



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRAVAIL FIN DE DIPLOME
Diplôme en Ingénierie des Matériaux

**DEVELOPPEMENT D'UN BIOCOMPOSITE AVEC FIBRES
NATURELLES POUR L'EMBALLAGE DE YAOURTS**

**DESARROLO DE UN BIOCOMPOSITE CON FIBRAS
NATURALES PARA EMBALAJES DE YOGUR**



Mémoire et annexes

Auteur : Asier Soria Fernández
Encadrant : Orlando Onofre Santana Pérez
Date : Juin 2020

Resumen

El proyecto 3BR, que son las siglas de “Biomolécules et Biomatériaux pour la Bioéconomie Régionale vers une valorisation «zéro déchet», permite valorizar las plantas que hoy en día sólo son utilizadas parcialmente, en particular el cáñamo, el lúpulo y las semillas oleaginosas. Gracias a esta valorización, se han formado tres ejes principales: la extracción de moléculas vegetales, la fabricación de materiales, la valorización de los bioresiduos mediante metanización.

Así es como surgió la necesidad de crear un biocomposite con fibras de cáñamo. Sin embargo, las fibras vegetales en un composite presentan algunas desventajas, concretamente su sensibilidad a la humedad y a los rayos UV, y por lo tanto una disminución de su durabilidad. En términos más generales, el objetivo de este proyecto es estudiar las propiedades de un biocomposite de fibras de cáñamo totalmente biodegradable, variando distintos parámetros como la cantidad de fibra y su orientación.

Este estudio tiene como finalidad describir primero nuestra gestión del proyecto y luego las tareas realizadas. Se repasan los pasos de nuestra investigación en cuanto a la elección de la matriz y de las proporciones de los componentes del biocomposite, su fabricación, los ensayos a realizar y, finalmente, algunas modificaciones realizadas.

Inicialmente, se realizó una investigación bibliográfica para definir mejor el proyecto y profundizar en él. En un informe bibliográfico, hemos reunido nuestra investigación a lo largo del proyecto. Este incluye:

- La investigación sobre biocomposites, en particular el interés de incorporar fibras naturales.
- Los termoplásticos de origen biológico, ya existentes en los biocomposites.
- La fabricación de bioplásticos, composites y envases de yogur.
- Las normas de embalaje alimentario, específicamente de yogures.
- Los ensayos necesarios para determinar las propiedades del biocomposite.

Una vez finalizada esta parte, la fase experimental pudo comenzar. Sin embargo, sólo el tratamiento y la trituración de las fibras de cáñamo pudo llevarse a cabo debido a un retraso en la entrega de la extrusora que nos permitiría conformar las muestras del biocomposite.

Desafortunadamente, la continuación experimental del proyecto se detuvo debido a la situación excepcional causada por la COVID-19.

Résumé

Le projet 3BR qui est l'acronyme de Biomolécules et Biomatériaux pour la Bioéconomie Régionale vers une valorisation « zéro déchet » permet de valoriser ces végétaux ne sont aujourd'hui qu'utilisés en partie, en particulier le chanvre, le houblon et les oléagineux. Grâce à cette valorisation, trois axes principaux se sont formés : l'extraction de molécules des végétaux, la fabrication de matériaux, la valorisation des biodéchets par méthanisation.

C'est ainsi que le besoin de créer un biocomposite avec des fibres de chanvre a vu le jour. Cependant, les fibres végétales dans un composite présentent quelques inconvénients notamment leur sensibilité à l'humidité et aux UV et donc à leur durabilité. Plus généralement, le but de ce projet est d'étudier les propriétés d'un biocomposite de fibres de chanvre entièrement biodégradable en faisant varier différents paramètres tels que la quantité de fibres et leur orientation.

Ce rapport a pour objectif de décrire dans un premier temps notre gestion de projet puis les tâches réalisées. Il retrace nos étapes de recherches quant aux choix de la matrice et des quantités de composants du biocomposite, de sa mise en œuvre des tests à réaliser et finalement des quelques manipulations réalisées.

Dans un premier temps, des recherches bibliographiques ont été faites afin de mieux cerner le projet et de l'approfondir. Dans un rapport bibliographique, nous avons rassemblé nos recherches tout au long de la réalisation du projet. Il regroupe :

- Des recherches sur les biocomposites, en particulier l'intérêt de l'incorporation de fibres naturelles.
- Les thermoplastiques biosourcés déjà existants dans des biocomposites.
- La mise en œuvre de bioplastiques, composites et emballage de yaourt.
- Les normes d'emballage alimentaire liées spécifiquement aux yaourts.
- Les tests nécessaires pour déterminer les propriétés du matériau.

Suite à cela, la partie expérimentale a pu débuter. Cependant, seul le traitement et le broyage des fibres de chanvre a pu être réalisé pour cause de retard de livraison de l'extrudeuse qui devait nous permettre de former nos échantillons.

Malheureusement, toute poursuite expérimentale a été enrayée à cause de la situation exceptionnelle qu'a entraîné le COVID-19.

Table de matières

RESUMEN	I
RESUME	II
1. INTRODUCCIÓN	3
2. GESTION DE PROJET	5
2.1. Déroulement au projet	5
2.2. Outils de gestion	6
2.2.1. Communication	6
2.2.2. Gestion des documents.....	6
2.2.3. Planification et gestion du temps.....	6
2.2.4. Organisation des idées	7
2.3. Bilan du projet.....	8
3. BIOCOMPOSITE	9
3.1. Notion de biodégradabilité.....	9
3.2. Définition d'un composite	9
3.2.1. Utilisation de fibres végétales	10
3.2.2. Matrice pour le biocomposite.....	13
4. ETUDE DE L'ART DES EMBALLAGES ALIMENTAIRES	17
4.1. Emballages plastiques.....	17
4.2. Emballages biodegradables	18
4.3. Emballages composés de fibres.....	19
5. PROCESSUS DE FABRICATION DE L'EMBALLAGE / ECHANTILLONS	21
5.1. Mise en œuvre pour les emballages de yaourt.....	21
5.2. Principe de l'extrusion	21
6. NORMES D'EMBALLAGES ALIMENTAIRES	23
6.1. Normes européennes	23
6.2. Migration et perméabilité.....	23
6.2.1. Définition et principe.....	23
6.2.2. Perméabilité du PLA	24
7. CAHIER DES CHARGES D'UN EMBALLAGE DE YAOURT	26

8. TESTS DE CARACTERISATION DE L'ÉCHANTILLON	27
8.1. Principe des tests répondant au cahier des charges des emballages alimentaires	28
8.1.1. Test de mouillabilité	28
8.1.2. Hydrolyse	30
8.1.3. Perméabilité	30
8.2. Tests mécaniques et physiques	31
8.2.1. Vieillessement UV	31
8.2.2. Essai traction	31
8.2.3. Essai de Charpy	31
8.2.4. DSC	31
9. PROCEDURE EXPERIMENTALE	32
9.1. Matériaux	32
9.1.1. PLA	32
9.1.2. Fibres de chanvre	33
9.2. Préparation des éprouvettes	35
9.2.1. Préparation des fibres de chanvre	36
10. ETUDE D'IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT	38
CONCLUSIONES	39
CONCLUSION	40
BUDGET ET/OU ANALYSE ECONOMIQUE	41
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ET WEBOGRAPHIQUES	43
LISTE DES FIGURES	46
LISTE DE TABLEAUX	47
ANNEXE A : GESTION DU PROJET	48
A1. Diagramme de Gantt	48
A2. Différents lieux de réalisation de la mise en œuvre et des principaux essais des échantillons	49
ANNEXE B : FICHES TECHNIQUES	50
B1. Fiche technique des fibres de chanvre	50
B2. Fiche technique du PLA	54

1. Introducció

En cette première année à l'EEIGM en première année en cycle ingénieur, notre groupe de projet s'est vu attribué celui du projet 3BR, Biomolécules et Biomatériaux pour la Bioéconomie Régionale vers une valorisation « zéro déchet ».

Le projet 3BR est un projet qui réunit des scientifiques, des industriels et des sociologues dans le but de valoriser certains végétaux, notamment le chanvre, les oléagineux et le houblon. Pour notre part, nous nous sommes concentrés sur la valorisation des fibres de chanvre.

Le projet qui nous a été attribué à nous étudiants de l'EEIGM est de déterminer un thermoplastique ou thermodurcissable ainsi qu'une quantité de fibres de chanvre afin de réaliser un biocomposite destiné à l'emballage de yaourt.

Une partie fondamentale du projet a d'abord été de réaliser des études de l'art de biocomposites et d'emballages déjà existants. Des matrices de biocomposites, des quantités de fibres incorporées, leur mise en œuvre mais aussi leurs propriétés et intérêts ont été des informations cruciales pour le choix de notre matrice associées aux fibres naturelles.

Suite à cela, nous avons découvert que le matériau, étant en contact avec des aliments ingérés par la suite par l'homme doit respecter des normes très strictes, dictées par l'Union Européenne. Ces normes qui doivent être suivies, font notamment l'objet d'évaluation très règlementées dont la nécessité d'obtenir des emballages contrôlés par des laboratoires certifiés. Cependant, étant un projet étudiant, nous avons dû faire d'autres recherches pour palier à ce problème et trouver des essais similaires à ceux des normes pour pouvoir se faire une idée quant à la viabilité du matériau.

Suite à ces nombreuses recherches, tous les paramètres d'obtention du matériau ont été sélectionnés et validés, la partie expérimentale a pu débuter.

2. Gestion de projet

2.1. Déroulement au projet

Le projet 3BR a été créé par Stéphane DESOBRY du laboratoire d'ingénierie des biomolécules (LiBio) de l'Université de Lorraine et Bernard KUREK du laboratoire Fractionnement des agro-ressources et environnement (FARE) de l'Université de Reims Champagne-Ardenne. Il s'agit d'un projet qui va se dérouler sur 3 ans et qui réunit une trentaine d'acteurs régionaux spécialisés dans les domaines liés à la recherche.

Ce projet a pour but de valoriser et d'exploiter au maximum certains végétaux cultivés dans la région Est, tels que le chanvre, qui sont cultivés majoritairement pour leurs graines. Cela permettrait à terme, de développer une économie circulaire. La réunion de lancement du projet officielle a eu lieu le 28 novembre 2019. Il s'agissait d'une réunion visant à rencontrer les représentants et participants du projet ainsi qu'à clarifier les objectifs et actions mises en place pour parvenir à ses fins.

A cet effet, il a été proposé de trouver une alternative avec les fibres de chanvre et de houblon afin d'en faire un matériau. Notre groupe s'est principalement focalisé sur les fibres de chanvre et de les utiliser dans un biocomposite afin d'en faire un emballage. C'est donc pour cela que l'EEIGM s'intègre parfaitement dans ce projet.

De plus, dans une démarche écologique, l'emballage aura pour but de remplacer un emballage plastique. Mais le problème avec un biocomposite renforcé avec des fibres naturelles est qu'il est plus sensible à l'humidité et aux UV comparé à un composite avec des fibres de carbone par exemple. Différents tests additionnels sur notre biocomposite sont alors aussi attendus.

Pour réaliser ce biocomposite, l'EEIGM représentée par Madame Royaud s'est associée avec Monsieur Kueny du CETELOR, le Centre d'Essais Textile LORrain, qui possède les moyens techniques pour la mise en forme de composites ainsi qu'avec Monsieur Noirel de l'Institut Jean Lamour où de nombreux moyens techniques pourraient être utiles tel qu'un broyeur et un compresseur chauffant.

Suite à quelques réunions avec M. Kueny, il nous a été demandé de créer un biocomposite spécifiquement applicable aux emballages de yaourt. Ce biocomposite devra contenir des fibres de chanvre ainsi qu'un thermoplastique complètement compostable ou biodégradable. Il devra aussi être caractérisé avec différents essais mécaniques et des essais caractéristiques pour un emballage alimentaire.

A la fin de ce projet, sont donc attendus notre rapport bibliographique concernant les biocomposites, notre soutenance de gestion de projet ainsi qu'un rapport final concluant sur la viabilité du biocomposite.

2.2. Outils de gestion

Dans le cadre de la gestion de projet, nous avons utilisé plusieurs outils au cours de notre projet dans le but d'organiser notre travail, et ainsi optimiser et maximiser notre temps de travail. Nous avons classé les différents outils selon leur fonction : communication, gestion des documents, planification et gestion du temps.

2.2.1. Communication

Afin de pouvoir communiquer au mieux au sein de l'équipe, aspect fondamental dans un projet et plus encore en raison de la situation exceptionnelle de confinement à cause du COVID-19 dans laquelle nous nous trouvons, nous nous sommes servis d'un outil simple et direct comme **Facebook Messenger** pour la communication interne, entre les membres du groupe de projet, de manière à ce que nous pouvons avoir une conversation à tout moment. Par ailleurs, en plus de pouvoir envoyer des documents et pour la communication avec les différents tuteurs, nous avons créé une **liste de diffusion par mail** intitulée « eeigm-pde-3br » sur le serveur de courrier de l'Université de Lorraine.

De plus, nous avons également été amené à contacter des personnes extérieures, notamment la chanvrière et des fournisseurs de thermoplastiques avec qui nous avons communiqué soit par appel téléphonique, soit par mail.

2.2.2. Gestion des documents

Pour pouvoir connaître l'avancé des recherches et donc la réalisation de tous les documents bibliographiques par tous les membres du groupe à n'importe quel moment, nous avons créé un espace de Google Drive pour la première partie de projet, c'est-à-dire les recherches bibliographiques. Ce drive rassemble tous les articles scientifiques que nous lisons, tout en étant rédigeant le rapport bibliographique en même temps. Une fois cette première partie finie, nous avons utilisé l'espace de stockage de l'Université de Lorraine, avec la création d'un dossier de travail partagé nommé « PDE 3BR » où tous les membres du projet et les tuteurs ont accès pour des questions de confidentialité.

2.2.3. Planification et gestion du temps

Un des aspects les plus importants pour mener à bien un projet de la meilleure façon possible est la planification et l'organisation du temps et des ressources disponibles. Au début de projet, un

planning prévisionnel a été construit sous Excel. Il s'agissait d'un planning très simple mais qui nous a permis d'avoir quelques objectifs semaine par semaine et de respecter les différents temps accordés avant les comptes rendus avec nos tuteurs. Nous faisons des réunions tous les vendredis matin qui avaient pour but de mettre en commun nos recherches faites durant la semaine et d'analyser les résultats obtenus suite aux essais. Un diagramme de Gant, ajouté dans l'annexe, a été créé par la suite comprenant le plan d'expérience, les différentes dates butoirs et de soutien de projet. Pour la création de ce diagramme nous avons utilisé l'outil donné pour l'école GanttProject.

2.2.4. Organisation des idées

Au commencement du projet, le matériau qui devait servir d'emballage n'était pas encore défini et les emballages concernant tout un tas de domaines divers et variés, nous avons eu du mal à nous positionner sur le sujet. Néanmoins, suite à la définition du sujet qui nous a été attribué, nous avons pu établir un fil conducteur de ce qui était attendu en termes de recherches schématisé plus bas par la colonne principale. Suite aux nombreuses recherches et choix pris par les tuteurs et nous, le schéma a été complété de la sorte, synthétisant nos idées.

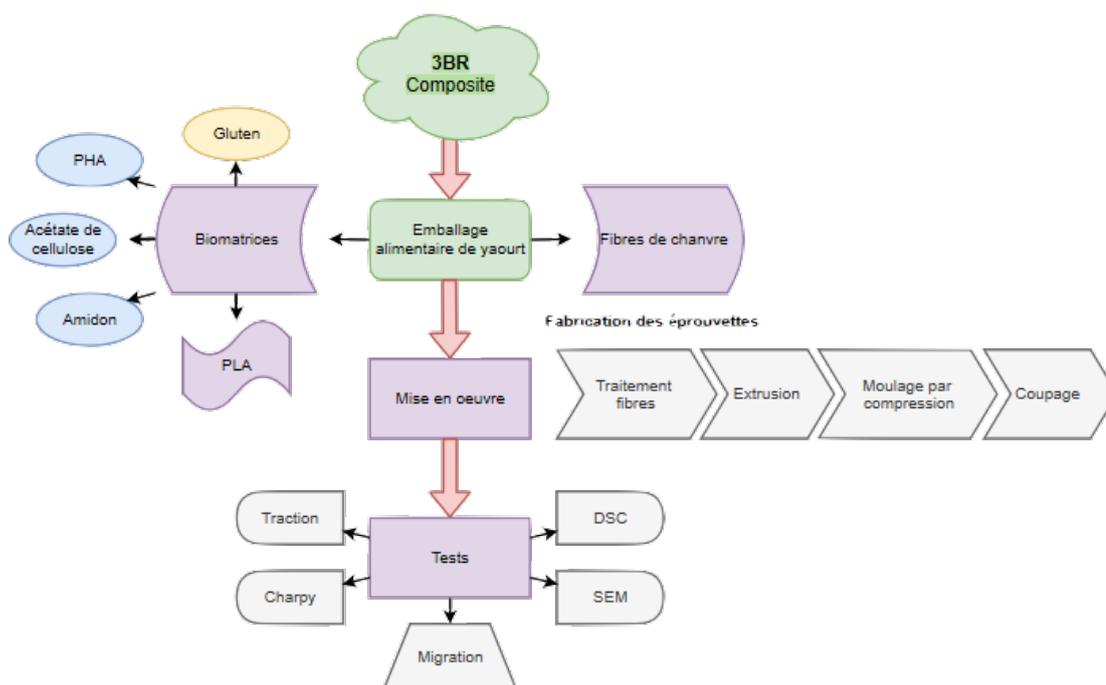


Figure 1. Organisation d'idées autour du projet.

2.3. Bilan du projet

De nos jours, il est important de poursuivre une bonne gestion du projet pour ne pas s'y perdre. L'aspect de l'organisation est donc le plus important et il est nécessaire d'en tenir compte. Notre projet a environ duré 9 mois, donc il était indispensable de planifier et surtout de travailler en équipe.

Au début, il était difficile pour nous de nous centrer sur le projet puisque le sujet était très vaste. Après concertation, il a été décidé de faire des recherches plus approfondies sur le sujet pour mieux le cerner. Cette tâche a notamment été facilitée grâce aux outils de gestion projet. S'en est suivi alors la rédaction d'un rapport bibliographique traitant des intérêts des biocomposites, des études de l'art des emballages existants ainsi que leurs mises en œuvre et aussi sur les normes auxquelles doit répondre le biocomposite.

Lorsque la partie expérimentale a pu débuter, les fibres de chanvre ont été traitées et broyées. Cependant, le retard quant à l'arrivée d'une machine spécifique au CETELOR pour poursuivre les étapes suivantes afin d'obtenir nos échantillons a été un obstacle. A cause de ce retard, notre planning a lui aussi été retardé et de la frustration s'est fait sentir au sein du groupe. Mais cela ne nous a pas empêché de faire des recherches sur les essais à effectuer, en particulier sur la détermination de leurs paramètres. Par ailleurs, il nous a semblé compliqué aussi de jongler entre les différents lieux de réalisation des tests et sur les temps consacrés au PDE comme montré en annexe 2. Des heures supplémentaires aux heures consacrées au projet ont également été prises ainsi que pour la rédaction du rapport bibliographique.

Malheureusement, ni les échantillons et leurs essais ne pourront être réalisés en vue de la situation exceptionnelle causé par le COVID-19. De cette situation s'est fait ressentir beaucoup de déception, en particulier car nous avons consacré un certain temps quant à la compréhension du sujet et que la partie expérimentale représentait une sorte d'aboutissement à cela.

Globalement, ce projet a permis de renforcer notre capacité de travailler en équipe, en particulier avec des personnes venant de différents pays ce qui pourra nous aider dans nos futurs projets.

3. Biocomposite

3.1. Notion de biodégradabilité

La biodégradabilité d'un matériau repose sur sa composition qui est généralement d'origine naturelle mais plus particulièrement sur sa dégradation ou réutilisation. En effet, sa dégradation doit pouvoir se faire par des êtres vivants, en particulier les décomposeurs naturels qui produiront une nouvelle biomasse non éco-toxique.

« Un bioplastique est un matériau biosourcé et/ou biodégradable. Il existe trois grandes familles de bioplastiques :

- Les matériaux biosourcés (issus de ressources renouvelables) et biodégradable
- Les matériaux issus de ressources fossiles (pétrole) et biodégradables
- Les matériaux biosourcés et durables (non biodégradable) » [1]

Ainsi, l'utilisation de biocomposites, association d'un polymère en totalité ou en partie biodégradable et de fibres biodégradables, présente des avantages en fin de vie. En fin de vie, peuvent être broyées puis incorporées dans un compost ou réutilisées.

L'usage de fibres naturelles comme renfort de matériaux est alors associé à une démarche d'éco-conception, les impacts environnementaux sont évalués à l'aide d'analyse de cycle de vie (ACV). [2]

3.2. Définition d'un composite

Un matériau composite se compose généralement de fibres continues ou non et d'une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible.

La matrice permet de figer l'orientation et l'emplacement des fibres et leur transmet les sollicitations auxquelles sont soumises le composite. La matrice (le liant) peut appartenir à la famille des polymères, des métaux ou des céramiques. Entre le renfort et la matrice existe une zone de liaison que l'on appelle interface : on parle de capacité d'adhésion.

L'avantage d'un composite est que l'on peut le modeler selon nos besoins : couleur, aération, résistance aux chocs, à la chaleur...

Ainsi, divers facteurs ont une influence sur les propriétés mécaniques du composite, comme l'adhérence entre les fibres et la matrice, le degré de cristallinité de la matrice, la fraction volumique des fibres, le rapport dimensionnel des fibres ou leur orientation.

3.2.1. Utilisation de fibres végétales

Afin d'augmenter les propriétés du biocomposite, les fibres ayant une fonction de structure dans la nature sont privilégiées. Elles proviennent généralement des tiges, des feuilles et des fruits et présentent les propriétés mécaniques les plus intéressantes.

Par ailleurs, une tige possède elle-même une structure de matériau composite : sa structure lui permet de résister aux efforts de flexion et de torsion. De plus, en raison de leur densité, les fibres végétales constituent une alternative intéressante aux fibres de verre et de carbone comme renfort de composites.

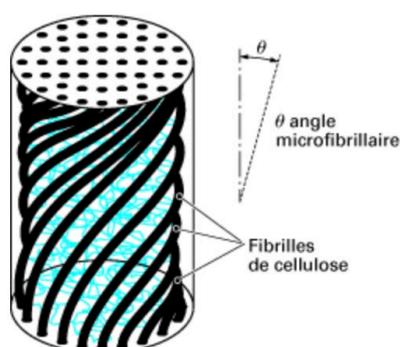


Figure 2. Schéma du principe de la structure d'une fibre végétale.

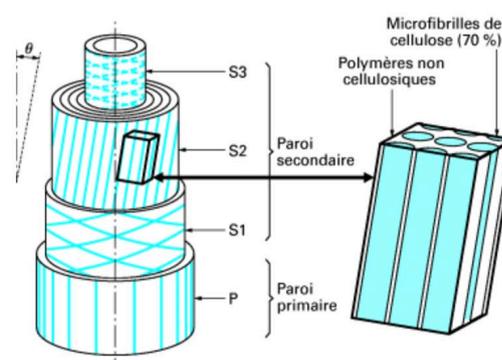


Figure 3. Schéma de la microstructure d'une fibre élémentaire de chanvre.

En revanche, elles présentent aussi des inconvénients à cause de leur nature. Les principaux avantages et inconvénients sont rassemblés dans le tableau suivant. [3]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> – Biodégradable et/ou compostable – Neutralité pour l'émission de CO₂ au cours de l'incinération (identique à la quantité de CO₂ absorbé pendant la croissance de la plante) – Ressource renouvelable annuellement 	<ul style="list-style-type: none"> – Variation de qualité en fonction du lieu de production, des conditions météo, de l'année – Consommation d'eau et d'énergie non négligeable à la production – Pour des applications industrielles, demande une bonne gestion de stocks pour garantir une qualité constante (mélanger les lots)
<ul style="list-style-type: none"> – Bonnes propriétés mécaniques (résistance et rigidité) – Bonne isolation thermique et acoustique – Non abrasif pour les outillages 	<ul style="list-style-type: none"> – Taux de reprise en eau important : risques de moisissures en l'absence de traitement biocide – Mauvaise tenue au vieillissement – Faible résistance thermique (200 °C max)

Tableau 1. Avantages et inconvénients des fibres végétales.

Comportement en traction d'une fibre végétale

Lors d'un essai de traction, le comportement de la fibre est influencé par :

- La réorientation vers l'axe de sollicitation des fibrilles.
- Le glissement de celles-ci les unes par rapport aux autres.

Le comportement en traction n'est pas parfaitement élastique linéaire mais plutôt curviligne. Cela est dû à la réorientation des fibrilles de cellulose, qui tendent à s'orienter suivant l'axe de traction. Cette orientation permet alors une augmentation de la rigidité du matériau. Par ailleurs, d'autres paramètres influencent la courbe contrainte-déformation :

- La nature de la fibre (composition et structure)
- Le diamètre (la section) qui n'est pas constant dans une même fibre. Le module d'Young et la contrainte à la rupture évoluent avec le diamètre des fibres : plus le diamètre est faible et plus la rigidité et la résistance sont importantes
- La longueur de fibre sollicitée
- Le nombre de défauts transversaux présents
- Le pourcentage d'eau absorbée dans la fibre

- La maturité de la plante
- La zone de prélèvement de la fibre dans la plante
- Les conditions de croissance
- Les méthodes d'extraction des fibres
- La vitesse de sollicitation
- Le montage de la fibre (essai délicat à réaliser compte tenu de la dimension des éprouvettes)
- La température et l'humidité relative lors des essais... [3]

Traitements des fibres

Les techniques utilisées pour séparer et présenter les fibres sont :

- Le rouissage : hydrolyse de la pectose qui lie les fibres. Cette opération peut s'effectuer dans l'eau (courante ou non), au sol ou industriellement à l'aide de produits chimiques ou d'enzymes ;
- Le broyage : fragmentation des parties ligneuses ;
- Le teillage : séparation des fragments ligneux du bois de la plante ;
- Le peignage et le cardage : démêlage des fibres.

Il existe également d'autres traitements possibles applicables aux fibres. Ils sont réalisés dans le but d'augmenter la durabilité de la fibre sous certaines conditions. Le choix du ou des traitement(s) se fait en fonction de la nature des fibres. On peut alors distinguer :

- Des traitements chimiques pour modifier la composition de surface des fibres et créer des liaisons chimiques avec le polymère.
- Des polymères fonctionnalisés ; au lieu de modifier préalablement la surface des fibres par un composé chimique, il est possible de fonctionnaliser directement le polymère qui joue le rôle d'agent de comptabilisation.
- Des traitements physico-chimiques tels que l'ozonation, le plasma froid et l'irradiation sous faisceau électronique.
- Un traitement alcalin à la soude pour enlever la lignine, la pectine et les cires recouvrant la surface externe. Ce type de traitement provoque une augmentation de la rugosité de surface, un gonflement, une stabilisation des fibres et une réduction de la tendance hydrophile.
- Des traitements d'acétylation avec de l'anhydride acétique. Ce type de traitement est utilisé pour stabiliser la paroi de la cellule, augmenter la stabilité dimensionnelle et la résistance à la dégradation environnementale.

- Des traitements thermiques à une température supérieure à 180 °C. Ces types de traitements, réalisés sous atmosphère inerte, agissent sur les propriétés des hémicelluloses et de la lignine, ce qui améliore à la fois la stabilité dimensionnelle et la durabilité.
- Des traitements pour améliorer la tenue au feu.
- Des traitements enzymatiques permettant, par le choix des enzymes, d'attaquer les lamelles mitoyennes assurant la cohésion au sein des faisceaux de fibres et donc de faciliter leur extraction et de modifier leur surface. [2]

Les fibres de chanvre

Le chanvre est une plante annuelle dont la hauteur varie de 1 à 3 m. La fibre élémentaire est moins régulière, plus aplatie et légèrement plus lignifiée que celle du lin.

Grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques et la longueur des fibres élevée (en moyenne 20 à 50 mm), les fibres de chanvre sont généralement utilisées dans les domaines du textile (tapis et vêtements), des agro-textiles (toile anti-érosion), de l'automobile (composite pour panneaux intérieurs), du papier (fibres de renfort) et du bâtiment (isolation thermique). [3]

3.2.2. Matrice pour le biocomposite

Pour le choix d'une matrice de notre biocomposite, plusieurs nous étaient proposés. Il s'agissait de prendre soit un thermodurcissable, soit un thermoplastique biosourcés. Notre choix s'est directement penché vers les thermoplastiques biosourcés pour leurs propriétés de recyclage. Par la suite, parmi les thermoplastiques biosourcés déjà employés dans des composites, nous avons dû en choisir un avec l'accord des tuteurs. Pour cela, nous avons rassemblés 3 thermoplastiques qui nous semblaient les plus intéressants. Il s'agit du PLA, du PHA/PHB et de l'acétate de cellulose.

Propriétés	Acétate de cellulose	PLA	PHA-PHB
Masse volumique (g/cm ³)	1.31	1.29	1.23
Résistance à la traction (MPa)	12 à 110	46.8	30 à 36
Allongement à la rupture (%)	15 à 55	62.9	2 à 4
Module de Young (GPa)	1 à 4	2.8 à 10	2.2 à 3.8
Tg (°C)	95 à 108	50 à 60	-15 à 9
Tf (°C)	-	180 à 200	160 à 180
Essai IZOD à la traction (J/s)	100 à 450	619.	23 à 36

Tableau 2. Tableau récapitulatif des valeurs des propriétés de matrices biodégradables retenues

Finalement, le PLA a été retenu en tant que matrice pour le biocomposite et ses propriétés sont décrites ci-dessous

Le PLA

Le PLA ou polyacide lactique est un thermoplastique biodégradable issu d'amidon de maïs ou de sucre de betterave ou de canne. La polymérisation du PLA s'obtient soit par condensation directe d'acide lactique soit par ouverture des cycles diesters. Il se trouve généralement sous forme de granulés blancs/transparents.

Ses propriétés comme la résistance, sa cristallinité ou son point de fusion dépendent de son processus de fabrication pour les matériaux et de sa composition en énantiomères. Cependant, il possède une faible tenue thermique. L'ajout d'additifs ou de fibres est une solution pour palier à cet inconvénient.

PLA dans les matériaux

Ce thermoplastique est facile à mettre en œuvre pour les films mais présente un inconvénient pour un composant présent dans l'alimentation qui est l'acétate d'éthyle. Ce dernier est une molécule qui a un effet plastifiant et qui réduit de 20°C la température de transition vitreuse. Par ailleurs, le PLA est aujourd'hui déjà utilisé dans plusieurs domaines tels que celui de la médecine et en tant qu'alternative biosourcée au PE ou PET. [4]

De plus, il a été cité que le module élastique augmente avec la concentration de fibres de chanvre additionnées jusqu'à un pourcentage de 20%, bien que l'allongement à la rupture diminue avec le pourcentage de fibres ainsi que la résistance à la traction ultime. L'augmentation du module d'élasticité est plus marquée dans le cas du PLA semi-cristallin en raison de la transcristallinité causée par la nucléation cristalline du PLA à la surface des fibres de chanvre. Cependant, l'ajout de fibres courtes de

chanvre n'a pas permis d'améliorer le module PLA, ce qui indique une mauvaise adhérence entre les fibres et la matrice. [5]

Ainsi, nous avons également fait des recherches sur le gluten qui était un thermoplastique potentiel pour notre biocomposite. Cependant nous ne l'avons pas retenu en raison de l'intolérance d'une certaine partie de la population mais M.Kueny a voulu en savoir davantage le concernant de par sa mise en œuvre potentiellement facile et ses propriétés intéressantes dans le cadre du biocomposite détaillées comme après.

Gluten dans les matériaux

Le gluten de blé est l'une des protéines les plus rentables pour les applications d'emballage : c'est un sous-produit à faible coût de l'industrie de l'amidon de blé, avec une solubilité dans l'eau très intéressante et faible.

Il s'agit d'un polymère amorphe aux propriétés thermoplastiques composé de gliadines et de gluténines. La gliadine et les gluténines sont les deux principales protéines qui produisent un équilibre approprié de propriétés visqueuses et élastiques dans la masse de gluten et de farine. Les gliadines confèrent des propriétés visqueuses tandis que les gluténines confèrent force et élasticité [6]. Le gluten peut être facilement préparé par simple lavage en vue d'éliminer les matières solubles particulières pour laisser une masse de protéines qui maintient sa cohésion pendant l'étirement. [7]

Toutefois, les protéines de gluten ne peuvent être fabriquées qu'en présence de plastifiants. Et cela a deux effets nocifs principaux : une réduction significative des propriétés mécaniques et une plus grande sensibilité à l'eau. Le mélange le plus courant contient 70% de gluten et 30% de glycérol mélangés dans un "couple-rhéomètre" à 80°C.

Par suite, les processus suivants peuvent être effectués :

- Processus de thermo-moulage : moulage pour compression 90 – 140°C.
- Extrusion pour obtenir un film.

Des films transparents, flexibles, incolores et inodores peuvent être obtenus à partir de gluten pour l'utilisation d'emballages alimentaires. [8]

4. Etude de l'art des emballages alimentaires

4.1. Emballages plastiques

L'utilisation de polymères synthétiques dans l'industrie de l'emballage est associée à des avantages tels que : les faibles coûts de production, leur commodité d'utilisation (faible poids), leur apparence esthétique, de bonnes propriétés physiques et chimiques ... Plus de 40% des plastiques sont utilisés à des fins d'emballage, avec la moitié d'entre eux destinés à l'emballage alimentaire. Voici les thermoplastiques les plus couramment utilisés pour l'emballage alimentaire ainsi que quelques propriétés physiques et leur mise en œuvre :

- **LDPE (Polyéthylène à basse densité) :** Il est le plus utilisé. Il est relativement inerte chimiquement et presque insoluble dans tous les solvants à température ambiante. Il a une faible perméabilité à la vapeur d'eau mais celle à l'oxygène est élevée, l'oxydation peut donc être un problème.

Il peut être extrudé en film, soufflé dans des bouteilles, moulé par injection, extrudé en tant que revêtement et transformé en grands réservoirs par coulée rotative.

- **HDPE (Polyéthylène à haute densité) :** Il a des propriétés de barrière plus dures et supérieures que le LDPE et une plus grande rigidité pour une même épaisseur de paroi.

- **PP (Polypropylène) :** Chimiquement, il est similaire au polyéthylène. Il est plus dur que le PET et a une sensation moins cireuse. Le polypropylène a une excellente résistance aux graisses et est également plus résistant aux solvants que le LPDE. Son point de ramollissement est plus élevé que les deux polyéthylènes, mais il résiste toujours facilement à la stérilisation à la vapeur. Une propriété très appréciée du polypropylène est sa résistance à la fatigue en flexion. Il peut être moulé par injection, moulé par soufflage et extrudé en film et en feuille. La feuille peut être thermoformée pour donner des plateaux à paroi mince d'une excellente rigidité.

- **PVC (Polychlorure de vinyle) :** Il a de bonnes propriétés de barrière aux gaz et modérée à la vapeur d'eau. Chimiquement, il résiste aux acides faibles ou forts. Le PVC a une excellente résistance aux huiles et aux graisses, ce qui a conduit à la première utilisation à grande échelle de bouteilles en PVC pour l'huile de salade en France.

- **Acétate de cellulose :** Il est sensible à l'humidité mais n'est pas dimensionnellement stable. Sa résistance à la traction est à peu près la même que celle du polystyrène, mais sa résistance aux chocs est légèrement meilleure. Cependant, les propriétés mécaniques sont généralement modifiées par

l'absorption d'humidité. Il n'est que légèrement affecté par les acides faibles, mais les acides forts provoquent sa décomposition.

- PET (Polyéthylène téréphtalate) : Il est utilisé sous forme de film. Ils ne sont pas facilement thermoscellables et ils sont donc souvent laminés sur un film de polyéthylène à des fins de fabrication de sacs. Ils peuvent être obtenus par extrusion et thermoformage. [9]

4.2. Emballages biodégradables

La surexploitation actuelle des polymères synthétiques est associée au problème de leur élimination ultérieure. La plupart des polymères utilisés dans les emballages alimentaires sont non dégradables et génèrent donc des problèmes environnementaux. Par conséquent, en tant que substitut des polymères synthétiques non biodégradables, des polymères synthétiques biodégradables, c'est-à-dire décomposables avec la participation de micro-organismes, commencent à être utilisés.

Voici les polymères biodégradables plus utilisés pour les emballages alimentaires et leurs propriétés les plus importantes :

PLA	Amidon	PHA	Gluten de blé
<ul style="list-style-type: none"> . Bonne transparence . Dégradation importante . Biocompatibilité (dégradation des composants non toxiques) . Processabilité . Faible coût 	<ul style="list-style-type: none"> . Utilisé par la production de films et sacs . Il se produit facilement 	<ul style="list-style-type: none"> . Utilisé par la production de films et revêtement . Bonne barrière à l'humidité . Mauvaise barrière aux gaz . Production coûteuse 	<ul style="list-style-type: none"> . Propriétés viscoélastiques . Faible solubilité dans l'eau . Propriétés mécaniques élevées . Excellente barrière à l'oxygène . Bas prix <p>[10]</p>

Les propriétés de certains bioplastiques comme l'instabilité thermique, la difficulté à extraire la chaleur, la fragilité, la faible résistance à la fusion, la vapeur d'eau élevée et la perméabilité à l'oxygène du PLA limitent leur utilisation comme films dans les applications d'emballage alimentaire. D'autres matériaux d'emballage à base d'amidon et de cellulose en raison de leur nature hydrophile possèdent une faible barrière à la vapeur d'eau, ce qui est responsable de la faible capacité de traitement, de la fragilité, de la vulnérabilité à la dégradation, de la stabilité à long terme limitée et des mauvaises propriétés mécaniques. Pour le cas de la rigidité du PHA, sa fragilité (due à des températures de

transition vitreuse et de fusion élevées), son instabilité thermique et sa faible résistance aux chocs limitent également leurs applications dans les emballages alimentaires.

De nos jours, les bioplastiques ont trouvé des applications à la fois pour les produits à courte durée de conservation comme les fruits et légumes frais et les produits à longue durée de conservation comme les pâtes. Ces emballages ne nécessitent pas d'excellentes propriétés de barrière à l'oxygène et/ou à l'eau mais plus d'une exploitation commerciale de ces matériaux d'emballage biosourcés. [11]

4.3. Emballages composés de fibres

Dans le cas de l'emballage alimentaire, l'air, y compris l'oxygène, pénètrent dans l'emballage qui est en contact avec les aliments. Les propriétés gazeuses du matériau utilisées sont donc extrêmement importantes. Un composant particulièrement indésirable est l'oxygène, qui contribue à l'oxydation et donc à l'altération rapide des aliments. Des chercheurs (Fendler et ses collaborateurs) [12] ont en 2007, étudié les propriétés des barrières des composites fibres de cellulose / HDPE. Ils ont observé une amélioration des propriétés de barrière pour l'oxygène et le limonène. Un ajout total de 5 % de fibres à la matrice a réduit la perméabilité à l'oxygène de 17 %, tandis que l'ajout de 50 % a réduit la perméabilité de 63 %. Ils expliquent cet effet par la présence de cristaux de cellulose imperméables, vérifié par d'autres rapports de la littérature indiquant les propriétés de barrière aux gaz des composites de fibres naturelles (Sanchez-Garcia, Gimenez, et Lagaron 2008 ; Syverud et Stenius 2009). [13]

Les propriétés de blocage des UV des fibres naturelles, qui sont particulièrement précieuses pour la protection des produits emballés, sont très importants, en particulier pour les produits colorés. Il a été prouvé que les fibres naturelles telles que le lin et le chanvre sont riches en absorbeurs de rayons ultraviolets, par exemple les pigments, la lignine, les cires et la pectine. Cependant, en raison d'un traitement agressif lors de l'extraction et du traitement des fibres, les propriétés de blocage des UV peuvent être réduites. De plus, les fibres végétales ne représentent pas de problèmes de contamination des aliments.

Par ailleurs, il existe également des emballages actifs : ce sont des systèmes qui (en raison d'activités chimiques, physiques et biologiques) modifient activement les conditions à l'intérieur des emballages afin de prolonger la durée de conservation et de préserver la qualité et les caractéristiques sensorielles des aliments. Par exemple, pour rendre le matériau anti-bactérien, le choix d'un agent actif anti-bactérien dépend de nombreux facteurs, y compris le type de produit alimentaire, ainsi que le micro-organisme attendu qui cause l'altération des aliments.

Certains types de fibres naturelles, comme le kapok, le bambou, le chanvre et le lin, sont considérés comme intrinsèquement anti-microbiens. Par exemple, dans le cas du chanvre, les huiles essentielles peuvent agir comme agent anti-microbien. [14]

5. Processus de fabrication de l'emballage / échantillons

5.1. Mise en œuvre pour les emballages de yaourt

Actuellement, les pots de yaourt sont fabriqués de deux manières différentes : par thermoformage et par injection. Ces procédés sont également utilisés pour la fabrication de composites avec des fibres. [15]



Figure 4. Pot de yaourt fabriqué par injection [16]



Figure 5. Pot de yaourt fabriqué par thermoformage [17]

5.2. Principe de l'extrusion

Dans notre cas, il a été décidé de procéder à une extrusion pour la mise en forme des échantillons. Il s'agit d'un procédé similaire à celui de l'injection mais il est continu. Son caractère continu a été priorisé en vue d'une potentielle application en industrie.

Comme sur la figure ci-dessous, les granulés de thermoplastiques et les fibres sont ajoutés dans l'unité d'extrusion cylindrique chauffante puis poussés, mélangés et ramollis grâce à une vis. À la sortie de cette dernière, le mélange passe par une filière pour lui donner une forme mais ne sera pas moulé comme pour l'injection. Il est ensuite refroidi et en sortie, le mélange est généralement une plaque.

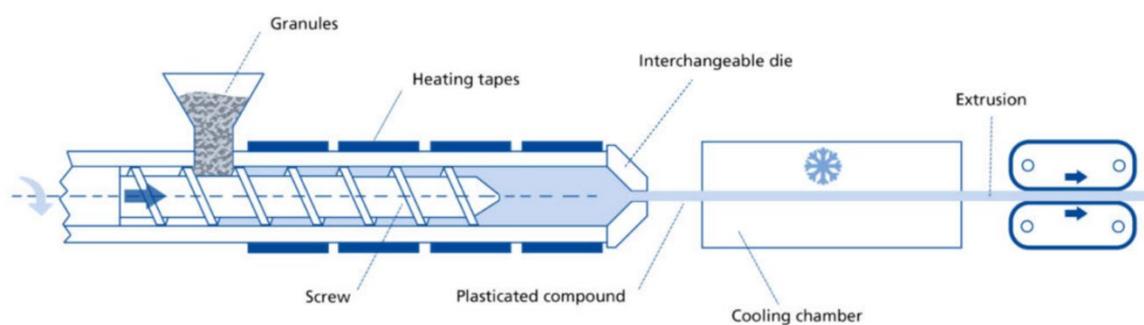


Figure 6. Appareillage de l'extrusion. [18]

Pour mettre en forme les échantillons, une extrudeuse est alors nécessaire afin de mélanger les granulés de PLA avec les fibres de chanvre en une plaque. Puis pour obtenir des échantillons plus représentatifs et répondant aux normes des tests à réaliser, les plaques seront remoulées à l'aide d'une presse chauffante et découpées.

6. Normes d'emballages alimentaires

Étant donné que l'emballage est en contact direct avec l'aliment et que des réactions peuvent se produire entre l'aliment et son emballage, des normes très strictes sont nécessaires pour encadrer leur utilisation ainsi qu'enrayer les dangers qu'ils pourraient provoquer sur la santé du consommateur.

6.1. Normes européennes

Sur la base de phénomènes de migration, la communauté européenne a fixé des seuils d'acceptation afin de déterminer « l'alimentarité » d'un plastique. Elle se base sur les deux points suivants :

- la migration spécifique d'un constituant donné (par exemple, les monomères de styrène, du polystyrène). Cette migration doit être telle que le consommateur n'ingère pas chaque jour une quantité supérieure à la dose journalière tolérable.

- la migration globale. Elle correspond à la somme des migrations spécifiques de tous les migrants. La limite de migration globale est fixée à 10 mg/dm² de surface destinée à entrer au contact des denrées alimentaires. Une exception est prévue pour les matériaux et objets destinés au contact des denrées pour nourrissons (enfants âgés de moins de douze mois) et les enfants en bas âge (enfants âgés de 1 à 3 ans) pour lesquels la limite de migration globale est fixée à 60 mg/kg de simulant de denrée alimentaire.

Au-delà, on considère que l'altération de l'aliment est inacceptable (adultération), même s'il n'y a pas d'effet toxicologique ou organoleptique.

Les matériaux et objets non encore mis en contact avec des denrées alimentaires lors de leur commercialisation sont accompagnés d'indications spécifiques tels que leur traçabilité et s'il convient ou non pour les aliments. [19]

6.2. Migration et perméabilité

6.2.1. Définition et principe

Nous nous sommes alors intéressés à ce phénomène de migration. Cependant, il a été conclu qu'il est très complexe d'étudier la compatibilité d'un emballage avec les aliments car elle dépend des taux de migration des composants de l'emballage et de l'aliment et notamment des possibles réactions entre l'aliment et l'emballage qui peuvent être toxiques ou non.

Le taux de migration varie selon son processus de fabrication et de ses additifs. C'est la raison pour laquelle les éventuels transferts entre les aliments et l'emballage sont à éviter. De plus, des réactions possibles peuvent modifier l'aliment en changeant le goût par exemple.

Le processus migratoire dépend de plusieurs facteurs tels que la nature, la polarité du polymère, mais également de l'état physique de l'aliment. Pour le cas des yaourts, celui-ci est plutôt pâteux. Deux cas peuvent être observés :

- Si le polluant est soluble dans l'aliment, il y a une migration à partir du polymère. La contamination est contrôlée par la vitesse. S'il peut migrer dans le matériau, il peut alors provoquer un gonflement.
- Si le polluant n'est pas soluble dans l'aliment, suite à une phase de migration, on peut constater une stagnation à l'interface emballage/aliment. Cela s'explique par un gradient de concentration de diffusion selon la loi de Fick qui va avoir lieu pour diminuer ce gradient et homogénéiser le milieu.

Le temps de contact entre le matériau et l'aliment joue aussi un rôle important. Au début du phénomène de migration, la vitesse est élevée. De plus, quand il y a une hausse de température ou agitation, cette dernière devient plus grande et il est important de la prendre en compte.

Par ailleurs, pour réduire la migration, l'épaisseur d'emballage peut être minimisée.

Ainsi, le transfert emballage -> aliment ne peut pas être traité dans sa globalité (vu qu'il y a autant de facteur) et le transfert aliment -> emballage n'est pas étudié. [20]

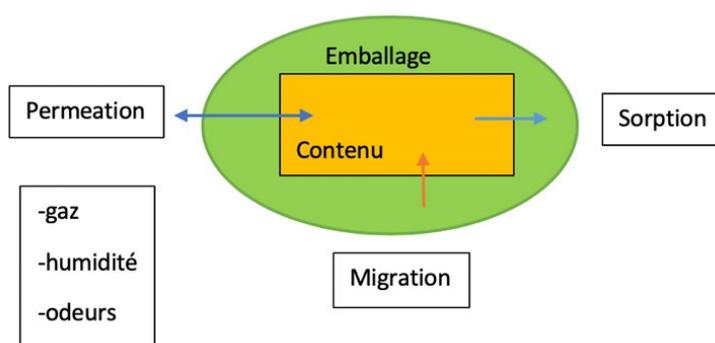


Figure 7. Schéma des différents échanges entre un aliment et son emballage.

6.2.2. Perméabilité du PLA

Le PLA est relativement peu perméable à l'air et au dioxyde de carbone. La vitesse de transmission d'oxygène à 23°C et 0% d'humidité relative est de l'ordre de quelques centaines de cm/(m.jour). Cette perméabilité est plus faible que celle des polyoléfines (plusieurs milliers de cm/(m.jour)) mais plus

élevée que celle du PET (quelques dizaines de cm/(m.jour)). Le PLA peut donc être utilisé par exemple pour la production de bouteilles d'eau plate mais pas pour celle d'eau gazeuse.

Le PLA est très perméable à la vapeur d'eau. Sa perméabilité est de l'ordre de celle des polyamides (PA), à savoir plusieurs centaines de g/(m.jour). Cette perméabilité est un atout pour des applications telles que l'habillement, favorisant la « respirabilité », ou encore l'emballage des légumes frais évitant ainsi la condensation de l'eau à l'intérieur de l'emballage (raison pour laquelle les emballages en polyéthylène sont souvent percés). Cependant, cette faible barrière à l'eau limite fortement l'utilisation du PLA comme unique emballage de la plupart des autres denrées périssables.

Une autre caractéristique intéressante du PLA est sa barrière aux corps gras et aux arômes. Cette propriété est difficilement mesurable directement. Cependant, cet effet est visible indirectement sur les tests de propagation lente de fissure ESCR (Environmental stress cracking résistance). En effet, les corps gras accélérant la propagation lente des fissures dans les polymères, une bonne propriété barrière aux corps gras permet de retarder ce phénomène. La résistance aux propagations lentes de fissures du PLA peut être 5 à 10 fois supérieure à celle du PS. [21]

7. Cahier des charges d'un emballage de yaourt

Les matériaux les plus populaires actuellement utilisés pour le yaourt sont le polypropylène (PP) et le polystyrène de haut impact (HIPS) pour le pot et une feuille d'aluminium / un stratifié en plastique ou une fermeture thermoscellable en papier / plastique stratifié pour fermer le yaourt.

Pour ces produits, un faible taux de transmission de vapeur d'eau (Water vapor transmission rate en anglais ou WVTR) est nécessaire pour empêcher le produit de perdre de l'eau pendant la durée de conservation. Un bon emballage nécessite une barrière contre l'oxygène (Oxygen transmission rate ou OTR en anglais) qui aidera à protéger le produit de l'oxydation, et une bonne barrière lumineuse qui aidera à retarder la décoloration des couleurs sensibles à la lumière et à éviter l'oxydation induite par cette dernière. De plus, la résistance aux chocs sera une autre propriété importante de notre emballage afin que le pot ne se craque suite à un choc.

Pour les produits de yaourt pasteurisés, des matériaux laminés barrières sont souhaitables si une longue durée de conservation est nécessaire, certains ayant une durée de conservation de 4 à 6 mois à température ambiante.

Les propriétés du PP et du HIPS sont les suivantes :

[22]	PP	HIPS
Résistance aux chocs (J/m)	97.7	117-149
WVTR (g/m ² .jour)	0.5	0.07
OTR (cm ³ /m ² .jour)	82.29	4.56

Tableau 3. Propriétés principales du PP et de l'HIPS.

Ainsi, en résumé dans le tableau ci-dessous, sont exposées les principales propriétés du cahier des charges des matrices sélectionnées (PLA et PHA).

[23]	PLA	PHA
Résistance aux chocs (J/m)	24.1	23 - 36
WVTR (g/m ² .jour)	0.18	0.25
OTR (cm ³ /m ² .jour)	2.31 - 1.49	12.

Tableau 4. Propriétés du cahier des charges pour le PLA et le PHA

8. Tests de caractérisation de l'échantillon

Afin de répondre au cahier des charges, le biocomposite devra être testé et caractérisé pour qu'il ne représente pas de danger pour notre santé.

Cependant, le comportement des biocomposites au fil du temps dépend de sa composition (matrice, renfort), de ses additifs (stabilisants, anti-UV), de la masse moléculaire de ces monomères et de l'orientation des fibres. En particulier, si le composite est un thermoplastique ou un thermodurcissable, les paramètres influençant sur le comportement du composite seront différents. En effet, pour un thermoplastique, il s'agit du taux de cristallinité, de la morphologie de la matrice.

Les causes du vieillissement des matériaux polymères peuvent être divisées en deux classes selon le mécanisme mis en jeu :

- Le vieillissement physique qui englobe les phénomènes dans lesquels la structure chimique des macromolécules et autres constituants du matériau polymère n'est pas modifiée. Il englobe les phénomènes de vieillissement sous contrainte mécanique, les phénomènes de relaxation et les phénomènes liés aux transferts de masse comme l'absorption ou la diffusion de molécules ;
- Le vieillissement chimique qui concerne tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau. Dans ce type de vieillissement, différentes catégories peuvent être citées : le vieillissement thermochimique, thermo-oxydatif, photochimique et radiochimique, biochimique ou biologique... Ce vieillissement se superpose très souvent au vieillissement physique et les deux phénomènes interfèrent.

Le vieillissement peut être déterminé selon son mécanisme, physique ou chimique, ou selon son mode d'action qui peut être hydrolytique, thermique, photochimique, de biodégradation... Toutes ces causes peuvent agir simultanément, voire en synergie, et doivent être explorées. Le mode d'action à étudier plus particulièrement doit être choisi principalement en fonction du milieu agressif rencontré. A partir de cela, différents tests de caractérisation du biocomposite ont été déterminés et sont listés comme suit.

8.1. Principe des tests répondant au cahier des charges des emballages alimentaires

Le principal facteur impactant les fibres naturelles est l'eau. Lorsque les fibres s'imprègnent d'eau, cela engendre des gonflements et des phénomènes interfaciaux qui causent une dégradation des propriétés mécaniques.

8.1.1. Test de mouillabilité

Au cœur d'un liquide, les molécules sont liées entre elles par des interactions cohésives : ce sont les forces d'interaction moléculaire de Van der Waals. Cependant, à une interface liquide-solide, les molécules externes ne sont plus entourées par des molécules du liquide et perdent ainsi une partie des interactions cohésives qu'elles auraient dans le volume. Elles perdent environ la moitié de leur énergie de cohésion et les forces de Van der Waals ne permettent plus aux molécules d'être stables. Ce déséquilibre fait alors apparaître une nouvelle force qui tend à diminuer le nombre de molécules du liquide à l'interface et donc à diminuer l'interface : c'est la tension interfaciale.

Par ailleurs, les forces des groupements hydrogène sont plus fortes que celles de Van der Waals : c'est la raison pour laquelle l'eau a une tension superficielle supérieure que celle des polymères. ($\gamma_{\text{eau}} > \gamma_{\text{polymère}}$)

Si la goutte est petite, la force de gravité n'affecte pas sa forme, qui est une calotte sphérique de rayon R ($R < 2\text{mm}$ et $V < 40\mu\text{l}$). La pression qui y règne est uniforme et fixée par la loi de Laplace.

On définit alors l'angle θ , l'angle de contact formé entre l'interface liquide et le solide. Il permet de caractériser une surface par rapport à un liquide donné. L'interface liquide-solide va alors se déformer. Pour trouver la géométrie des gouttes d'eau, on se sert de l'équation Young-Laplace qui traduit l'équilibre mécanique de la ligne triple de contact Solide-Liquide-Gaz comme indiqué sur les figures suivantes.

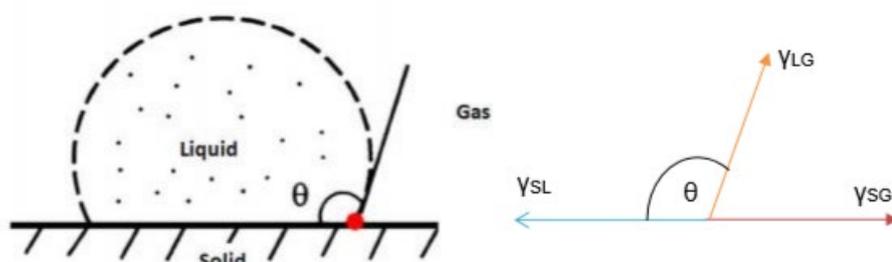


Figure 8. Ligne triple autour d'une goutte.

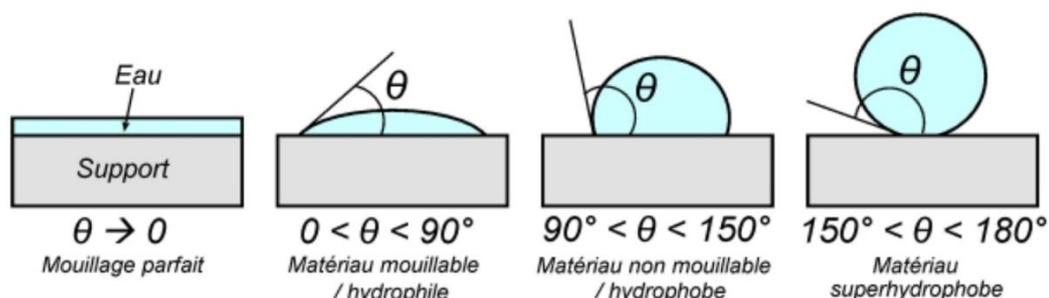


Figure 9. Lien entre l'angle de contact et le type de matériau. [24]

Avec l'angle de contact, l'eau absorbée ou non peut alors être déterminée :

- Si $\theta = 0$, on a mouillage total et donc un solide parfaitement mouillant.
- Entre $0 < \theta < 90^\circ$ le matériau est mouillant autrement dit hydrophile, on parle de mouillage partiel.
- Entre $90^\circ < \theta < 150^\circ$ le matériau est non mouillant donc hydrophobe.
- Entre $150^\circ < \theta < 180^\circ$ le matériau est parfaitement non mouillant et appelé super-hydrophobe.

De plus, si la surface est rugueuse, cela peut renforcer soit l'effet hydrophile, soit l'effet hydrophobe. Ainsi, pour déterminer si le biocomposite absorbe ou non l'eau, la « Pendant Drop-Method » (méthode de la goutte suspendue) est utilisée et schématisé comme sur la figure ci-dessous.

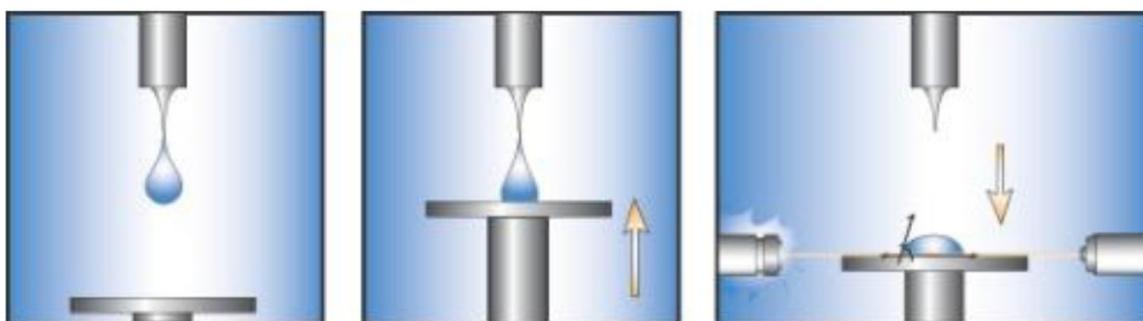


Figure 10. Schéma des étapes pour le dépôt de la goutte. [25]

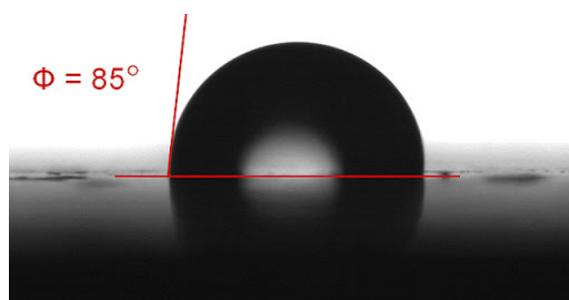


Figure 11. Exemple de photo prise pour mesurer l'angle de contact. [26]

8.1.2. Hydrolyse

Ce test a donc pour but d'exposer les échantillons dans une chambre humide, avec une température et une humidité déterminée pendant un temps donné. Après cette exposition, d'autres tests sont effectués comme DSC, DMA ou traction (tests décrits plus bas) pour pouvoir déterminer l'impact de l'humidification du matériau.

8.1.3. Perméabilité

Comme expliqué précédemment, la détermination du coefficient de transmission d'un gaz par les feuilles et plaques minces en matière plastique, sous pression atmosphérique est décrite par la Norme européenne EN ISO 2556:2000 où la méthode manométrique est utilisée. Cette méthode est décrite comme telle :

L'éprouvette en matière plastique sépare deux chambres numérotées 1 et 2. La chambre 1 contient le gaz d'essai à la pression atmosphérique. La chambre 2, de volume initial connu, est vidée à la pompe de tout son air jusqu'à obtention d'une pression pratiquement nulle, puis hermétiquement close.

La quantité de gaz qui passe à travers l'éprouvette, de la chambre 1 à la chambre 2, est déterminée, en fonction du temps, en mesurant au moyen d'un tube manométrique les augmentations de pression constatées dans la chambre 2.

Le coefficient de transmission est calculé à partir des valeurs obtenues en excluant la période initiale durant laquelle la quantité de gaz transmise croît avec le temps.

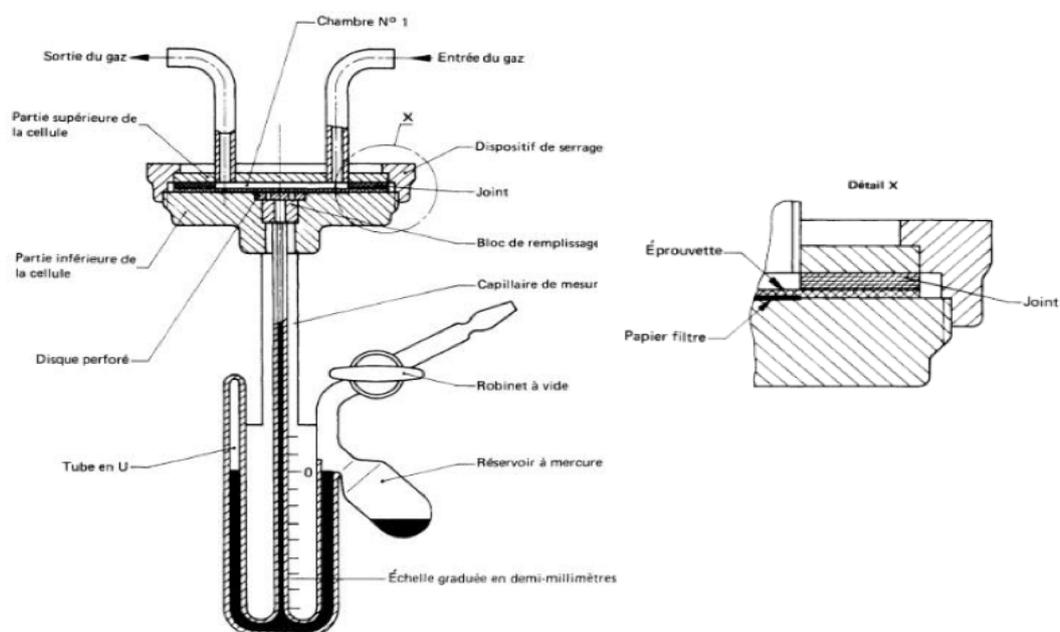


Figure 12. Montage d'un essai de perméabilité.

Cependant, cet équipement n'étant pas disponible sur Nancy, cet essai ne sera pas réalisé. Mais il peut se faire dans un laboratoire certifié pour les emballages nécessitant moyen financier.

8.2. Tests mécaniques et physiques

Par suite, d'autres tests de caractérisation (mécaniques et physiques) peuvent être fait sur le biocomposite afin d'en déterminer ses propriétés sous différentes contraintes.

8.2.1. Vieillessement UV

Pour pouvoir caractériser au mieux, le biocomposite, un vieillissement UV semble intéressant de faire dans le but d'obtenir des informations additionnelles générales sur ce biocomposite.

8.2.2. Essai traction

Cet essai consiste à soumettre l'éprouvette suivant la norme NF EN ISO 527-4 (1997-07-01) à une traction et d'en mesurer l'allongement correspondant jusqu'à sa rupture.

8.2.3. Essai de Charpy

Cet essai consiste à déterminer l'énergie nécessaire afin de rompre l'éprouvette. Cette mesure se fait avec une éprouvette entaillée ayant pour norme NF EN ISO 179-1 (2010-08-01) et un mouton de Charpy.

8.2.4. DSC

La DSC ou « Differential Scanning Calorimetry » est une technique d'analyse pour déterminer les températures et enthalpies de phénomènes physiques grâce aux thermocouples. Elle a pour norme NF EN ISO 11357, avec une masse des éprouvettes comprise entre 2 et 40 mg.

9. Procédure expérimentale

9.1. Matériaux

9.1.1. PLA

Le PLA utilisé comme matrice pour notre composite provient de *NatureWorks® PLA Polymer 7000D*. Avant de pouvoir commencer la préparation de notre composite, il est nécessaire de connaître les propriétés de la matrice à utiliser, car les propriétés finales que le produit aura dépendent en grande partie de celles-ci. Comme déjà mentionné, notre matrice polymère sera composée de PLA et afin de connaître leurs propriétés physiques, plusieurs tests de DSC ont été réalisés.

- **DSC**

D'abord, on a décidé faire 4 essais DSC avec la même vitesse de chauffe/refroidissement de 10°C/min, un à l'IJL et 3 à l'EEIGM, on a fait les essais avec un dispositif Q200 de TA Instruments. L'augmentation de la température finale de l'essai, à l'EEIGM, a juste été réalisé au cas où la valeur de la température de fusion serait plus élevée que prévu.

- IJL :

3 cycles thermiques avec une vitesse de chauffe /refroidissement de 10 °C/min :

- 1) 1ère chauffe de 20 °C à 200 °C
- 2) Refroidissement de 200 °C à 20 °C
- 3) 2ième chauffe de 20 °C à 200 °C

La masse utilisée pour l'essai est de 9,77 mg.

- EEIGM :

3 cycles thermiques avec une vitesse de chauffe /refroidissement de 10 °C/min :

- 1) 1ère chauffe de 20 °C à 250 °C
- 2) Refroidissement de 250 °C à 20 °C
- 3) 2ième chauffe de 20 °C à 250 °C

La masse utilisée pour l'essai est de 38,5 mg.

A partir des données obtenues, on calcule les températures caractéristiques de chaque chauffe et le taux de cristallinité. La seconde chauffe, qui nous donne des résultats sur le matériau lui-même, sans être conditionnée par l'histoire thermique, donne des valeurs de taux de cristallinité très faibles, négligeables, donc on obtient un PLA complètement amorphe, comportement étrange par rapport aux données habituelles de la littérature.

	$\Delta Hf1$ (J/g)	%taux crist. 1	$\Delta Hf2$ (J/g)	%taux crist. 2	Tg1 (°C)	Tf1 (°C)	Tg2 (°C)	Tf2 (°C)	
DSC1	24,76	27,21%	0	0,00%	65,54	153,87	57,68	0	IJL
DSC2	23,105	25,39%	0,224	0,25%	65,897	155,866	59,157	150,606	EEIGM
DSC3	28,527	31,35%	0,23	0,25%	65,371	155,717	58,644	150,4	EEIGM
DSC4	25,614	28,15%	0,113	0,12%	65,89	156,701	59,565	151,023	EEIGM

Tableau 5. Résultats analyse DSC du PLA avec une vitesse de chauffe /refroidissement de 10 °C/min.

Sample: PLA_070220

DSC File: C:\...14° EEIGM\PDE_3BR\PLA_3BR_070220.004

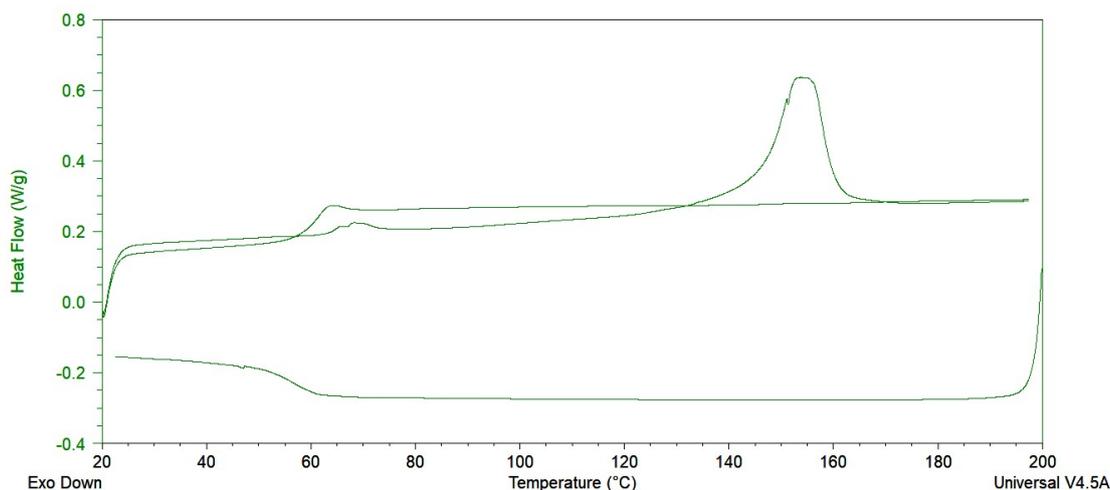


Figure 13. Analyse DSC du PLA avec une vitesse de chauffe /refroidissement de 10 °C/min.

En raison de ces résultats de cristallinité anormales, on a décidé de refaire l'essai en baissant la vitesse de refroidissement, 5°C/min. Cette décision est due au fait que la vitesse de refroidissement est l'un des facteurs qui peut influencer la création de structures cristallines, les vitesses de refroidissement les plus faibles étant celles qui favorisent un taux de cristallinité plus élevé.

Avec les nouveaux essais DSC, avec la vitesse de refroidissement de 5°C/min, on obtient des résultats similaires, aucune trace d'un pic de fusion et donc aucune cristallinité. Ainsi, ces nouveaux résultats nous font penser qu'il est possible qu'en ralentissant la vitesse de refroidissement, le polymère subisse des réactions de transestérification qui modifient le poids moléculaire et diminuent la cristallinité. Ce PLA utilisé aurait par conséquent tendance à amorphiser sa structure.

Toutefois pour conclure ce raisonnement, nous aurions besoin de plus d'essais avec DSC et RAMAN, mais la situation d'exception actuelle ne nous a pas permis d'avancer dans cette étude.

9.1.2. Fibres de chanvre

Les fibres ont été fournies par « La Chanvrière » et proviennent des fibres de *Cannabis sativa*. Il y a deux types de fibres à utiliser, les fibres rouies et jaunes. La différence étant que les fibres rouies restent

plus longtemps au champ et sont plus propres que les fibres jaunes qui sont plus résistantes que les fibres rouies.

Avant de procéder à l'utilisation des fibres comme renfort dans notre composite, nous avons décidé de caractériser les fibres, afin de mieux savoir comment procéder avec elles. Cette caractérisation consiste en une mesure des longueurs des fibres, avant et après la coupe et le tamisage, à l'aide d'un microscope optique.

Avant le traitement alcalin et le broyage, les fibres ont une longueur d'environ 3cm.

	Fibres rouies	Fibres jaunes
Moyenne (μm)	58,86	37,52
Ecart-type (μm)	12,51	7,56

Tableau 6. Diamètres des fibres avant le traitement.

	Fibres rouies	Fibres jaunes
Moyenne Longueur (μm)	735,37	777,60
Écart-type Longueur (μm)	368,72	234,30
Moyenne Diamètre (μm)	81,32	112,83
Écart-type Diamètre (μm)	27,66	32,03

Tableau 7. Diamètres des fibres après le traitement.

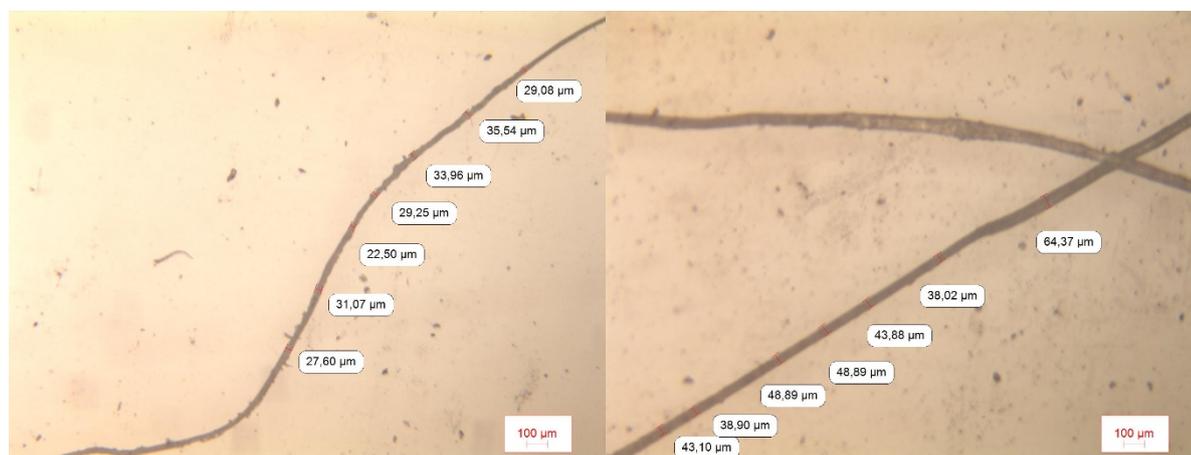


Figure 14. Mesure des fibres avant le traitement. A : Fibre Jaune ; B : Fibre rouie

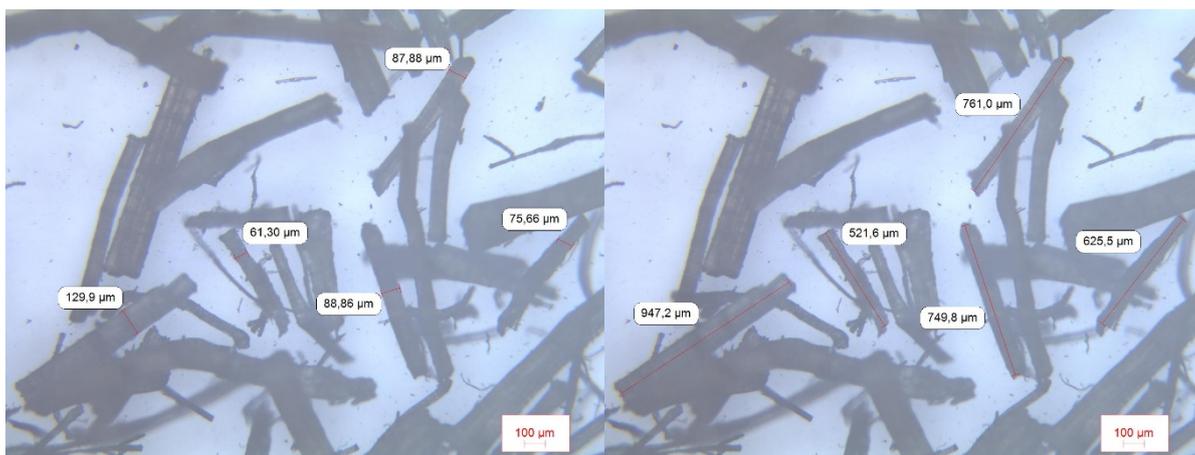


Figure 15. Mesure des fibres jaunes après le traitement. A : Mesure diamètre ; B : Mesure longueur

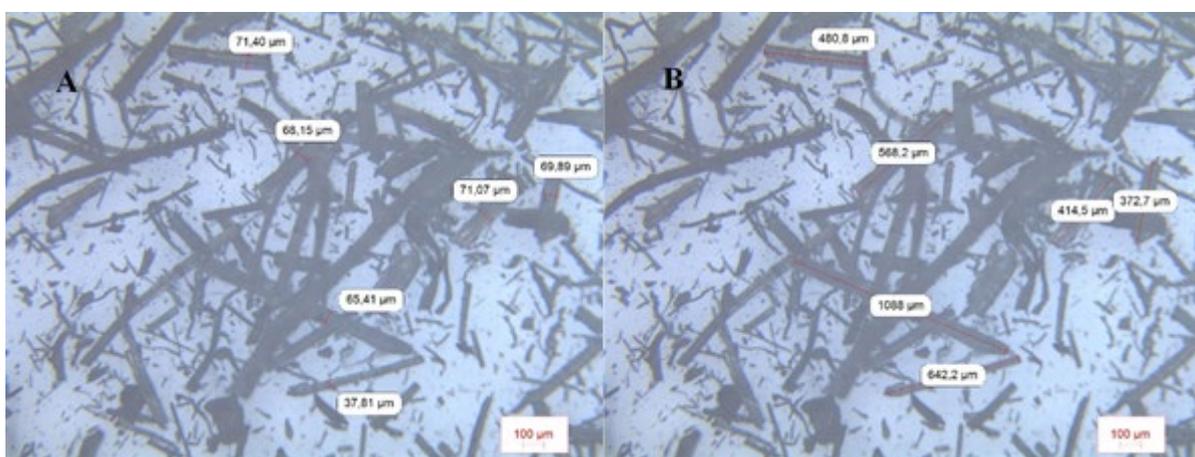


Figure 16. Mesure des fibres rouies après le traitement. A : Mesure diamètre ; B : Mesure longueur

9.2. Préparation des éprouvettes

Afin de déterminer les paramètres de fabrication du biocomposite à base de PLA et fibres de chanvre, une série d'éprouvettes ont été fabriqués en variant leur composition de PLA et de fibres de chanvre. Cela permettra de déterminer la meilleure relation des deux composants par rapport aux propriétés requises pour le produit final.

On a décidé d'utiliser 8 types différents d'éprouvettes de PLA : 4 avec des fibres de chanvre jaunes et 4 avec des fibres de chanvre rouies avec un contenu de 5, 10, 15 et 20 % de chanvre. Les fibres de chanvre seront des fibres courtes. En tenant compte des dimensions des éprouvettes utilisées pour chaque essai, on a calculé la masse nécessaire de PLA, avec $\rho_{\text{PLA}} = 1,29 \text{ g/cm}^3$.

Il convient de noter qu'il n'a pas été possible de réaliser toutes les étapes prévues pour la fabrication des éprouvettes en raison de la situation exceptionnelle que présente actuellement la crise mondiale provoquée par le COVID-19. La fermeture des centres d'enseignement supérieur le 16 mars 2020 a entraîné l'arrêt de tous les tests prévus qui devaient être effectués en laboratoire.

9.2.1. Préparation des fibres de chanvre

Avant que les fibres puissent être mélangées à la matrice PLA, une série de procédés doivent leur être appliqués afin de les adapter et d'améliorer l'adhérence entre la fibre et la matrice, et ainsi obtenir de meilleures propriétés de résistance dans l'emballage final. Ces procédés sont divisés en deux parties, un traitement alcalin et le broyage et le tamisage.

Traitement alcalin

Pour améliorer l'adhésion entre matrice et fibres, ainsi que leur flexibilité, un traitement alcalin a été appliqué aux fibres de chanvre, comme le montrent les études précédentes montrées dans la section 3.2.1. Ce traitement consiste à tremper les fibres avec une solution de 5 % de NaOH. Elles sont trempées pendant 30 min et après lavées avec de l'eau pour retirer les impuretés de la solution. Finalement les fibres sont introduites dans le four pour une sèche à 80 °C pendant 48 h



Figure 17. *Fibres jaunes et rouies dans la solution 5% de NaOH.*



Figure 18. *Fibres jaunes et rouies dans le four après le lavage avec eau.*

Broyage et tamisage

Afin d'obtenir une taille correcte et uniforme des fibres, celles-ci ont été coupées dans les installations de l'IJL. Pour cette opération, on a utilisé un broyeur à couteaux, le Retsch SM300, avec une vitesse de rotation d'entre 1000 et 1500 rpm.

En vue de réaliser une coupe correcte, avant d'introduire les fibres dans le broyeur, celles-ci ont été refroidies dans de l'azote liquide pour les durcir et ainsi les couper sans problème.



Figure 19. 1 : broyeur à couteaux ; 2 : Fibres avant broyage ; 3 : Fibres après broyage

10. Etude d'impact sur l'environnement

L'impact environnemental causé pendant l'exécution de ce projet est entièrement lié aux différents matériaux utilisés dans le traitement et la préparation des échantillons, en plus de l'énergie consommée par les machines utilisées dans la préparation et la caractérisation.

Comme le projet est de nature écologique, on a tenté de minimiser l'utilisation de tout type de matériel contaminant et nuisible à l'environnement. Par conséquent, les principaux matériaux utilisés dans ce travail sont d'origine naturelle, comme les fibres de chanvre ou le PLA, de sorte que leur impact sur l'environnement et le corps humain est nul.

Il convient de noter que la seule étape qui a nécessité l'utilisation de produits chimiques a été le traitement alcalin des fibres, pour lequel une solution aqueuse de NaOH à 5% a été utilisée, et dont l'impact est nul. L'aspect négatif de ce traitement est qu'il nécessite une grande quantité d'eau distillée, à la fois pour immerger complètement les fibres dans la solution et pour les laver, estimée à une consommation de 15 litres.

En outre, une gestion correcte des déchets a été effectuée à tout moment, comme les restes de fibres, les petits échantillons de PLA ou la solution de NaOH à 5 %.

La consommation d'énergie dans le cadre du projet a été minimale, l'utilisation du CRP et du broyeur étant les points de plus grande consommation. Le DSC a été utilisé pendant environ 6 heures, avec une consommation d'environ 500 W, tandis que le broyeur a été utilisé pendant 1 heure, avec une consommation de 3kW. Ces estimations aboutissent à une consommation d'énergie de 6 kWh pour les machines d'essai, à laquelle il faut ajouter la consommation de l'éclairage des laboratoires et des salles, ainsi que du matériel informatique utilisé, soit un total d'environ 50 kWh. L'électricité consommée provient du mix énergétique fourni en France, qui est principalement produit par le nucléaire et l'hydraulique, et avec des émissions moyennes de CO₂ de 40 g/kWh, selon RTE, Réseau de transport d'électricité. Cela signifie que nous pouvons estimer que 2 kg de CO₂ ont été émis dans l'atmosphère pendant la mise en œuvre du projet.

Il est important de souligner que la raison principale du projet est le développement d'un biocomposite qui remplacera les contenants traditionnels de yaourt, bien qu'il puisse être étendu à d'autres types de contenants. Par le biais de cette substitution, il serait possible de réduire de manière importante les déchets plastiques produits actuellement. En outre, la production de biocomposites par opposition aux plastiques conventionnels suppose également une réduction de l'émission de gaz à effet de serre.

En conclusion, la gestion des déchets dans ce projet a été réalisée correctement, et avec la valeur ajoutée du développement d'un matériau bénéfique pour l'environnement.

Conclusiones

En conclusión, este proyecto se organizó principalmente en torno a la investigación bibliográfica sobre los conocimientos actuales en materia de biocomposites con fibras naturales. Con el objetivo final de desarrollar un material final compuesto por una matriz termoplástica y fibras naturales de cáñamo, diseñado específicamente para embalajes de yogur. Gracias a una investigación exhaustiva de la literatura existente en torno a este tema y a una gran capacidad de decisión, en cuanto a selección de materiales, se consiguió determinar la matriz más adecuada para este fin, el PLA, además de un rango de cantidades de fibras con lo que poder empezar a fabricar las probetas del biocomposite.

Se inició la fabricación del biocomposite, pero tuvo que ser detenida debido al cierre de las instalaciones de investigación, debido a la situación provocada por la COVID-19.

No obstante, esta paralización de la actividad experimental, al contrario de desmotivar el proyecto, impulsó a llevar a cabo un proceso bastante largo de investigación y reflexión para alcanzar los objetivos fijados. Esta situación también hizo ver que una buena gestión del proyecto es fundamental para obtener unos buenos resultados. Aunque, es cierto que el hecho de no poder llegar a fabricar las probetas del biocomposite diseñado fue un duro golpe.

Sin embargo, se sigue siendo optimista porque se trata de un proyecto de 3 años y un grupo futuro podría eventualmente completarlas. Se espera que este trabajo sirva como punto de partida y ayuda para esos grupos que continúen la actividad de este proyecto.

Conclusion

En conclusion, ce projet a été organisé principalement autour d'une recherche documentaire sur les connaissances actuelles des biocomposites à base de fibres naturelles. L'objectif final était de développer un matériau final composé d'une matrice thermoplastique et de fibres de chanvre naturel, conçu spécifiquement pour l'emballage de yaourts. Grâce à une recherche exhaustive de la littérature existante sur ce sujet et à une grande capacité de décision, en termes de sélection des matériaux, il a été possible de déterminer la matrice la plus appropriée à cette fin, le PLA, ainsi qu'une gamme de quantités de fibres avec lesquelles commencer à fabriquer les échantillons de biocomposite.

La fabrication du biocomposite a commencé, mais a dû être arrêtée en raison de la fermeture des installations de recherche, à cause de la situation causée par le COV-19.

Cependant, cet arrêt de l'activité expérimentale, au lieu de décourager le projet, a suscité un processus de recherche et de réflexion assez long pour atteindre les objectifs fixés. Cette situation a également montré clairement qu'une bonne gestion du projet est essentielle pour obtenir de bons résultats. Cependant, il est vrai que le fait que les éprouvettes du biocomposite conçu n'aient pas pu être fabriquées a été un coup dur.

Cependant, l'optimisme demeure car il s'agit d'un projet de trois ans et un futur groupe pourrait éventuellement le mener à bien. On espère que ce travail servira de point de départ et d'aide pour les groupes qui poursuivront l'activité de ce projet.

Budget et/ou analyse économique

Dans cette section, une analyse des coûts attribués au projet a été réalisée, car il n'a pas été possible de le compléter, en raison de la fermeture des centres par le COVID-19, seule la partie du projet réalisée a été analysée, jusqu'à la mi-mars.

Dans le **Tableau 8**, vous pouvez voir le budget commenté, dans lequel les concepts suivants sont reflétés :

- Coûts d'achat des différents matériaux.
- Coûts d'utilisation des équipements.
- Frais de personnel.

	Concept	Coût par unité	Unités	Coût (€)
Consommables	Fibres de chanvre	0,05 €/kg	0,5 kg	0,025 €
	PLA	9 €/kg	1 kg	9 €
	Eau distillée	0,4 €/L	15 L	6 €
	NaOH (99.7%)	12 €/L	0,5 L	6 €
	Nitrogène liquide	8,5 €/L	2 L	17 €
	Total			38,025 €
Machinerie	DSC	40 €/h	6 h	240 €
	Broyeur	10 €/h	1 h	10 €
	Microscope optique	13 €/h	4 h	52 €
	Total			302 €
Personnel	Techniciens de laboratoire	25 €/h	8 h	200 €
	Ingénieur junior	30 €/h	200 h	6000 €
	Total			6200 €
	Coût total			6540 €

Tableau 8. Budget du projet.

Références bibliographiques et webographiques

- [1] Natureplast [en ligne] Disponible sur : <http://natureplast.eu/le-marche-des-bioplastiques/> [consulté en octobre 2019]
- [2] BALEY, Christophe, 2013. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Techniques de l'ingénieur* [en ligne]
- [3] BOURGEOIS, Michel, 2011. Fibres agrosourcées. *Techniques de l'ingénieur* [en ligne]
- [4] Colomines, G., Domenek, S., Ducruet, V. et al. Int J Mater Form (2008) (Suppl 1): 607. Université de Lorraine. Disponible sur : <https://doi-org.bases-doc.univ-lorraine.fr/10.1007/s12289-008-0329-0>
- [5] Masirek, R., Kulinski, Z., Chionna, D., Piorkowska, E. and Pracella, M. (2007), Composites of poly(L-lactide) with hemp fibers: Morphology and thermal and mechanical properties. J. Appl. Polym. Sci., 105: 255-268. doi:10.1002/app.26090
- [6] José Miguel Aguilera Peter J. Lillford, 2008. FOOD MATERIALS SCIENCE Principles and Practice. ISBN 978-0-387-71947-4
- [7] Rasel Hannah, Johansson Therese, Gällstedt Mikael, Newson William, Johansson Eva, Hedenqvist Mikael, 2015. Development of bioplastics based on agricultural side-stream products : Film extrusion of Crambe abyssinica/wheat gluten blends for packaging purposes. *Online Library* [en ligne] Disponible sur : <https://doi-org.bases-doc.univ-lorraine.fr/10.1002/app.42442>
- [8] Chinnaswamy, Anandharamakrishnan & S, Padma. (2019). Food Packaging. 10.1201/9780429430244-15.
- [9] Frank A. Paine, B.Sc., C.Chem., F.R.S.C., F.I.F.S.T., F.Inst.Pkg., F.Inst.D. Secretary General, International, Association of Packaging Research Institutes, Adjunct Professor, School of Packaging, Michigan State University. A handbook of food packaging 1992.
- [10] Frederiksen, Charlotte & Haugaard, Vibeke & Poll, Leif & Becker, Eleonora. (2003). Light-induced quality changes in plain yoghurt packed in polylactate and polystyrene. *European Food Research and Technology*. 217. 61-69. 10.1007/s00217-003-0722-3.
- [11] Grumezescu, Alexandru, 2016. Food packaging. Elsevier Science. ISBN: 978-0-12-804302-8

- [12] Fendler, A., M. P. Villanueva, E. Gimenez, and J. M. Lagarón. 2007. Characterization of the barrier properties of composites of HDPE and purified cellulose fibers. *Cellulose* 14:427–38. [Crossref], [Web of Science ®], [Google Scholar]
- [13] Sanchez-Garcia, M. D., E. Gimenez, and J. M. Lagaron. 2008. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers* 71:235–44. [Crossref], [Web of Science ®], [Google Scholar]
- [14] Intan S. M. A. Tawakkal Marlene J. Cran Stephen W. Bigger, 2016. Effect of Poly(Lactic Acid)/Kenaf Composites Incorporated with Thymol on the Antimicrobial Activity of Processed Meat. [en ligne] Disponible sur : <https://onlinelibrary-wiley-com.bases-doc.univ-lorraine.fr/doi/full/10.1111/jfpp.13145>
- [15] Aggarwal, Ankit & Schmid, Markus & Patel, Martin & Langowski, Horst-Christian. (2018). Function-driven Investigation of Non-renewable Energy Use and Greenhouse Gas Emissions for Material Selection in Food Packaging Applications: Case Study of Yoghurt Packaging. *Procedia CIRP*. 69. 728-733. 10.1016/j.procir.2017.11.132.
- [16] DOLDERER ERICH A. Reusable packing trays for yoghurt pots - are injection moulded from plastics and have spring holders adapting to different shapes.
- [17] Maceno, Marcell & Pawlowsky, Uivald & Machado, Karina & Seleme, Robson. (2017). Environmental Performance Evaluation – A Proposed Analytical Tool for an Industrial Process Application. *Journal of Cleaner Production*. 172. 10.1016/j.jclepro.2017.10.289.
- [18] Büfa (thermoplastique et composite) [en ligne] Disponible sur : <https://thermoplasticcomposites.de/en/processing/extrusion/> [consulté en avril 2020]
- [19] Site Internet [en ligne] Disponible sur : https://www.caducee.net/DossierSpecialises/inra/Emballages_alim.asp [consulté en avril 2020]
- [20] D. Pradeau. (2006) Interactions emballages plastiques-aliments / Migration dans les aliments de composants des matériaux plastiques, Volume 64, Issue 5 : *Annales Pharmaceutiques Françaises*, 2006, p350-357 [en ligne] Disponible sur : [https://doi.org/10.1016/S0003-4509\(06\)75328-7](https://doi.org/10.1016/S0003-4509(06)75328-7)
- [21] Christian PENU, Marion HELOU, 2017. Acide polylactique (PLA) *Techniques de l'ingénieur* [en ligne]
- [22] Petchwattana, Nawadon & NAKNAEN, PHISUT. (2016). Influence of packaging material and storage time on physical, chemical and microbiological properties of set yogurt: A comparative study between modified biodegradable poly(lactic acid) and polypropylene. *Journal of Engineering Science and Technology*. 11. 1437-1449.

[23] RASTOGI, VIBHORE & Samyn, Pieter. (2015). Bio-Based Coatings for Paper Applications. Coatings. 2015. 887-930. 10.3390/coatings5040887.

[24] Maxicours [en ligne] Disponible sur : <https://www.maxicours.com/se/cours/materiaux-biocompatibles---textiles-innovants/> [consulté en mars 2020]

[25] Institut de recherche Femto-st [en ligne] Disponible sur : <https://www.femto-st.fr/fr/Centrale-de-technologie-MIMENTO/Centrale-de-technologie-MIMENTO/Ressources-disponibles/Caracterisation/mesure-d-angle-de-contact> [consulté en mars 2020]

[26] Société des chimistes allemands « Gesellschaft deutscher chemiker » [en ligne] Disponible sur : <http://archiv.aktuelle-wochenschau.de/2011/w12/woche12.html> [Consulté en mars 2020]

Liste des figures

Figure 2. Organisation d'idées autour du projet.

Figure 2. Schéma du principe de la structure d'une fibre végétale

Figure 3. Schéma de la microstructure d'une fibre élémentaire de chanvre

Figure 4. Pot de yaourt fabriqué par injection [16]

Figure 5. Pot de yaourt fabriqué par thermoformage [17]

Figure 6. Appareillage de l'extrusion. [18]

Figure 7. Schéma des différents échanges entre un aliment et son emballage

Figure 8. Ligne triple autour d'une goutte.

Figure 9. Lien entre l'angle de contact et le type de matériau. [24]

Figure 10. Schéma des étapes pour le dépôt de la goutte. [25]

Figure 11. Exemple de photo prise pour mesurer l'angle de contact. [26]

Figure 12. Montage d'un essai de perméabilité.

Figure 13. Analyse DSC du PLA avec une vitesse de chauffe /refroidissement de 10 °C/min.

Figure 14. Mesure des fibres avant le traitement. **A** : Fibre Jaune ; **B** : Fibre rouie

Figure 15. Mesure des fibres jaunes après le traitement. **A** : Mesure diamètre ; **B** : Mesure longueur

Figure 16. Mesure des fibres rouies après le traitement. **A** : Mesure diamètre ; **B** : Mesure longueur

Figure 17. Fibres jaunes et rouies dans la solution 5% de NaOH.

Figure 18. Fibres jaunes et rouies dans le four après le lavage avec eau.

Figure 19. **1** : broyeur à couteaux ; **2** : Fibres avant broyage ; **3** : Fibres après broyage

Liste de tableaux

Tableau 1. Avantages et inconvénients des fibres végétales

Tableau 2. Tableau récapitulatif des valeurs des propriétés de matrices biodégradables retenues

Tableau 3. Propriétés principales du PP et de l'HIPS.

Tableau 4. Propriétés du cahier des charges pour le PLA et le PHA

Tableau 5. Résultats analyse DSC du PLA avec une vitesse de chauffe /refroidissement de 10 °C/min.

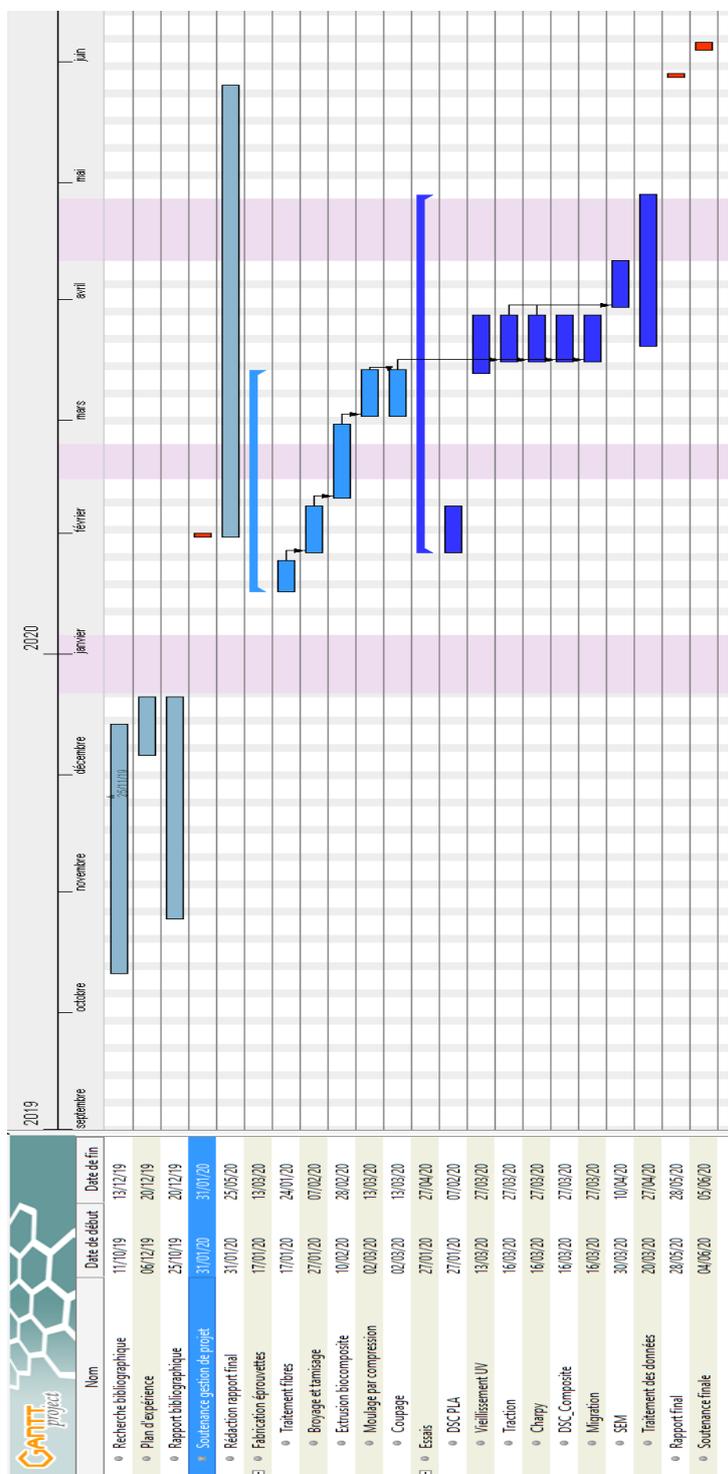
Tableau 6. Diamètres des fibres avant le traitement.

Tableau 7. Diamètres des fibres après le traitement.

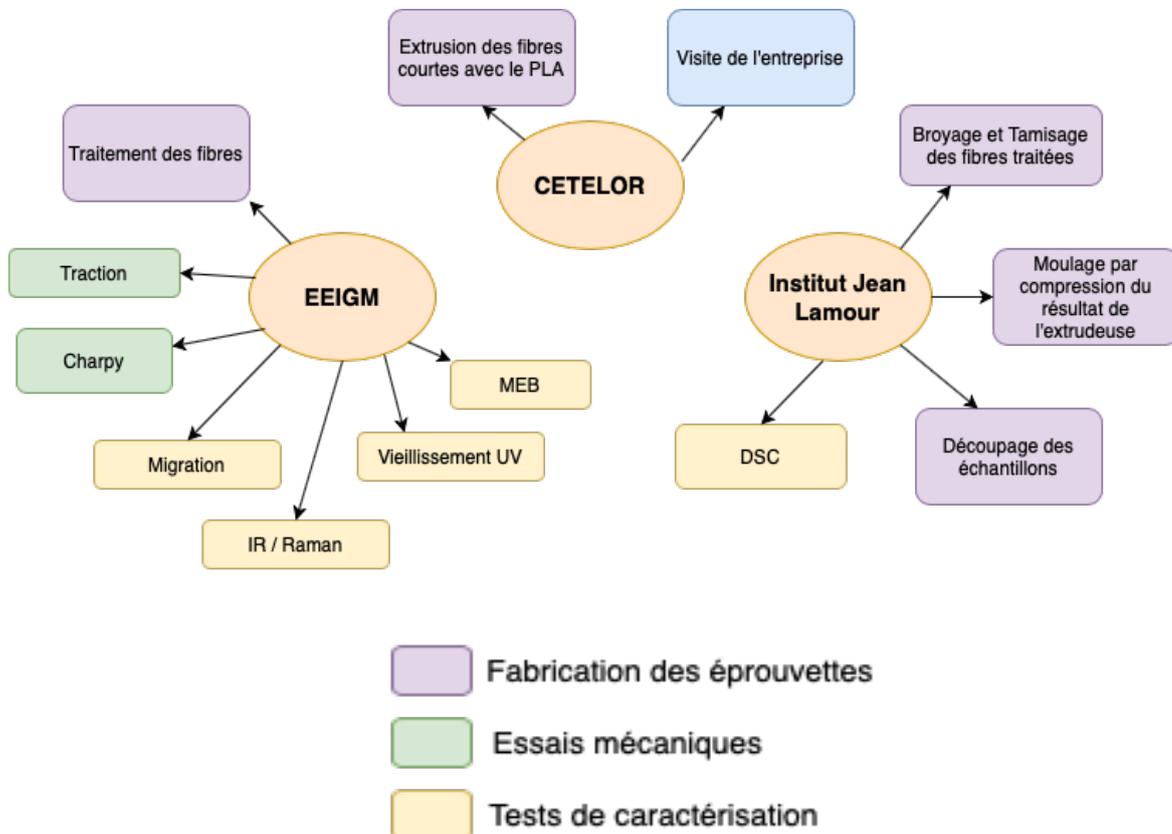
Tableau 8. Budget du projet.

Annexe A : Gestion du projet

A1. Diagramme de Gantt



A2. Différents lieux de réalisation de la mise en œuvre et des principaux essais des échantillons



Annexe B : Fiches techniques

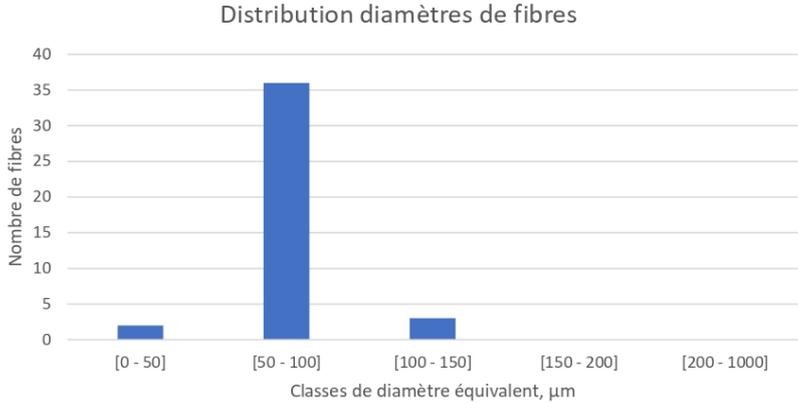
B1. Fiche technique des fibres de chanvre

Fiche technique	Fibres pour application textile	 <i>Le chanvre de tous les possibles</i>					
Fournisseur : La Chanvrière	Référence : Fibres cotonisées						
Description du produit							
Produit							
Nature du produit	Produit issu du défilage mécanique de la paille de chanvre industriel, puis affiné mécaniquement						
Composition	100% issu de paille de chanvre industriel <i>Cannabis sativa</i>						
Packaging							
Conditionnement	Balles carrées avec cerclage métallique						
Poids / Tolérance	250 kg ± 10 %						
Dimensions	108 x 100 x 60						
Données techniques							
Propriété	Valeur	Unité	Norme				
Taux d'humidité (20°C/65%HR)	10,36 ± 0,30	%	NF EN ISO 3344				
Propreté Moelles résiduelles	0,25 ± 0,02	%					
Propriétés mécaniques – Traction sur faisceaux							
Module élastique	18,46 ± 8,25	GPa					
Résistance à la traction	467,95 ± 255,19	MPa					
Allongement à rupture	2,83 ± 1,00	%					
Couleur							
L*	56,50 ± 0,70						
a*	2,02 ± 0,06						
b*	9,47 ± 0,41						
Morphologie							
Longueur moyenne	Env 3 *	cm					
Largeur moyenne	63,8 ± 24,7	µm					
Distribution de longueur Distribution de largeur	cf. courbe cf. courbe						
*Voir graphique de distribution de longueur							
		<table border="1"> <tr> <td>A. CHAMUSSY</td> <td>Date Révision</td> </tr> <tr> <td></td> <td>26/07/2019</td> </tr> </table>		A. CHAMUSSY	Date Révision		26/07/2019
A. CHAMUSSY	Date Révision						
	26/07/2019						
Trame de fiche technique développée dans le cadre du projet Investissement d'Avenir SINFONI							

Fiche technique	Fibres pour application textile	
Fournisseur : La Chanvrière	Référence : Fibres cotonisées	

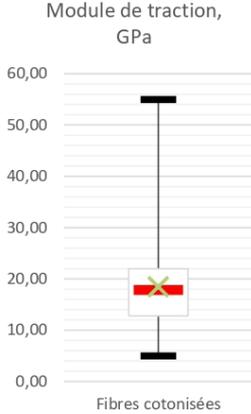
Distribution diamètres et propriétés mécaniques en traction

Distribution diamètres de fibres



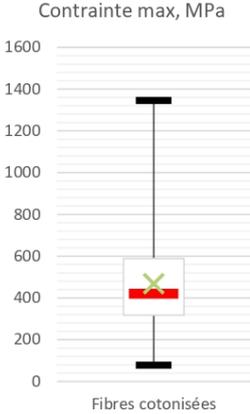
Classes de diamètre équivalent, μm	Nombre de fibres
[0 - 50]	2
[50 - 100]	36
[100 - 150]	3
[150 - 200]	0
[200 - 1000]	0

Module de traction, GPa



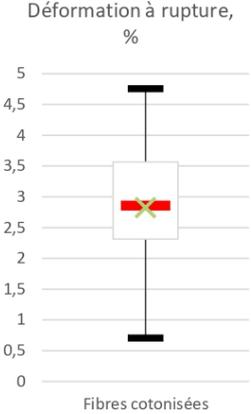
Fibres cotonisées

Contrainte max, MPa



Fibres cotonisées

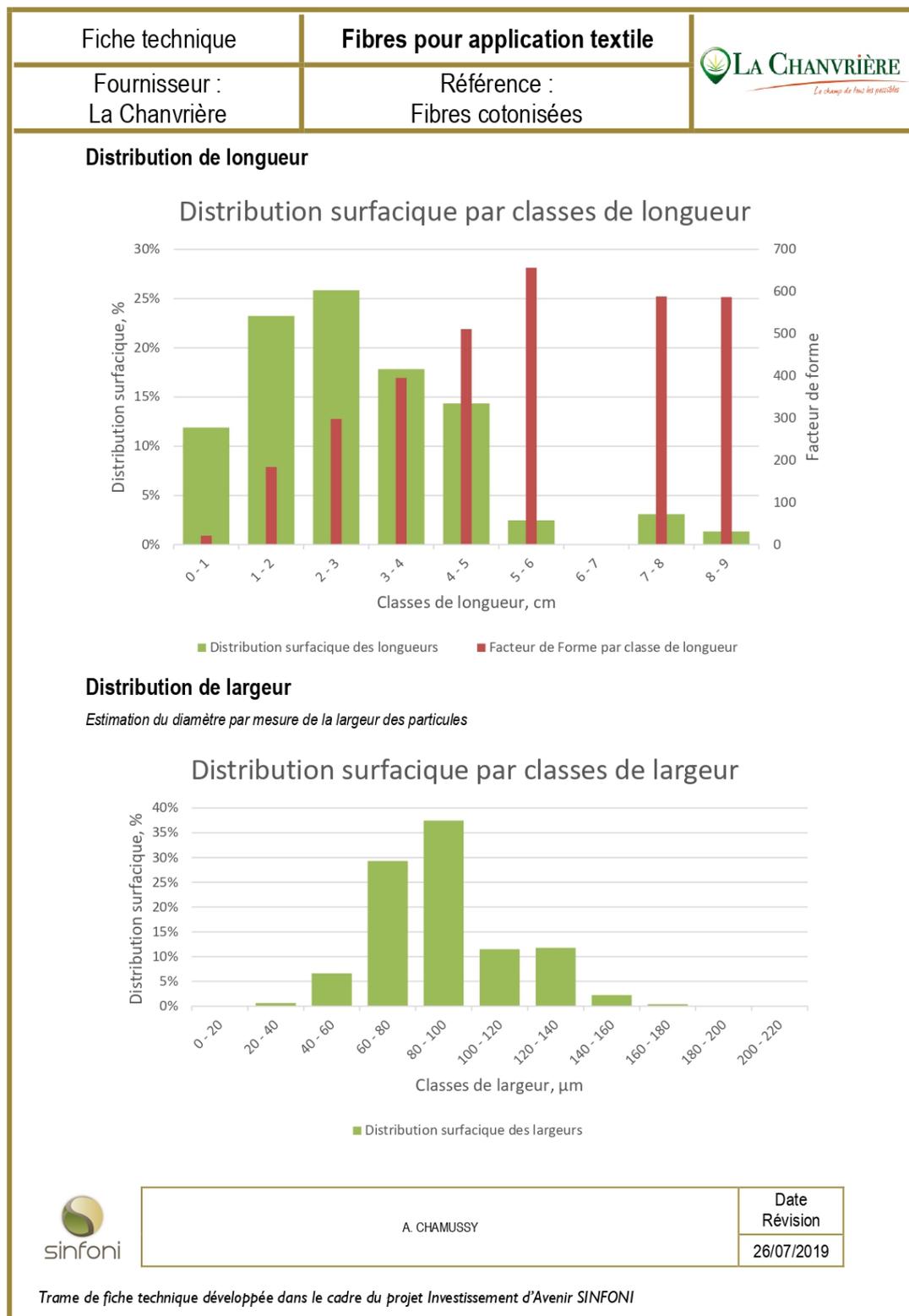
Déformation à rupture, %



Fibres cotonisées

	A. CHAMUSSY	Date
		Révision
		26/07/2019

Trame de fiche technique développée dans le cadre du projet Investissement d'Avenir SINFONI



Fiche technique	Fibres pour application textile					
Fournisseur : La Chanvrière	Référence : Fibres cotonisées					
<hr/> <p>Traitement</p> <p>Pas de traitement de la matière</p> <hr/> <p>Recommandations de stockage et d'utilisation</p> <table border="1"> <tr> <td>Stockage</td> <td>Dans un local sec avec une humidité normale</td> </tr> <tr> <td>Procédé de mise en œuvre</td> <td>Filature OE, ring</td> </tr> </table>			Stockage	Dans un local sec avec une humidité normale	Procédé de mise en œuvre	Filature OE, ring
Stockage	Dans un local sec avec une humidité normale					
Procédé de mise en œuvre	Filature OE, ring					
	A. CHAMUSSY	<table border="1"> <tr> <td>Date</td> </tr> <tr> <td>Révision</td> </tr> <tr> <td>26/07/2019</td> </tr> </table>	Date	Révision	26/07/2019	
Date						
Révision						
26/07/2019						
<p><i>Trame de fiche technique développée dans le cadre du projet Investissement d'Avenir SINFONI</i></p>						

B2. Fiche technique du PLA



NatureWorks® PLA Polymer 7000D

Safety and Handling Considerations

Material Safety Data (MSD) sheets for PLA polymers are available from NatureWorks LLC. MSD sheets are provided to help customers satisfy their own handling, safety, and disposal needs, and those that may be required by locally applicable health and safety regulations, such as OSHA (U.S.A.), MAK (Germany), or WHMIS (Canada). MSD sheets are updated regularly; therefore, please request and review the most current MSD sheets before handling or using any product. The following comments apply only to PLA polymers; additives and processing aids used in fabrication and other materials used in finishing steps have their own safe-use profile and must be investigated separately.

Hazards and Handling Precautions

PLA polymers have a very low degree of toxicity and, under normal conditions of use, should pose no unusual problems from incidental ingestion, or eye and skin contact. However, caution is advised when handling, storing, using, or disposing of these resins, and good housekeeping and controlling of dusts are necessary for safe handling of product. Workers should be protected from the possibility of contact with molten resin during fabrication. Handling and fabrication of resins can result in the generation of vapors and dusts that may cause irritation to eyes and the upper respiratory tract. In dusty atmospheres, use an approved dust respirator. Pellets or beads may present a slipping hazard. Good general ventilation of the polymer processing area is recommended. At temperatures exceeding the polymer melt temperature (typically 170°C), polymer can release fumes, which may contain fragments of the polymer, creating a potential to irritate eyes and mucous membranes. Good general ventilation should be sufficient for most conditions. Local exhaust ventilation

is recommended for melt operations. Use safety glasses, if there is a potential for exposure to particles, which could cause mechanical injury to the eye. If vapor exposure causes eye discomfort, use a full-face respirator. No other precautions other than clean, body-covering clothing should be needed for handling PLA polymers. Use gloves with insulation for thermal protection when exposure to the melt is localized.

Combustibility

PLA polymers will burn. Clear to white smoke is produced when product burns. Toxic fumes are released under conditions of incomplete combustion. Do not permit dust to accumulate. Dust layers can be ignited by spontaneous combustion or other ignition sources. When suspended in air, dust can pose an explosion hazard. Firefighters should wear positive-pressure, self-contained breathing apparatuses and full protective equipment. Water or water fog is the preferred extinguishing medium. Foam, alcohol-resistant foam, carbon dioxide or dry chemicals may also be used. Soak thoroughly with water to cool and prevent re-ignition.

Disposal

DO NOT DUMP INTO ANY SEWERS, ON THE GROUND, OR INTO ANY BODY OF WATER. For unused or uncontaminated material, the preferred options include recycling into the process or sending to an industrial composting facility, if available; otherwise, send to an incinerator or other thermal destruction device. For used or contaminated material, the disposal options remain the same, although additional evaluation is required. (For example, in the U.S.A., see 40 CFR, Part 261, "Identification and Listing of Hazardous Waste.") All disposal methods must be in compliance with Federal, State/Provincial, and local laws and regulations.

Environmental Concerns

Generally speaking, lost pellets are not a problem in the environment except under unusual circumstances when they enter the marine environment. They are benign in terms of their physical environmental impact, but if ingested by waterfowl or aquatic life, they may mechanically cause adverse effects. Spills should be minimized, and they should be cleaned up when they happen. Plastics should not be discarded into the ocean or any other body of water.

Product Stewardship

NatureWorks LLC has a fundamental duty to all those that make and use our products, and for the environment in which we live. This duty is the basis for our Product Stewardship philosophy, by which we assess the health and environmental information on our products and their intended use, then take appropriate steps to protect the environment and the health of our employees and the public.

Customer Notice

NatureWorks LLC encourages its customers and potential users of its products to review their applications for such products from the standpoint of human health and environmental quality. To help ensure our products are not used in ways for which they were not intended or tested, our personnel will assist customers in dealing with ecological and product safety considerations. Your sales representative can arrange the proper contacts. NatureWorks LLC literature, including Material Safety Data sheets, should be consulted prior to the use of the company's products. These are available from your NatureWorks LLC representative.

NOTICE: No freedom from any patent owned by NatureWorks LLC or others is to be inferred. Because use conditions and applicable laws may differ from one location to another and may change with time, Customer is responsible for determining whether products and the information in this document are appropriate for Customer's use and for ensuring that Customer's workplace and disposal practices are in compliance with applicable laws and other governmental enactments. NatureWorks LLC assumes no obligation or liability for the information in this document. NO WARRANTIES ARE GIVEN; ALL IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR USE ARE EXPRESSLY EXCLUDED.

NOTICE REGARDING PROHIBITED USE RESTRICTIONS: NatureWorks LLC does not recommend any of its products, including samples, for use as: Components of, or packaging for, tobacco products; Components of products where the end product is intended for human or animal consumption; In any application that is intended for any internal contact with human body fluids or body tissues; As a critical component in any medical device that supports or sustains human life; In any product that is designed specifically for ingestion or internal use by pregnant women; and in any application designed specifically to promote or interfere with human reproduction.

For additional information in the U.S. and Canada, call toll-free 1-877-423-7659
In Europe, call 31-(0)35-699-1344
In Japan, call 81-33-285-0824

NatureWorks®
15305 Minnetonka Blvd., Minnetonka, MN 55345

NatureWorks and the NatureWorks logo are trademarks of NatureWorks LLC
Copyright © 2005 NatureWorks LLC

NWPKG0370205V2



NatureWorks® PLA Polymer 7000D Injection Stretch Blow Molded Bottles

NatureWorks® PLA polymer 7000D—a NatureWorks LLC product—is a bottles grade resin designed for injection stretch blow molded applications, using conventional ISBM equipment. PLA polymer 7000D typically processes at lower temperatures than PET and can retain a greater level of detail on conventional equipment.

Applications

Injection Stretch Blow Molded, or ISBM Bottles for 1:2 stage operations. Ideal for applications such as:

- Short shelf life dairy products
- Edible Oils

Preform Design

Preform design is critical in getting a container with good clarity and physical properties. Designing a preform for use as a PLA container is, to an extent, specific to the blow mold equipment, bottle design, and mold tooling. As a starting point, however, designing a preform with an areal (axial x hoop) stretch ratio (SR) of 8-11, an axial SR of 2-3, and a hoop SR of 4-5, should allow for the blow molding of the desired container. A preform designed with a thinner endcap might also be desired in order to prevent excess material accumulating in the base of the blown container.

Injection Molding of Preforms

A general-purpose screw designed to minimize residence time and shear is recommended.

Re-heating of Preforms

The heating of the preforms is critical in getting a container with good clarity and material distribution. Normal preform temperatures for running on a 2-step process have been between 80-100°C. This temperature may be lower or higher depending on the preform design, bottle design, and re-heating equipment that is being used.

Physical Properties	PLA Polymer 7000D	ASTM Method
Specific Gravity	1.25-1.28	D792
Melt Density (230°C)	1.08-1.12	D1238
Glass Transition Temperature 130-140°F (55-60°C)		D3417
Crystalline Melt Temperature 295-310°F (145-155°C)		D3418
MFR (210°C) 5-15		D1238A and B
Preform Temperature 80-100C		
Stretch Rod Speed 1.2-2 m/second		
Blow Mold Temperature 70-100F (21-38°C)		

⁽¹⁾ Typical properties; not to be construed as specifications.

Blow Molding Container

The base of any given bottle has a thicker material distribution than the sidewall. This thick area in the bottle needs to be distributed well and cooled quickly. This helps keep the base from deforming because the material is still warm in this area. A base design that includes ribs and a high pushup for reinforcement is recommended.

Process Details

Startup and Shutdown

PLA polymer is not compatible with a wide variety of resins, and special purging sequences should be followed:

1. At normal operating temperatures for current polymer in injection molder, purge with polypropylene (PP) or polyethylene (PE), preferably starting with a low MI (high viscosity) PP, switching to a high MI (low viscosity) PP.
2. Bring injection molder to steady state at normal operating temperatures for PLA (listed on reverse side) while running PP.
3. Vacuum out hopper system and any other potential points where

contamination could occur.

4. Introduce PLA resin into the injection molder at the recommended operating temperatures—see operating temperatures, listed on reverse side.
5. It will be obvious when pure 7000D is being extruded, as it gives a clear, steady melt.
6. At shutdown, purge machine with a high-viscosity resin, such as PP.

Note: If transitioning from PET to PLA polymer, it is advised to first transition from these materials to a low melt index (higher viscosity), PP or PE. Follow this transition with one to a higher MI (lower viscosity) PP or PE. Next, lower temperatures to those for PLA before transitioning to PLA.



NatureWorks® PLA- Polymer 7000D

Melt Temperature	390-430°F	200-220°C
Feed Throat	70°F	20°C
Feed Section	355°F	180°C
Compression Section	410°F	210°C
Metering Section	410-430°F	210-220°C
Nozzle	410-430°F	210-220°C
Mold	70-100°F	21-38°C
Back Pressure	100-200psi	
Mold Shrinkage	0.004 in/in. +/- .001	

* Note: These are starting points and may need to be optimized. It is very important to optimize back-pressure, process temperature, mold temperature, and injection speed such that the cycle time and the internal stresses in the finished part are kept to a minimum. This will help keep the shrinkage of the preform upon re-heating to the lowest level possible while keeping preform production as high as possible. Using a hot runner system in the injection-molding step is also recommended to help keep shear stress and preform shrinkage to a minimum.

Drying

In-line drying capabilities are essential to process PLA 7000D, which is supplied with a moisture content of less than 0.025% (250 ppm). The recommended moisture content to prevent viscosity degradation and possible lactide reformation is less than 0.010% (100ppm). Typical drying conditions are 4 hours at 212°F (100°C) or to a dew point of -30°F (-35°C), air-flow rate of greater than 0.5 cfm/lbs per hour of resin throughput. The resin should not be exposed to atmospheric conditions after drying. Transfer lines and hoppers should be sealed or padded with inert gas. Keep resin package sealed until ready to use and promptly reseal packages of unused material.

Compostability

PLA polymer 7000D has been shown to biodegrade similarly to paper under simulated composting conditions (ASTM D5338 @ 58°C (135°F)) and passes proposed European composting certification standards. Composting is a method of waste disposal that allows organic materials to be recycled into a product that can be used as a valuable soil amendment. PLA is made primarily of polylactic acid, a repeating chain of lactic acid, which undergoes a 2-step degradation process. First, the moisture and heat in the compost pile attack the PLA polymer chains and split them apart, creating smaller polymers, and finally, lactic acid. Microorganisms in compost and soil consume the smaller polymer fragments and lactic acid as nutrients. Since lactic acid is widely found in nature, a large number of organisms metabolize lactic acid. At a minimum, fungi and bacteria are involved in PLA degradation. The end result of the process is carbon dioxide, water and also humus, a soil nutrient. This degradation process is temperature and



humidity dependent. Regulatory guidelines and standards for composting revolve around four basic criteria: Material Characteristics, Biodegradation, Disintegration, and Ecotoxicity. Description of the requirements of these testing can be found in the appropriate geographical area: DIN V 54900-1 (Germany), EN 13432 (EU), ASTM D 6400 (USA), GreenPla (Japan). This grade of NatureWorks® PLA meets the requirements of these four standards with limitation of maximum layer thickness of 1650 µm and for coating layers up to 37 µm thick.

FDA Status

U.S. Status-

This is to advise you that on January 3, 2002 FCN 000178 submitted by NatureWorks LLC to FDA became effective. This effective notification is part of list currently maintained on FDA's website at <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/opa-fcn.html>. This grade of NatureWorks® PLA may therefore be used in food packaging materials and, as such, is a permitted component of such materials pursuant to section 201(s) of the Federal, Drug, and Cosmetic Act, and Parts 182, 184, and 186 of the Food Additive Regulations. All additives and adjuncts contained in the referenced NatureWorks® PLA formulation meet the applicable sections of the Federal Food, Drug, and Cosmetic Act. The finished polymer is approved for all food types and B-H use conditions. We urge all of our customers to perform GMP (Good Manufacturing Procedures) when constructing a package so that it is suitable for the end use. Again, for any application, should you need further clarification, please do not hesitate to contact NatureWorks LLC.