspension , grâce à une polymérisation radicalaire de méthacrylate de diméthylaminoéthyle (MDMAE) et à une catalyse redox qui permet d’initier la réaction à la surface des particules [58, 59].

L’idée que nous avons voulu développer avec l’équipe du Pr Gilbert a donc consisté à réaliser cette réaction avec différentes proportions de chaînes polaires, puis à introduire ces latex naturels modifiés dans des films d’amidon obtenus par casting pour comparer les propriétés de ces films avec d’autres réalisés avec du latex non modifié<sup>6</sup>.

Le premier résultat concerne la microstructure des films et les images en microscopie électronique en transmission réalisées montrent clairement que la modification chimique de surface permet de beaucoup mieux mouiller les particules de polyisoprène dans la matrice amidon (Figure 6.16). La température de transition vitreuse de l’amidon plastifié mesurée en DMA augmente nettement pour s’approcher de celle du PMDMAE. D’un point de vue mécanique, l’incorporation de latex modifié (de 5 à 30%) assouplit considérablement le système, avec dans le cas optimal (20% de latex contenant lui-même 10% en masse de PMDMAE) des elongations à la rupture et des ténacité en traction multipliées respectivement par 10 et par 3 par rapport à la référence amidon seul. Comme dans le cas de la modification chimique avec le GMA, il est quasi impossible de laver complètement le latex modifié pour en extraire les chaînes hydrophiles non greffées et donc en liberté dans le système. Il en a donc résulté l’effet inverse de ce qui était escompté : les films contenant le latex modifié présentaient des angle de contact plus faibles et reprenaient des quantités d’eau plus importantes que les films de références (Figure 6.17). Le PMDMAE est plus polaire que l’amidon. La

6. Rouilly, A., Rigal, L. & Gilbert, R. G. Synthesis and properties of composites of starch and chemically modified natural rubber. *Polymer* 45, 7813–7820 (2004).



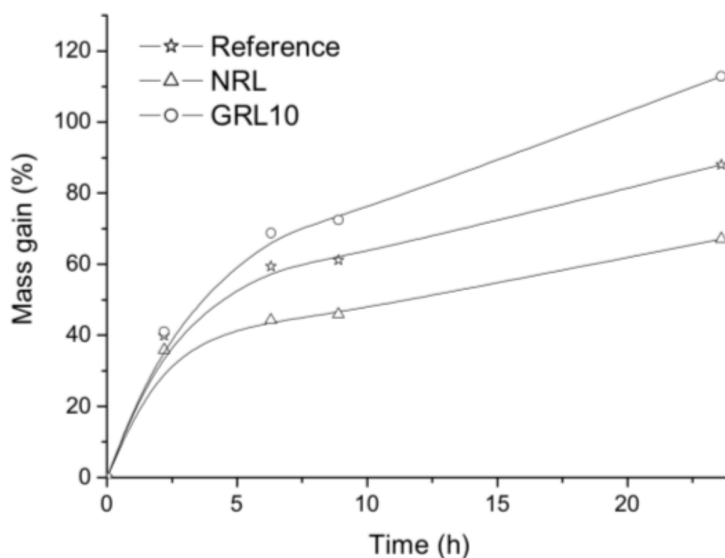


FIGURE 6.17 – Gain en masse des films placés en atmosphère humide (97%HR) : le film de référence sans latex, NRL avec 20% de latex non modifié et GRL10 avec 20% de latex modifié contenant 10% de PMDMAE.

modification chimique, dans ce cas là, s'avère intéressante d'un point de vue mécanique mais pas d'un point de vue de la diminution de la sensibilité à l'eau de ce type de matériau.

### Incorporation de PLA dans des matrices amylacées

Parmi nos derniers projets avec Vegeplast, nous avons entamé une étude sur l'incorporation de polymères biodégradables dans un agro-matériau à matrice amidon. Dans un premier temps, nous nous sommes donc attardés sur l'impact d'une faible quantité (<25%) d'acide polylactique (PLA) sur les propriétés des matériaux.

L'ensemble de ces manipulations a donc été réalisé en conditions industrielles à échelle 1 sur l'extrudeur EV53 d'Agromat à Tarbes. Par ailleurs, comme il est bien connu dans la littérature qu'amidon et PLA ne font pas bon mélange [60], nous avons évalué l'utilisation de divers agent de compatibilisation. Celui qui a finalement retenu le plus notre attention pour réaliser une étude scientifique complète est l'acide citrique. De nombreux travaux, en particulier issus de l'université de Tanjin en Chine [61, 62], montraient en effet un effet compatibilisant de l'acide citrique sur ce type de composites mais souvent pour des proportions importantes en PLA et jamais sur des expérimentations à échelle industrielle ni avec une phase amylacée complexe comme la farine de blé.

La première partie de l'étude a été consacrée aux propriétés mécaniques et thermiques des composites et à l'influence de l'eau rajoutée lors du compoundage<sup>7</sup>. L'étude a montré qu'en faible proportion et en présence d'eau lors de l'extrusion, l'acide citrique permettait d'améliorer considérablement la ténacité des matériaux. Les domaines de PLA, mal définis sans agent compatibilisant, sont beaucoup plus réguliers en sa présence (Figure 6.18). D'un point de vue mécanistique, deux tendances différentes ont été observées, selon la présence d'eau lors de l'extrusion bi-vis. Sans ajout d'eau, l'addition d'une petite quantité d'acide citrique (< 10 parts) améliore la répartition du PLA dans le composite et donc la qualité des matériaux, essentiellement par son effet dépolymérisant sur l'amidon. Pour des proportions plus élevées, l'hydrolyse de l'amidon et du PLA provoque une chute importante des propriétés mécaniques : l'élongation des matériaux augmente mais leur té-

7. Chabrat, E., Abdillahi, H., Rouilly, A. & Rigal, L. Influence of citric acid and water on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. I : Thermal, mechanical and morphological properties. *Industrial Crops and Products* 37, 238–246 (2012).

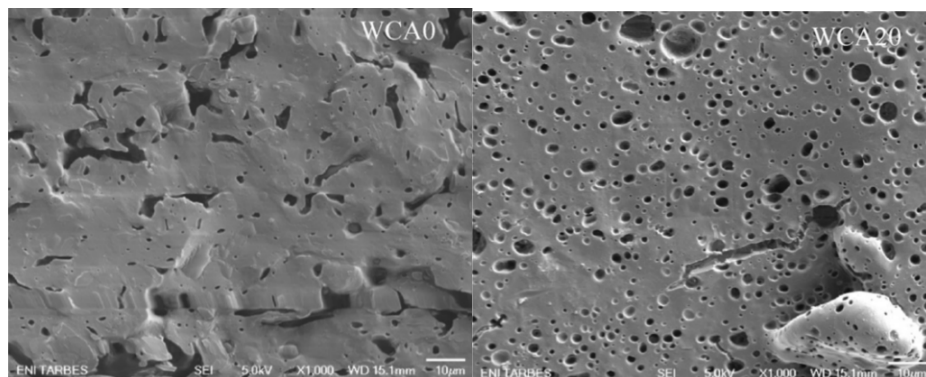


FIGURE 6.18 – Images MEB de sections fracturées à l’azote liquide et dont le PLA a été extrait. A gauche sans acide citrique, à droite avec 20 parts pour 75 parts de farine, 25 parts de PLA et 15 parts de glycérol (Grossissement x1000).

nacité diminue largement. Lorsqu’on ajoute une petite quantité d’eau lors du compoundage (10 parts), moins d’énergie est dépensée lors de l’extrusion bi-vis, la plastification de la phase amylicée est améliorée et la dépolymérisation du PLA est plus limitée.

D’un point de vue plus global, ce type de composite permet de trouver un compromis entre le PLA rigide et cassant mais abordable en terme de prix et la farine plastifiée qui est trop déformable et pas assez résistante.

La seconde partie est, elle, centrée sur les propriétés de surface (adsorption) et sur la perméabilité des composites Farine/PLA<sup>8</sup>. Avec un ajout d’acide polylactique aussi mesuré, on ne peut pas attendre de révolution quand aux propriétés des matériaux vis à vis de l’humidité. Tout du moins vis à vis de l’eau liquide, car pour ce qui est de la perméabilité à la vapeur et à l’oxygène, deux propriétés particulièrement recherchées dans le domaine des emballages, ces composites sont très intéressants. L’ajout de 5 parts d’acide citrique permet, en effet, de diminuer d’un facteur 8 la perméabilité à l’eau par rapport au composite sans acide et par 20 la perméabilité à l’oxygène par rapport au PLA seul (Tableau 6.3). Il est évident que la bonne répartition du PLA dans le composite évoquée plus haut est en grande partie responsable de ces bons résultats. La présence de domaines de PLA vitreux dans le système augmente la tortuosité. Pour les propriétés barrière à la vapeur d’eau, l’étude des isothermes d’adsorption montre une dépendance très importante au coefficient de diffusion de l’eau ( $D_{eff}$ ), mais j’en ai déjà parlé. Et comme c’était aussi le cas pour l’étude mécanique, lorsqu’on ajoute trop d’acide citrique les propriétés des composites chutent par un double effet de plastification (l’acide citrique est une molécule polaire qui peut jouer le rôle de plastifiant) et dépolymérisant (trop de dépolymérisation nuit aux propriétés du mélange).

8. Abdillahi, H., Chabrat, E., Rouilly, A. & Rigal, L. Influence of citric acid on thermoplastic wheat flour/poly(lactic acid) blends. II. Barrier properties and water vapor sorption isotherms. *Industrial Crops and Products* 50, 104–111 (2013).

Sample	WVP $\times 10^{-11}$ ( $\text{g m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ )	$\beta \times 10^{-5}$ ( $\text{g H}_2\text{O/g dry}$ solid Pa)	$D_{\text{eff}} \times 10^{-12}$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
CA0	$16.72 \pm 2.3^a$	7.87	1.6
CA2	$4.94 \pm 0.2^b$	7.73	0.5
CA5	$2.84 \pm 0.3^c$	8.85	0.2
CA10	$3.34 \pm 0.7^{bc}$	7.33	0.4
CA20	$14.59 \pm 1.6^a$	7.72	1.4

Sample (thickness)	O <sub>2</sub> permeability ( $\text{cm}^3 \text{mm/m}^2 \text{day}$ )
CA0 (1 mm)	$4.77 \pm 0.01^c$
CA2 (1.1 mm)	$0.31 \pm 0.01^e$
CA5 (1 mm)	$0.34 \pm 0.02^e$
CA10 (1 mm)	$1.40 \pm 0.03^d$
CA20 (1 mm)	$1.23 \pm 0.20^d$
PLA (1 mm)	$8.66 \pm 0.09^a$
PS/EVOH/PE (0.5 mm)	<2 ppm
APET (0.6 mm)	$6.12 \pm 0.18^b$

TABLE 6.3 – Perméabilité à la vapeur d'eau (haut) et à l'oxygène des compounds farine de blé plastifiée/PLA en fonction du taux d'acide citrique incorporé.

# Chapitre 7

## Conclusion

En conclusion et pour reprendre les choses dans l'autre sens : nous avons proposé depuis près de 20 ans une large gamme d'agro-matériaux allant du film souple plus ou moins raffiné aux objets moulés rigides en passant par des plaques fibreuses. Ces matériaux sont issus de transformations thermo-mécaniques directes de matières végétales brutes ou de biopolymères extraits que l'on pourrait résumer à des cuissons sous contraintes. La nature des matières premières et des procédés leur donne un aspect et des propriétés certes relativement grossiers mais garantit leur "naturalité" et donc leur biodégradabilité et permet de limiter largement les coûts. Leurs applications sont aujourd'hui plutôt des applications de niches et, malgré quelques propositions pour améliorer leurs propriétés, notamment leur résistance à l'eau, ils ne peuvent pas entrer directement dans les grosses productions de masse en particulier d'emballages sans être mélangés avec des polymères synthétiques biodégradables.

Pourtant, si on les regarde de plus près, ils présentent tout de même des caractéristiques très intéressantes et nous avons largement avancé dans la compréhension des phénomènes mis en jeu et dans la maîtrise des procédés.

La multiplication des exemples, à travers mes travaux personnels et ceux de mes collègues, montrent que la plupart des biopolymères peuvent être mis à profit pour ce genre de transformation :

- les polymères de réserve ont des propriétés spécifiques qui en font les plus proches analogues des polymères synthétiques en terme de propriétés thermoplastiques (faciles à extraire car naturellement isolés de la structure, haut poids moléculaire) :
  - l'amidon est depuis le début le candidat le plus évident et c'est de loin le plus employé : un seul monomère, une organisation native stricte qui "fond" facilement mais une très grande affinité à l'eau,
  - les protéines, en particulier d'oléagineux qui sont celles que nous connaissons le mieux, sont plus complexes : beaucoup d'acides aminés différents, une organisation à multiples niveaux tenant sur tous les types de liaisons faibles et une transformation thermique, la "dénaturation", plus compliquée que celle de l'amidon.
- les polymères de structure peuvent eux-aussi présenter des propriétés intéressantes et pas uniquement de renfort :
  - hémicelluloses et pectines ont des propriétés thermoplastiques intéressantes et certaines hémicelluloses peuvent en particulier apporter des propriétés mécaniques élevées,
  - la lignine est un cas à part, son rôle naturel et sa structure 3D rendent sa mobilisation pour ces transformations thermo-mécaniques plus complexe et plus limitée, en tout cas dans mes travaux,
  - la cellulose et sa structure hautement hiérarchisée apporte de la rigidité aux matériaux mais peut aussi, seule, conduire à de très bons matériaux par compression.

Et l'intérêt, après avoir dit tout cela, est surtout que l'on peut mettre à profit ces propriétés des différents biopolymères à l'intérieur de la structure complexe de résidus et co-produits agricoles et proposer des transformations de produits bruts. En agissant de la sorte, on élimine des étapes

d'extraction et purification et la génération de nouveaux déchets, on améliore donc à la fois le prix de revient du matériau mais aussi son empreinte environnementale. C'est ce que nous avons fait avec des matières plutôt composées de parois cellulaires primaires comme la pulpe de betterave ou le tabac, des composites contenant des fibres et un polymère de réserve tel que le maïs plante entière ou les tourteaux fibreux d'oléagineux et parfois directement sur des fibres ligno-cellulosiques composées de parois secondaires.

Du point de vue des procédés, nous avons développé, autour de Luc Rigal, une grande expertise en extrusion bi-vis. Nous pouvons aujourd'hui adapter les conditions opératoires (éléments de vis, profils, température, adjuvants) pour déstructurer des organisations natives et donner de nouvelles propriétés, en particulier des propriétés thermoplastiques mais pas uniquement, à ces matières complexes. La complexité des phénomènes mis en jeu rend l'approfondissement des études et la modélisation compliqués mais nous essayons, à petits pas.

L'utilisation des technologies de mise en œuvre de la plasturgie comme l'injection-moulage ou l'extrusion a permis de proposer de premiers matériaux aux caractéristiques intéressantes et de lancer les premières applications industrielles. Mais l'apparition progressive de bioplastiques biosourcés et biodégradables a, peu à peu, éteint le développement de nos matériaux bruts et humides.

Nous nous sommes alors tourné vers de nouvelles technologies comme la compression uniaxiale haute-pression pour continuer à défendre de vrais agro-matériaux issus de la transformation physique des polymères naturels avec des résultats particulièrement intéressants pour la mise en forme de la cellulose.

Pour bien saisir les transformations subies par la matière mais aussi pour mieux piloter les procédés, nous avons progressé pas à pas dans les techniques analytiques adaptées. Le rôle de l'eau demeure central et pas encore complètement maîtrisé lorsqu'il faut prendre en compte le facteur pression mais :

- l'analyse thermique et thermo-mécanique des biopolymères (en fonction de leur taux d'hydratation) permet de contrôler la "fusion" des polymères de réserves et la transition vitreuse des biopolymères tout au long de la transformation,
- la dilatométrie offre une nouvelle caractérisation dans laquelle la pression est prise en compte,
- l'adsorption d'eau permet de suivre l'état de déstructuration des matières complexes mais aussi de mieux comprendre le niveau d'interaction avec l'eau d'un biopolymère,
- les mesures rhéologiques permettent d'assurer un niveau de déstructuration suffisant pour la mise en œuvre,
- la chromatographie d'exclusion stérique va devenir indispensable pour prendre en compte les dégradations subies par les biopolymères lors des traitements thermo-mécaniques.

Fort de ce bagage considérable et finalement assez structuré, je crois que nous avons aujourd'hui la possibilité de proposer une vision alternative des agro-matériaux pour le futur. Et c'est ce que je vais tenter de démontrer dans le chapitre suivant.

Troisième partie

Perspectives de recherche



## Chapitre 8

# Des matériaux à part entière

Comme je le disais, mon impression générale sur l'ensemble des travaux du laboratoire sur les agro-matériaux est que nous sommes à un moment charnière. Les thèses qui ont permis de lancer cette thématique datent du début des années 2000, la Halle Agromat a été inaugurée en 2005 et nous avons cru pendant 10 ans que ces matériaux pourraient entrer pleinement dans l'univers de la plasturgie. C'était vraisemblablement une erreur, les plastiques et les habitudes industrielles ont la dent dure. L'expérience de Vegeplast, voire celle de Mater-Bi à une échelle encore supérieure, en est bien représentative. Les premiers matériaux étaient 100% naturels, plus compliqués à mettre en œuvre certes mais, a priori, avec un impact environnemental moindre. Puis, petit à petit, pour faire de la grosse production (la seule rentable dans ce domaine) et satisfaire les habitudes de consommation, de plus en plus de polymères synthétiques biodégradables ont été ajoutés aux formulations. PLA, PCL, PHB, PBS, polyester maison chez Mater-Bi, la liste s'allonge de jour en jour, il existe aujourd'hui une vraie panoplie de ces thermoplastiques biosourcés (pas tous) et biodégradables qui a nettement pris le pas sur les biopolymères. La matière végétale native n'est vraiment plus qu'une charge, sauf dans quelques applications de niches.

Pourtant le marché grossit, le monde des matériaux biosourcés grandit et se structure. La France se dote en 2005 d'un pôle de compétitivité Agro-Resources et Industries, qui est aujourd'hui à vocation mondiale, puis en 2012 d'un Institut Français des Matériaux Agro-Sourcés, structure mixte public-privé. Et aujourd'hui il y a toujours un gros engouement dont nous sommes restés cependant un peu à l'écart. A notre décharge, l'ensemble de ces plans nationaux ont été localisés dans le nord de la France. Nous avons bien accompagné Vegeplast un temps mais n'avons jamais pris de vrai virage vers la plasturgie et, quand on regarde le paysage actuel et le nombre de laboratoires publics ou privés qui travaillent sur des nouveaux polymères biosourcés ou sur les composites renforcés par de fibres végétales, nous avons vraisemblablement bien fait. Nous avons gardé un cap qui est celui de la matière première et continué à essayer de l'essorer, la cisailer, la comprimer pour en tirer le meilleur, le plus directement possible.

Aujourd'hui, à la lumière de ce que j'ai présenté précédemment mais aussi à celle des travaux de mes collègues au LCA, je pense que nous pouvons à nouveau présenter une thématique forte sur les agro-matériaux et redonner des couleurs à Agromat. Je pense que cela passe par une affirmation claire de la nature de ces agro-matériaux, de ce qu'ils représentent en terme d'impact environnemental face à leurs homologues synthétiques, et par la définition de nouveaux usages. Les demandes régulières des mondes du design et de l'architecture sont un signe fort d'une opportunité qu'il faut saisir.

### 8.1 Evaluation environnementale des agro-matériaux

Depuis plus de 15 ans que nous travaillons sur ces matériaux, nous n'avons jamais vraiment questionné leur dimension écologique. A notre décharge, les deux critères principaux retenus par l'industrie ces dernières années étant la biodégradabilité et une matière première d'origine renouvelable, nous n'avons pas de doute : des produits naturels transformés physiquement par action



mécanique ou thermique demeurent biodégradables (la thèse d'Houssein Abdilahi a même montré qu'ils sont un peu trop rapidement dégradés pour notre banc de mesure et qu'en cas de mélange avec des polymères synthétiques biodégradables les biopolymères facilitent la dégradation des polymères synthétiques<sup>1</sup>) et nous avons très peu utilisé de produits pétro-sourcés (le GMA pour les films de pulpe de betterave et la PCL pour l'injection-moulage du tourteau de tournesol). Mais aujourd'hui la problématique de l'évaluation environnementale s'affine et se complexifie. Se pose aujourd'hui la question du cycle de vie des objets et des matériaux qui nous entourent pour évaluer tous les impacts que leurs extraction/transport/purification/synthèse/transformation/transport/mise en forme/recyclage/élimination génèrent, du berceau à la tombe. Et pas uniquement en terme d'énergie (le bilan carbone est un impact mais pas le seul), de nombreux autres impacts environnementaux mais aussi sociaux ou économiques peuvent être analysés pour tenter d'avoir une vision globale de l'utilisation de tel ou tel matériau.

Les agro-matériaux ont longtemps été cantonnés à la substitution de matériaux existants, notamment des plastiques, pour des applications à courte durée de vie ou simplement pour donner une note plus "verte" à une application. Mais aujourd'hui et pour le futur, le jetable ne devrait être qu'un dernier recours, et nous souhaiterions proposer ces matériaux comme des matériaux à part entière et leur imaginer, avec l'aide de designers industriels, des applications propres. Et dans cette optique, l'évaluation environnementale des agro-matériaux est indispensable pour permettre de valider l'impression globale qu'ils sont plus respectueux de l'environnement que leurs homologues synthétiques, minéraux voire massifs dans le cas du bois. A toutes fins utiles, rappelons tout de même les caractéristiques principales des agro-matériaux :

- une matière première d'origine agricole ou forestière, produite nationalement voire régionalement, éventuellement même un co-produit issu d'une première transformation,
- une transformation la plus directe possible : peu ou pas de co-produits, très peu de formulation, pas de modification chimique, une mise en œuvre thermo-mécanique en une ou deux étapes,
- des propriétés spécifiques : biodégradables, sensibles à l'eau et plutôt fragiles mécaniquement.

On trouve aujourd'hui dans la littérature des travaux concernant le choix d'un matériau naturel par rapport à un matériau synthétique [63], l'analyse des différentes cultures agricoles pour l'utilisation de biopolymères [64], la comparaison de divers scénarios pour la valorisation de co-produits agricoles comme la paille de blé [65], des comparaisons concernant le choix du matériau pour une application donnée [66], en particulier dans le cas de films d'emballages [67] et des questionnements sur le poids de la biodégradabilité sur un cycle de vie [68], de nouvelles méthodologies adaptées aux produits issus de la biomasse intégrant notamment des caractéristiques locales (climat, management des sols) [69], mais aussi un très joli travail en deux parties sur le profil environnemental d'un agro-matériau moulable par injection à base de protéines de sang [70, 71].

Il s'agit dans cette étude d'un vrai agro-matériau puisque la matrice est entièrement composée de protéines animales mais il est assez formulé puisqu'il contient : 1% de sulfite de sodium, 1,5% de SDS, 5% d'urée, 10% de triéthylèneglycol et 0,6% de TiO<sub>2</sub>. Et si bizarrement les facteurs énergétiques liés à l'extrusion ont été négligés et que le cycle s'arrête à la production de granulés, les résultats sont très intéressants :

- Si on considère que toute la chaîne de production est nécessaire à la production du bioplastique et non pas qu'il s'agit d'une valorisation secondaire d'un déchet des abattoirs, alors la contribution de l'agriculture (ici de l'élevage) est très élevée : jusqu'à 66% de l'énergie et 93% des gaz à effet de serre selon les scénarios.
- La thermoplastification des protéines sèches représente une part infime des pollutions (≈ 20%) dont près de 90% proviennent des adjuvants utilisés et de leur transport. Le SDS et le triéthylèneglycol sont en effet d'origine pétrochimique et grèvent le bilan.
- Par rapport à la production de PLA ou de PHA, si la conversion des biopolymères en matériaux est très avantageuse pour la voie thermo-mécanique par rapport à la voie fermentaire,

---

1. Abdillahi, H. Propriétés barrière et mécaniques d'agromatériaux thermoplastiques à base de farine de blé et de polyesters biosources et biodégradables. (Toulouse, INPT, 2014).

l'ensemble du cycle est défavorable à cause des pollutions engendrées par toute la filière viande.

Ce travail néo-zélandais pose donc une première question très importante sur la question de la matière première : doit-on prendre en compte toute la chaîne de la production agricole même si c'est un co-produit qui est utilisé? De prime abord j'aurais tendance à répondre que non et qu'à la limite ces émissions-là devraient pouvoir être partagées entre l'application principale et la secondaire, mais cela pose effectivement problème pour faire des comparaisons entre matériaux. Et en dehors de la problématique des allocations, des questions de méthodologie relatives à cette thématique spécifique il y en a d'autres. Quels sont réellement les impacts à prendre en compte? Faut-il et peut-on faire des comparaisons avec des matériaux existants? Comment prendre en compte la fin de vie et la biodégradabilité? Doit-on faire une différence entre biodégradabilité et compostabilité?

Quoiqu'il en soit, nous avons la chance d'avoir au laboratoire des spécialistes de l'impact environnemental des bioprocédés et des bioproduits et qui sont motivées par ce questionnement. Elles envisagent d'ailleurs d'utiliser cette thématique pour se former à l'ACV (Analyse de Cycle de Vie) conséquente, dans laquelle les conséquences sur les autres filières et sur le marché sont prises en compte quand l'ACV attributionnelle se contente de faire un inventaire pour un service rendu.

## 8.2 La fabrique organique : atelier de recherche partagé autour des agro-matériaux

L'idée que je souhaite défendre pour le futur est celle de la création d'un atelier partagé de réflexion et d'expérimentation autour de la mise en œuvre des agro-matériaux au sein d'Agromat. Dans la mouvance de la culture maker, ce lieu d'échange pourrait accueillir des designers, des artistes, des architectes, mais aussi des éleveurs, des cultivateurs ou toute personne qui aurait de la biomasse à valoriser, des entrepreneurs et bien entendu des chercheurs. Il pourrait alors devenir le premier lieu en Europe d'innovation collective et ouverte dans le domaine des agro-matériaux.

### Pertinence des agro-matériaux pour le futur

Le premier aspect à souligner ici est l'aspect environnemental. Dans un monde où la croissance productiviste ne semble pas vouloir s'arrêter alors que des plastiques s'accumulent en masse dans les océans et que le réchauffement climatique s'accélère, il est temps de réfléchir à un changement radical de paradigme. Et les agro-matériaux, sans offrir de révolution technologique en terme de propriétés, représentent une alternative crédible et vertueuse :

- Il y aura toujours de la biomasse disponible. L'alimentation produit des déchets, pas ceux de l'industrie agro-alimentaire qui, à mon sens, sont dus à une échelle de production qui n'est pas la bonne, mais plutôt ceux de la première transformation (i.e. l'huilerie, la sucrerie, la meunerie...) qui seront toujours disponibles. Par ailleurs, des pays comme la France disposent de largement assez de surface agricole pour envisager des cultures dédiées, éventuellement pour des applications premières plus fines (pharmacie, parfumerie) mais qui produiront aussi des sous-produits à valoriser.
- Nous ne l'avons toujours pas prouvé objectivement, mais le cycle de transformation que nous proposons est vraisemblablement le plus court possible entre la matière première et l'objet et devrait être le moins gourmand en ressources et le moins susceptible de générer des pollutions en tout genre.
- Le mouvement actuel vers une relocalisation des procédés manufacturiers, avec des productions à plus petite échelle et une réduction drastique des transports est totalement compatible avec cette proposition. L'idée est bien de proposer des procédés transposables à d'autres matières et en d'autres lieux.

Demeure la question des usages. Peut-on être sûr de la pénétration de ces matériaux, un peu rustres il faut bien le dire, dans notre quotidien? Évidemment moi j'y crois, mais ce qui est rassurant c'est que je ne suis pas le seul. Le premier argument est celui du sens contenu dans le matériau



FIGURE 8.1 – Caisse (gauche) et tabouret (droite) 100% tournesol en plaques de tourteau de plante entière et moelle liée avec une colle protéique.

lui-même. Tous les artistes et les designers que j'ai rencontrés ces dernières années m'ont tous rapporté l'évolution de leur pratique vers une vraie réflexion sur le choix du matériau. Il ne s'agit plus d'imaginer un objet qui a seulement une forme ou une fonction, il faut aussi que le choix du matériau soit en accord avec les idées véhiculées voire que le matériau exacerbe l'idée sous-jacente. A tel point que l'idée de donner des applications à des "matières pauvres" prend aujourd'hui une ampleur intéressante. En tout cas si j'en juge par les demandes de collaborations que je reçois de designers de tous bords, par les prix que ceux-ci reçoivent avec les propositions qu'ils font, par l'accueil que je reçois dans les écoles d'art appliqué, il y a une vraie demande. Alors bien sûr il faudra un peu de temps, les premières applications (comme c'est déjà le cas actuellement) seront vraisemblablement des niches, peut-être assez hautes en gamme avec des petites séries et des matières assez nobles mais je suis sûr que petit à petit les agro-matériaux feront leur chemin. Et l'exemple de la brindille de Gilles Belley est pour moi représentatif des retombées que l'on peut espérer : le designer imagine avec nous un objet, une application, puis l'expose au monde à travers ses réseaux et éventuellement un industriel le voit, s'y intéresse et engage un processus de recherche et/ou de développement autour de cette idée.

Et la fondation LUMA en Arles pourrait très rapidement en devenir un moteur extraordinaire. Sous l'impulsion d'une mécène suisse visionnaire, cette fondation entend ancrer durablement un lieu culturel et artistique de dimension internationale dans le territoire et souhaite donc tirer profit des cultures agricoles et des savoir-faire locaux pour l'ensemble de ses activités. Nous avons donc entamé une collaboration avec eux en ce début d'année 2017 que nous espérons, elle aussi, durable. Le premier projet concerne une matière première que nous connaissons bien : le tournesol et un travail du designer Thomas Vailly (Figure 8.1). Ce projet doit se poursuivre puisque 16 hectares de tournesol ont été plantés pour poursuivre l'exploration des possibles autour de cette plante pour des applications énergie et matériaux. Et pour le futur ils sont aussi intéressés par la valorisation d'autres plantes et sous-produits locaux : la canne et la balle de riz et souhaitent aussi implanter au sein de leur atelier de nouvelles technologies de mise en œuvre d'agro-matériaux !

L'autre signe qui me paraît extrêmement favorable est l'évolution actuelle de l'éco-construction. Le bâtiment est l'un des secteurs industriels les plus polluants, parce qu'il génère beaucoup de transport mais aussi parce qu'il utilise un grand nombre de matériaux très gourmands en énergie grise, l'énergie nécessaire à l'ensemble du cycle de vie d'un matériau, le béton et les fibres de verre par exemple. Face à ce constat inéluctable, une des solutions est le recours à des matériaux hybrides (bétons de fibres...) et à des agro-matériaux. Aujourd'hui, il s'agit plutôt d'isolants ou de matériaux de placage mais vue la demande et la diversité des matériaux, il y aura nécessairement de nouveaux

débouchés dans le bâtiment. La réglementation drastique pour ces matériaux constitue encore un frein mais espérons qu'elle s'assouplira quelque peu pour permettre à plus d'agro-matériaux d'entrer dans nos maisons.

### Sciences & Design : état des lieux

Si les agro-matériaux sont donc à mon avis un excellent terreau pour une collaboration de recherche entre designers et scientifiques, il convient tout de même de s'assurer qu'il n'existe pas de structure ou d'associations ayant déjà entamé ce genre de travaux.

Aujourd'hui il existe des formations mêlant sciences et design, sans prétendre en avoir une vision exhaustive citons en exemple :

- le double cursus sciences et design de l'UPMC Sorbonne Universités, licence en association avec l'ENSCI, dont l'ambition est "de former des profils scientifiques ouverts à la création et aux relations entre innovation et société, et des designers préparés à l'innovation contemporaine, complexe et à forte teneur technologique", l'équivalent existant à l'Université Joseph Fourier de Grenoble ;
- la licence Arts, Design, Sciences et Techniques (ADST) de l'Université Toulouse Jean Jaurès se situant à "l'entrecroisement de l'art, du design, des sciences, de l'industrie et du technique, et associe métiers de l'innovation et de l'artisanat aux champs des arts appliqués et du design".

Ces formations initiales peuvent être poursuivies en master scientifique, ou, pour celles en collaboration avec l'ENSCI-Les Ateliers, en diplôme de créateur industriel (diplôme d'établissement) conférant le grade de master.

Pour le troisième cycle universitaire et la recherche, les choses sont moins claires. Il faut dire aussi que l'idée de recherche en design est assez récente, en particulier en France. L'European Academy of Design a été fondée en 1994, les Ateliers de la recherche en design organisée par l'université de Nîmes, seule université à proposer un master en design et à accueillir des enseignants-chercheurs en design (dont Stéphanie Sagot), en sont à leur onzième édition en 2016 et la revue internationale Sciences du Design, à comité de lecture et en langue française, de recherche scientifique en design a été lancée en 2015 par Stéphane Vial et Alain Findeli.

Pour l'accompagnement de jeunes étudiants de plus en plus sensibles aux problèmes environnementaux et à la bonne utilisation des matières premières, et pour poursuivre la réflexion de recherche entamée avec Stéphanie et les designers depuis 10 ans<sup>2</sup>, il me semble que "La Fabrique Organique" pourrait permettre d'accélérer l'émergence de ces matériaux et pourrait offrir une plus grande visibilité à ces travaux à l'échelle nationale voire internationale. Un peu à l'image du Alps Design Lab, créée par le CEA et l'ENSCI - Les Ateliers, mais avec une thématique établie et peut-être avec une vision un peu plus prospective.

### Toulouse, capitale des savoirs partagés

La troisième question sur l'éventualité d'un tel projet est sa localisation. Comme je le mentionnais en introduction, les grands plans nationaux pour les matériaux agro-sourcés sont plutôt localisés en Champagne-Ardenne ou dans le Nord. Pourtant, pour plusieurs raisons, il me semble que Toulouse, et donc à Toulouse, le LCA est le lieu idoine :

- Tout d'abord, et ce n'est pas le moindre des arguments, nous avons une certaine légitimité à proposer un tel projet. Nos activités dans le domaine des agro-matériaux ont été largement reconnues par le passé, rappelons tout de même qu'Agromat est un projet structurant à 5M€. Nous n'avons jamais cessé de proposer de nouveaux procédés et de nouveaux agro-matériaux depuis et sommes, à ma connaissance, les seuls à continuer à traiter de la sorte la transformation thermo-mécanique des biopolymères pour produire des matériaux. Il y a donc au laboratoire un vrai savoir-faire et, entre la Halle de Tarbes et le laboratoire, nous disposons tout de même de beaucoup d'équipements : 2 presses à injecter, 2 presses à plateaux chauffants (dont une de 400t), 4 extrudeuses bi-vis, 2 extrudeuses mono-vis,

---

2. Sagot, S. & Rouilly, A. Design et agro-matériaux. (Nouvelles éditions Jean-Michel Place, 2012).

une ligne de gonflage, une ligne de conformation sous vide, une ouvreuse-défibreuse... Et j'ajouterais qu'aux dires des designers que j'ai rencontrés, je suis le seul à les accueillir et à m'intéresser concrètement aux relations entre design et agro-matériaux.

- Ensuite, même si nous n'avons pas de pôle de compétitivité dédié aux agro-industries, nous sommes dans une grande région agricole et nous disposons du pôle Agri Sud Ouest Innovations dont la vocation est d'aider le monde agricole à "augmenter sa valeur ajoutée, en l'aidant à répondre aux enjeux de demain" et qui cherche à "apporter des retombées aux agriculteurs et à l'agriculture". Cela me semble finalement totalement en adéquation avec ce projet. La manière dont nous abordons ces transformations, en restant près de la matière première, en cherchant à comprendre voire à optimiser par de nouvelles techniques culturelles certaines productions, nous donne une vraie proximité avec le monde agricole. Par ailleurs, dans un esprit de raccourcissement des circuits, il me paraît indispensable que les producteurs soient associés à la démarche.
- Enfin, Toulouse organisait un festival des savoirs partagés et s'est maintenant dotée d'un lieu dédiée "Le quai des Savoirs" pour favoriser les rencontres entre le milieu scientifique et le milieu artistique, et finalement faciliter l'accès à ces connaissances pour le grand public. Il me semble que ma proposition va complètement dans ce sens et je suis sûr que nous trouverons du soutien localement.

### Science ou technologie ?

Mais est-ce vraiment la place d'un enseignant-chercheur de proposer ce genre de projets ? La question de la place de la technologie dans la science est fondamentale et nous le savons bien au LCA puisqu'on nous a souvent reproché de faire plus de technologie que de science. La science se mesure au nombre de publications et à leur facteur d'impact alors que la technologie serait plutôt un travail d'ingénieur. Etant moi même ingénieur, c'est une question que je me suis souvent posée. J'ai toujours considéré que si la science permet de comprendre, la technologie permet de faire et que du coup les deux me paraissent indissociables, tout du moins dans mon domaine de recherche. Quoi qu'il en soit, et pour rassurer mes tutelles, je suis persuadé qu'on a encore beaucoup à faire et à comprendre sur ces transformations thermo-mécaniques et que nous n'avons pas encore poussé la matière dans ses derniers retranchements. Je proposerai dans les parties suivantes un certain nombre d'idées pour les développements futurs mais j'espère sincèrement que le contact avec de créatifs deviendra une vraie source de motivation et de nouvelles idées pour nous les chercheurs. Un exemple récent : un premier designer vient me voir avec l'idée de fabriquer des objets en cheveux ; on essaye, ça marche pas mal et j'observe des zones où la transformation de la structure semble totale mais c'est hétérogène. Il revient avec de la laine de mouton, le cheveu est un déchet biologique qui pose problème, et on trouve des conditions vraiment satisfaisantes. L'année suivante un autre designer vient avec des plumes, matière première différente mais constituée du même biopolymère, la kératine ; on bataille avec parce qu'elles volent partout mais à nouveau dans les bonnes conditions, sous l'effet de la température et de la pression, on a un vrai changement. Dans la foulée, je rencontre Vincent Menny qui veut faire de la compression de corne et depuis nous avons un projet partenarial sur l'étude de la reconstitution sous pression de la corne et il y a derrière un passionnant travail de compréhension sur les changements structuraux de la kératine sous l'effet de la température et de la pression.

### Une opportunité pour le LCA, l'ENSIACET et l'INRA

Cette proposition engage bien évidemment l'équipe d'Agromat et le personnel du CRT-CATAR et du laboratoire rodé aux travaux sur les agro-matériaux, mais il y a aussi au sein du laboratoire d'autres savoirs et savoir-faire qui seraient pertinents pour un tel projet :

- L'équipe autour de Caroline Sablayrolles, qui traite les problématiques de l'évaluation environnementale des bioproduits et bioprocédés aura un rôle clé à jouer, mais j'en ai déjà parlé.
- Les biologistes de formation, spécialistes de la physiologie végétale et de la bioaccumulation, pourraient apporter une analyse approfondie des matières premières et éventuellement

- proposer des techniques culturelles qui pourraient en améliorer les caractéristiques.
- Les spécialistes du raffinage pourraient eux aussi participer en aidant à la caractérisation des matières mais aussi en proposant, pourquoi pas, des extraits adaptés à la transformation en agro-matériaux ou des méthodes de pré-traitement.
  - Toute l'équipe "métabolites secondaires" aurait aussi la possibilité d'interagir en proposant des colorants et pigments naturels mais aussi des principes actifs qui pourraient permettre de fonctionnaliser les agro-matériaux : huiles essentielles, molécules odorantes... Et question odeur, nous avons la chance d'héberger déjà le premier Fablab européen dédié aux arômes et aux parfums, le Flav Lab de Thierry Talou!
  - Nous pourrions aussi faire appel aux chimistes pour proposer des procédés réactifs (j'en parlerai plus tard) et de nouveaux traitements ou molécules pour l'amélioration de la durabilité de ces matériaux.
  - Enfin, la thématique "encapsulation" aurait, elle aussi, tout son sens dans une telle démarche pour faciliter l'incorporation et comprendre le relargage des composés actifs.

Du côté de l'ENSIACET, je pense que l'école pourrait aussi tirer avantage de cette proposition. Du point de vue de son image en premier lieu : en effet s'il faut reconnaître une qualité aux designers, dont nous sommes un peu dépourvus nous les scientifiques, c'est la communication. Tous ces projets, en plus d'être pertinents et chargés de sens, sont en général beaux et bien présentés. Ils peuvent permettre d'offrir une jolie vitrine au travail des chercheurs et peut-être d'améliorer un peu l'attractivité de l'école. Mais il me semble qu'il y aurait aussi un intérêt direct pour les élèves de l'école. Mon expérience récente, à travers un projet fil rouge de deux ans et deux projets de troisième année, montre que cette approche plus artistique de la science peut décupler la motivation de certains élèves d'autant plus lorsque le sujet revêt un caractère écologique. Et qui sait peut-être pourrions-nous alors révéler de nouvelles vocations parmi nos chères têtes blondes.

L'INRA n'a jamais engagé de moyens humains sur la thématique des agro-matériaux au laboratoire. Et dans le monde des matériaux agro-sourcés, elle n'a finalement pas vocation à accompagner complètement les travaux actuels sur les biocomposites (thermoplastiques ou thermodurcissables) qui tombent, peut-être à tort d'ailleurs, dans le giron de la plasturgie classique. En revanche, une action comme celle-ci, tentant de faire un lien direct entre les producteurs agricoles et les utilisateurs en proposant des procédés écologiques de mise en œuvre des biopolymères pourrait représenter une vraie opportunité.

Ce serait de plus l'occasion de regrouper les activités des différents laboratoires dans le domaine : IATE, BIA et FARE, pour ne citer qu'eux, ont une activité dans le domaine des matériaux et leurs expertises pourraient permettre de proposer encore plus de diversité et de possibilités dans les transformations. L'UMR IATE de Montpellier, en particulier, appartient maintenant à la même région que nous et développe depuis plus de vingt ans une recherche très intéressante sur la transformation du gluten de blé pour l'alimentaire et le non-alimentaire.

### **Un fonctionnement différent de celui des Instituts de Technologie**

En terme de structuration et de fonctionnement, il y a encore de nombreuses incertitudes et il est peut-être encore un peu tôt pour se prononcer. Ce qui me paraît essentiel cependant c'est d'avoir une démarche ouverte et de réel partage. Les gros Instituts comme l'IFMAS pour les matériaux agro-sourcés ou l'IRT St Exupéry pour les matériaux pour l'aéronautique, dont l'existence et le fonctionnement demeurent sujets à polémique, ont pour vocation de faciliter la pénétration des matériaux biosourcés dans l'industrie. Malheureusement leur politique générale, en particulier en matière de protection industrielle, ne permettrait pas de développer cette démarche qui consiste à partir du matériau pour lui trouver une application.

Comme dans les Fablab, il faudrait que les concepts et les processus développés dans l'atelier puissent demeurer disponibles pour un usage individuel mais que la propriété intellectuelle puisse tout de même être protégée. En vrai admirateur de la culture de l'informatique libre, je serai personnellement pour une système de licence ouverte mais je sens bien que notre entourage n'est pas prêt et il faudrait absolument réfléchir à un moyen de garantir un juste partage des éventuelles retombées entre les créateurs, les chercheurs et leur université et les éventuels entrepreneurs



FIGURE 8.2 – Revêtement mural en balle de riz compressée (Henna Burney).

intéressés par une commercialisation.

Demeure donc la question du financement d'une telle entreprise. Mon impression est qu'avec une bonne communication les retombées en termes de projets de recherche financés et de nouveaux partenariats industriels peuvent être très rapides. Bien sûr avec une petite aide des tutelles, à travers 1 ou 2 postes techniques, ce serait sans doute encore plus facile. En tout cas une chose est sûre, les designers, les artistes, les architectes sont prêts à investir dans ce type de démarche. Leurs budgets sont en général très serrés et pas en adéquation avec nos dépenses de laboratoire mais ils devraient tout de même pouvoir couvrir les frais de fonctionnement. Et eux aussi fonctionnent sur des appels d'offres et un atelier comme celui-ci pourrait s'avérer être un élément facilitateur.

### Deux exemples de projets

Afin de donner un peu de relief à la proposition, voici deux exemples de projets qui pourraient permettre de démarrer la démarche et qui sont assez représentatifs de l'interaction attendue entre le monde de la création artistique et celui de la recherche.

Le premier exemple est celui de la démarche d'Henna Burney. Son idée est qu'il existe des matières premières qui n'ont pas du tout d'applications, qu'elle a donc appelées "pauvres". Et comme pour le mouvement italien de l'Arte Povera dans les années 70, l'intention de vouloir les valoriser suffit à rendre la démarche belle et justifie la recherche. Le premier exemple que nous avons traité est celui de la balle de riz. Les agriculteurs donnent leur balle de riz à qui la veut, elle pourrit dans des entrepôts. Il faut dire que c'est une matière lignocellulosique très riche en silice, peu dense, et qui donc pose des problèmes à la combustion. Et pour les procédés de valorisation énergétiques, la filière française ne produit pas suffisamment pour que cela soit rentable. Sa démarche a donc été de venir nous voir pour réfléchir ensemble à une mise en œuvre. Nous avons réalisé une étude bibliographique, regardé la structure et la composition de la balle pour décider en premier lieu de conserver la balle telle quelle sans la broyer pour qu'esthétiquement elle soit apparente et que l'enchevêtrement de particules crée un relief esthétique. Par la suite nous avons adapté le procédé de thermocompression haute-pression à la balle et obtenu tout une gamme de plaques avec des variations de couleur liées à l'intensité du chauffage ou au mélange avec d'autres matières premières. Elle propose aujourd'hui d'en faire un revêtement mural (Figure 8.2) qui, en plus d'être esthétique, pourrait aussi servir pour l'inertie thermique et hydrique d'une maison. Le projet prend aujourd'hui de l'ampleur et peut-être finirons-nous par proposer un procédé de fabrication de "carrelage" végétal. Et des matières pauvres, nous en avons croisées quelques unes au laboratoire.

L'idée en miroir est celle de la valorisation des tourteaux d'oléagineux. Nous avons besoin d'huile végétale pour l'alimentation mais pas vraiment des protéines des tourteaux. Alors évidemment

les tourteaux sont utilisés dans l'alimentation animale mais dans toute les filières raisonnées on préférera toujours faire pâturer les bêtes et de toute façon certains de ces tourteaux présentent des déficits en acides aminés essentiels qui les rangent au rang de compléments alimentaires. Il y a donc un vrai intérêt à mon sens à trouver des valorisations à ces matières premières riches en protéines. Et dans ce domaine on peut dire que le laboratoire a œuvré, on ne compte plus les projets et les papiers sur la valorisation en matériaux des tourteaux de tournesol, de jatropha, de crambe, de colza, de coriandre. Et pourtant il n'existe pas un seul matériau commercial à base de tourteau. J'ai d'ailleurs déjà évoqué mon incompréhension au sujet des pots de repiquage dans ce manuscrit. Et je crois sincèrement qu'avec l'aide de designers on pourrait aujourd'hui trouver de vrais débouchés à ces matières. Les tourteaux peuvent être mis à peu près sous toutes les formes et feraient un magnifique objet d'étude pour un concours de design ou pour une classe d'une école d'arts appliqués. A ce sujet le projet en cours avec la fondation LUMA devrait déjà nous apporter quelques réponses.

### 8.3 La biomasse : un réservoir inépuisable de biopolymères

J'ai présenté dans la première partie de ce manuscrit les matières premières végétales sur lesquelles nous avons travaillé durant ces dernières années en tentant de mettre en avant des modèles de structures (parois primaires et secondaires, polymères de réserve) qui peuvent être avantageusement désassemblées et réassemblées pour concevoir des agro-matériaux. Elles correspondent aux matières premières les plus abondantes et les plus évidentes : végétales et le plus souvent cultivées à des fins alimentaires. Cependant, pour des productions spécifiques d'agro-matériaux, de nombreuses espèces pourraient être améliorées et sélectionnées spécifiquement et d'autres matières premières pourraient permettre d'élargir encore le champs des agro-matériaux.

#### Protéines de structure

Ayant beaucoup travaillé sur les protéines de réserve d'oléagineux, j'ai développé une "affection" particulière pour ces macromolécules complexes et pour les matériaux qui en sont issus. La multiplicité des structures chimiques et des niveaux d'interactions permettent en effet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées. Or, dans le monde animal, des protéines de structure le plus souvent non-comestibles sont disponibles en quantité importante et pourraient, dans le futur, être utilisées pour fabriquer des nouveaux matériaux.

#### La kératine

La kératine est le constituant principal des poils, des cornes et des ongles des animaux. Il s'agit d'une protéine qui, un peu comme la cellulose dans le monde végétal, est organisée de manière très hiérarchique mais qui possède aussi de nombreux acides aminés souffrés responsables d'un certain niveau de réticulation interne. Son exploitation par des voies thermoplastiques est donc complexe et requiert le plus souvent des traitements chimiques de réduction [13]. Quoiqu'il en soit la régularité de la structure chimique et la pureté des objets macroscopiques traités permettent d'envisager des procédés de réassemblage conduisant à des matériaux aux propriétés peut-être supérieures à celles obtenus avec des biopolymères végétaux. Les premiers essais réalisés en compression haute pression de laine de mouton ou de déchets de cornes de vaches ont confirmé cette impression et seront poursuivis dans un futur proche.

#### La fibroïne

Le matériau naturel le plus résistant et qui fait fantasmer nombre de chercheurs depuis de longues années est la soie d'araignée. Les araignées ne peuvent malheureusement pas être élevées afin que l'on puisse exploiter sérieusement cette matière première. Les vers à soie, en revanche, produisent deux protéines assez similaires la fibroïne (fibreuse et hiérarchisée) et la sérycine (amorphe) qui pourraient aussi être valorisées autrement que par des procédés textiles.



## Les algues

Nous n'avons jamais réellement eu de projets concernant de la biomasse marine alors que le potentiel est énorme.

### Les macro-algues

Il existe une variété très importante de macro-algues sur lesquelles nous pourrions appliquer les mêmes concepts que ceux développés sur les matières premières agricoles. Du fait de la spécificité des structures chimiques des biopolymères algales, de nouveaux procédés de déstructuration et de nouveaux matériaux pourraient alors éventuellement émerger. Parmi les premiers exemples qui me viennent en tête :

- le déstructuration thermo-mécanique en extrusion bi-vis des carraghénanes pour la fabrication en une étape d'épaississants alimentaires,
- le comportement spécifique des ulvanes sulfatées d'algues vertes à la compression,
- la déstructuration aisée et l'écoulement des alginates d'algues brunes lors de procédés thermo-mécaniques.

### Les micro-algues

La production d'huile par des micro-algues a pris, aujourd'hui, un essor important pour des applications énergétiques et alimentaires. La valorisation des tourteaux sera donc vraisemblablement un sujet prioritaire dans les années à venir. La valorisation de ces tourteaux en matériaux faisait d'ailleurs l'objet d'un lot de travail du FUI Algraal mais qui n'a pas pu aller à son terme pour de problèmes de fourniture de matière première en quantité suffisante; mais ce n'est, à mon avis, que partie remise.

Les micro-algues filamenteuses et protéiques, comme la spiruline, sont d'excellents substrats pour la mise en œuvre d'agro-matériaux. Si les applications alimentaires sont aujourd'hui bien évidemment privilégiées, cela représente tout de même une piste intéressante.

Les possibilités de sélection, voire de modification, des souches de micro-algues, laissent entrevoir des possibilités inédites de conception d'une matière première à des fins spécifiques. Il serait donc envisageable de concevoir une souche spécifique pour la fabrication d'un matériau!

## Chapitre 9

# Nouveaux procédés de mise en œuvre des agro-matériaux

Jusqu'à présent nous avons essentiellement exploité des technologies issues de la plasturgie conçues pour la mise en œuvre des thermoplastiques ou des composites. Le procédé de thermocompression uniaxiale est un peu hybride puisqu'il a été réalisé avec une presse à plateaux traditionnelle alors que les surfaces de compression étaient très faibles. Je ne pense pas qu'on en ait fini avec ces technologies, et j'y reviendrai, mais je crois qu'il existe d'autres technologies utilisées plutôt pour la mise en œuvre des poudres métalliques ou céramiques et qui pourraient avantageusement être testées avec des poudres naturelles. Par ailleurs, il y a peut-être aussi des opportunités intéressantes pour améliorer les propriétés des matériaux avec de nouvelles possibilités d'exploitation d'une chimie douce pendant les procédés.

### 9.1 Procédés haute-pression de mise en œuvre des poudres végétales

Dans la foulée d'essais déjà réalisés en SPS (Spark Plasma Sintering), qui est une technologie de compression uniaxiale avec un chauffage par courant électrique et qui n'a pas beaucoup d'intérêt pour des poudres non conductrices, et dans la lignée des travaux réalisés en Australie sur l'extrusion de biopolymères en back pressure-equal channel angular pressing (BP-ECAP) [72, 40], les technologies de compression isostatique et d'extrusion haute pression (avec ou sans transfert) pourraient s'avérer intéressantes.

#### Compression isostatique (HIP-WIP)

Le premier procédé, auquel je pense, depuis quelques années maintenant, est la compression isostatique. Ce procédé de compression est actuellement très en vogue pour la mise en œuvre d'alliages métalliques. Son principe est assez simple (Figure 9.1) : il consiste à placer soit une préforme de poudre compactée soit directement la poudre dans un moule souple dans une enceinte chauffée et dans laquelle on comprime fortement un fluide.

Par rapport à la compression uniaxiale, la méthode isostatique présente de nombreux avantages :

- possibilité de réaliser des formes complexes en une seule étape,
- accès à de très hautes pressions (jusqu'à 300MPa) sans problèmes mécaniques dans les moules,
- liberté totale en terme de température,
- mélange de poudres simplifié pour réaliser des alliages,
- compression en atmosphère inerte pour limiter les problèmes d'oxydation.

Elle présente aussi quelques inconvénients : le prix des installations pour des pièces de taille importante, des cadences faibles et du coup une certaine difficulté pour produire des séries.

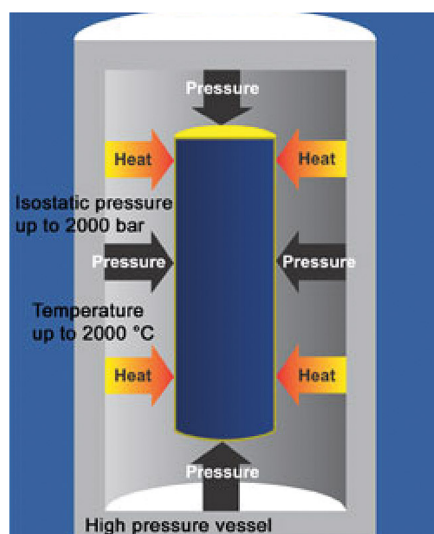


FIGURE 9.1 – Principe de la compression isostatique.

Ce type d'appareillage existe aujourd'hui en plusieurs versions, les WIP (pour warm isostatic pressure) sont plutôt des appareils dédiés à l'alimentaire et sont utilisés pour l'inactivation des micro-organismes et donc pour la pasteurisation. Ces appareils là utilisent en général de la vapeur d'eau comme fluide de compression et ont des températures de fonctionnement limitées à 60-80°C ; l'intérêt est que la pression élevée permet de stériliser les aliments sans les chauffer outre mesure. Les HIP (pour hot isostatic pressure) sont, eux, utilisés pour la réalisation de pièces métalliques complexes, ils travaillent à très haute température (jusqu'à 2000°C) avec un gaz (en général de l'argon) comme fluide pressuriseur. Leur avantage principal est de permettre de réaliser des pièces extrêmement complexes en une seule étape éliminant ainsi de nombreuses étapes d'usinages (Figure 9.2). Entre les deux, rien n'existe pour l'instant. Pour l'utilisation de ces technologies de compression isostatique avec des poudres végétales, il sera donc nécessaire de bricoler un appareil pour pouvoir contrôler des températures entre 100 et 300°C.

Par rapport aux résultats obtenus en compression uniaxiale, la compression isostatique peut apporter quelques innovations particulièrement intéressantes :

- la possibilité de réaliser de vraies formes en 3D,
- un contrôle de température très fin avec la possibilité de complètement réfléchir des cycles de pressions et de températures conjugués,
- le travail en atmosphère inerte qui doit permettre de travailler à plus haute température,
- une plus grande facilité pour réaliser des alliages et des multi-matériaux,
- des matériaux avec une morphologie cœur/peau plus simple que celle observée en compression uniaxiale.

La technologie paraît donc très polyvalente et pourrait permettre d'avancer dans la compréhension des mécanismes de cohésion de poudres végétales. En particulier, alors qu'en compression uniaxiale les essais de faisabilité n'avaient pas abouti, la mise en œuvre très haute pression de nanofibres ou de nanocristaux de cellulose à haute température (250°C) et en atmosphère inerte pourrait conduire à de surprenants résultats. En tout cas, cela me plairait d'essayer et ça serait une occasion rêvée de démarrer enfin une collaboration avec nos collègues grenoblois. Par ailleurs, le couplage de cette technologie avec une vraie caractérisation des énergies de surface en chromatographie inverse serait très pertinente mais j'expliquerai cela un peu plus tard.

## Extrusion haute-pression et moulage par transfert

Pour la mise en forme des métaux, il existe aussi des méthodes d'extrusion (Figure 9.3). Directe ou indirecte, à froid ou à chaud, avec ou sans lubrification, ou même hydrostatique parfois, l'ex-

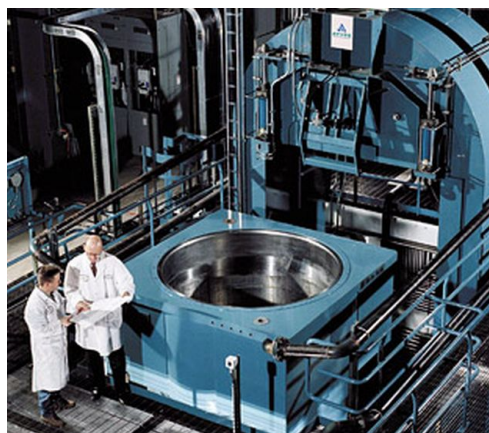


FIGURE 9.2 – Exemple de pièces métallique réalisée en HIP (gauche) et presse HIP grande capacité (droite).

trusion des métaux est un process aujourd’hui bien rodé pour la fabrication de tubes et de profilés voire de contenants type canettes [73]. Cette technologie n’utilise qu’un seul effort de translation et dans tous les cas est employée largement en dessous de la température de fusion du métal formé. A ma connaissance, elle n’a jamais été employée avec des matières organiques naturelles et, si pour l’extrusion elle-même cela serait intéressant d’essayer, elle peut aussi être employée pour le remplissage d’un moule par transfert.

Le moulage par transfert est plutôt une technologie dévolue aux polymères ne fondant pas, comme le caoutchouc ou le PTFE, mais elle s’apparente à l’extrusion de métaux par la simplicité du système matrice/piston (Figure 9.4). Le principe en est très simple : la matière est disposée dans la chambre, éventuellement pré-comprimée à l’avance à température ambiante, et sous l’effet de la pression et de la température elle est forcée à passer à travers une ”filière“ directement dans l’empreinte du moule. Ce type de moulage a déjà été employé pour des fibres végétales dans l’équipe de Kanayama et coll. à Nagoya, en particulier pour un très joli travail sur le transfert du bambou [74]. Par la suite Thibaud Pintiaux a fait un stage doctoral au sein d’une des équipes de ce laboratoire et a mis au point, à son retour, un système de transfert chez nous<sup>1</sup>. Il n’a malheureusement pas eu le temps d’approfondir de premiers résultats encourageants (Figure 9.5) mais c’est une technologie prometteuse qui mériterait plus d’attention. Parmi les avantages, les plus évidents sont :

- pratiquement aucune limitation en terme de matière première, il faut juste qu’elle rentre dans la chambre!
- aucun pré-traitement (des particules de grande taille semblent même plus avantageuses),
- alimentation de la matière facilitée par une pré-compression à température ambiante,
- possibilité de faire de vraies formes 3D,
- cisaillement intense dans la filière qui peut-être modulé (en fonction du diamètre et de la longueur de celle-ci) qui déstructure la matière et favorise la cohésion (les propriétés mécaniques sont plutôt meilleures qu’en compaction).

Elle comporte aussi évidemment des défauts :

- nécessite un contrôle en déplacement et non uniquement en pression du process,
- outillage compliqué, en particulier s’il faut imaginer un système d’éjection des pièces,
- pièces limitées en taille en raison des pressions élevées nécessaires pour atteindre l’écoulement.

1. Pintiaux, T. Study of a high-pressure uniaxial thermocompression process for the molding of natural lignocellulosic materials. (Toulouse, INPT, 2015).

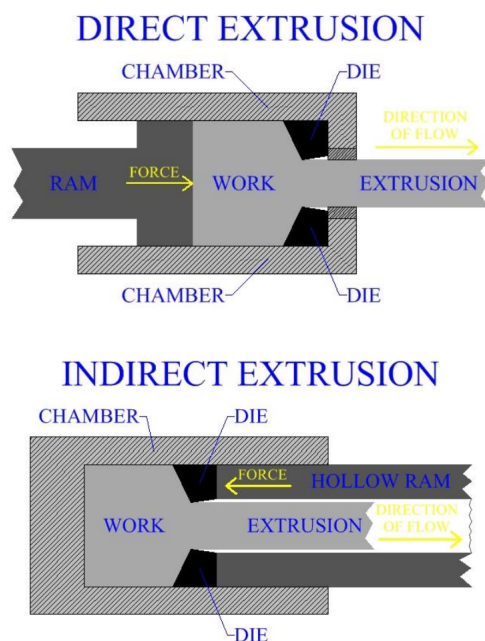


FIGURE 9.3 – Principe de l’extrusion de poudres métalliques.

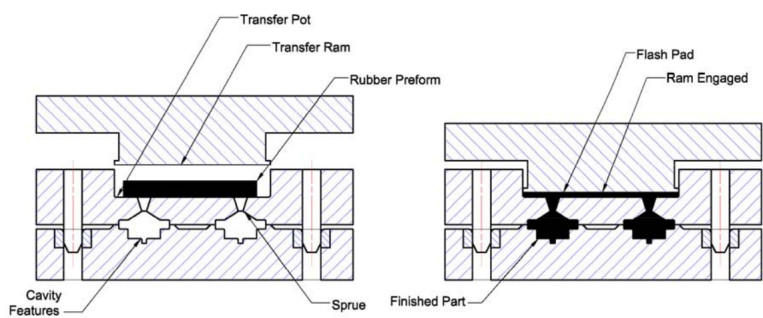


FIGURE 9.4 – Principe du moulage par transfert de caoutchouc.



FIGURE 9.5 – Exemples de pièces obtenues par transfert de poudres végétales.

## 9.2 Des procédés à revisiter ?

### Injection-moulage

L'injection-moulage des biopolymères a été étudiée à la fin des années 90, début des années 2000. On peut citer à cette époque, en plus des travaux dont j'ai fait mention dans la première partie de ce manuscrit, les travaux de l'équipe de J-L. Jane à l'Iowa State University [75, 76] ou ceux R. Stepto [77] et I. Tomka [5] de l'ETH de Zürich. Mais depuis, avec l'apparition des polyesters biodégradables, cette thématique s'est peu à peu éteinte, tout juste peut-on souligner les travaux assez récents de C. Verbeek de l'université de Waikato en Nouvelle-Zélande [78]. Quoi qu'il en soit c'est un peu dommage car, si l'on considère le cycle de production de ces matériaux, je demeure persuadé qu'ils ont leur mot à dire face à des thermoplastiques synthétiques fussent-ils biodégradables et biosourcés.

Voilà maintenant quelques années que j'essaie, en vain, de convaincre Vegeplast de faire une vraie étude de l'injection-moulage de leurs matières premières amylicées. D'autant plus qu'on pourrait considérer qu'il y a deux approches du procédé :

- une humidification contrôlée de la matière (comme dans ce très joli procédé de moulage de gélule pour lequel l'humidité dans la trémie est contrôlée par un capteur de pression dans le moule [5]) qui va entraîner une légère déformation des pièces au séchage mais qui permet d'améliorer grandement les propriétés mécaniques des matériaux puisqu'aucun plastifiant n'est utilisé ;
- une plastification externe bien dosée avec laquelle la matière peut être injectée à son humidité d'équilibre et qui facilite donc grandement la reproductibilité des cycles en favorisant l'écoulement.

Aujourd'hui seule la deuxième variante est exploitée en interne chez eux. Elle présente des avantages puisque la déstructuration et la formulation sont réalisées au préalable en extrusion bi-vis et que donc, lors de l'injection, la transformation ne repose que sur un écoulement thermoplastique. Mais elle a aussi un inconvénient majeur est qu'elle génère une étape de plus pour la chaîne complète. Or ce qui est déjà le cas pour les polymères synthétiques semble l'être encore plus pour les biopolymères, chaque transformation thermo-mécanique entraîne une chute importante de la masse molaire moyenne des chaînes et donc une chute des propriétés. En analysant nos vieilles données je suis toujours surpris par les résistances mécaniques de matériaux qui n'ont subi qu'une seule étape d'extrusion ou d'injection-moulage.

Dans le sillage des travaux de R. Gilbert et P. Haley sur l'analyse de l'influence de l'étape de plastification en extrusion bi-vis de l'amidon sur l'intégrité des chaînes [30] et qui montrent une dégradation très importante de l'amylopectine en premier lieu, mais aussi de l'amylose malgré la présence de 28% de glycérol (Figure 9.6), je pense qu'il serait très intéressant de réaliser la même chose pour l'injection-moulage. Cela permettrait de faire des choix technologiques : type de vis, type de clapet anti-retour, diamètre des passages, géométrie des carottes et des points d'injection. Mais cela pourrait aussi permettre de réfléchir à nouveau à la première solution et de la comparer à la seconde : pourquoi, après tout, ne pas envisager la thermoplastification en une seule étape d'injection-moulage ?

Par ailleurs, j'espère ne pas en avoir fini avec l'injection-moulage des dérivés protéiques (tourteaux...) parce que, vous l'avez compris, tout cela m'a laissé un goût d'inachevé.

### Extrusion

Nous n'avons pour l'instant utilisé l'extrusion comme méthode de mise en forme que pour l'extrusion de films et toujours en sortie directe de filière sans système post-extrusion. Si le calandrage, le soufflage et le gonflage poseront vraisemblablement problème à cause de la faible tenue à l'état "fondu" des biopolymères, seules certaines protéines purifiées et fortement plastifiées semblent pouvoir être soumises à ce genre de transformation [15]. L'extrusion de profilés pourrait donc assez facilement être envisagée.

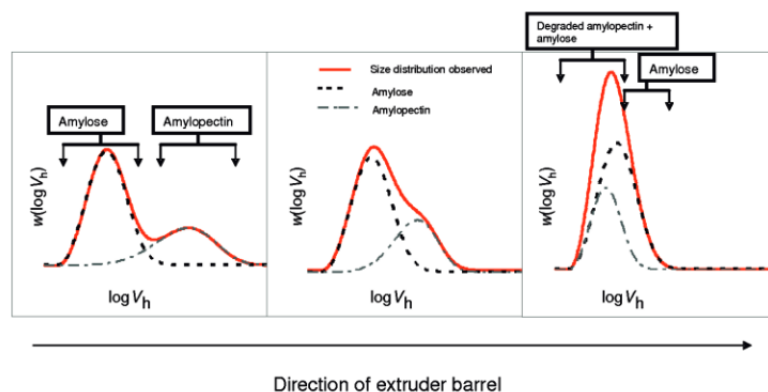


FIGURE 9.6 – Représentation schématique de la perte de masse molaire des deux composants de l'amidon au cours d'une étape d'extrusion bi-vis.

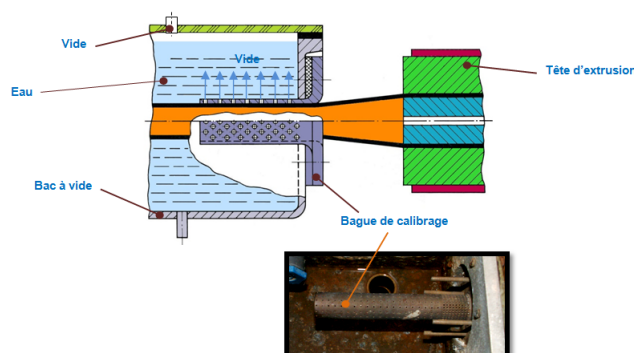


FIGURE 9.7 – Représentation schématique d'un conformateur à vide et eau pour l'extrusion de tubes.

Sans jamais n'avoir rien publié sur le sujet, nous avons eu tout de même quelques expériences plutôt encourageantes :

- d'abord avec du maïs lors d'essais de faisabilité en Allemagne où nous avons produit des bandes plates,
- puis lors d'essais avec Sébastien Cordoléani et Frank Fontana pour la mise en œuvre de tubes en pulpe de betterave,
- enfin avec un procédé d'extrusion-compaction pour fabriquer des piquets rigides en tourteau de tournesol.

L'enjeu principal est alors la conformation et le refroidissement des profilés en sortie de filière (Figure 9.7). C'est d'ailleurs déjà un peu le cas lors de l'extrusion de films. En tout cas, il serait à mon avis très pertinent de réfléchir à un système de conformation adapté permettant d'éviter la déformation des pièces au refroidissement et éventuellement au séchage et n'utilisant pas d'eau.

Et du côté des applications, je suis sûr que dans le bâtiment, voire dans l'emballage B&B, on pourrait trouver des applications comme par exemple des plinthes ou des cornières.

### 9.3 Procédés réactifs

La modification chimique est la manière la plus directe pour améliorer les propriétés des agro-matériaux. On l'a un petit peu démontré par le passé mais, maintenant que l'on voit apparaître de plus en plus de réactifs biosourcés et que l'on sait que d'infimes modifications à l'échelle micro peuvent provoquer de gros changements à l'échelle macro, il y va y avoir de nombreuses pistes à

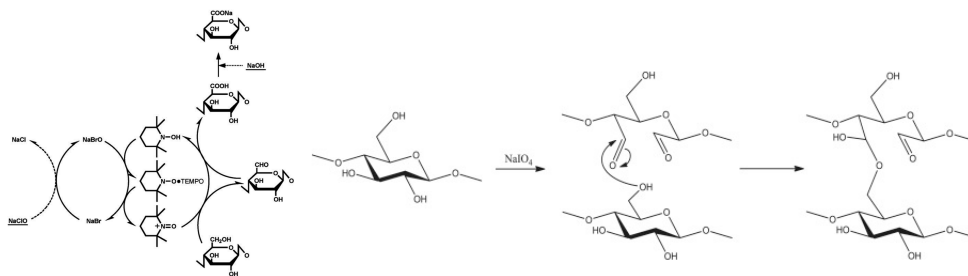


FIGURE 9.8 – Oxydation de la cellulose, TEMPO (gauche) et au périodate (droite).

explorer.

La difficulté reste cependant la même : il faut que ces réactions chimiques soient compatibles avec les procédés de mise en œuvre, avec le plus possible de critères de la chimie verte, et qu'elle ne soient pas trop défavorables au bilan environnemental global du matériau. Le fameux mouton à cinq pattes que nous cherchons tous.

## Oxydation

La première piste que j'entrevois est une voie intéressante de modification de la structure des biopolymères sans ajout d'un tiers composant mais simplement par oxydation.

La méthode d'oxydation la plus utilisée, notamment pour la modification de surface de la cellulose, est l'oxydation par le sel de Frémy modifié ou TEMPO. Elle permet en conditions douces et en milieu aqueux de convertir sélectivement la fonction hydroxyle primaire en fonction aldéhyde (Figure 9.8). Cette oxydation est utilisée pour modifier la surface et la réactivité de la cellulose comme renfort dans des matrices thermodurcissables ou thermoplastiques [79, 80].

Une autre voie décrite récemment [81] utilise le périodate (Figure 9.8) pour attaquer plus profondément la structure de la cellulose puisqu'elle attaque le cycle formant ainsi deux fonctions carbonyles qui par la suite sont susceptibles de réagir avec des fonctions hydroxyles libres d'autres chaînes de cellulose provoquant ainsi une réticulation interne de la cellulose. Toutes ces réactions sont réalisées en milieu aqueux et ne sont finalement pas vraiment compatibles avec les procédés de mise en œuvre que nous développons mais permettent d'atteindre des propriétés mécaniques très élevées grâce à cette réticulation interne : jusqu'à 177MPa de contrainte à la rupture en flexion pour de la cellulose avec un degré d'oxydation de 0,65 !

L'idée que je voudrais donc poursuivre est l'utilisation d'une méthode plus douce : l'ozonation, pour le pré-traitement des biopolymères. Nous avons la chance de disposer au laboratoire d'un vrai savoir faire sur l'ozonation [82, 83] et le matériel adéquat. Ce type de pré-traitement, qui a été essayé récemment pour l'incorporation de fibres de jute dans du PLA [84], présente l'avantage de ne nécessiter qu'une humidification des fibres sans dispersion complète, et l'intensité du traitement doit pouvoir être modulée par la quantité d'humidité utilisée.

Et ce genre de modification laisse entrevoir de multiples possibilités :

- un pré-traitement avant mise en œuvre, en particulier avant compression pour déclencher la réticulation qui devrait favoriser les propriétés mécaniques des matériaux, mais éventuellement aussi pour d'autres technologies,
- un post-traitement des matériaux pour proposer de nouvelles modifications de surface et améliorer leur résistance à l'eau,
- un traitement en continu en extrusion bi-vis, déjà réalisé sur du polypropylène [85], qui, s'il fait un peu peur, peut cependant ouvrir de multiples portes pour le pré-traitement, pour l'extraction ou pour la modification chimique.



## Réticulation

En ce qui concerne les agents bi-fonctionnels pour réticuler les biopolymères, j’entrevois deux voies distinctes.

La première est à mettre en relation avec mes collègues chimistes et concerne la synthèse de nouvelles molécules biosourcées. Nous avons par exemple travaillé récemment à la synthèse de l’acrylate de (2,2-diméthyl-1,3-dioxolan-4-yl) méthyle (DMDMA)<sup>2</sup>. Cette molécule en partie biosourcée puisqu’obtenue à partir d’un dérivé du glycérol pourrait jouer le même rôle que le GMA (Glycidyl MethAcrylate) que nous avons utilisé pour la pulpe de betterave. Et d’autres molécules issues des travaux sur la lipochimie pourraient avantageusement être employées.

Une autre voie qui me paraît tout aussi pertinente est celle des poly-époxydes. La chimie des époxydes avec des polymères naturels n’a finalement pas été beaucoup étudiée alors que l’enjeu dans le monde des composites est énorme puisque les renforts classiques (fibres de verre et de carbone) sont très gourmands en énergie grise et pourraient donc être remplacés par des fibres naturelles. Or il semblerait que les dérivés classiques du bisphénol utilisés dans les poly-époxydes peuvent réagir avec les hydroxyles libres des composés lignocellulosiques [86] et les fonction amines des protéines [87]. Il y a donc des opportunités à exploiter en réfléchissant à de nouveaux types de composites therm durcissables et en repensant la mise en œuvre de ces composites. Mais je n’en dirai pas plus pour le moment puisque nous avons démarré un projet sur le sujet cette année avec l’entreprise VESO Concept<sup>3</sup>.

## Greffage

Pour l’hydrophobation des matériaux, le greffage de chaînes grasses sur les fonctions hydrophiles des biopolymères est une voie clairement établie dans laquelle le laboratoire a d’ailleurs déjà largement œuvré. La question qui demeure et qui mériterait de nouveaux travaux est la possibilité de coupler ce greffage avec les procédés de mise en œuvre et en particulier la possibilité de réaliser ces réactions avec des temps de séjour très courts au moment de la mise en forme. D’après les essais que nous avons déjà réalisés et dont j’ai fait mention dans la première partie du manuscrit, il y a plusieurs voies qui pourraient s’avérer intéressantes :

- l’utilisation de pré-traitement de mise en contact avec des réactifs chimiques et/ou enzymatique avant la mise en œuvre : l’imprégnation par des anhydrides gras ou par des mélanges lipases/acides gras pour préparer à l’avance (la cinétique demeurant à déterminer) des matières activées prêtes à être transformées,
- l’élaboration de multi-matériaux : de faibles modifications permettent de changer largement les propriétés, or, notamment pour les procédés de compression, une modification locale en surface serait envisageable en se basant sur deux approches :
  - soit en contrôlant la migration de molécules hydrophobes vers la surface lors de la compression des biopolymères hydrophiles qui pourrait être suivie d’un traitement de surface spécifique,
  - soit en réalisant un matériau multi-couche avec à la surface une petite quantité de matière déjà modifiée ou activée avec un pré-traitement comme proposé ci-dessus.

## 9.4 Encapsulation de molécules actives

Enfin la dernière voie que j’imagine, et qui devrait être plutôt portée par Vanessa Durrieu dans les années à venir, est l’encapsulation par extrusion bi-vis. L’incorporation de molécules actives (odorantes ou à activité biologique) dans une matrice d’agro-matériaux est l’une des piste qui devrait permettre de leur trouver de nouvelles applications. En effet dans cette optique, leur

2. Beyaz K. et al. Synthesis of graft-copolymers from palm cellulose and solketal acrylate and their characterization. *Industrial Crops and Products*, 97, 32-40 (2017).

3. Boutin M. Etude de l’adhésion de fibres naturelles avec des matrices polymères poly-époxydes pour la réalisation de pièces composites pour l’aéronautique. (Toulouse, INPT, En cours).

sensibilité à l'eau et leur rapide biodégradation peuvent devenir de vrais atouts pour libérer des molécules volatiles ou pour traiter des cultures ou enrichir des sols.

D'un point de vue procédé, l'extrusion bi-vis est beaucoup plus polyvalente et moins consommatrice d'énergie que l'atomisation ou que les procédés par voie liquide<sup>4</sup>. Elle présente cependant l'inconvénient de travailler à chaud ce qui peut être gênant pour les molécules sensibles et les molécules très volatiles et la mise en forme en sortie d'extrudeuse n'est pas forcément évidente. La possibilité d'utiliser une étape supplémentaire de mise en œuvre (injection ou compression) peut être évaluée dans ce cas, mais c'est une étape supplémentaire qui pourrait à nouveau faire baisser les efficacités globales d'encapsulation.

Les pistes que j'entrevois dans ce domaine qui me paraît très porteur sont les suivantes :

- une vraie étude process pour améliorer le mélange distributif dans une matrice de biopolymères en phase "fondue" : nous avons jusqu'à présent plutôt optimisé le cisaillement ou l'extraction en extrusion et jamais vraiment le mélange voire l'émulsification comme cela est pratiqué dans les cosmétiques par exemple ;
- une réflexion sur la compatibilisation liquide/solide :
  - à travers le choix des biopolymères amphiphiles (pour les protéines en particulier) et la caractérisation de leurs propriétés de surface (à mettre en lien direct avec les perspectives sur la chromatographie inverse en phase gazeuse dont je parlerai juste après),
  - à travers l'utilisation (voire la synthèse) de molécules amphiphiles biosourcées pour faciliter l'incorporation de molécules plutôt hydrophobes dans une matrice hydrophile ;
- la possibilité d'incorporer une étape d'encapsulation dans un procédé de déstructuration voire d'extraction pour, comme toujours, compacter au maximum l'ensemble de la mise en œuvre.

---

4. Castro, N., Durrieu, V., Raynaud, C., Rouilly, A., Rigal, L. & Quellet, C. Melt extrusion encapsulation of flavors : a review. *Polymer Reviews* 56, 137–186 (2016).



## Chapitre 10

# Nouvelles techniques d'analyses

Pour améliorer les procédés et les produits, il est nécessaire d'approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu et donc de continuer à explorer de nouvelles techniques d'analyse. Et parmi la multitude de techniques disponibles, il y en a trois qui me paraissent particulièrement pertinentes dont deux pour lesquelles nous avons déjà acquis le matériel mais qui vont nous demander un travail d'approfondissement pour pouvoir en tirer de véritables conclusions.

### 10.1 Chromatographie gazeuse inverse

Nous avons jusqu'à présent tenté d'exploiter au mieux les isothermes d'adsorption d'eau pour la caractérisation des biopolymères et j'en ai rendu compte dans la première partie de ce manuscrit. Mais l'analyse des propriétés de surface avec l'eau comme sonde unique est tout de même incomplète puisqu'elle ne rend compte finalement que des groupements hydrophiles. Ces groupements (les fonction hydroxyles libres des polysaccharides en particulier) ont un rôle déterminant dans les propriétés physicochimiques des biopolymères mais il est maintenant clairement établi que d'autres interactions sont engagées dans la stabilisation des assemblages de biopolymères. C'est évident pour les protéines qui comportent des acides aminés hydrophobes mais c'est aussi le cas pour les polysaccharides organisés comme la cellulose par exemple [88]. Les balances de sorption peuvent être utilisées avec des sondes de polarité variée mais l'analyse pour un seul substrat avec de multiples sondes est particulièrement fastidieuse et la chromatographie gazeuse inverse est aujourd'hui la technique analytique la mieux adaptée.

#### Principe et grandeurs

Je n'entrerai pas complètement dans le détail, d'autant plus que c'est une technique assez complexe dont je ne prétends pas du tout vouloir devenir spécialiste et que nous avons entamé une très saine collaboration avec Rachel Calvet de l'équipe RAPSODEE des Mines d'Albi<sup>1 2</sup> qui, elle, l'est. Le principe de base est le suivant : l'échantillon dont on veut analyser la surface (particules, fibres, agrégats mais aussi films ou plaques) est placé dans une colonne dans laquelle on envoie des sondes gazeuses de polarité définie (en conditions de dilution infinie) ; en analysant le pic d'éluion en sortie de colonne et notamment le temps de rétention on peut remonter aux capacités de sorption du solide et calculer un certain nombre de grandeurs caractéristiques de sa surface (Figure 10.1).

La principale grandeur accessible avec cette mesure est l'énergie de surface  $\gamma$  d'un solide. Elle est l'analogie de la tension de surface d'un liquide et caractérise les interactions intermoléculaires dans un solide. Les valeurs d'énergie dispersive (interactions à longue distance type Van der

---

1. Cares-Pacheco, M. G. et al. Physicochemical characterization of d-mannitol polymorphs : The challenging surface energy determination by inverse gas chromatography in the infinite dilution region. *International Journal of Pharmaceutics* 475, 69–81 (2014).

2. Cares-Pacheco, M. G., Calvet, R., Vaca-Medina, G., Rouilly, A. & Espitalier, F. Inverse gas chromatography a tool to follow physicochemical modifications of pharmaceutical solids : Crystal habit and particles size surface effects. *International Journal of Pharmaceutics* 494, 113–126 (2015).

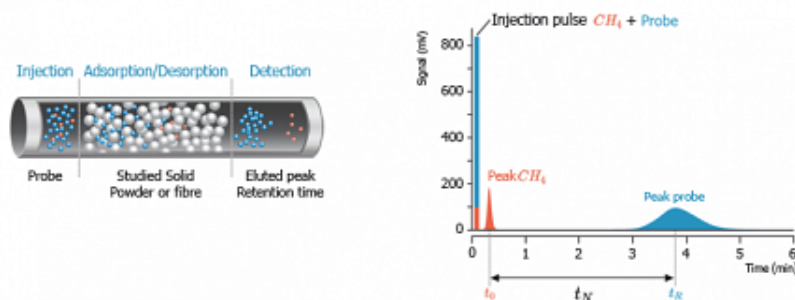


FIGURE 10.1 – Principe de l'analyse par chromatographie gazeuse inverse (adscientist.com).

Waals) et d'énergie polaire (courte distance) peuvent ensuite être directement reliées aux propriétés physico-chimiques du solide analysé. La technique permet aussi d'analyser des profils d'hétérogénéité d'énergie de surface, des paramètres chimiques de surface (énergies polaires ou dispersive, paramètres acido-basiques de Gutman), des isothermes et chaleurs d'adsorption de sondes choisies voire des paramètres de solubilité (Hildebrand ou Hansen).

Et tous ces paramètres peuvent être mesurés à différentes températures et pour différentes humidités, même si dans ce dernier cas cela est particulièrement délicat à cause de la stabilisation de la colonne en température et du balayage de gaz vecteur pendant l'analyse.

La surface spécifique de l'échantillon est évidemment déterminante pour ce type d'analyse et demande une précaution extrême dans l'analyse des résultats. Une surface trop faible impose l'utilisation d'une grande quantité d'échantillon et rend l'analyse du pic d'élué compliquée alors qu'une surface trop grande (en particulier pour des particules nanométriques) est très difficile à analyser puisqu'il faut s'assurer d'être en conditions de dilution infinie.

## Applications

Jusqu'à présent cette technique a plutôt été employée pour des solides inorganiques mais commence à l'être sur des poudres organiques et des biopolymères [89]. C'est en particulier pour l'analyse de polymorphes de mannitol, un excipient pharmaceutique, que nous avons démarré la collaboration avec l'équipe RAPSODEE. Mais dans l'optique de l'étude des phénomènes de réassemblage de biopolymères on comprend aisément l'intérêt que peut représenter ces caractérisations.

Grâce à cette mesure, nous devrions être en mesure d'analyser précisément les interfaces entre deux biopolymères et leur capacité d'adhésion. C'est particulièrement intéressant lorsqu'on imagine des composites thermoplastiques complexes, mais aussi pour étudier la compatibilisation entre un polymère plutôt hydrophobe et un polymère plutôt hydrophile. La mesure de l'énergie de surface et de ses composantes doit en effet permettre de :

- connaître précisément les caractéristiques de surface de chaque polymère,
- analyser les effets des procédés thermo-mécaniques sur ces caractéristiques,
- mesurer les effets de modifications chimiques des biopolymères,
- comprendre l'influence d'agent de compatibilisation sur les mélange.

Dans cette optique, la morphologie des matériaux étudiés est déterminante et sera peut-être limitante : une poudre n'a pas les mêmes propriétés qu'un polymère en phase fondue et tout type de pré-traitement pour réaliser l'analyse modifiera ces propriétés. Il conviendra donc d'être rigoureux et l'équipement, dont nous avons fait l'acquisition, pourrait s'avérer indispensable.

L'autre application que j'entrevois est directement liée aux procédés de compression et à la possibilité future de tester de nouvelles technologies de mise en œuvre des poudres végétales. Comme cela commence à être démontré dans le domaine des comprimés pharmaceutiques [90, 91], plus l'énergie de surface des particules est élevée, meilleure est la cohésion des compacts. Or l'énergie de surface dépend de la morphologie des poudres, mais aussi des méthodes de préparation voire des méthodes de lavage et peut donc être modulée.

Les mesures d'énergie de surface pourraient donc être utilisées pour compléter les modèles de cohésion de compacts pour l'industrie pharmaceutique [92] et pour améliorer la cohésion d'agro-matériaux obtenus par ces techniques de compression. On pourrait donc imaginer un projet à grande échelle qui évaluerait l'importance de l'énergie de surface de cellulose micro-cristalline (voire de cellulose nano-cristalline) sur les propriétés des compacts en compression uniaxiale et isostatique, à chaud et à froid.

## 10.2 Microtomographie aux rayons X

Nos travaux récents sur la compression uniaxiale haute pression nous ont fait réaliser que tous nos agro-matériaux, ou presque, sont hétérogènes et que par conséquent il nous faudra être très précautionneux quand à leur caractérisation mécanique. Pour pouvoir avancer dans la maîtrise des procédés, et dans la caractérisation des matériaux, la compréhension des phénomènes qui provoquent cette hétérogénéité (c.à.d. gradients de température, diffusion de l'eau adsorbée, contraintes de cisaillement locales) devient primordiale. Or pour comprendre il me semble que le premier pas est d'observer et pour toutes les techniques de microscopie électronique, en particulier, ces matériaux non-conducteurs et chargés d'eau sont, malgré les gros progrès réalisés ces dernières années, tout de même largement défavorables (faible contraste, problème de vide).

La microtomographie aux rayons X est une technique non-destructrice, rapide et réalisable en atmosphère contrôlée (température, humidité) qui permet de visualiser en trois dimensions l'ensemble d'un échantillon et donc de :

- visualiser la morphologie interne d'un matériau, en particulier ses défauts [93],
- mesurer sa porosité (Figure 10.2),
- et suivre l'influence des conditions environnementales (humidité ou température par exemple) sur les variations dimensionnelles de l'échantillon [94].

La difficulté majeure de ce genre de technique d'imagerie réside dans le traitement des images et dans la validation des conditions d'analyse [95], et pour cela nous aurons vraisemblablement besoin d'aide. Nous avons déjà de très bons contacts à l'IMFT de Toulouse, mais il existe aussi un appareil et des spécialistes au sein de la plateforme XyloMAT à laquelle nous appartenons, et pour finir, si nous avons besoin d'une plus grande précision, l'INRA nous donne accès au synchrotron soleil.

## 10.3 Microscopie Raman

La microscopie Raman est une autre manière d'observer la microstructure des matériaux mais cette fois au travers des fonctions chimiques des biopolymères. Cette technologie, aujourd'hui assez commune et pour laquelle nous avons acquis un appareillage spécifique en 2015, permet en effet de balayer une surface ou un volume avec un laser pour en analyser le spectre Raman point par point et de pouvoir ainsi repérer les bandes caractéristiques des composants recherchés. On peut par la suite reconstituer la surface et représenter les positions respectives des différents composés recherchés.

C'est donc une technique très puissante qui permet d'analyser précisément des objets complexes et, qui plus est, dans un environnement contrôlé. Par rapport à la microscopie électronique, la microscopie Raman est conçue, elle, sur de la microscopie optique et permet donc de bouger les objets pendant l'observation ou de changer l'environnement de l'échantillon. Par contre la résolution est plus faible naturellement.

Les applications les plus récentes concernent, par exemple, la visualisation de la dégradation enzymatique de la cellulose [96] ou de la répartition d'une phase amyliacée dans une matrice de biopolyester [97], ou encore de suivre l'évolution de morphologies dans le temps, mais aussi l'observation de l'organisation des différents polysaccharides dans une paroi primaire [98] ou d'observer in-situ des granules d'amidon [99].

Dans le domaine des agro-matériaux, de multiples applications pourraient donc être envisagées et cette technique permettrait, elle aussi, de descendre dans l'échelle d'analyse des structures et donc d'affiner notre compréhension, par exemple :

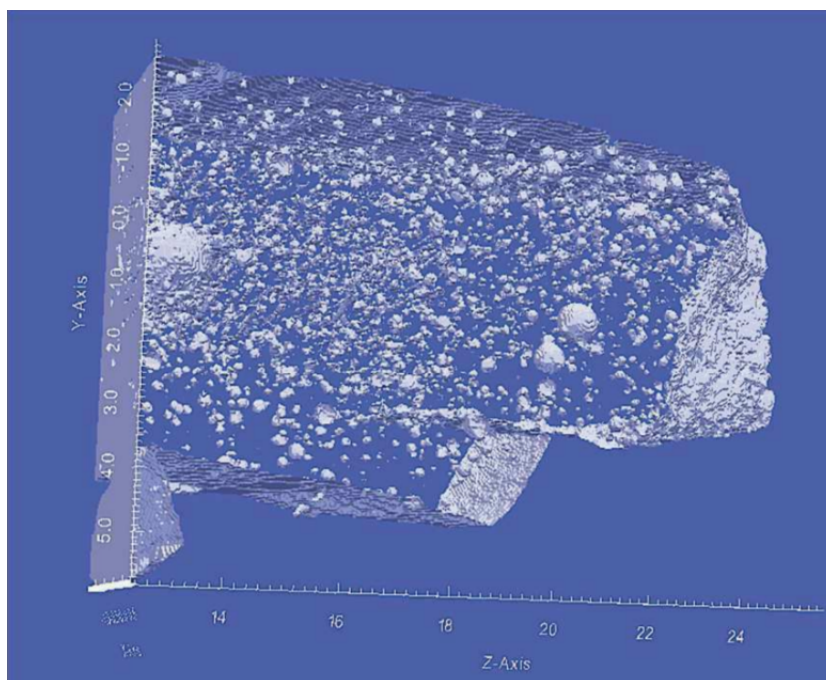


FIGURE 10.2 – Exemple de reconstruction 3D en microtomographie d'un agro-matériau extrudé contenant 8% de MCT-oil (triglycérides à chaînes courtes).

- pour étudier précisément les effets de l'extrusion bi-vis sur les parois et sur les polymères de réserve,
- pour analyser la répartition des différents biopolymères dans les agro-matériaux issus de matières premières brutes et éventuellement diriger leur répartition pour en améliorer les propriétés,
- pour visualiser les interfaces entre biopolymères ou avec d'autres matériaux,
- ou pour suivre des transitions de phase de la cellulose au cours de la mise en œuvre.

# Chapitre 11

## Conclusion

Mon ambition pour les années à venir est donc de continuer à défendre les agro-matériaux tels que nous les avons définis il y a maintenant 20 ans : des matériaux issus de la transformation thermo-mécanique directe de polymères et résidus bruts naturels. Mais pour cela je pense qu'il sera nécessaire de renverser l'approche générale autour de ces matériaux : il ne s'agira plus de substituer des matériaux existants pour des applications existantes mais plutôt de trouver de nouvelles applications pour ces matériaux d'un genre finalement nouveau.

Pour justifier la pertinence de la démarche, il me semble que le meilleur des arguments est l'impact environnemental des agro-matériaux qui, comparé à celui de tous les autres types de matériaux (ou presque), paraît infime :

- Toutes les matières d'origine agricoles (cultures dédiées ou co-produits) ont finalement un potentiel, la matière première pourrait donc être systématiquement disponible localement.
- Le chemin entre la matière première et le matériau est raccourci au maximum : une, voire deux étapes, des températures inférieures à 250°C, des technologies existantes et peu sophistiquées et des temps de transformation courts.
- Leur fin de vie est complètement indolore et ne nécessite quasiment aucune intervention : la nature revient à la nature. Il serait ceci dit pertinent que la France se dote enfin d'une filière de compostage industrielle sérieuse pour optimiser cette dégradation et valoriser le compost.

Évidemment si tout cela semble de bon sens, il reste à le démontrer scientifiquement et je compte m'appuyer sur les compétences en interne pour réfléchir à la manière d'aborder la question de l'impact environnemental des agro-matériaux et pour définir les problématiques spécifiques à cette question.

Partant du postulat que ces matériaux sont extrêmement écologiques, et malgré des propriétés spécifiques pas forcément extraordinaires (j'en ai beaucoup parlé dans la première partie de ce manuscrit), il paraît important d'essayer de leur trouver des applications. Et pour ce faire il me semble que c'est plus à la société civile qu'aux chercheurs en matériaux de s'emparer de la question. Pour faciliter les rencontres et la réflexion sur ce sujet, je propose donc la création d'un atelier de recherche partagé sur cette thématique : "La Fabrique Organique". Particulièrement destiné aux designers dont c'est finalement le métier de réfléchir aux usages des matériaux et qui sont déjà très intéressés par la question, mais aussi aux architectes et aux agriculteurs et à tous ceux que la question intéresse, cet atelier pourrait devenir le premier lieu européen du genre et serait parfaitement intégré dans la démarche toulousaine de partage des savoirs. Il pourrait en outre donner un second souffle à la halle Agromat et peut-être motiver l'INRA à s'investir complètement dans la démarche agro-matériaux.

En ce qui concerne les matériaux eux-mêmes, je suis persuadé que nous sommes encore loin d'avoir fait le tour de la question et que nous n'avons pas encore poussé les polymères naturels dans leurs derniers retranchements. A l'image des résultats obtenus lors de la compression uniaxiale haute pression de la cellulose, des matériaux aux propriétés améliorées devraient pouvoir émerger dans les années à venir.



Les technologies de mise en œuvre de la plasturgie que nous avons exploitées ces dernières années n'ont peut-être pas été explorées à fond et des innovations sont encore possibles de ce côté là, en injection-moulage et en extrusion (en particulier de profilés). Mais surtout il me semble que d'autres technologies plutôt dévolues normalement aux poudres inorganiques pourraient s'avérer très pertinentes pour des poudres végétales. J'ai choisi, ici, de mettre en avant la compression isostatique et l'extrusion (avec ou sans transfert) haute pression mais il est possible que d'autres technologies soient accessibles et intéressantes. La mise en œuvre des poudres de biopolymères sans passage par une phase fondue homogène me paraît un domaine d'étude particulièrement pertinent et innovant.

Et pour améliorer les propriétés de ces agro-matériaux, si la formulation peut encore apporter quelques progrès, je pense que c'est plutôt du côté d'une chimie douce, employant des réactifs biosourcés, mise en application en pré-traitement (oxydation, réaction enzymatiques) ou directement pendant la mise en œuvre (réticulation, greffage) que les plus grands changements sont possibles. Et si tout va bien, de très faibles modifications à l'échelle moléculaire devraient pouvoir apporter de grands changements à l'échelle macroscopique. En tout cas, il faudra bien entendu veiller à ce que la biodégradabilité du matériau final puisse être conservée, quoique finalement une vraie durabilité pourrait être défendue dans certains cas.

Enfin, pour améliorer notre compréhension des phénomènes mis en jeu, en plus des techniques analytiques déjà en place au laboratoire, il me semble que deux types d'approche pourraient permettre de progresser :

- la mesure de l'énergie de surface (mais aussi d'autres propriétés de surface) par chromatographie gazeuse inverse devrait permettre de mieux appréhender les interactions entre polymères dans les procédés thermoplastiques mais aussi de contrôler au mieux les procédés de mise en œuvre des poudres ;
- l'observation directe de la microstructure des matières et des matériaux à travers la microtomographie aux rayons X et la microscopie Raman pourraient nous permettre de changer notre échelle de compréhension, de l'échelle macroscopique que nous avons exploitée pour l'instant à l'échelle microscopique (nous ne sommes peut-être pas encore prêts pour le nanoscopique).

Quatrième partie  
Conclusion générale



Le Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle développe donc depuis plus de 20 ans des procédés de désassemblage et de mise en œuvre des polymères naturels pour fabriquer des agro-matériaux et j'y contribue activement depuis 18 ans. Sous l'impulsion de Luc Rigal et d'autres, cette thématique s'est construite sur la transformation thermo-mécanique de produits et co-produits agricoles et repose donc essentiellement sur la physico-chimie des biopolymères faiblement hydratés. En limitant au maximum le recours à une modification chimique profonde et, dans mon cas, à l'ajout de polymères synthétiques (fussent-ils biosourcés et/ou biodégradables), nous avons donc proposé des voies de thermoplastification par extrusion bi-vis des parois végétales et de produits bruts comprenant des polymères de réserve et différents procédés de mise en œuvre d'agro-matériaux pour la plupart dérivés de procédés issus de la plasturgie (extrusion, injection-moulage, thermocompression). Comme c'est le cas dans l'agro-alimentaire, ces procédés reposent sur de la cuisson sous contrainte et sont très dépendants du taux d'hydratation de la matière traitée. Le rôle de l'eau est central dans la compréhension des phénomènes mis en jeu lors du désassemblage puis du réassemblage des biopolymères autant vis à vis de leurs propriétés thermiques et rhéologiques que des réactions chimiques qui peuvent se produire dans les conditions de transformation. Nous avons d'ailleurs largement contribué dans ce domaine même s'il reste encore beaucoup à faire pour maîtriser parfaitement les transformations. Les propriétés de tous ces agro-matériaux (objets moulés, plaques et films) ont été largement étudiées et certaines solutions ont été proposées pour les améliorer. Issus de la transformation directe de matières premières agricoles, ils présentent l'avantage d'être biodégradables et peu coûteux mais demeurent assez peu résistants mécaniquement et sensibles à l'eau, en particulier quand on les compare à leurs homologues synthétiques, les plastiques. Du fait de ces propriétés médiocres et des procédés utilisés, les applications envisagées ont, jusqu'à présent, toujours été des objets jetables pour lesquels c'est finalement le prix et la biodégradabilité qui priment. Mais aujourd'hui il existe une large gamme de plastiques biodégradables dont la mise en œuvre ne repose que sur la température et qui présentent de meilleures propriétés. Leur prix étant par ailleurs en constante baisse, il semblerait que la petite place occupée par les agro-matériaux soit menacée et que les co-produits agricoles ne soient finalement utilisés que comme charge uniquement.

Pourtant, la nécessité de réduire de plus en plus nos déchets et nos consommations d'énergie pourrait redonner un nouvel élan aux agro-matériaux et c'est dans cette voie que je souhaite m'engager pour le futur. Le premier argument, qui méritera un travail de fond dans les années à venir, est le bilan environnemental des agro-matériaux. Les procédés que nous développons représentent, a priori, le chemin le plus court entre une matière première agricole et un matériau et il est probable que l'analyse de cycle de vie des agro-matériaux soit extrêmement favorable. Il y aurait donc un intérêt direct à continuer ces travaux de développement de matériaux « plastiques » écologiques. Le deuxième argument concerne la nature même de ces matériaux. Leur esthétique et l'origine de la matière première interpellent et intéressent sérieusement le monde du design. Grâce à une intervention créative, il serait possible d'envisager nombre d'applications durables pour ces matériaux et de les faire exister en tant que tels et non comme simple substitut aux thermoplastiques usuels. Pour ce faire, j'aimerais donc créer un atelier de recherche partagé autour de cette thématique dans lequel interviendraient des designers, des artistes, des agriculteurs et des chercheurs pour le développement des agro-matériaux. Enfin, grâce à de nouveaux procédés issus d'autres mondes industriels que celui de la plasturgie, mais aussi grâce à des modifications chimiques mieux maîtrisées et plus vertes et à des nouvelles caractérisations, des agro-matériaux aux propriétés améliorées devraient pouvoir voir le jour dans les années à venir.

# Bibliographie

- [1] O. Olatunji. *Natural Polymers*. Springer International Publishing, 2016.
- [2] V. Vandenbossche, C. Doumeng, and L. Rigal. Thermomechanical and thermo-mechano-chemical pretreatment of wheat straw using a twin-screw extruder. *BioResources*, 9(1) :1519–1538, 2014.
- [3] V. Vandenbossche, J. Brault, G. Vilarem, O. Hernández-Meléndez, E. Vivaldo-Lima, M. Hernández-Luna, E. Barzana, A. Duque, P. Manzanares, M. Ballesteros, J. Mata, E. Castellón, and L. Rigal. A new lignocellulosic biomass deconstruction process combining thermo-mechano chemical action and bio-catalytic enzymatic hydrolysis in a twin-screw extruder. *Industrial Crops and Products*, 55 :258–266, 2014.
- [4] V.L. Finkenstadt. A review on the complete utilization of the sugarbeet. *Sugar Tech*, 16(4) :339–346, 2014.
- [5] I. Tomka and F. Wittwer. Method for molding capsules, Patent n°US4591475, 1986.
- [6] D. Benczedi, I. Tomka, and C. Panayiotou. Volumetric properties of starch-water mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 138(1) :145–158, 1997.
- [7] I. Tomka. Thermoplastic starch. In *Water relationships in food*, pages 627–637. Plenum Press, 1991.
- [8] L. Rigal, E. Peyrat, V. Pluquet, and A. Gaset. Vegetable base material from cereal plants and process for obtaining the same, Patent n°US6207196, 2001.
- [9] F. Silvestre, A. Gaset, L. Rigal, and J. Leyris. Aqueous adhesive based on a vegetable protein extract and process for the preparation, Patent n°EP0997513, 2000.
- [10] F. Silvestre, A. Gaset, L. Rigal, and J. Leyris. Method for making shaped objects from a vegetable raw material by pressing, Patent n°EP0987089, 2000.
- [11] L. Rigal, J. Leyris, F. Silvestre, and C. Doumeng. Method for making shaped objects from a vegetable raw material by injection-moulding, Patent n°EP0988948, 2000.
- [12] C. J. R. Verbeek and L. E. van den Berg. Development of proteinous bioplastics using blood-meal. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1) :1–10, 2010.
- [13] J.R. Barone, W.F. Schmidt, and N.T. Gregoire. Extrusion of feather keratin. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2) :1432–1442, 2006.
- [14] E. Klüver and M. Meyer. Thermoplastic processing, rheology, and extrudate properties of wheat, soy, and pea proteins. *Polymer Engineering & Science*, 55(8) :1912–1919, 2015.
- [15] I. Belyamani, F. Prochazka, and G. Assezat. Production and characterization of sodium caseinate edible films made by blown-film extrusion. *Journal of Food Engineering*, 121 :39–47, 2014.

- [16] F. Franks. Hydration phenomena : an upyear and implications for the food processing industry. In *Water relationship in food*, pages 1–20. Plenum Press, 1991.
- [17] L. Slade and H. Levine. Beyond water activity : Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30(2) :115–360, 1991.
- [18] D. Lourdin, H. Bizot, and P. Colonna. “antiplasticization” in starch-glycerol films? *Journal of Applied Polymer Science*, 63(8) :1047–1053, 1997.
- [19] A. Duval, S. Molina-Boisseau, C. Chirat, and M-H. Morel. Dynamic mechanical analysis of the multiple glass transitions of plasticized wheat gluten biopolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(14), 2016.
- [20] M. A. Khansary and S. Shirazian. Theoretical modeling for thermophysical properties of cellulose : pressure/volume/temperature data. *Cellulose*, 23(2) :1101–1105, 2016.
- [21] S. Homer, M. Kelly, and L. Day. Determination of the thermo-mechanical properties in starch and starch/gluten systems at low moisture content—a comparison of DSC and TMA. *Carbohydrate polymers*, 108 :1–9, 2014.
- [22] Z. Maache-Rezzoug, I. Zarguili, C. Loisel, D. Queveau, and A. Buléon. Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after DIC hydrothermal treatment. *Carbohydrate Polymers*, 74(4) :802–812, 2008.
- [23] O. Boutin, F. Charton, and F. Fenoul. *Extraction par eau subcritique*, pages 259–287. Dunod : l’Usine nouvelle, DL 2011, 2011.
- [24] J.-F. Agassant, P. Avenas, J.-P. Sergent, B. Vergnes, and M. Vincent. *La mise en forme des matières plastiques*, volume 3ème. Lavoisier, 1996.
- [25] T. Takizawa and Y. Nakata. New small endothermic peaks with hysteresis commonly observed in differential scanning calorimetric study of biopolymer-water systems. *Thermochimica Acta*, 352-353 :223–231, 2000.
- [26] K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama. Studies on bound water of cellulose by differential scanning calorimetry. *Textile Research Journal*, 51(9) :607–613, 1981.
- [27] M. Zauer, J. Kretzschmar, L. Großmann, A. Pfriem, and A. Wagenführ. Analysis of the pore-size distribution and fiber saturation point of native and thermally modified wood using differential scanning calorimetry. *Wood Science and Technology*, 48(1) :177–193, 2014.
- [28] S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(2) :309–319.
- [29] F.D.S. Larotonda, K.N. Matsui, P.J.A. Sobral, and J.B. Laurindo. Hygroscopicity and water vapor permeability of kraft paper impregnated with starch acetate. *Journal of Food Engineering*, 71(4) :394–402, 2005.
- [30] W.C. Liu, P.J. Halley, and R.G. Gilbert. Mechanism of degradation of starch, a highly branched polymer, during extrusion. *Macromolecules*, 43(6) :2855–2864, 2010.
- [31] Y. Sakunkittiyut, T. Kunanopparat, P. Menut, and S. Siritwattanayotin. Effect of kraft lignin on protein aggregation, functional, and rheological properties of fish protein-based material. *Journal of Applied Polymer Science*, 127(3) :1703–1710, 2013.
- [32] C.J.R. Verbeek and L.E. Van den Berg. Mechanical properties and water absorption of thermoplastic bloodmeal. *Macromolecular Materials and Engineering*, 296(6) :524–534, 2011.

- [33] E. Bahcegul, B. Akinalan, H.E. Toraman, D. Erdemir, N. Ozkan, and U. Bakir. Extrusion of xylans extracted from corn cobs into biodegradable polymeric materials. *Bioresource Technology*, 149 :582–585, 2013.
- [34] J.A.G. Arêas. Extrusion of food proteins. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 32(4) :365–392, 1992.
- [35] P. Evon, V. Vandenbossche, and L. Rigal. Manufacturing of renewable and biodegradable fiberboards from cake generated during biorefinery of sunflower whole plant in twin-screw extruder : Influence of thermo-pressing conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 97(10) :1940–1947, 2012-10.
- [36] P. Evon, I.A. Kartika, and L. Rigal. New renewable and biodegradable particleboards from *Jatropha* press cakes. *Journal of Renewable Materials*, 2(1) :52–65, 2014-03-01.
- [37] E. Uitterhaegen, Q.H. Nguyen, K.A. Sampaio, C.V. Stevens, O. Merah, T. Talou, L. Rigal, and P. Evon. Extraction of coriander oil using twin-screw extrusion : Feasibility study and potential press cake applications. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 92(8) :1219–1233, 2015.
- [38] P. Evon, V. Vandenbossche, P-Y. Pontalier, and L. Rigal. New thermal insulation fiberboards from cake generated during biorefinery of sunflower whole plant in a twin-screw extruder. *Industrial Crops and Products*, 52 :354–362, 2014-01.
- [39] E. Privas, G. Gawrysiak, M-E. Lapeyre, M. Poitel, and P. Navard. Influence of cotton variety on compression and destructuration abilities under elevated pressure. *Cellulose*, 20(3) :1013–1022, 2013.
- [40] X. Zhang, X. Wu, D. Gao, and K. Xia. Bulk cellulose plastic materials from processing cellulose powder using back pressure-equal channel angular pressing. *Carbohydrate Polymers*, 87(4) :2470–2476, 2012.
- [41] R. Guyonnet. Method for treating wood at the glass transition temperature thereof, Patent n° FR 2604942, 1998.
- [42] V. Micard, R. Belamri, M.H. Morel, and S. Guilbert. Properties of chemically and physically treated wheat gluten. *J. Agric. Food Chem.*, 48 :2948–2953, 2000.
- [43] A. Gennadios, V.M. Ghorpade, C.L. Weller, and M.A. Hanna. Heat curing of soy protein films. *Transactions of the ASAE*, 39(2) :575–579, 1996.
- [44] J. Peydecastaing, S. Girardeau, C. Vaca-Garcia, and M.E. Borredon. Long chain cellulose esters with very low DS obtained with non-acidic catalysts. *Cellulose*, 13(1) :95–103, 2006.
- [45] C. Vaca-Garcia, S. Thiebaud, M.E. Borredon, and G. Gozzelino. Cellulose esterification with fatty acids and acetic anhydride in lithium chloride/n,n-dimethylacetamide medium. *JAOCS*, 75(2) :315–319, 1998.
- [46] S. Girardeau, H. Caruel, D. Nicolas, M.E. Borredon, G. Deschamps, A. Gaset, and C. Vaca-Garcia. Method for making a cellulosic or starchy material hydrophobic, Patent n°EP1165665, 2000.
- [47] C. Marquié, A.-M. Tessier, C. Aymard, and S. Guilbert. HPLC determination of the reactive lysine content of cottonseed protein films to monitor the extent of cross-linking by formaldehyde, glutaraldehyde, and glyoxal. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45 :922–926, 1997.
- [48] L. Pan, T. Inoue, H. Hayami, and S. Nishikawa. Reactive blending of polyamide with polyethylene : pull-out of in situ-formed graft copolymers and its applications for high-temperature materials. *Polymer*, 43 :337–343, 2002.

- [49] A. Tedesco, R.V. Barbosa, S.M.B. Nachtigall, and R.S. Mauler. Comparative study of PP-MA and PP-GMA as compatibilizing agents on polypropylene/nylon 6 blends. *Polymer Testing*, 21 :11–15, 2002.
- [50] C.-H. Kim, K.Y. Cho, and J.-K. Park. Grafting of glycidyl methacrylate onto polycaprolactone : preparation and characterization. *Polymer*, 42 :5135–5142, 2001.
- [51] P. Koepff, K. Braeumer, and W. Babel. Biologisch abbaubares, wasserresistentes polymermaterial, Patent n°DE4210334, 1993.
- [52] E.A. Elizalde-Pena, N. Flores-Ramirez, G. Luna-Barcenas, S.R. Vasquez-Garcia, G. Arambula-Villa, B. Garcia-Gaitan, J.G. Rutiaga-Quinones, and J. Gonzalez-Hernandez. Synthesis and characterization of chitosan-g-glycidyl methacrylate with methyl methacrylate. *European Polymer Journal*, 43(9) :3963–3969, 2007.
- [53] L. Noble, A.I. Gray, L. Sadiq, and I.F. Uchegbu. A non-covalently cross-linked chitosan based hydrogel. *International Journal of Pharmaceutics*, 192 :173–182, 1999.
- [54] J.F.A.S. Maior, A.V. Reis, E.C. Muniz, and O.A. Cavalcanti. Reaction of pectin and glycidyl methacrylate and ulterior formation of free films by reticulation. *International Journal of Pharmaceutics*, 355(1) :184–194, 2008.
- [55] R.R. Devi and T.K. Maji. Effect of glycidyl methacrylate on the physical properties of wood-polymer composites. *Polymer Composites*, 28(1) :1–5, 2007.
- [56] E. Alyamac and U. Yilmazer. Reactive extrusion of poly(ethylene terephthalate)-(ethylene/methyl acrylate/glycidyl methacrylate)-organoclay nanocomposites. *Polymer Composites*, 28(2) :251–258, 2007.
- [57] J. Peydecastaing, C. Vaca-Garcia, and E. Borredon. Accurate determination of the degree of substitution of long chain cellulose esters. *Cellulose*, 16(2) :289–297, 2009.
- [58] D. Lamb, J.F. Anstey, C.F. Fellows, M.J. Monteiro, and R.G. Gilbert. Modification of natural and artificial polymer colloids by "topology-controlled" emulsion polymerization. *Biomacromolecules*, 2 :518–525, 2001.
- [59] W. Kangwansupamonkon, R.G. Gilbert, and S. Kiatkamjornwong. Modification of natural rubber by grafting with hydrophilic vinyl monomers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(24) :2450–2460, 2005.
- [60] L. Averous. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch : A review. *Journal of Macromolecular Science, Polymer Reviews*, 44(3) :231–274, 2004.
- [61] N. Wang, X. Zhang, N. Han, and J. Fang. Effects of water on the properties of thermoplastic starch poly(lactic acid) blend containing citric acid. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 23(1) :19–34, 2010.
- [62] N. Wang, J. Yu, P.R. Chang, and X. Ma. Influence of citric acid on the properties of glycerol-plasticized dry starch (DTPS) and DTPS/poly(lactic acid) blends. *Starch - Stärke*, 59(9) :409–417, 2007.
- [63] R. Pommier, G. Grimaud, M. Princaud, N. Perry, and G. Sonnemann. Comparative environmental life cycle assessment of materials in wooden boat ecodesign. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 21(2) :265–275, 2016.
- [64] A. Grabowski, S.E.M. Selke, R. Auras, M.K. Patel, and R. Narayan. Life cycle inventory data quality issues for bioplastics feedstocks. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 20(5) :584–596, 2015.



- [65] J. Gao, C. Ti, and N. Chen. Environmental comparison of straw applications based on a life cycle assessment model and emergy evaluation. *Bioresources*, 10(1) :548–565, 2015.
- [66] E. van der Harst and J. Potting. A critical comparison of ten disposable cup LCAs. *Environmental Impact Assessment Review*, 43 :86–96, 2013.
- [67] B.G. Hermann, K. Blok, and M.K. Patel. Twisting biomaterials around your little finger : environmental impacts of bio-based wrappings. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(4) :346–358, 2010.
- [68] V. Piemonte. Bioplastic wastes : The best final disposition for energy saving. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(4) :988–994, 2011.
- [69] C. Godard, J. Boissy, and B. Gabrielle. Life-cycle assessment of local feedstock supply scenarios to compare candidate biomass sources. *Global Change Biology Bioenergy*, 5(1) :16–29, 2013.
- [70] J. M. Bier, C. J. R. Verbeek, and M. C. Lay. An eco-profile of thermoplastic protein derived from blood meal part 1 : allocation issues. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 17(2) :208–219, 2011.
- [71] J. M. Bier, C. J. R. Verbeek, and M. C. Lay. An ecoprofile of thermoplastic protein derived from blood meal part 2 : thermoplastic processing. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 17(3) :314–324, 2011.
- [72] Xiaoqing Zhang, Dachao Gao, Xiaolin Wu, and Kenong Xia. Bulk plastic materials obtained from processing raw powders of renewable natural polymers via back pressure equal channel angular consolidation (BP-ECAC). *European Polymer Journal*, 44(3) :780–792, 2008-03.
- [73] J. Beddoes and M. J. Bibby. Metal processing and manufacturing. In *Principles of Metal Manufacturing Processes*, pages 1–17. Butterworth-Heinemann, 1999.
- [74] O. Yamashita, Yokochi, H. Imanishi, and K. Kanayama. Transfer molding of bamboo. *Journal of Materials Processing Technology*, 192 :259–264, 2007.
- [75] H.-J. Sue, S. Wang, and J.-L. Jane. Morphology and mechanical behaviour of engineering soy plastics. *Polymer*, 38(20) :5035–5040, 1997.
- [76] P. Mungara, J. Zhang, S. Zhang, and J.-L. Jane. Soy protein utilization in compression-molded, extruded, and injection-molded degradable plastics. In A. Gennadios, editor, *Protein-Based Films and Coatings*, pages 621–638. CRC Press, 2002.
- [77] R.F.T. Stepto. Thermoplastic starch and drug delivery capsules. *Polymer International*, (43) :155–158, 1997.
- [78] M. Adamy and C. J. R. Verbeek. Injection-molding performance and mechanical properties of blood meal-based thermoplastics. *Advances in Polymer Technology*, 32(3) :n/a–n/a, 2013.
- [79] A. Sbiai, A. Maazouz, E. Fleury, H. Sautereau, and H. Kaddami. Short date palm tree fibers polyepoxy composites prepared using rtm process : Effect of tempo mediated oxydation of the fibers. *Bioresources*, 5(2) :672–689, 2010.
- [80] Karim Missoum, Mohamed Naceur Belgacem, and Julien Bras. Nanofibrillated cellulose surface modification : A review. *Materials*, 6(5) :1745–1766, 2013-05. WOS :000319440600012.
- [81] A. Codou, N. Guigo, L. Heux, and N. Sbirrazzuoli. Partial periodate oxidation and thermal cross-linking for the processing of thermoset all-cellulose composites. *Composites Science and Technology*, 2015.
- [82] V. Fontanier, V. Farines, J. Albet, S. Baig, and J. Molinier. Study of catalyzed ozonation for advanced treatment of pulp and paper mill effluents. *Water Research*, 40(2) :303–310, 2006.

- [83] F. Violleau, K. Hadjeba, J. Albet, R. Cazalis, and O. Surel. Effect of oxidative treatment on corn seed germination kinetics. *Ozone-Science & Engineering*, 30(6) :418–422, 2008.
- [84] V. Baheti, H. S. Maqsood, J. Wiener, and J. Militky. Reinforcement of ozone pre-treated and enzyme hydrolyzed longer jute micro crystals in poly lactic acid composite films. *Composites Part B : Engineering*, 95 :9–17, 2016.
- [85] G-J. He, T-T. Zheng, D-M. Ke, X-W. Cao, X-C. Yin, and B-P. Xu. Impact of rapid ozone degradation on the structure and properties of polypropylene using a reactive extrusion process. *Rsc Advances*, 5(55) :44115–44120, 2015.
- [86] S. Karumuri, S. Hiziroglu, and A. K. Kalkan. Thermoset-cross-linked lignocellulose : A moldable plant biomass. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(12) :6596–6604, 2015.
- [87] M. J. Smith, C. J. R. Verbeek, and M. C. Lay. Nonisothermal curing of DGEBA with bloodmeal-based proteins. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(17) :4717–4724, 2015.
- [88] W. G. Glasser, R. H. Atalla, J. Blackwell, R. M. Brown, W. Burchard, A. D. French, D. O. Klemm, and Y. Nishiyama. About the structure of cellulose : debating the lindman hypothesis. *Cellulose*, 19(3) :589–598, 2012.
- [89] J. A. F. Gamelas. The surface properties of cellulose and lignocellulosic materials assessed by inverse gas chromatography : a review. *Cellulose*, 20(6) :2675–2693, 2013.
- [90] U. V. Shah, D. Olusanmi, A. S. Narang, M. A. Hussain, J. F. Gamble, M. J. Tobyn, and J. Y. Y. Heng. Effect of crystal habits on the surface energy and cohesion of crystalline powders. *International Journal of Pharmaceutics*, 472(1) :140–147, 2014.
- [91] S. P. Chamarthi, R. Pinal, and M. T. Carvajal. Elucidating raw material variability-importance of surface properties and functionality in pharmaceutical powders. *Aaps Pharm-scitech*, 10(3) :780–788, 2009.
- [92] H. Diarra, V. Mazel, V. Busignies, and P. Tchoreloff. Investigating the effect of tablet thickness and punch curvature on density distribution using finite elements method. *International Journal of Pharmaceutics*, 493(1) :121–128, 2015.
- [93] C. R. Brodersen. Visualizing wood anatomy in three dimensions with high-resolution x-ray micro-tomography (mct) - a review. *Iawa Journal*, 34(4) :408–424, 2013.
- [94] T. Joffre, P. Isaksson, P. J. J. Dumont, S. R. Roscoat, S. Sticko, L. Orgeas, and E. K. Gamstedt. A method to measure moisture induced swelling properties of a single wood cell. *Experimental Mechanics*, 56(5) :723–733, 2016-06.
- [95] S. Schlueter, A. Sheppard, K. Brown, and D. Wildenschild. Image processing of multi-phase images obtained via x- ray microtomography : A review. *Water Resources Research*, 50(4) :3615–3639, 2014.
- [96] A. Peculyte, J. Kiskis, P. T. Larsson, L. Olsson, and A. Enejder. Visualization of structural changes in cellulosic substrates during enzymatic hydrolysis using multimodal nonlinear microscopy. *Cellulose*, 23(3) :1521–1536, March 2016.
- [97] V. Mittal, T. Akhtar, G. Luckachan, and N. Matsko. PLA, TPS and PCL binary and ternary blends : structural characterization and time-dependent morphological changes. *Colloid and Polymer Science*, 293(2) :573–585, November 2014.
- [98] M. Szymańska-Chargot, M. Chylińska, P. M. Pieczywek, P. Rösch, M. Schmitt, J. Popp, and A. Zdunek. Raman imaging of changes in the polysaccharides distribution in the cell wall during apple fruit development and senescence. *Planta*, 243(4) :935–945, January 2016.

- [99] N. Wellner, D. M. R. Georget, M. L. Parker, and V. J. Morris. In situ Raman microscopy of starch granule structures in wild type and ae mutant maize kernels. *Starch - Stärke*, 63(3) :128–138, March 2011.