

INCORPORATION DE LUZERNE DANS DES FORMULATIONS À BASE D'EXTRAITS DE CÉRÉALES : DÉVELOPPEMENT DE MATÉRIAUX BIODÉGRADABLES

INCORPORATION OF ALFALFA IN CEREAL EXTRACTS-BASED FORMULATIONS: DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE MATERIALS

Delphine CLAUDEL, Alexandre GALODE,
Philippe DRONE, Nathalie LEBLANC, Michel CASTANDET et Richard GATTIN*

École d'Ingénieurs en Agriculture (Esitpa)
Laboratoire de Génie des Matériaux de l'Aliment (LGMA)
Rue Grande – Bp 607 – 27 106 Val de Reuil Cedex
Tél : 02 32 59 70 71 ; Fax : 02 32 59 87 32

Reçu le 31 octobre 2005

Afin d'apporter à un matériau biodégradable les propriétés liées à son utilisation, l'incorporation de fibres naturelles s'avère le plus souvent indispensable. Dans l'objectif de réaliser une capsule biodégradable par extrusion puis thermoformage, nos recherches se sont orientées vers l'incorporation de luzerne dans une matrice à base d'extraits de céréales. À la suite de résultats concluants obtenus à l'échelle du laboratoire, concernant notamment les propriétés mécaniques du matériau et le maintien de son caractère biodégradable, des essais pré-industriels ont été menés avec succès. Une commercialisation de l'agro-matériau est désormais entreprise.

To bring to a biodegradable material properties related to its use, incorporation of natural fibres is necessary. In the aim to do a biodegradable capsule by extrusion followed by thermoforming, our researches are directed towards incorporation of alfalfa in a material made of cereal flours. After conclusive results in the laboratory concerning mechanical properties and conservation of the biodegradable character of the material, preindustrial assays have been successfully led. Marketing of the agro-material is now undertaken.

INTRODUCTION

Les recherches scientifiques menées dans le domaine des agro-matériaux sont nombreuses, preuve de l'intérêt porté à cette nouvelle génération de produits. Les efforts actuels en matière de recherche sont de plus en plus dirigés vers des matériaux biodégradables et bioassimilables par l'environnement.^{1,2}

La norme française NF EN 13432 de novembre 2000 définit les exigences des emballages valorisables par compostage et biodégradation. La biodégradabilité ultime est la décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux, sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, ce qui

conduit à l'apparition d'une nouvelle biomasse. Cette même norme stipule que « les matériaux et constituants d'emballage d'origine naturelle qui n'ont pas été modifiés par des méthodes chimiques, tels que le bois, la fibre de bois, la fibre de coton, l'amidon, la pâte à papier ou le jute, doivent être reconnus comme biodégradables sans être soumis à essais ».³

Aujourd'hui, le marché des « matériaux plastiques biodégradables » est la convoitise de deux principaux produits biodégradables : le PLA (poly (lactic acid)) et le Mater-Bi (à base d'amidon).

L'un des biopolymères le plus couramment incorporé est effectivement l'amidon, connu pour ses bonnes propriétés filmogènes.⁴

L'élaboration de films à base de gluten a également été étudiée.⁵

* Corresponding author: rgattin@esitpa.org

Ces produits ont cependant l'inconvénient d'être coûteux. De plus, les propriétés mécaniques nécessitent d'être améliorées, par l'incorporation d'autres agro-ressources fibreuses telles que le lin, le bois,...ou la luzerne.

La luzerne, appelée aussi *Medicago sativa*, est une des plantes fourragères les plus répandues sur tous les continents. Cette plante se cultive sous toutes les latitudes. Elle trouve cependant son plus grand développement dans les zones tempérées chaudes : Etats-Unis, Amérique du Sud, Asie, Japon, Australie... Au total, la luzerne représente dans le monde près de trente deux millions d'hectares, dont treize proviennent de l'Amérique du Nord, et seulement 600 à 700 000 hectares en France. La luzerne a des qualités reconnues : productivité, résistance à la sécheresse, régularité de production, fixation symbiotique de l'azote, bon précédent cultural. La luzerne est un produit industriel, utilisé sous forme déshydratée. La déshydratation est le procédé de conservation le plus utilisé et, celui qui préserve le mieux les qualités initiales du fourrage. Elle réduit au minimum les pertes par respiration du fait du traitement immédiat du produit dès sa récolte. Elle permet aussi de réduire la dégradabilité des protéines et de préserver tous les composés nutritionnels de la plante. Compte tenu des qualités spécifiques de la luzerne déshydratée, son débouché principal est l'alimentation animale. Particulièrement, la luzerne entre de façon importante dans la composition des rations herbivores qu'ils soient ruminants (bovins) ou non (lapins et chevaux), notamment pour ses apports en fibres. La luzerne est aussi utilisée dans le cadre de l'alimentation humaine pour des populations ayant des problèmes de malnutrition. Actuellement, d'autres applications sont à l'état de recherche dans les domaines de la pharmacie et de la cosmétique, et de l'agro-alimentaire.⁶

L'utilisation d'extraits de céréales est une voie intéressante pour mettre au point des matériaux biodégradables car ces substances naturelles

contiennent un mélange avantageux d'amidon, de protéines et autres constituants naturels. Les premiers travaux ont montré que des formulations à base d'extraits de céréales sont de bonnes candidates pour le développement de ce type de nouveaux produits.⁷

L'objectif de ce travail a été d'incorporer un maximum de luzerne dans un matériau biodégradable à base de farine de céréales afin que l'agro-matériau réponde à l'application envisagée : une capsule fermée de volume environ 15 cm³. L'agro-matériau doit donc présenter des propriétés mécaniques suffisantes pour permettre un thermoformage. Un transfert à l'échelle pré-industrielle a ensuite été réalisé. Une comparaison des propriétés mécaniques des matériaux élaborés a alors été entreprise. Enfin, le matériau devant garder son intégrité pendant 24h dans l'eau, puis être biodégradable en milieu liquide, un test de délitescence et une étude de sa biodégradation d'après les recommandations des normes ISO/CEN ont été entrepris.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

1. La matière première

L'extrait de céréale pour l'élaboration des agro-matériaux nous a été fourni par des meuniers. Un programme sur le fractionnement de céréales a en effet été mis en place afin d'isoler différentes fractions histologiques des grains et d'identifier des fonctionnalités intéressantes.

La luzerne nous a été fournie par une coopérative agricole sous forme de granulés déshydratés.

2. Les matériels et méthodes de mise en forme

2.1. Formulations

Les formulations à base d'extraits de farine de blé et de différents additifs et plastifiants ont été réalisées dans les proportions indiquées dans le tableau 1.

Les mélanges des formulations ont été réalisés à l'aide d'un turbo-mélangeur de type Kaiser. Chaque formulation a été homogénéisée à 1000tr. min⁻¹ pendant 1 minute.

Tableau 1

Pourcentages des différents constituants des formulations de base						
	E	F	G	I	J	K
Farine	56,5	56,5	56,5	65,5	56,9	60,9
Glycérol	4,3	10,4	13,0	18,3	18,3	21,3
Carbonate de Calcium	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0	2,6
Stéarate de Magnésium	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	1,7
Silice				0,4		0,4
Sorbitol	6,1	4,3	1,7			
Lactate sodium	8,6	4,3	4,3			
Eau	13	13	13	13	13	13

À chacune de ces formulations de base, jusqu'à 40% de luzerne par pas de 5% ont par la suite été incorporés. La luzerne a été au préalable broyée à 2 mm.

2.2. Matériels d'extrusion des agro-matériaux

La mise en forme des agro-matériaux à base de céréales et de luzerne a été réalisée par extrusion monovis.

L'extrudeuse monovis utilisée est de marque Scamex S.2032. Une première extrusion à 120°C et 50tr. min⁻¹ (vitesse de vis) a permis d'obtenir des granulés en plaçant à la sortie de la filière un granulateur Scamex de type 311-05.

Ceux-ci ont subi une seconde extrusion dans les mêmes conditions afin d'obtenir les bandes. A la sortie de la filière plate, une calandreuse Scamex de type 311 a permis d'aplanir les bandes.

La pression à l'intérieur du fourreau est relevée pour chaque essai de formulation.

Les propriétés mécaniques des bandes obtenues par extrusion monovis ont été déterminées avec un Instron 5542 au L'ECAP (équipe de l'UMR 6522 du CNRS). Cinq éprouvettes ont été découpées à l'emporte-pièce : elles avaient une largeur de 25mm, une longueur de 125mm. La vitesse de traction était de 20mm.min⁻¹.

Les matériaux à base de produits amylicés étant sensibles à l'humidité, les pourcentages d'humidité des mélanges, granulés et bandes ont été déterminés après passage à l'étuve à 105°C pendant 24 h.

2.3. Essais pré-industriels

Des essais pré-industriels ont été réalisés à l'ISPA (Institut Supérieur de la Plasturgie d'Alençon, France) sur la formulation retenue à la suite des essais en laboratoire.

Le mélangeage a été réalisé avec un turbomélangeur Caccia CP 200. Des batch de 40Kg ont été préparés à 5000 tours.min⁻¹.

Le compoundage a été réalisé à l'aide d'une compoundeuse Buss E46 B, composée de deux vis perpendiculaires. La première de dimension 30D sert à malaxer le mélange et la seconde de dimension 30D également sert à la plastification et à l'extrusion proprement dite des granulés. En sortie du deuxième fourreau est adaptée une filière de révolution permettant la réalisation de granulés de 2 mm de diamètre. Cette compoundeuse est alimentée par une ligne de doseurs pondéraux K-Tron T 20.

L'extrusion des bandes a été faite sur un extrudeur Ide ME 60/3 avec un banc de calandrage Samafor. En sortie de fourreau a été adaptée une filière plate permettant d'obtenir des laizes de 60cm de large.

Ces deux étapes ont été réalisées sur la base des données techniques issues du laboratoire.

Les propriétés mécaniques et les pourcentages d'humidité ont été déterminés comme précédemment.

Le thermoformage a ensuite été réalisé sur un équipement Formech 450 de façon manuelle et sous vide. Un moule a été spécifiquement conçu pour former des capsules de 2cm de profondeur. Le temps de chauffage a été optimisé à 16 secondes et le temps d'application du vide était d'une minute.

La Fig. 1 représente la forme d'une capsule :

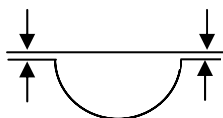


Fig. 1 – Schéma d'une capsule vue de profil.

Une capsule correspond à une demi ellipse de 10 sur 8 cm et de profondeur 2 cm environ. Sur une plaque de 60cm sur 60 cm, 16 capsules peuvent être formées. Une plaque de même dimension non thermoformée sera par la suite thermosoudée sur la partie thermoformée.

3. Test de délitescence dans l'eau

Le matériau pour son application future évoluera en milieu liquide. Il est donc intéressant de connaître auparavant le pourcentage de perte de masse dans l'eau qui correspond en réalité à sa solubilisation et à sa délitescence. De plus, le caractère hydrophile du matériau influence la biodégradabilité.

Le pourcentage de délitescence dans l'eau représente le pourcentage de matière sèche solubilisée ou délitée dans l'eau après 24 h d'immersion et d'agitation. Pour chaque échantillon, deux disques d'environ 2 cm de diamètre sont découpés, pesés, séchés pendant 24 h à 105°C, puis repesés. Ils sont ensuite immergés pendant 24 h dans 50 mL d'eau contenant de l'azide de sodium (0,04%) pour éviter le développement de micro-organismes. Les morceaux de films sont à nouveau séchés et enfin pesés. Le pourcentage de matière délitée dans l'eau après 24 h s'exprime comme ci-dessous :

$$\%D = \frac{(M_{S0} - P_{24})}{P_0} \times 100$$

Avec : %D : pourcentage de matière délitée

P_0 : masse de matière initiale (g)

M_{S0} : masse de matière sèche (g)

P_{24} : masse de matière après 24h d'immersion dans de l'eau en présence d'azide de sodium et 24h de séchage à l'étuve (g)

Pour ces tests, un minimum de quatre essais est réalisé pour vérifier la répétabilité des résultats.

Ce test de délitescence a également été réalisé à la suite des essais pré-industriels.

4. Etude de biodégradation en milieu liquide (norme ISO/CEN 14852)

La biodégradabilité d'un matériau plastique peut être déterminée en utilisant des micro-organismes aérobies en milieu aqueux.⁸ Le milieu de culture est un milieu inorganique (1,5L), le matériau à tester est le seul composé organique (seule source de carbone et d'énergie), et l'inoculum dans cette étude est le mélange de souches contenu dans les gélules DBO (Cole-Palmer). L'ensemble est agité et aéré avec de l'air exempt de CO₂ (piégé par Ba(OH)₂), pendant une durée qui est fonction de la cinétique de la minéralisation mais qui n'excède pas 6 mois. Au début de l'expérience, le débit de l'air a été réglé à environ 80mL.min⁻¹, le pH du milieu est de 7,1 et la température de 25°C.

Quatre bio-réacteurs sont utilisés : un comme témoin permettant d'estimer la respiration endogène de l'inoculum et trois essais contenant le substrat, sous forme d'un morceau de matériau de 2x2cm et pesant environ 4g. Par différence avec le témoin, on estime la fraction de carbone du matériau minéralisée sous forme CO₂. La détermination du CO₂ a été réalisée par la méthode titrimétrique utilisant une solution de Ba(OH)₂ pour piéger le CO₂. Dans les réacteurs d'essais,

l'échantillon de matériau est contenu dans un filet et suspendu dans le milieu grâce à un fil fixé à l'un des bouchons.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

1. Mise en forme d'agro-matériaux par extrusion

1.1. À l'échelle du laboratoire

L'objectif était d'élaborer des bandes d'agro-matériaux par extrusion monovis en incorporant un maximum de luzerne. La luzerne a été incorporée jusqu'à 40%.

Les granules et les bandes obtenus, présentées sur les Photos 1 et 2, ne montrent pas de bulles en surface.

Pour chacun des essais de formulations, les granules ont eu un aspect homogène et bien plastifié.

Les bandes obtenues sans luzerne sont toutes très homogènes et très souples, quelles que soient leur composition.

Pour les témoins, la pression matière était très faible : de l'ordre de 40 à 90 bars de la filière granulés à la filière plate.

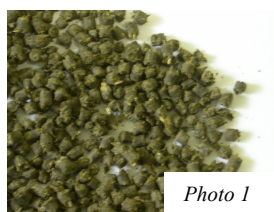
À de faibles taux d'incorporation de luzerne (20 à 30 %), les bandes ont un aspect très souple. Au-delà, le matériau a tendance à se rigidifier voire

à être cassant. Le glycérol joue un rôle important en assouplissant le matériau. Pour conserver cette souplesse et renforcer les propriétés mécaniques, d'autres plastifiants ont été utilisés (Tableau 1). D'un point de vue visuel, c'est la formulation K qui a été retenue : elle présentait les meilleures propriétés de souplesse et de rugosité.

Plus le taux d'incorporation de la luzerne est important et plus la pression est haute, pour des conditions expérimentales identiques, ce qui traduit un passage dans l'extrudeuse de plus en plus difficile. Une différence est aussi observable entre l'étape granulés et l'étape bandes, car l'eau s'évapore en partie du biomatériau lors du process ; c'est pourquoi pour un même matériau il y a une différence s'évaluant entre 30 et 50 bars selon les formulations.

Suite à d'autres études réalisées au laboratoire, il a été remarqué que le taux d'humidité est lié à la pression subie par la matière. La luzerne utilisée est déshydratée, elle a un pourcentage d'humidité allant de 7 à 9%. Ce faible taux est sûrement responsable d'une telle hausse de pression.

Un suivi du taux d'humidité au cours du process a donc été réalisé pour chaque essai. Les résultats regroupés sur le tableau 2 montrent que les matériaux témoins sont plus humides que ceux avec de la luzerne.



Granulés (photo 1) et bandes (photo 2) obtenus par extrusion monovis.

Tableau 2

Taux d'humidité des essais de formulations

% humidité	mélanges	granulés	bandes
Matériau témoin	25,5	21,3	17,8
Matériau avec luzerne (40%)	19,9	15,6	13,1

Les échantillons perdent environ 7% d'eau au cours du process d'extrusion avec ou sans luzerne. Et il y a une différence de 5% entre les matériaux témoins et ceux avec de la luzerne. C'est pourquoi, lors de l'extrusion des biomatériaux, la pression exercée est plus importante en présence de luzerne.

1.2. À l'échelle pré-industrielle

Lors du mélangeage, l'ampérage du turbo-mélangeur ne doit pas dépasser le seuil de

70 ampères. Pour tous les mélanges effectués ce seuil n'a pas été atteint.

En revanche, la température a augmenté au cours du mélangeage. Cette augmentation a provoqué une perte d'eau de la formulation. L'eau est importante car elle joue un rôle de plastifiant et de destructurant. Par conséquent, cette diminution d'eau a engendré des difficultés d'extrusion. Pour pallier ce problème d'évaporation d'eau, 10% d'eau ont été rajoutés lors de cette étape de mélangeage.

Sur le Tableau 3, les taux d'humidité obtenus après mélangeage indiquent que la formulation réhydratée comporte environ 8% d'eau en plus après cette étape.

La formulation a donc été adaptée en la réhydratant au-delà du taux d'humidité observé au laboratoire, pour pallier l'évaporation lors des étapes de mélangeage, de compoundage et

d'extrusion des bandes. En effet, les vis d'extrusion étant plus longues, les pertes d'eau engendrées lors des passages sont plus importantes (Tableau 4). Pour éviter au maximum les pertes d'eau, l'alimentation de la compoundeuse s'est effectuée en tête de la première vis et la zone de dégazage a été obstruée.

Tableau 3

Comparaison des taux d'humidité des différents mélanges

Mélange	L.G.M.A.	I.S.P.A.	I.S.P.A. réhydratée
% d'humidité	19,9	15,7	23,1

Tableau 4

Taux d'humidité des granulés obtenus au LGMA et à l'ISPA

Granulés	L.G.M.A.	I.S.P.A.
% d'humidité	15,6	11,3

Malgré la réhydratation effectuée, les granulés obtenus à l'I.S.P.A. sont plus secs que les granulés de référence (ceux réalisés au laboratoire).

Le refroidissement et le transport des granulés en sortie de filière de révolution sont normalement assurés par de l'eau. Or les granulés s'agglomèrent au contact de l'eau car le matériau y est très sensible. Afin de résoudre ce problème, un refroidissement par air a été installé.

La formation des bandes a été réalisée à partir des granulés et de la poudre.

L'extrusion directe, à partir de la formulation réalisée au turbo mélangeur, s'est avérée relativement délicate, puisque la matière ne s'écoulait pas par gravité dans la trémie d'alimentation. Une

introduction manuelle a permis toutefois l'obtention de bandes vertes, rugueuses mais ayant des propriétés mécaniques trop faibles pour l'application prévue. Le taux d'humidité des bandes réalisées est de 10%, alors que celles effectuées au laboratoire, après deux passages dans l'extrudeuse, ont un taux d'humidité de 13%.

L'extrusion des granulés compoundés s'est avérée plus facile (ceux-ci alimentant correctement l'extrudeuse). Des bandes extrudées plus souples que les précédentes ont été obtenues. Elles avaient une couleur noire (Photo 3) due probablement à une dégradation de la luzerne du fait des deux passages dans les extrudeuses.



Bandes obtenus lors des essais pré-industriels (laizes de 60 cm de large).

2. Etude des propriétés mécaniques des agro-matériaux

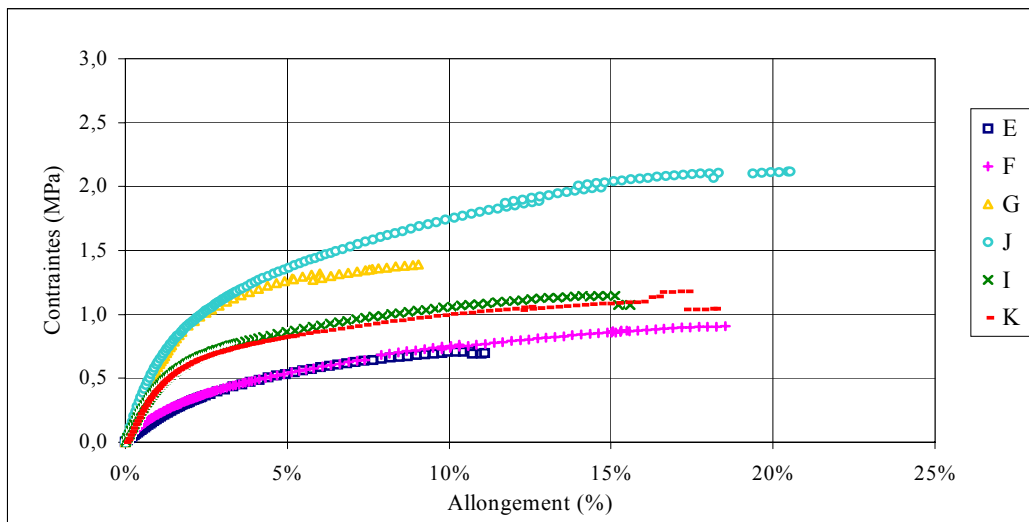
Les tenues mécaniques sont indispensables car, par la suite, le matériau sera thermoformé, c'est à

dire qu'il sera déformé et moulé à chaud sous l'action d'une contrainte.

L'effet de la luzerne incorporée dans une formulation, sur les propriétés mécaniques de traction a donc été évalué.

Les résultats obtenus pour les matériaux témoins (sans luzerne) sont présentés sur le

Graphique 1.



Graphique 1 – Courbes de traction pour les matériaux témoins.

Les résultats montrent qu'il y a deux types de matériaux.

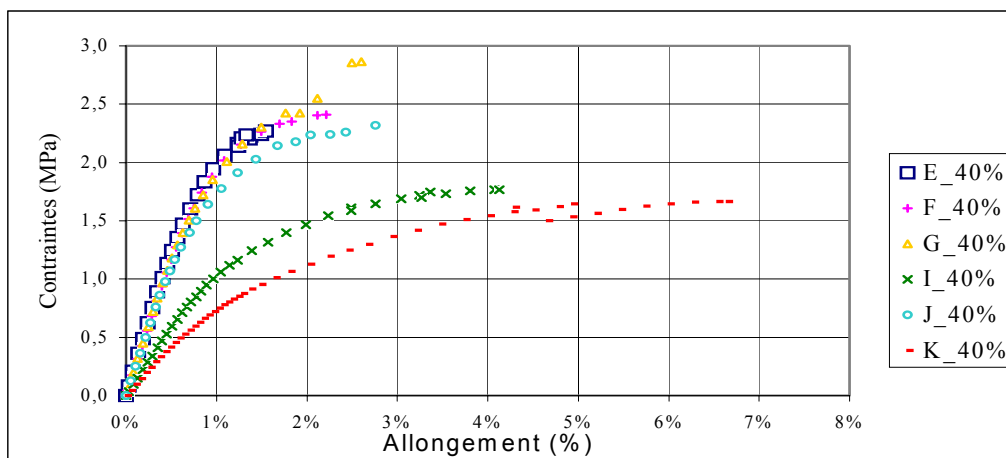
D'un côté, les formulations E, et F, proches en composition, supportent de faibles contraintes inférieures à 1 MPa. Ces deux matériaux contiennent toutes deux du lactate de sodium (Tableau 1). Elles semblent aussi avoir un faible allongement à la rupture. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une part du lactate de sodium, ainsi que du sorbitol, qui est aussi un plastifiant de nature à rigidifier le matériau. D'autre part ces trois matériaux comportent un faible taux de glycérol, qui lui, a l'avantage de rendre le matériau plus souple et plus élastique.

D'un autre côté, les matériaux I, J, et K proposent de meilleures caractéristiques : un meilleur

allongement entre 15 et 20% et une contrainte supérieure à 1 MPa. Comme précédemment, la composition joue un rôle essentiel dans la tenue mécanique du matériau. Pour ces trois matériaux, le sorbitol et le lactate de sodium ont été abandonnés de la formulation et remplacés par un taux de glycérol supérieur, d'où des propriétés plus intéressantes.

D'après le Graphique 1, c'est le matériau J qui semble avoir les meilleures propriétés : allongement maximum de 21% environ pour une contrainte de 2,2 MPa.

Le Graphique 2 montre l'influence de la luzerne sur les propriétés mécaniques du biomatériau.



Graphique 2 – Courbes de traction pour les matériaux à 40% de luzerne.

Comme pour les matériaux témoins, deux groupes se différencient. D'une part les matériaux E, F, G, et J supportent entre 2 et 2,5 MPa pour un allongement maximum de 3%, et d'autre part, les matériaux I et K qui eux supportent entre 1,5 MPa et 2 MPa pour une déformation maximale de 7% environ. Le premier groupe est ductile, il propose une tenue mécanique plus résistante alors que le second est plus élastique. Le pourcentage de glycérol est de plus en plus important des formulations E vers K (Tableau 1). C'est ce constituant qui rend le matériau plus souple et donc plus élastique. La formulation E à 40% de luzerne est composée de seulement 2,6% de glycérol contre 12,8% pour la formulation K à 40%.

Le fait d'incorporer de la luzerne dans la matrice réduit l'élasticité du matériau et le rend plus dur. Les matériaux témoins avant rupture s'allongent de plus de 10% alors qu'au contraire ceux avec de la luzerne à moins de 10%. Ces résultats confirment des travaux antérieurs. En effet, une étude a montré que l'incorporation de luzerne jusqu'à 20% dans une matrice de base

renforce les propriétés mécaniques et qu'au delà, la ductilité et l'élasticité étaient alors plus faibles.⁹

Précédemment, en comparant entre eux les matériaux témoins, c'est la formulation J qui semblait proposer les meilleures propriétés. Par contre, en incorporant de la luzerne, c'est la formulation K qui a les propriétés les plus acceptables. Cette formulation a été retenue pour les essais pré-industriels car c'est aussi celle qui est la moins chère : 0,75€/Kg à l'échelle du laboratoire.

A la suite des essais pré-industriels, des tests de traction ont été effectués pour comparer les propriétés des matériaux réalisés à l'I.S.P.A. et au L.G.M.A.

Le graphique 3 représente les tests de traction réalisés sur les bandes élaborées à l'I.S.P.A. à partir de mélanges et de granulés, ainsi que la formulation réalisée au laboratoire contenant 35% de luzerne.

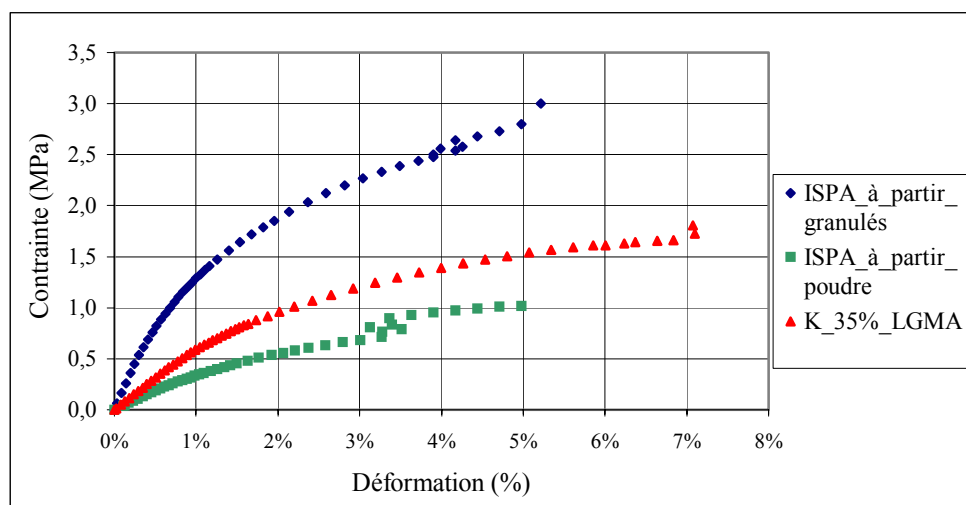
En effet, le matériau référence n'est plus la formulation K à 40% de luzerne mais celle à 35%, dès lors que la formulation a été réhydratée. Les pourcentages réels pour ces essais sont donnés dans le Tableau 5.

Tableau 5

Pourcentages réels de la formulation réhydratée à l'I.S.P.A. et de la formulation K 35%

	Formulation réhydratée à l'I.S.P.A.	K 35%
Farine M7	33,2	39,6
Glycérol	11,6	13,8
Carbonate de Calcium	1,4	1,7
Stéarate de Magnésium	1,0	1,1
Eau	16,2	8,5
Silice	0,2	0,3
Luzerne	36,4	35,0
Total	100	100

Ces deux formulations possèdent quasiment le même taux de luzerne et présentent des compositions très proches.



Graphique 3 – Courbes de traction sur les matériaux K_40% réhydratés de l'I.S.P.A. et K_35% du L.G.M.A.

Les deux essais réalisés à l'I.S.P.A. possèdent la même élasticité, environ 5% contre 7% pour celui élaboré au L.G.M.A. Une différence est observable au niveau de la résistance à la rupture. Le biomatériau à partir de granulés est plus



En effet, la plaque thermoformée présentée sur la photographie 4 est un exemple de plaques obtenues à partir de la formulation réhydratée comportant 40% de luzerne.

3. Résultats du test de délitescence

Le test de délitescence dans l'eau montre la sensibilité plus ou moins marquée du matériau

résistant, il supporte jusqu'à 3MPa alors que celui fait à partir de poudre ne supporte que 1MPa.

Les deux bandes réalisées à l'ISPA ont certes perdu de l'élasticité, mais restent thermoformables.

Plaque thermoformée (photo4) obtenue lors des essais pré-industriels (laizes de 60 cm de large).

vis-à-vis de l'eau. Les résultats pour les différents matériaux sont regroupés dans le tableau 6.

Le taux d'incorporation de la luzerne a une influence sur la perte de masse du matériau. L'augmentation de cette charge dans la matrice fait croître le pourcentage de matière perdue dans l'eau. En comparant, le matériau témoin K et la formulation K à 40% de luzerne, une différence de 8,4% de matériau perdu est observable.

Tableau 6

Tableau récapitulatif des tests de délitescence après 24h

	Perte de masse (%)	Ecart-type (%)
E_40%	31,5	3,6
F_40%	49,9	0,6
G_40%	43,3	2,2
I_40%	21,5	0,9
J_40%	21,7	1,5
K_40%	21,9	0,4
K	13,5	0,3

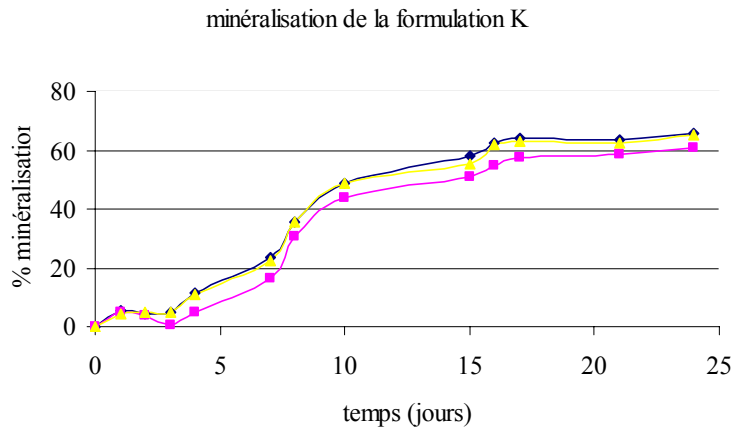
De plus, l'incorporation de certains plastifiants change le comportement du matériau face à l'eau. La perte de masse moyenne pour un biomatériau à 40% de luzerne contenant du lactate de sodium, (formulations E, F, G du Tableau 1) est de 41,5%, alors que pour des matériaux sans ce constituant elle n'est que de 21,7% environ, avec des tests qui se répètent parfaitement. Il est important de noter que les matériaux du second groupe (I, J et K), c'est-à-dire sans lactate de sodium ont gardé leur intégrité pendant 24 heures dans l'eau alors que les autres matériaux se sont fragmentés.

Ces essais montrent que le matériau est très sensible à l'eau et donnent une idée de la vitesse à laquelle le matériau sera dégradé en présence de micro-organismes.

Les biomatériaux obtenus à la suite des essais pré-industriels présentent un comportement identique vis à vis de l'eau : à partir de poudres ou granulés, on enregistre pour les bandes une perte de masse de 21% en 24h, identique aux résultats obtenus au laboratoire.

4. Résultats de biodégradation obtenus en utilisant la norme ISO/CEN 14852

Le Graphique 4 présente la courbe de minéralisation pour la formulation K comportant 40% de luzerne et retenue à la suite des essais menées au laboratoire.



Graphique 4 – Minéralisation de l'échantillon K selon la norme ISO/CEN 14 852.

Les trois courbes de biodégradation étant très proches, les essais présentent donc une bonne répétabilité.

Au départ, on note une phase de latence d'environ 3 jours. Cela semble indiquer une colonisation de surface du matériau lente et/ou une faune microbienne mal adaptée. La phase de minéralisation se déroule ensuite jusqu'au 17^{ème} jour où la phase plateau est atteinte. On note alors un taux de minéralisation de plus de 60%, indiquant que selon la norme ISO/CEN 14 852, le matériau est biodégradable.

CONCLUSION

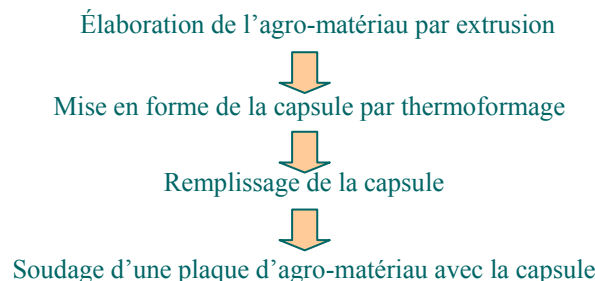
Cette étude avait pour objectif de mettre au point une capsule biodégradable en incorporant un maximum de luzerne.

Le travail réalisé au laboratoire a permis de définir et d'optimiser la formulation finale retenue, de maîtriser les techniques d'extrusion, ainsi que

de caractériser d'un point de vue physique, et mécanique l'agro-matériau. Ainsi, un choix de formulation a pu être retenu : il s'agit de la formulation K incorporant 40% de luzerne.

L'objectif final ne se situait pas à l'échelle du laboratoire, mais à l'échelle industrielle afin de monter une chaîne de production pour ce nouveau produit. Le support élaboré à partir des produits naturels est novateur grâce à son caractère biodégradable qui demeure. En effet, l'étude de biodégradation selon la norme ISO/CEN 14 852 a montré que l'agro-matériau réalisé restait biodégradable. Cet aspect est primordial, car il véhicule une image positive vis-à-vis de l'environnement.

Toutefois, avant de débiter la production d'un tel produit, il faudra s'assurer que l'enchaînement du process de production de la capsule selon le schéma suivant :



se déroulera sans aucun problème majeur.

Enfin les capsules réalisées devront être efficaces dans le cadre de l'application prévue.

REMERCIEMENTS : Les auteurs remercient l'équipe L'ECAP de l'UMR 6522 du CNRS pour les essais mécaniques ainsi que l'ISPA pour les essais pré-industriels.

RÉFÉRENCES

1. A. Calmon-Decriaud, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, 1998.
2. R. Gattin, Thèse de doctorat de l'Université Reims Champagne Ardenne, 2001.
3. Norme française NF EN 13 432 (2000).

4. E. Salomon, Thèse de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 1993.
5. N. Gontard, Thèse de Chimie des matériaux, Université Montpellier II, 1991.
6. M. Mauriès, Editions France Agricole, 1994.
7. N. Leblanc, R. Gattin, C. Jourdanne, L. Rodriguez, P. Drone et M. Castandet, *Chemi.Bull « Politechnica » Univ. Timisoara*, 2003, 48, 1-2.
8. International Standard ISO/CEN 14852 (1998).
9. J. Fritsch, Rapport de stage initiation recherche de l'Esitpa, 2003, p. 45.