

## **Élaboration et caractérisation d'un matériau biodégradable à base d'amidon de manioc renforcé par les microfibrilles de mésocarpes de coco**

**Ahmed DOUMBIA<sup>1\*</sup>, Pierre J.-M. R. DABLE<sup>1</sup> et Edja F. ASSANVO<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> *Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny Yamoussoukro, Ecole Doctorale Polytechnique, Laboratoire de Mécanique et Sciences des Matériaux, BP 1093 Yamoussoukro, Côte d'Ivoire*

<sup>2</sup> *Université Nangui Abrogoua, UFR-SFA, Laboratoire Thermodynamique et Physico-chimie du Milieu, BP 801 Abidjan 02, Côte d'Ivoire*

---

\* Correspondance, courriel : [fackoly1@gmail.com](mailto:fackoly1@gmail.com)

### **Résumé**

L'objectif de cet article est d'élaborer un matériau biodégradable par l'utilisation de ressources renouvelables. Pour cela, on utilise l'amidon de manioc, le glycérol, les microfibrilles de mésocarpes de coco et la chaux hydraulique naturelle de type NHL-3,5 respectivement comme la matrice, le plastifiant, le renfort et l'agent hydrophobe. Pour la caractérisation, les tests de résonance magnétique nucléaire du proton, d'infrarouge à transformée de Fourier, d'analyse calorimétrique différentielle, d'analyse thermogravimétrique, et de résistances chimique et mécanique sont effectués. Les résultats montrent que les matériaux ont des propriétés physico-chimiques et mécaniques acceptables et une meilleure tenue au toucher. Cependant leur caractère hydrophobe reste indésirable. Ces films sont des matériaux nouveaux biodégradables qui apportent une solution aux problèmes environnementaux liés à l'utilisation des plastiques d'origine fossile.

**Mots-clés :** *amidon, glycérol, biodégradables, film, microfibrilles, chaux.*

### **Abstract**

**Development and characterization of a biodegradable material based on cassava starch reinforced with coconut mesocarp microfibers**

The purpose of this article is to develop a biodegradable material using renewable resources. For this, we use cassava starch, glycerol, coconut mesocarp microfibers and NHL-3.5 natural hydraulic lime, respectively as the matrix, the plasticizer, the reinforcement and the hydrophobic agent. For characterization, proton nuclear magnetic resonance, Fourier transform infrared, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and chemical and mechanical resistance tests are performed. The results show that the materials have acceptable physico-chemical and mechanical properties and a better hold to the touch. However, their hydrophobic character remains undesirable. These films are new biodegradable materials that provide a solution to environmental problems related to the use of fossil plastics.

**Keywords :** *starch, glycerol, biodegradable, film, microfibers, lime.*

## 1. Introduction

L'utilisation de ressources fossiles pour des besoins divers entraîne considérablement leur diminution et par conséquent leurs coûts élevés car ce sont des ressources non renouvelables [1, 2]. D'autre part, leur non-biodégradabilité constitue une source importante de pollution de l'environnement. De plus, ils sont difficilement réutilisables et/ou recyclables dans la pratique [3]. Il est question ici de trouver une solution aux problèmes évoqués. Pour cela, il est fait appel aux ressources renouvelables et biodégradables [4, 5]. C'est dans ce contexte que certains auteurs ont travaillé sur les acides gras et les huiles végétales pour la formulation de films bioplastiques [6]. L'amidon en est bien également un très bon candidat éligible. C'est une ressource renouvelable, abondante, bon marché et biodégradable [7 - 9]. Il représente une fraction pondérable importante dans un grand nombre de matières premières sèches agricoles telles que les céréales (30 à 80 %), les légumineuses (25 à 80 %) et les tubercules (60 à 80 %) (FAO, 1998). Sur les 12 % du total des publications sur les propriétés physiques et chimiques des amidons concernant les zones tropicales, l'amidon de manioc (*Manihot Esculentat*) occupe seulement 5,68 % (FAO, 1998). En Côte d'Ivoire, pratiquement rien n'a été fait [10] avec une production moyenne annuelle de 1 630 000 tonnes [11]. Le choix de l'amidon de manioc peut non seulement réduire la dépendance aux ressources fossiles dans la plasturgie, mais aussi et surtout créer de l'emploi dans les zones agricoles et favoriser l'«agri-business». Cependant, l'amidon n'est pas vraiment un thermoplastique comme les polymères de synthèses [12]. Il contient 72 % d'amylopectine et 28 % d'amylose [13]. Dans cette étude, le film thermoplastique est préparé à partir de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol [14].

Le plastifiant a pour intérêt d'abaisser la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) en deçà de la température de décomposition en le rendant plus flexible [15]. La variation de la concentration du plastifiant a une influence sur la température de transition vitreuse [15, 16]. Plusieurs études ont montré que l'efficacité du plastifiant est liée à son pouvoir de former des interactions (liaisons H) avec l'amidon. Parmi les polyols, le glycérol crée plus d'interactions avec l'amidon de manioc [17]. Le caractère hydrophile du film, dû à la présence du plastifiant [12], dégrade ses propriétés mécaniques qui peuvent être améliorées en le renforçant avec les fibres minérales ou cellulosiques [18]. Les fibres minérales telles que le talc [19], le kaolin [20] et l'argile [21] ont une interaction avec l'amidon thermoplastique. L'utilisation des fibres cellulosiques permet de préserver leur biodégradabilité [18]. Des études donnant des résultats probants ont été menées sur des fibres de différentes natures botaniques [22] et sur les microfibrilles [23]. Le revêtement de la fibre par le plastifiant empêche le transfert de contrainte à l'interface fibre / matrice rendant indésirables les propriétés mécaniques [16]. En effet, le plastifiant s'intercale aux interfaces fibre/amylopectine pour améliorer la capacité de celui-ci à la cristallisation qui est néfaste pour les propriétés thermomécaniques [15]. L'étude porte sur l'élaboration d'un matériau composite biodégradable à base d'amidon de manioc renforcé par les microfibrilles de mésocarpe coco. Les problèmes rencontrés sont liés aux mauvaises propriétés mécaniques et au fait que le film est d'une mauvaise hydrophobicité. L'objectif de ce travail est de développer un matériau nouveau biodégradable afin de donner une solution aux problèmes environnementaux liés à l'utilisation des ressources pétrolières.

## 2. Méthodologie

### 2-1. Extraction de la poudre d'amidon de manioc

Les tubercules de manioc sont issus de la localité de Bonoua en Côte d'Ivoire. Ce protocole est inspiré de celui de [24] et comprend quatre étapes. La première consiste à laver, éplucher, et broyer les racines de manioc à l'aide d'une broyeuse. A la seconde étape, la pâte obtenue est délayée dans de l'eau puis tamisée avec une couche de bébé. Le culot résultant par décantation est lavé quatre fois. Troisièmement, le dépôt est fait sécher sur un plateau à l'étuve à 45 °C pendant 72 heures. Enfin, après séchage, le produit est broyé pour avoir la poudre d'amidon. Il est ensuite conservé, dans un flacon en verre fermé, au laboratoire à 27 °C et 78 % HR.

## 2-2. Préparation des microfibrilles de coco

Les cocos sont récoltés dans la localité de Yamoussoukro en Côte d'Ivoire, non loin de la Basilique Notre Dame De La Paix. Les noix sont fendues avec une machette et la coque est ensuite concassée avec un marteau pour isoler le mésocarpe fibreux. Celui-ci est déchiqueté, froissé manuellement et pilé à l'aide d'un pilon dans un mortier afin d'isoler les fibres de la pulpe. Après avoir été lavées sous l'eau distillée, les fibres sont pressées fortement, deux fois successivement, avec les mains et sont mises sur un plateau en acier inoxydable pour être séchées à l'étuve pendant 72 heures à 102°C. Elles sont ensuite récupérées de l'étuve pour être froissées manuellement pendant 5 mn afin de dégager la pulpe résiduelle avant de faire la découpe avec un ciseau. On fait usage de deux tamis de tailles respectives 0,8 mm et 0,4 mm afin d'avoir des fibres qui ont en moyenne des tailles comprises entre ces deux dernières valeurs. Les fibres sont mises dans une bouteille en verre fermée et conservée au laboratoire.

## 2-3. Formulation du film

### 2-3-1. Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés dans le cadre de ces travaux sont : la poudre d'amidon de manioc, le glycérol, les microfibrilles de mésocarpe de coco, l'eau distillée, l'anti-mousse, la chaux hydraulique NHL 3,5.

### 2-3-2. Matériel

Le matériel nécessaire pour la formulation du film est : un bécher, une balance, un erlenmeyer, un moule en céramique, une étuve, une pipette en verre, une plaque chauffante muni d'un agitateur magnétique, un thermomètre à mercure rouge, une baguette en verre, une spatule.

### 2-3-3. Protocole expérimental

L'amidon est fait sécher à l'étuve à 45 °C pendant 2 heures afin de le débarrasser de l'humidité qu'elle contient du fait de ses conditions de conservation. Les quantités d'amidon, d'eau, de glycérol, de microfibrilles, de chaux et d'antimousse sont préalablement mesurées. Dans un erlenmeyer, on verse les quantités d'eau, d'amidon et de glycérol qu'on agite manuellement pendant 30 secondes et on dépose le tout sur la plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique. On élève la température de la solution à 80 °C. L'agitateur magnétique est arrêté pour continuer le mélange avec la baguette en verre pendant dix minutes. La solution est par la suite descendue pour y ajouter les microfibrilles, l'antimousse et la chaux. Après l'homogénéisation à l'aide de la baguette pendant une minute, la solution est coulée dans le moule pour être déposée à l'étuve pendant deux heures à 45 °C afin de diminuer la quantité d'eau résiduelle. Retiré de l'étuve et après une exposition de quatorze jours à l'atmosphère du laboratoire (27 °C, 78 % HR), le film est soigneusement démoulé et conservé dans du papier pH pour être ensuite caractérisé.

## 2-4. Détermination de la masse volumique

Pour la détermination de la masse volumique, on prélève une masse  $M_i$  ( $i = 1, \dots, 30$ ) en gramme de l'échantillon qu'on dépose dans un bécher contenant préalablement un volume  $V_0$  en millilitre d'eau. Ensuite, le nouveau volume  $V$  du bécher est mesuré. On calcule la variation du volume :  $V_i = V - V_0$  qui est celui de l'échantillon. L'opération est répétée trente fois (avec les différentes masses). Les mesures sont effectuées dans les conditions de température et d'humidité du laboratoire (27°C et 78 % HR). La masse volumique est donnée par la moyenne :

$$\rho = \frac{\sum_{N=1}^{N=i} n_i \rho_i}{N} \quad (1)$$

$\rho_i = \frac{M_i}{V_i}$  étant la masse volumique élémentaire eng/ml,  $n_i$  le nombre des valeurs identiques à  $\rho_i$  (pour  $i$  fixé),  $N$  le nombre total des  $\rho_i$ . Le résultat est donné avec une dispersion exprimée par un écart-type.

## 2-5. Détermination de la teneur en eau

La teneur en eau liée à l'humidité résiduelle est fréquemment à l'origine d'une dégradation de la chaîne du polymère. Les échantillons sont préalablement exposés à une humidité relative de 83 % pendant 24 heures. La teneur en eau (ou taux d'humidité) du film est déterminée en s'inspirant de la norme AOAC (1990) (Association of Official Analytical Chemists) [25]. Les échantillons ( $\approx 0,5$  g) sont faits sécher dans une étuve à vide à 70 °C, sur du chlorure de calcium, jusqu'à atteindre un poids constant. La teneur en eau par rapport à la matière sèche est donnée par :

$$TE = \frac{M_h - M_s}{M_s} 100 \quad (2)$$

$M_h$  étant la masse de la matière humide eng,  $M_s$  la masse de la matière sèche eng. Le résultat rapporté représente la moyenne de trente échantillons avec l'écart-type inclus.

## 2-6. Absorption en vapeur d'eau / Coefficient de diffusion

On fait deux prélèvements de masses identiques à 0,5 g. Après les avoir faits sécher à 102°C à l'étuve pendant toute la nuit (environ 13 heures du temps), chaque échantillon est pesé pour obtenir la masse  $M_s$  de la matière sèche. Les films sont ensuite exposés à une température variant de 20 °C à 25 °C et à des taux d'humidité relative différents ( $HR_1 = 98$  % et  $HR_2 = 72$  %). Chaque échantillon est ensuite retiré à des intervalles de temps  $t$  pour être pesé afin d'avoir une masse  $M_t$ . Le taux d'absorption en eau à l'instant  $t$  a pour expression :

$$TA_t = \frac{M_t - M_s}{M_s} 100 \quad (3)$$

La masse d'eau absorbée à l'instant  $t$ ,  $M_t - M_s$ , peut se calculer comme suit [26] :

$$\frac{M_t - M_s}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} e^{\left[ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2} \right]} \quad (4)$$

$M_\infty$  étant la masse à l'équilibre eng,  $2L$  est l'épaisseur du film polymère en mm et  $D$  le coefficient de diffusion. Pour des temps suffisamment courts, l'Équation (4) devient :

$$\frac{M_t - M_s}{M_\infty} = \frac{2}{L} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

On tire donc le coefficient de diffusion :

$$D = \frac{\pi L^2}{4t} \left( \frac{M_t - M_s}{M_\infty} \right)^2 \quad (6)$$

Pour  $\frac{M_t - M_s}{M_\infty} \leq 0,50$ , quand on remplace l'Équation (4) par l'Équation (5) pour déterminer le coefficient de diffusion, l'erreur est estimée à 0,1% [27]

## 2-7. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La méthode FT-IR (Fourier Transform Infrared) nous permet d'identifier les groupes caractéristiques des molécules présents dans le film biodégradables. Le spectre est enregistré par un spectromètre Perkin Elmer FT-IR 100 utilisant du chloroforme comme solvant [3].

## 2-8. Résonances Magnétiques Nucléaires à Transformée de Fourier

Avec la RMN, nous identifions les molécules que contient le film. Ses résultats permettent de confirmer ceux trouvés par l'analyse par infrarouge. Les spectres sont obtenus grâce à un spectromètre à transformée de Fourier (RMN-TF) AV 500 Avance III, 500Hz utilisant le  $\text{CDCl}_3$  (chloroforme deutéré) [6].

## 2-9. Analyse Calorimétrique Différentielle à balayage

La température de transition vitreuse ( $T_g$  : glass temperature) et la température de fusion ( $T_m$  : melting temperature) sont déterminées à l'aide d'une unité DSC (Differential Scanning Calorimetry) Perkin Elmer Dimond. Les mesures sont effectuées dans de l'atmosphère avec 2 à 5 g d'échantillon du polymère pesé dans un bac en aluminium. L'analyse est faite dans six atmosphères d'humidités relatives différentes : 98 % ; 75 % ; 58 % ; 43 % ; 31 % et 0 % à une vitesse de chauffage de  $20^\circ\text{Cmin}^{-1}$  dans la plage de température de  $-50$  à  $150^\circ\text{C}$ . L'instrument est calibré avec de l'indium pour corriger la transition thermique. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de fusion ( $T_m$ ) sont respectivement données par le point d'inflexion de l'augmentation de chaleur spécifique au changement de phase verre-caoutchouc et le pic de température de la fusion endothermique. Pour chaque humidité relative, l'opération est répétée trois fois pour s'assurer de la fiabilité des résultats.

## 2-10. Analyse Thermogravimétrique

Elle sert à faire l'étude de la stabilité thermique sur une unité d'analyse thermique TAseriesSTD2960. L'équipement est muni d'un analyseur thermogravimétrique qui est exploité dans une atmosphère d'argon à une vitesse de chauffage de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$  dans la gamme de température de 0 à  $600^\circ\text{C}$ .

## 2-11. Résistance chimique

Le comportement chimique du film est évalué dans différents atmosphères d'exposition chimiques : acide (10 % HCl), basique (10 % NaCl), sel de table dilué (1 % NaOH) et de l'eau distillée. On prélève quatre masses identiques du film qu'on dépose (chacune) dans les différents milieux. Après 75 jours, les échantillons sont récupérés, lavés et pesés afin de déterminer la perte de masse dans les différentes atmosphères d'exposition. Plus la perte de masse est importante, moins le matériau est résistant au solvant respectif et vice versa.

## 2-12. Résistance mécanique

La résistance mécanique est évaluée par l'essai de traction. Elle consiste à soumettre l'échantillon à un allongement longitudinal à vitesse constante. L'essai est effectué avec un équipement universel (Hounsfield, H 100K-S, England) équipé d'une cellule de charge de 250 N, 5 kN et 100 kN suivant la procédure ASTM D638 à 60 % HR. Un diagramme représentant l'évolution de l'allongement en fonction de la force appliquée

renseigne sur les propriétés mécaniques de l'échantillon telles que le module de Young qui définit le comportement élastique du matériau, la résistance à la limite élastique, la contrainte maximale et l'allongement à la rupture [28].

### 2-13. Angle de contact/ adhérence/ apparence/ dureté

La mesure de l'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur la surface du film par mouillabilité. Le système de mesure d'angle de contact de KrussGmbH est utilisé. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte de liquide déposée sur le film avec la surface de ce dernier. L'angle de contact permet d'évaluer le mouillage du matériau. L'adhérence du film est évaluée par le test de bande (*ASTM D 3359-78*). La brillance est déterminée en utilisant un appareil de mesure de brillance numérique à un angle d'incidence de 60°. Le test de dureté du film est réalisé par le test au crayon (*ASTM D 3363-74*). On peut en déduire le niveau d'hydrophobicité de la surface du matériau.

## 3. Résultats et discussion

### 3-1. Masse volumique

La *Figure 1* présente le film composite obtenu. Sa masse volumique est de 1,31 g/mL. Avec un écart-type égale à 3 %, nous pouvons nous assurer qu'il y a une bonne dispersion de la matière ; c'est-à-dire une bonne homogénéité physique. Cette valeur est bien supérieure à celle de l'eau ( $\approx 1$ g/mL). En pratique, le film composite obtenu coule lorsqu'il est mis dans de l'eau.



**Figure 1** : Photo du film

Il est bien plus dense que le polyéthylène haute densité ( $\approx 0,95$  g/mL), le polyéthylène basse densité ( $\approx 0,92$  g/mL) et le polyester ( $\approx 1,11$  g/mL) [28] généralement utilisés comme matériaux dans l'industrie de la plasturgie. Cette valeur est, d'une part, influencée par la masse volumique de la poudre d'amidon qui est préalablement mesurée égale à 1,8 g/mL contre 1,26 g/mL et 0,99 g/mL respectivement pour le glycérol et l'eau à 25 °C et à 72 % HR. D'autre part, le caractère hydrophile des matériaux amylicés explique bien cette valeur due également à la teneur en eau déterminée dans le paragraphe suivant. Ceci montre que le film est un candidat éligible à la biodégradabilité comparativement aux matériaux d'origine fossiles.

### 3-2. Teneur en eau

La valeur moyenne de la teneur en eau du film est de  $(29 \pm 0,92)$  %. Dans les travaux de [29] portant sur les propriétés physico-chimiques des amidons de tubercules et de céréales, un résultat nettement supérieur égal à  $(31 \pm 1,13)$  % est trouvé. Le matériau est donc plus hydrophobe. En effet, l'argile contenue dans la chaux [30] constitue une barrière à l'eau [4]. L'argile s'intercale dans les vides entre les chaînes polymères pour empêcher l'infiltration des molécules d'eau. Cependant, les matériaux d'origine pétrolière tel que le polyéthylène, utilisé dans l'industrie de l'emballage, est moins hydrophile que le film obtenu. Cela s'explique

par le fait que le glycérol se positionne entre les chaînes polymères de la matrice pour créer le vide. On assiste ainsi à une forte pénétration de la vapeur d'eau dans le matériau pour augmenter sa teneur en eau. On constate bien que la teneur en eau mesurée est légèrement supérieure à celle de la plupart des matériaux d'origine fossile. Néanmoins, le film se prête à certains usages tels que l'emballage de produits à conserver à des taux d'humidité bas.

### 3-3. Absorption en eau / Coefficient de diffusion

Dans un premier temps, la quantité maximale de liquide qui peut être absorbée par l'échantillon sans que ses propriétés mécaniques soient dégradées par le contact avec l'atmosphère d'exposition réelle d'utilisation est déterminée. L'épaisseur du film est d'environ 1mm.

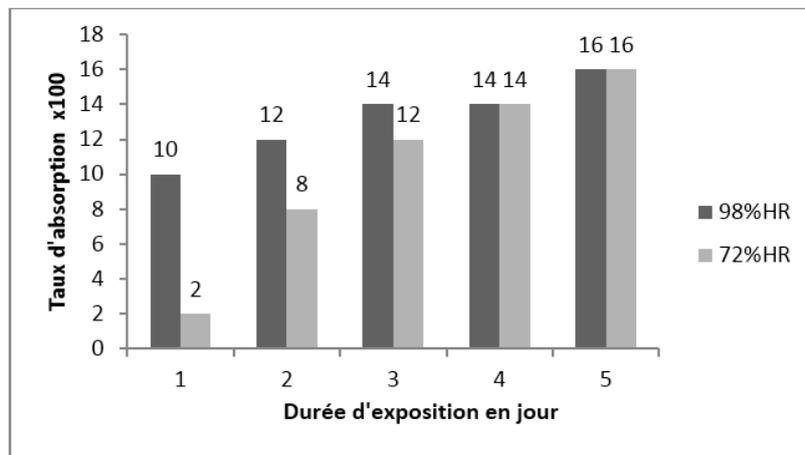


Figure 2 : Évolution du taux d'absorption en fonction du temps et du taux d'humidité

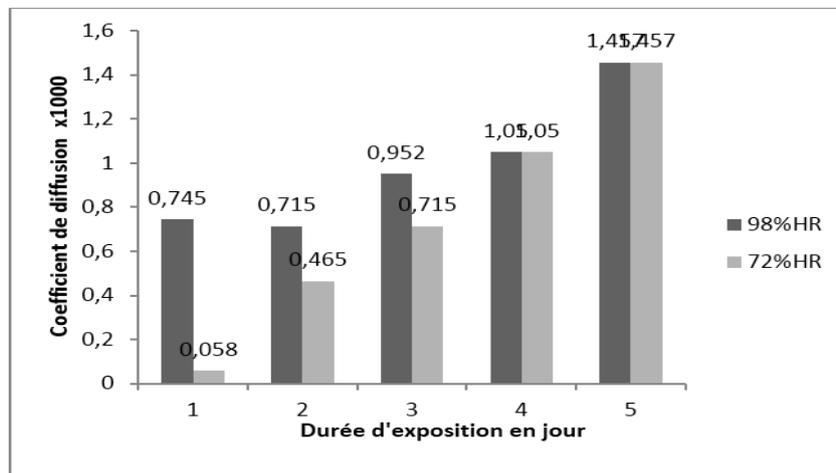


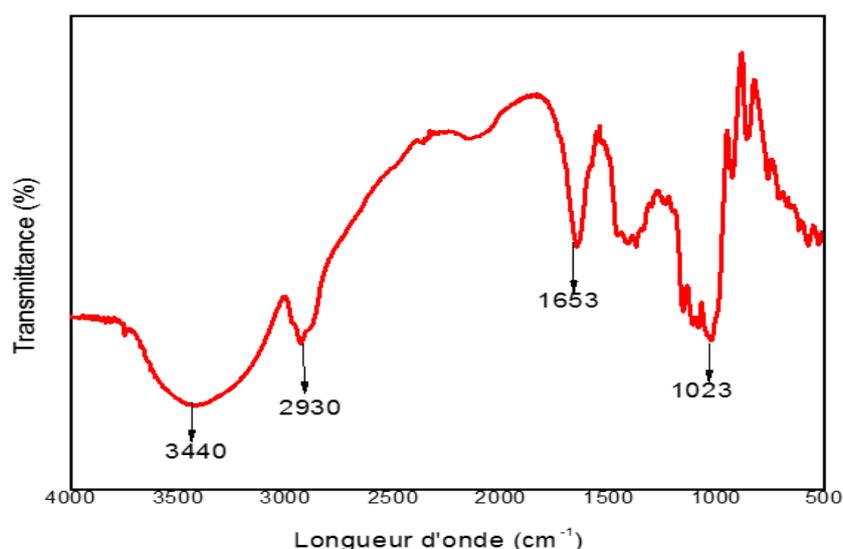
Figure 3 : Évolution du coefficient d'absorption en fonction du temps et du taux d'humidité

La **Figure 2** montre qu'au bout de cinq jours, le taux d'absorption est identiquement égal à 16 % pour les deux atmosphères d'exposition (72 % HR, 98 % HR). Cette valeur est essentiellement influencée par la nature botanique de la matrice et du renfort du matériau composite. Ceci se confirme dans les travaux de [28] où une valeur d'environ 15 % est obtenue avec l'amidon expansé renforcé successivement par des fibres naturelles (paille de blé, chanvre, cellulose et linter de coton). La plus importante absorption et l'équilibre ont

lieu le premier et le cinquième jour respectivement, pour les deux humidités relatives. Cela s'explique par le fait que les vides créés par le plastifiant entre les chaînes polymères sont comblés par la vapeur d'eau avec le temps. La masse des deux échantillons à l'équilibre est égale à 0,58 g. Le coefficient de diffusion (**Figure 3**), qui représente la capacité de l'eau à diffuser à travers le matériau, confirme bien les résultats précédents du taux d'absorption. Elle est fonction de la cristallinité et de la température de transition vitreuse. En effet, la variation du coefficient  $D$  est plus importante le premier jour, diminue le deuxième avant d'atteindre la valeur à l'équilibre ( $1,457 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{j}$ ) le cinquième jour. Cette valeur est influencée par les groupes hydroxyles contenus dans le glycérol et correspond à la période de gonflement du film. Elle est beaucoup faible et très inférieure à celle trouvée par [31]. Cela est favorisé par la nature de la matrice et surtout par les microfibrilles utilisées dans le cas de nos travaux. En effet, incorporées dans l'amidon, les microfibrilles créent des chemins tortueux empêchant la circulation des molécules d'eau entre les chaînes polymères. D'autre part, cela s'explique par la présence de la chaux hydraulique qui contient de l'argile [3]. Tout ceci montre que le taux d'absorption et le coefficient de diffusion du film sont influencés par l'humidité relative de l'atmosphère d'exposition. Ces résultats confirment bien l'usage du film préconisé par la teneur en eau.

### 3-4. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le spectre FT-IR du film est présenté à la **Figure 4**. On observe un pic de forte et large bande égale à  $3440 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la présence du groupe oxyde O-H lié.



**Figure 4 :** Spectre TF-IR de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les microfibrilles de coco

Le spectre montre également un pic fort à  $2930 \text{ cm}^{-1}$  qui indique l'existence du groupe caractéristique C-H où l'atome de carbone est tétragonal. Ceci explique la présence des trois atomes de carbone de la molécule du glycérol. La **Figure 4** présente également un pic à  $1653 \text{ cm}^{-1}$  avec une bande fine et moyenne montrant l'existence d'un composé aromatique qu'est le D-glycopyranose, monomère de la molécule de l'amidon. Une forte bande d'intensité moyenne est observée à  $1023 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci correspond au groupe C-C avec des atomes de carbones tétragonaux apportés par la molécule du glycérol.

### 3-5. Résonance Magnétique Nucléaire à Transformée de Fourier

La **Figure 5** montre le spectre de la RMN -  $^1\text{H}$  (RMN du proton) du film composite à base d'amidon de manioc renforcé par les microfibrilles de mésocarpe de coco. Le pic à  $\delta = 2,2 \text{ ppm} - 2,8 \text{ ppm}$  est caractéristique

des protons du groupe  $-CH-(1)$  lié à un atome d'oxygène et à un groupe hydroxyle dans l'unité D-glucopyranose. Les protons dans les positions des groupes  $-CH_2-(2)$  dans les unités du D-glucopyranose apparaissent à  $\delta = 3,9\text{ ppm} - 4,2\text{ ppm}$ . Dans cette même plage, il en est de même des  $-CH-(2)$  de la molécule du glycérol. Le pic à  $\delta = 3,9\text{ ppm} - 4,9\text{ ppm}$  est attribué aux protons de l'unité D-glucopyranose localisés sur les groupes  $-CH-O-$  et  $-C-CH-OH(3)$ . A ce niveau, on aperçoit également les protons du groupe  $-CH-(3)$  d'un carbone tétragonal lié à un groupe hydroxyle dans la molécule du glycérol. Ces résultats viennent confirmer ceux trouvés précédemment par l'analyse infrarouge à transformée de Fourier.

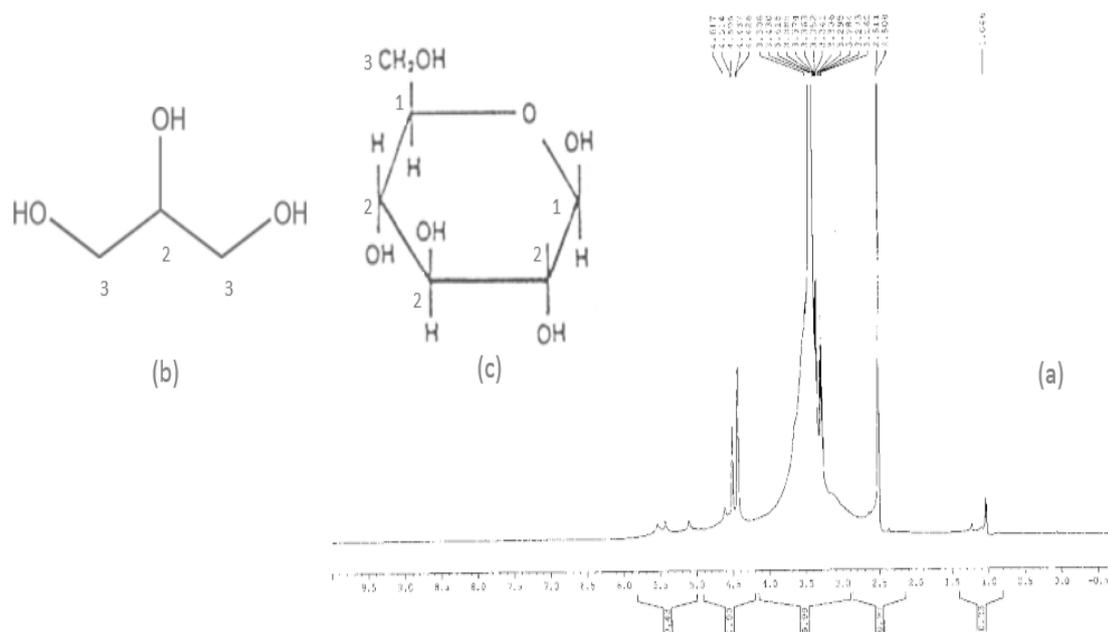
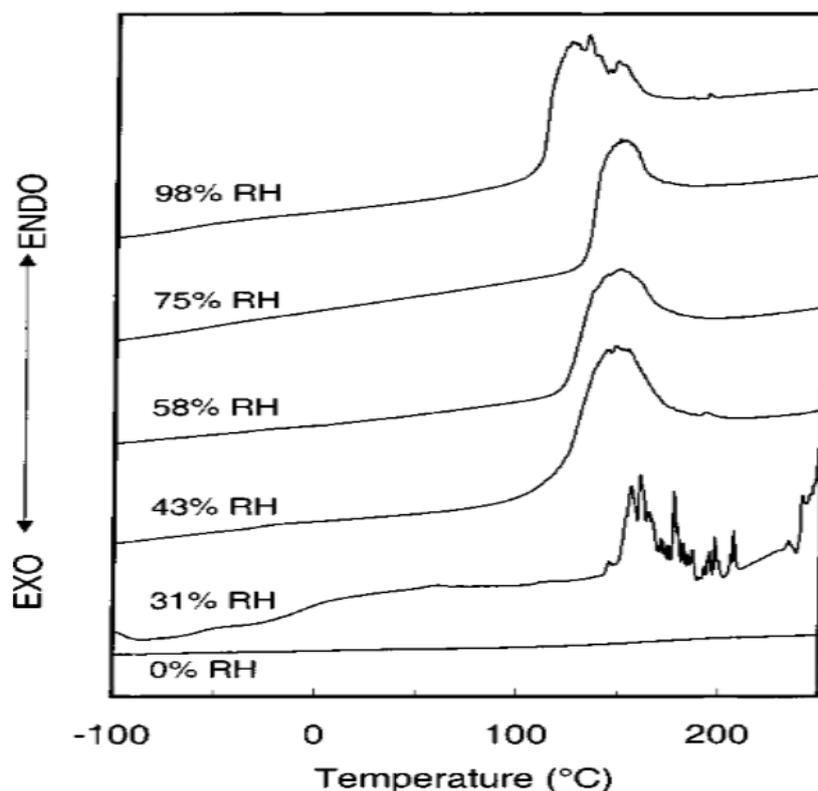


Figure 5 : RMN-<sup>1</sup>H-TF de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les micro-fibres de coco (a), Glycérol (b) et D-glucopyranose (c)

### 3-6. Analyse calorimétrique différentielle à balayage

L'analyse est effectuée dans six différentes atmosphères d'expositions d'humidités relatives différentes (98 % ; 75 % ; 58 % ; 43 % ; 31 % et 0 %) afin de tenir compte de l'effet (plastifiant) de l'eau sur les caractéristiques thermiques du matériau. Les thermogrammes sont représentés à la **Figure 6** et les valeurs trouvées sont renseignées dans le **Tableau 1**. Nous observons une diminution de la  $T_g$  quand l'humidité (donc la teneur en eau) augmente. Cela est dû à l'effet plastifiant et entraîne un ramollissement du film. En effet, lors du stockage, l'effet plastifiant de l'eau donne un réarrangement des chaînes d'amidon amorphe [12, 32]. C'est la rétrogradation, lieu de la formation de domaines cristallins par les chaînes d'amylopectine, au cours duquel le glycérol peut être pressé hors des zones cristallines augmentant le rapport de plastifiant dans les parties amorphes. A la suite de la plastification, les régions amorphes augmentent et par conséquent la  $T_g$  diminue. Inversement, au cours de cette diminution, les chaînes d'amylopectine deviennent plus mobiles entraînant une cristallinité plus accrue lors du stockage. Les domaines cristallins fonctionnent comme des liaisons croisées et freinent la relaxation des parties amorphes de l'amylopectine favorisant l'augmentation de la température de transition vitreuse  $T_g$ .



**Figure 6 :** *Thermogrammes (et Influence de l'humidité relative) de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les fibres de mésocarpes de coco*

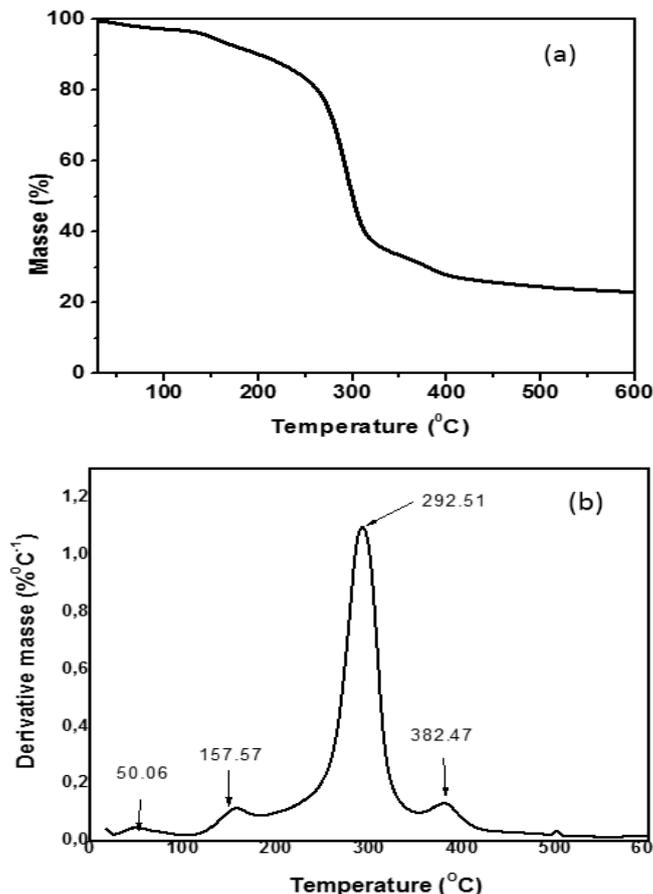
La forme plate des thermogrammes indique la structure amorphe de l'amidon de manioc plastifié [31]. Les valeurs plus basses de la température de fusion  $T_m$ , quand la teneur en eau augmente, sont liées à deux phénomènes qui coexistent : la réorganisation et la cristallisation des molécules dues à l'effet plastifiant et la formation de hautes doubles liaisons intermoléculaires pour de très grandes valeurs de teneur en eau. Ainsi, la très grande mobilité des chaînes amorphes fait apparaître de grandes zones cristallines pour des températures de fusion  $T_m$  plus élevées qui diminuent lorsque l'humidité relative augmente. Avec l'augmentation des zones cristallines, les chaînes amorphes deviennent moins mobiles. Cela conduit à un renforcement du réseau par la formation de liaisons transversales physiques et la stabilisation du phénomène de rétrogradation. On note également une plastification plus accrue à haute humidité. Cela est dû à une diminution de la  $T_m$ . Les pics endothermiques sont donnés dans le **Tableau 1**. Les valeurs les plus élevées de la chaleur de fusion se situent au-delà de 31 % HR. Cela s'explique par la formation de domaines cristallins avec une augmentation de la teneur en eau et la présence des chaînes amorphes plus mobiles. Cependant, elle se stabilise à partir de 75 % HR montrant la diminution de la mobilité des zones amorphes au profit des régions cristallines. Avec les valeurs de la  $T_m$  trouvées (**Tableau 1**), on constate que dans les conditions ordinaires de températures d'utilisation, le matériau ne peut pas atteindre un état de fusion quelque soit l'humidité relative. De plus, pour une humidité relative au voisinage de 53 % HR, la teneur en eau est estimée à 20,1 % avec une  $T_g$  approximativement égale à 37,2 °C. Cette valeur de l'humidité relative est propice aux conditions d'usage du matériau relatives à la teneur en eau et à la température.

**Tableau 1 :** *Température de transitions calorifiques de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les microfibrilles de mésocarpes de coco obtenues à partir des courbes DSC : température de transition vitreuse ( $T_g$ ), la capacité calorifique à pression constante ( $\Delta C_p$ ), température de fusion ( $T_m$ ) et chaleur de fusion ( $\Delta H_m$ )*

HR (%)	TE (%)	$T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J.g <sup>-1</sup> )
0	3,7	11,1	0,42		
31	14,6	6,7	0,34	146,2	132
43	19,6	-33,8	0,43	137,4	879
58	23,3	38,3	0,65	131,8	987
75	26,2	-59,4	0,73	126,6	852
98	32,1	63,2	0,52	125,4	876

### 3-7. Analyse Thermogravimétrique

La courbe TG (*Figure 7a*) montre que le film polymère se décompose avec formation d'environ 23 % de résidus et une faible stabilité thermique. La courbe DTG (anglais : derivative thermogravimetry) (*Figure 7b*) indique quatre étapes principales de décomposition du matériau. La première étape va de 25 à 100 %, la deuxième de 100 à 200 %, la troisième de 200 à 360 % et la dernière de 360 à 600 %. La plus grande décomposition apparaît à la troisième étape.



**Figure 7 :** *Courbes TG (a) et DTG (b) à vitesse de chauffage de 20° Cmin<sup>-1</sup>*

La première étape de décomposition correspond à l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon. La deuxième étape indique la décomposition du polymère réticulé et la troisième est due à la décomposition du polymère réticulé plus stable formé à la deuxième étape. La dernière étape montre la volatilisation résiduelle des restes de l'échantillon n'ayant pas réagi [32, 33]. Ainsi, dans les conditions ambiantes, le matériau ne se décompose pas car la décomposition a effectivement lieu à des températures beaucoup plus élevées.

### 3-8. Résistances chimique

Après 75 jours d'exposition des échantillons dans les différentes solutions, on trouve que le matériau a une bonne résistance chimique dans les solutions HCl (10 %), NaCl (10 %) et dans l'eau distillée (**Tableau 2**). Il a un comportement à faible résistance chimique dans la solution NaOH diluée à 1 %. Cette faible résistance est due à la présence de l'amidon qui est hydrolysable [6, 34 - 37].

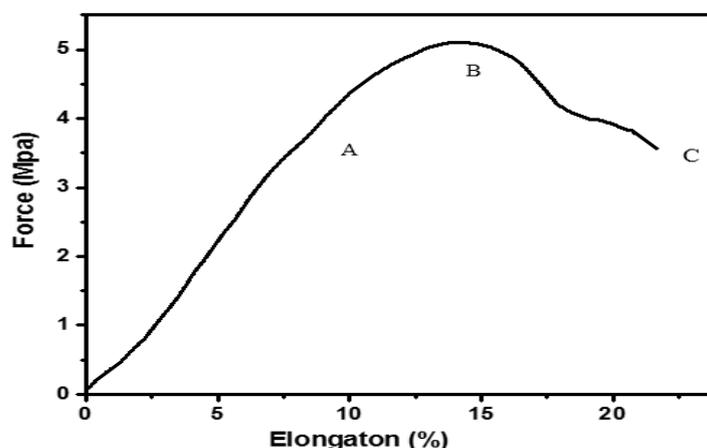
**Tableau 2 :** Résistance chimique de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les microfibrilles de mésocarpes de coco (75 jours)

	10 %HCl (aq)	1 %NaOH (aq)	10 %NaCl (aq)	Eau distillée
Résistance chimique	Excellent	Faible	Excellent	Excellent

Faible : perte de masse > 50 % ; Excellent : pas de perte de charge

### 3-9. Résistance mécanique

Les propriétés mécaniques du matériau sont données par la courbe de résistance à la traction à la **Figure 8** et sont reportés dans le **Tableau 3**. On distingue trois zones sur la courbe : la zone de comportement élastique linéaire (0 – A), la zone élasto-plastique (A – B) et la zone de comportement plastique du film (B – C). En B et C ont lieu respectivement le phénomène de striction et la rupture. La plage (0 – A) est limitée en A par la limite d'élasticité  $R_e = 3,7MPa$  (**Tableau 3**). Cette valeur précise la limite du comportement élastique du matériau. Dans cette partie, le film peut reprendre ses dimensions initiales après cessation de l'effort qui lui est appliqué. Ce comportement élastique linéaire beaucoup poussé est indiqué par le module de Young  $E = 49,33MPa$  (**Tableau 3**) qui est très sensible à la température.



**Figure 8 :** Courbe de résistance à la traction

**Tableau 3 :** *Caractéristiques mécaniques : Module de Young (E), Allongement relatif à la limite élastique en A ( $\epsilon_A$ ) Limite élastique ( $R_e$ ), Allongement relatif et contrainte maximale de traction au point de striction B ( $\epsilon_B$  et  $R_m(\sigma_B)$ ), Allongement et contrainte au point de rupture C (A % et  $\sigma_C$ )*

E[MPa]	$\epsilon_A$ [%]	$R_e(\sigma_B)$ [MPa]	$\epsilon_B$ [%]	$R_m(\sigma_B)$ [MPa]	A [%]	$\sigma_C$ [MPa]
49,33	7,5	3,7	14	5,1	22	3,6

Le module de traction est une valeur moyenne et est due, d'une part, à la fois à la présence des phases amorphe et cristalline. D'autre part, le glycérol étant un plastifiant à haut poids moléculaire entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse et une capacité de cristallisation plus poussée aux basses humidités relatives. Cette grande élasticité s'explique également par la présence de microfibrilles. En effet, les interfaces microfibrilles / amylopectines résistent à la relaxation rapide des chaînes polymères; ce qui contraint la matrice à se déformer de manière progressive. Ceci vient confirmer la bonne homogénéité physique révélée par l'écart-type sur la masse volumique. Cependant, pour les taux élevés de microfibrilles, le film devient fragile et beaucoup difficile à manipuler. Considérant les Travaux de [12], nous pouvons dire que ces résultats reflètent un comportement mécanique acceptable. La **Figure 8** montre un allongement à la rupture bas, indiqué par la contrainte à la rupture  $\sigma_r = 3,6MPa$ . Ceci s'explique par la teneur en eau élevée, calculée précédemment, qui induit le phénomène de rétrogradation et la cristallisation. Ainsi, pour une bonne résistance mécanique, il faut une bonne cohésion des régions amorphes et cristallines.

### 3-10. Angle de contact / adhérence / apparence / dureté

Les propriétés physiques du film sont données dans le **Tableau 4**. La brillance gratifiante indique que les films durcis ont une bonne stabilité dimensionnelle et une morphologie de surface lisse. La nature hydrophobe des mélanges se reflète dans l'angle de contact qui est de  $87,76^\circ$  [38]. Les longues chaînes carbonées, la densité de réticulation [39] et la chaux contenant de l'argile explique cette hydrophobicité. La présence des molécules D-glucopyranose et des microfibrilles (et leur bonne dispersion) entraînent respectivement une bonne adhérence et une dureté au crayon du film durci [40]. Tout ceci concourt au fait que le matériau est un bon candidat potentiel pour l'industrie de l'emballage.

**Tableau 4 :** *Propriétés physiques de l'amidon de manioc plastifié par le glycérol et renforcé par les microfibrilles de mésocarpes de coco*

Dureté du crayon	Adhérence (%)	Brillance (60°)	Angle de contact (°)
2B	100	86	87,31

## 4. Conclusion

L'usage des microfibrilles de mésocarpes de coco et de la chaux hydraulique donne des résultats probants pour la résistance mécanique et l'amélioration de l'hydrophobicité du matériau, respectivement. Cependant, l'humidité dégrade les caractéristiques du matériau. La valeur du module de Young trouvée (49,33 MPa) indique que le film a un comportement beaucoup plus élastique que le polyéthylène haute densité ( $\approx 13$  MPa) utilisé pour faire des sacs plastiques, des réservoirs et des chaises, etc. On constate que le film a un comportement indésirable dans une solution de 1 % NaOH avec une perte en masse supérieure à 50 %

pendant 75 jours qui confirme un bon niveau de dégradation chimique. A l'aide de l'analyse calorifique différentielle à balayage on détermine les températures de transitions thermiques à savoir la température de transition verre-caoutchouc et la température de fusion dans différentes humidités relatives. Le matériau devient plus amorphe aux basses humidités relatives.

### Références

- [1] - R. AURAS, L. T. LIM., S. S. M. SELKE, H. JTJI, "*Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing and applications*", Ed. John Wiley, New York, (2010)
- [2] - E LUIZ DE PAULA, V. MANO, F. V. PEREIRA, *Polymer Degradation and Stability*, 96 (2011) 1631 - 1638
- [3] - J. A. MBEY, "*Films composites amidon de manioc-kaolinite : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films*", thèse unique, Université de Lorraine, France, (2013) 138 p.
- [4] - S. OPREA, F. DOROFTEI, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65 (3) (2011) 533 - 538
- [5] - F. LI, R. C. LAROCK, *Biomacromolecules*, 4 (4) (2003) 1018 - 1025
- [6] - E. F. ASSANVO, "*Modification of RicinodendronHeudelotii oil for bio-based coating*", Thèse unique, CSIR-North East Institute of Science and Technology, Jorhat 785006, Assam, India, (2015) 195 p.
- [7] - W. M. DOANE, *Cereal Food World*, 39 (8) (1994) 556 - 563
- [8] - H. ROPER, H. KOCH, *Starch*, 42 (4) (1990) 123 - 130
- [9] - R. CHANDRA, R. RUSTGI, *Progress in . Polymer. Science*, 23 (7) (1998) 1273 - 1335
- [10] - D. SIDIBE, A. SACKO, G. A. N'ZI, *Revue. CAMES, Série A, Vol. OS* (2007) 92 - 97
- [11] - MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE DE COTE D'IVOIRE, "*Annuaire des statistiques de l'agriculture*" Edition février 2004
- [12] - A. P. MATHEW, A. DUFRESNE, *Biomacromolecules*, 3 (2002) 1101 - 1108
- [13] - N. L. GARCIA, L. RIBBA, A. DUFRESNE, M. I. ARANGUNEN, S. GOYANES, *Macromol. Mater. Ing*, 294 (2009) 169 - 177
- [14] - D. J. STEVENS, G. A. H. ELTON, *Starch*, 23 (1971) 8 - 11
- [15] - A. P. MATHEW, A. DUFRESNE, *Biomacromolecules*, 3 (2002) 609 - 617
- [16] - A. P. MATHEW, W. THIELEMANS, A. DUFRESNE, *Journal of Applied Polymer Science*, 109 (2008) 4065 - 4074
- [17] - N. L. GARCIA, L. RIBBA, A. DUFRESNE, M. ARANGUREN, S. GOYANES, *Carbohydrate Polymers*, 84 (2011) 203 - 210
- [18] - H. ANGELLIER, S. MOLINA-BOISSEAU, P. DOLE, A. DUFRESNE, *Biomacromolecules*, 7 (2006) 531 - 539
- [19] - S. BHATNAGAR, M. A. HANNA, *Starch/Starke*, 48 (3) (1996) 94 - 101
- [20] - A. J. F. CARVALHO, A. A. S. CURVELO, J. A. M. AGNELLI, *Carbohydr. Polym.*, 45 (2) (2001) 189 - 194
- [21] - H. M. PARK, W. K. LEE, C. Y. PARK, W. J. CHO, C. S. J. HA, *Materials Science*, 38 (5) (2003) 909 - 915
- [22] - M. WOLLERDORFER, H. BARDER, *Ind. Crops Prod.*, 8 (2) (1998) 105 - 112
- [23] - A. DUFRESNE, M. R. VIGNON, *Mocromolecules*, 31 (8) (1998) 2693 - 2696
- [24] - N. G. AMANI, F. ABOUA, D. GNAKRI, A. KAMENAN, *Ind. Alim. Agric.*, 110 (1993) 137 - 141
- [25] - AOAC, Association of Official Analytical Chemists, "*Official methods of analysis* ". 3ème Ed., Washington DC, (1990)
- [26] - K. P. MENARD, "*Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*", Ed. CRC press LLC, New York, (1999)
- [27] - Y. LIU, J. VANHUMBEECK, *Journal de physique*, 4 (7) (1998) 519 - 524
- [28] - A. S. DAVIDOVIC, "*Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles — Application à l'emballage alimentaire*", Thèse unique, Université du Sud Toulon et du Var, Provence-Alpes-Côte d'Azur, (2006) 196 p.

- [29] - N. L. GARCIA, L. FAMA, A. DUFRESNE, M. ARANGUREN, S. GOYANES, *Food Research Inter.*, 42 (2009) 976 - 982
- [30] - [https://fr.wikipedia.org/wiki/Chaux\\_\(mati%C3%A8re\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chaux_(mati%C3%A8re)) (consulté le 02 Février 2018)
- [31] - M. N. ANGLES, A. DUFRESNE, *Macromolecules*, 33 (2000) 8344 - 8353
- [32] - J. J. G. VAN SOEST, D. DE WIT., H. TOURNOIS, J. F. G. Vliegenthart, *Polymer*, 35 (22) (1994) 4722 - 4727
- [33] - D. KONWAR, S. D. B. SHACHI, E. F. ASSANVO, *Thermal Analysis and Calorimetry*, 119 (2015) 1995 - 2003
- [34] - S. N. SURESH, K. XIAOHUA, H. LEILA, *Biomacromolecules*, 10 (2009) 884 - 891
- [35] - M. M. BORA, P. GOGOI, D. C. DEKA, D. K. KAKATI, *Ind Crops Prod.*, 52 (2014) 721 - 728
- [36] - M. BORUAH, P. GOGOI, B. ADHIKARI, K. DOLUI, *Prog. Org. Coat.*, 74 (3) (2012) 596 - 602
- [37] - N. DUTTA, N. KARAK, S. K. DOLUI, *Prog. Org. Coat.*, 49 (2004) 146 - 152
- [38] - E. F. ASSANVO, S. D. BARUAH, *Prog. Org. Coat.*, 86 (2015) 25 - 32
- [39] - X. KONG, G. Q. H. LIU, J. M. KIRTUS, *Prog. Org. Coat.*, 76 (2013) 1151 - 1160
- [40] - E. F. ASSANVO, S. K. DOLUI, P. GOGOI, S. D. BARUAH, *Industrial Crops and Products*, 65 (2015) 293 - 302