

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE .....	4
1.1 Bioplastiques alternatives aux plastiques pétrochimiques .....	4
1.1.1 Propriétés des biopolymères .....	5
1.1.2 Applications des biopolymères .....	8
1.1.3 Cadre légal sur l'emballage .....	9
1.2 Protéines utilisées pour la fabrication des plastiques.....	11
1.2.1 Protéines animales .....	11
1.2.2 Protéines végétales.....	12
1.3 Plastiques à base de protéines .....	15
1.3.1 Aspects structuraux.....	15
1.3.2 Procédés de mise en œuvre .....	17
1.3.3 Plastification des protéines .....	18
1.3.4 Essai de traction mécanique.....	19
1.4 Production de l'éthanol de maïs.....	20
1.4.1 Procédé de broyage à sec .....	21
1.4.2 Fractions du procédé de broyage à sec .....	23
1.4.3 Biocomposite .....	25
CHAPITRE 2 MATÉRIEL ET MÉTHODE.....	28
2.1 Matériel et produits chimiques.....	28
2.2 Prétraitements des différentes fractions .....	29
2.3 Analyses chimiques .....	31
2.4 Préparation de la résine bioplastique .....	32
2.5 Caractérisation du matériau bioplastique.....	34
CHAPITRE 3 RÉSULTATS.....	36
3.1 Propriétés mécaniques des trois fractions en fonction du pourcentage de protéine brute de la solution bioplastique .....	36
3.1.1 Fraction whole stillage.....	36
3.1.2 Fractions sirop et drêche sans sirop .....	38
3.2 Propriétés mécaniques des trois fractions en fonction du pourcentage de zéine commerciale ajouté à la solution bioplastique.....	42
3.2.1 Déformation à la rupture des fractions whole stillage, drêche sans sirop et sirop.....	42
3.2.2 Contrainte maximale des fractions whole stillage, drêche sans sirop et sirop.....	43
3.2.3 Module d'élasticité des fractions whole stillage, drêche sans sirop et sirop.....	43

CHAPITRE 4	DISCUSSION.....	45
4.1	Aspect technique.....	45
4.2	Bilan de masse et propriétés mécaniques.....	49
4.3	Aspect économique.....	50
4.4	Aspect environnemental.....	52
CONCLUSION	.....	55
RECOMMANDATIONS	.....	59
ANNEXE I	APERÇU DES BIOPLASTIQUES FABRIQUÉS À PARTIR DES RESSOURCES RENOUVELABLES.....	60
ANNEXE II	COURBES CONTRAINTE-DÉFORMATION DE DIFFÉRENTS TYPES DE PLASTIQUES.....	62
ANNEXE III	LYOPHILISATEUR LYOSTAR ET CONDITIONS DE LYOPHILISATIONS DE LA FRACTION WHOLE STILLAGE.....	63
ANNEXE IV	MOYENNES DES VALEURS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FRACTIONS ET DE LEURS TEMOINS (ZÉINE COMMERCIALE PURIFIÉE).....	65
ANNEXE V	ÉCART- TYPES DES VALEURS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FRACTIONS ET DE LEURS TEMOINS (ZÉINE COMMERCIALE PURIFIÉE).....	66
ANNEXE VI	PROBABILITÉS DES VALEURS DU TEST DE T DE STUDENT DES FRACTIONS.....	66
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		70

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1	Aperçu de la composition chimique du maïs, de la drêche sans sirop et du <i>thin stillage</i> .....24
Tableau 1.2	Aperçu de la composition chimique du maïs et du sirop .....24
Tableau 2.1	Méthodes d'analyses .....31

## LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	Aperçu des trois différentes catégories de biopolymères selon leur origine et méthode de production .....	5
Figure 1.2	Marché de l'utilisation finale des plastiques synthétiques.....	9
Figure 1.3	Les groupements latéraux des protéines et les modifications chimiques qu'ils peuvent subir.....	16
Figure 1.4	Production de l'éthanol de maïs selon le procédé de broyage à sec .....	21
Figure 2.1	drêche sans sirop avant le séchage à gauche et après le séchage et le broyage à droite.....	29
Figure 2.2	Whole stillage avant la lyophilisation à gauche et après la lyophilisation et le broyage à droite.....	30
Figure 2.3	Sirop avant la lyophilisation à gauche et après la lyophilisation et le broyage à droite.....	30
Figure 2.4	Solution d'éthanol mélangée à de l'eau distillée à gauche et zéine commerciale purifiée à droite. ....	33
Figure 2.5	Résine bioplastique dans les moules ASTM de type I à gauche et éprouvettes séchées et démoulées à droite.....	34
Figure 2.6	Équipement pour les tests à gauche et éprouvette dans les mâchoires du Material test systems à droite.....	35
Figure 3.1	Effet de la variation du pourcentage en protéine de la fraction whole stillage sur la déformation à la rupture du bioplastique.....	37
Figure 3.2	Effet de la variation du pourcentage en protéine de la fraction whole stillage sur la contrainte maximale du bioplastique.....	37
Figure 3.3	Effet de la variation du pourcentage en protéine de la fraction whole stillage sur le module d'élasticité du bioplastique. ....	38
Figure 3.4	Effet de la variation du pourcentage en protéine des fractions sirop et drêche sans sirop sur la déformation à la rupture du bioplastique. ....	39
Figure 3.5	Effet de la variation du pourcentage en protéine des fractions sirop et drêche sans sirop sur la contrainte maximale du bioplastique. ....	40

Figure 3.6	Effet de la variation du pourcentage en protéine des fractions sirop et drêche sans sirop sur le module d'élasticité du bioplastique. ....	41
Figure 3.7	Déformation à la rupture en fonction du pourcentage de zéine pure ajouté aux fractions whole stillage, drêche sans sirop et sirop. ....	42
Figure 3.8	Contrainte maximale en fonction du pourcentage de zéine pure ajouté aux fractions whole stillage, drêche sans sirop et sirop. ....	43
Figure 3.9	Module d'élasticité en fonction du pourcentage de zéine pure ajouté aux fractions whole stillage, drêche sans sirop et sirop. ....	44
Figure 4.1	Contrainte maximale des fractions sirop et drêche sans sirop en fonction du pourcentage en protéine brute. ....	47
Figure 4.2	Module d'élasticité des fractions sirop et drêche sans sirop en fonction du pourcentage en protéine brute. ....	47

## **LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES**

AGRICE	Agriculture pour la chimie et l'énergie
AOAC	Association of official analytical chemists
ASTM	American society for testing and materials
BASF	Baden Aniline and Soda Factory
BMS	Base matière sèche
CTAC	Conseil de la transformation agroalimentaire et des produits de consommation
Dss	Drêche sans sirop
INRA	Institut national de la recherche agronomique
ISO	International organization for standardization
J.AOAC	Journal of the association of official analytical chemists
MTS	Material Test System
Si	Sirop
Ws	<i>Whole stillage</i>

## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

### UNITÉ CALORIFIQUE

°C            degré celsius

### UNITÉS DE DÉBIT MASSIQUE ET VOLUMIQUE

t/j            tonne par jour

m<sup>3</sup>/j          mètre cube par jour

### UNITÉS GÉOMÉTRIQUES

mm           millimètre

µm           micromètre

### UNITÉS DE MASSE

g             gramme

kg            kilogramme

t             tonne

### UNITÉS DE TEMPS

h             heure

min          minute

MPa          mégapascal

r/min        tour par minute

### UNITÉS DE VOLUME

L             litre

mL          millilitre

### AUTRES UNITÉS

\$             dollar

%            pourcentage

## INTRODUCTION

Depuis les années 1950, les plastiques sont devenus une industrie de premier plan, influençant notre façon de vivre. C'est ainsi que les plastiques issus de la chimie du pétrole ont transformés de nombreux aspects de la vie quotidienne. En effet, leurs applications s'étendent dans des domaines variés tels que l'emballage, la construction et l'automobile. Ces plastiques ont pour inconvénient majeur, d'être issus d'une ressource non renouvelable dont l'extraction et l'utilisation produisent des gaz à effet de serre tels que le CO<sub>2</sub> qui contribuent au réchauffement global. De plus, la consommation accrue des plastiques fabriqués à partir des polymères dérivés du pétrole, engendre d'importants tonnages de déchets non biodégradables et difficiles à gérer dans des sites d'enfouissement car ils ne sont pas compostables. L'incinération des plastiques issus du pétrole peut conduire au dégagement des composés toxiques pour l'environnement (acide chlorhydrique dans le cas du polychlorure de vinyle).

Dans une perspective du respect de l'environnement et de la gestion des ressources fossiles épuisables, la recherche au niveau de l'industrie plastique s'oriente davantage vers les biopolymères (amidons, protéines, lipides etc.), comme sources de matières premières renouvelables pour la fabrication de plastiques. Les plastiques issus des biopolymères, appelés bioplastiques sont biodégradables, compostables et minimisent la production des déchets.

Parmi les secteurs d'utilisation des plastiques pétrochimiques, le secteur de l'emballage est celui pour lequel la demande est la plus forte. Les biopolymères issues de la biomasse et employés pour fabriquer des plastiques destinés à ce secteur doivent posséder des propriétés appropriées pour substituer les plastiques conventionnels. Pour la fabrication de plastiques destinés à l'emballage, les protéines sont de plus en plus utilisées à cause de leurs propriétés de barrière à gaz (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), leur insolubilité dans l'eau et leurs propriétés mécaniques qui sont proches du polystyrène ou du polychlorure de vinyle (ex : emballages à base de gluten de maïs).

De nos jours, la demande croissante en carburant dans le secteur de l'automobile et l'amplification de l'effet de serre causée par l'utilisation des carburants fossiles tels que l'essence, a contribué à la production des biocarburants tels que l'éthanol. Parmi les céréales susceptibles de produire l'éthanol, le maïs possède la meilleure efficacité (1 tonne de maïs produit 410 L d'éthanol comparativement à 370 L pour 1 tonne de blé). Cette rentabilité a permis le développement de l'industrie de l'éthanol de maïs duquel est issu quatre fractions à savoir: le *whole stillage* (vinasse lourde), le *thin stillage* (vinasse légère), le sirop et la drêche de distillerie sans solubles (drêche sans sirop).

Les différentes fractions contiennent une variété de constituants tels que les protéines, les lipides, les fibres et les minéraux qui proviennent du maïs-grain. Les protéines représentent une source de matière première pouvant être valorisée en bioplastique. Compte tenu du fait que la protéine zéine est la plus abondante des protéines du maïs et celle qui possède des propriétés de film intéressantes pour l'emballage. Elle est habituellement extraite et purifiée pour fabriquer les bioplastiques malgré les coûts élevés des procédés d'extraction et de purification. Dans le but de réaliser possiblement des économies tout en bénéficiant de l'apport des autres constituants sur l'amélioration des propriétés mécaniques des bioplastiques, Il apparaît donc intéressant d'exploiter le contenu protéique des fractions de la production d'éthanol de maïs, sans toutefois extraire et purifier la protéine zéine.

Cependant, le contenu protéique des fractions (environ 16,9% à 33% BMS) s'avère bas pour la fabrication du bioplastique dans cette étude. C'est peut être la raison pour laquelle, jusqu'à présent aucune étude n'a été publiée sur la valorisation directe des fractions de la production d'éthanol de maïs en bioplastique. La zéine est généralement extraite et purifiée du maïs ou des coproduits tels que les drêches de distilleries sèche et humide avant d'être transformée en bioplastique.

Pour surmonter le bas taux en protéine des fractions, il a été question de faire varier la teneur en protéine de chacune d'elle par ajout de la zéine commerciale purifiée. Ce qui a permis d'obtenir des résultats concluants.

L'objectif principal de la présente étude est d'une part, d'évaluer l'effet de la variation du contenu protéique des fractions de la production d'éthanol de maïs sur les propriétés mécaniques (module d'élasticité d'Young en MPa, déformation à la rupture en %, contrainte maximale en MPa) du bioplastique fabriqué à partir desdites fractions et d'autre part, de les comparer à celle du bioplastique obtenu à partir de la zéine commerciale purifiée dans les mêmes conditions expérimentales. Par la même occasion, les effets de la variation de la teneur des constituants tels que les fibres, les lipides et les minéraux sur les propriétés mécaniques de chaque fraction seront observés.

La plastification des fractions *whole stillage*, sirop et drêche sans sirop préalablement prétraitées (séchage au four, lyophilisation), a été réalisée selon la méthode de coulage continu proposée par Lai et Padua, (1997), pour la préparation des films de zéine purifiée.

Le premier chapitre de ce mémoire présente les biopolymères, les plastiques à base de protéine et les fractions de la production de l'éthanol de maïs. Le deuxième chapitre aborde la méthodologie expérimentale utilisée pour la préparation de la résine bioplastique et les conditions de l'expérience (température et humidité). Le troisième chapitre présente les résultats des essais de tractions mécaniques des fractions et de la zéine purifiée. Le quatrième chapitre discute des résultats obtenus pour chaque essai et de leur portée quant aux aspects technique, financier et environnemental. Le mémoire se termine par une conclusion et quelques recommandations.

## CHAPITRE 1

### REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre présente les différentes catégories de biopolymères ainsi que leurs propriétés qui sont intéressantes pour l'industrie plastique. Il donne un aperçu des secteurs d'application des biopolymères tout en mettant l'emphase sur le secteur de l'emballage. Les plastiques à base de protéines sont présentées comme ayant des propriétés attrayantes pour l'emballage. Puis, les principales protéines animales et végétales utilisées dans ce secteur sont décrites. De plus, un aperçu est donné sur les biocomposites au niveau du rôle que peut jouer certains de leurs constituants sur les propriétés mécaniques. Enfin, le processus de production de l'éthanol de maïs est détaillé de même que les différentes fractions qui le composent.

#### 1.1 Bioplastiques alternatives aux plastiques pétrochimiques

Les bioplastiques sont des biopolymères biodégradables issus de matières premières renouvelables végétales ou animales. Les biopolymères sont des polymères présents dans des organismes vivants ou synthétisés par ceux-ci (Biofondations, 2006).

Il existe trois catégories de biopolymères qui peuvent être naturels (directement extraits de la biomasse), produits par synthèse chimique classique utilisant les monomères issus de ressources renouvelables ou produits par des microorganismes ou bactéries génétiquement modifiées (Weber, 2000; Quelenis, 2008a). Ces différentes catégories de biopolymères sont représentées à la Figure 1.1.

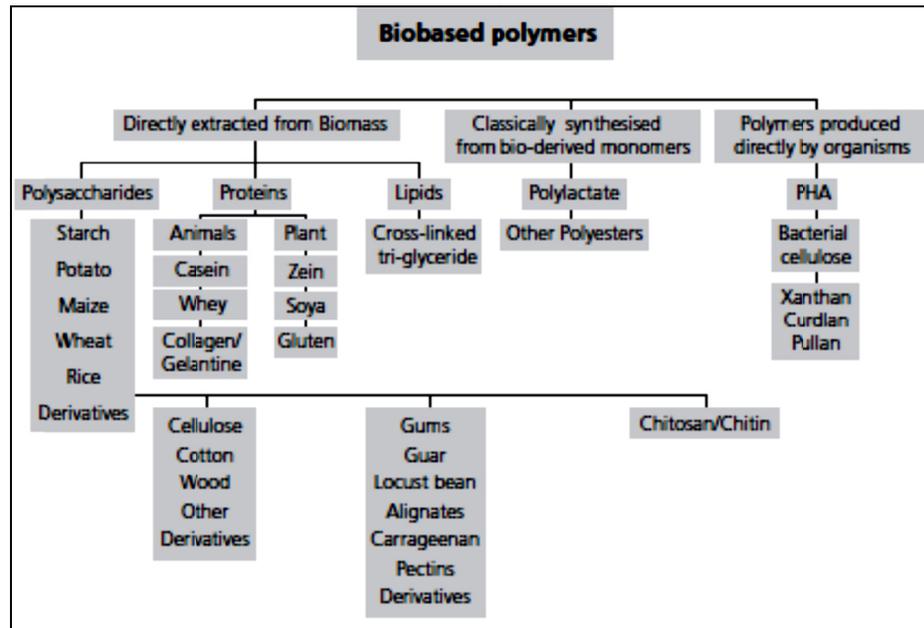


Figure 1.1 Aperçu des trois différentes catégories de biopolymères selon leur origine et méthode de production  
Tirée de Weber (2000)

### 1.1.1 Propriétés des biopolymères

À cause de leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications spécifiques en industrie plastique. Ils présentent les propriétés de biodégradabilité, de perméabilité à la vapeur d'eau, de biocompatibilité, de biorésorbabilité ainsi que des propriétés chimiques. Ces propriétés seront détaillées dans les sections suivantes.

#### 1.1.1.1 Biodégradabilité

C'est la propriété la plus importante des biopolymères pour l'industrie plastique. Selon de nombreux auteurs, la biodégradabilité se traduit par une dégradation du matériau par des microorganismes comme les bactéries, les champignons et les algues (De Wilde, 2003; Xiu-Li *et al.*, 2003; Rutot Dubois, 2004). En d'autres termes, c'est une dégradation biotique qui

met en jeu l'action des microorganismes par exemple par voie enzymatique, conduisant à une décomposition au niveau moléculaire et chimique. Il en résulte alors la formation de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O en présence d'oxygène (ou la formation de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O en anaérobie) et une nouvelle biomasse (humus).

La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides, conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus petites tailles, assimilables par les microorganismes pour leur biosynthèse (Gu, 2003). À l'opposé, les polymères pétrochimiques conventionnels comme le polyéthylène ou le polypropylène, dont le squelette carboné est constitué de liaisons covalentes C-C, requièrent beaucoup plus de temps et/ou la présence d'un catalyseur (thermique, radiation électromagnétique ou chimique) pour leur dégradation (Stevens, 2002; Briassoulis *et al.*, 2004).

La propriété de biodégradabilité des biopolymères est intéressante pour des applications bien spécifiques comme l'emballage, l'automobile et le biomédical. Pour certaines applications dans le domaine de la construction, des matériaux stables non biodégradables sont plutôt recherchés (Bieber et Trinh, 2008).

La biodégradabilité des bioplastiques issus des polymères biodégradables ne dépend pas seulement des matières premières utilisées pour la conception, mais aussi de la structure chimique du matériau et de la constitution du produit final (Quelenis, 2008b).

La biodégradabilité seule n'est pas suffisante. En effet, pour tirer profit de cette propriété, le matériau biodégradable doit être en plus compostable. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité bien spécifiques à la biodégradation. Le compost obtenu ne doit pas émettre des produits visibles et toxiques pour l'environnement. Le compost est valorisable en agriculture et en horticulture (Schroeter, 1997; Klaus et Bidlingmaier, 2004).

### **1.1.1.2 Perméabilité à la vapeur d'eau**

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes (Auras *et al.*, 2004).

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient pour les emballages alimentaires de produits qui ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, cette propriété est avantageuse pour les emballages des produits frais (fruits et légumes) car, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est prolongée (Petersen *et al.*, 1999).

### **1.1.1.3 Biocompatibilité et biorésorbabilité**

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effet indésirable sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau. Les biopolymères par leur origine naturelle remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en polyéthylène sont de plus en plus remplacés par des polymères d'origine naturelle (Middleton, 1998; Liu *et al.*, 2001).

En plus de la biocompatibilité, des matériaux biorésorbables sont également recherchés pour des applications médicales spécifiques. Ce type de matériau peut se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacé par la suite par un tissu vivant. Les biopolymères sont dégradés naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilables et non toxiques (Hasirci *et al.*, 2001; Chen, Lu, 2004; Liu *et al.*, 2005). La biorésorbabilité des polymères joue un rôle important en pharmaceutique pour les médicaments à libération contrôlée.

#### **1.1.1.4 Propriétés chimiques**

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile (Kumar, 2002; Okada, 2002; Van Dam, 2005). La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters (Warwel, 2001; Okada, 2002).

L'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains biomonomères comme l'acide lactique influence les propriétés physiques des polymères (Sodergard, 2002; Van de Velde et Kiekens, 2002). De plus, la présence des fonctions chimiques sur les molécules peut être mise à profit pour élaborer de nouveaux matériaux ou pour modifier les propriétés physiques et mécaniques des biopolymères ainsi que leurs applications.

#### **1.1.2 Applications des biopolymères**

Les propriétés des biopolymères permettent leur utilisation pour fabriquer des bioplastiques destinés à différents secteurs du marché (emballage, construction, automobile, etc.) dans le but de substituer les plastiques issus de la pétrochimie. Les polymères biodégradables sont actuellement principalement utilisés pour des applications de grande distribution telles que les emballages, les sacs agricoles ou les films plastiques. (AGRICE, 2001). Selon une étude réalisée par Industrie Canada, l'emballage représente en 2011 le premier secteur du marché pour lequel les plastiques synthétiques sont utilisés (Figure 1.2).

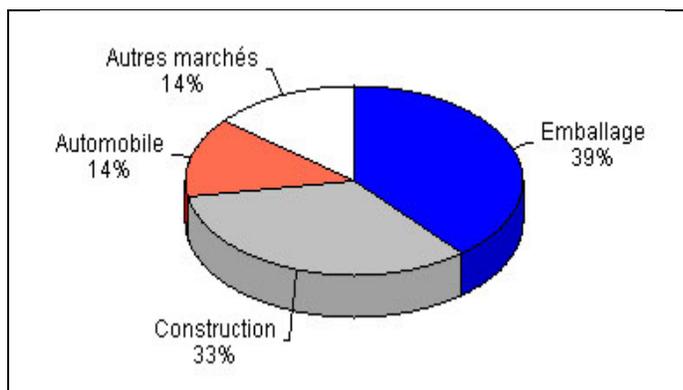


Figure 1.2 Marché de l'utilisation finale des plastiques synthétiques  
Tirée d'Industrie Canada (2011)

Le secteur de l'emballage est particulièrement confronté à la pression croissante d'une demande pour la préservation de la qualité de l'environnement. C'est la raison pour laquelle, la substitution progressive des plastiques synthétiques par des bioplastiques est une solution permettant de protéger les ressources et l'environnement, de minimiser la production des déchets, d'économiser l'énergie et de créer des emplois notamment en milieu rural (AGRICE, 2001). L'Annexe I présente les différents bioplastiques fabriqués à partir de ressources renouvelables et présents sur le marché international, dans le secteur de l'emballage.

### 1.1.3 Cadre légal sur l'emballage

Les lois sur l'emballage sont plutôt spécifiques à chaque pays, mais la mondialisation du commerce pousse vers l'harmonisation des lois locales avec des directives générales. Dans le cas de l'Union européenne, la directive des emballages définit le cadre général de tous les pays membres (CTAC, 2010).

Au Canada, la législation sur la prévention du suremballage, de la traçabilité et des emballages éco-conçus n'est pas encore mise en place. Cependant, les lois canadiennes telle que la Loi fédérale sur l'emballage et l'étiquetage des produits de consommation (C38) stipule que tout emballage doit afficher, sans exception possible, la liste des ingrédients,

l'information nutritionnelle, la date de péremption et les conditions de stockage. De plus, elle vient établir des normes d'emballage limitant les formats et les formes des contenants pour la vente, de même que les conditions de fabrication (exemples : le vin, certains sirops, le beurre d'arachide) (CTAC, 2010).

Par ailleurs, la Loi sur les aliments et drogues comporte aussi des dispositions vis-à-vis des emballages, comme l'interdiction de la vente d'un aliment dont l'emballage peut transmettre à son contenu une substance pouvant être nuisible (CTAC, 2010).

Quant à la gestion des matières résiduelles, de l'environnement et des pratiques commerciales, cela relève des juridictions provinciales qui produisent donc les lois qui s'appliquent à tout produit commercialisé dans la province. Au Québec, la Loi 130, adoptée le 13 décembre 2002, modifie la Loi sur la qualité de l'environnement et d'autres dispositions législatives. Elle précise que l'emballage ne doit plus altérer la qualité de notre environnement et doit être géré pour diminuer les impacts locaux (CTAC, 2010).

De plus, vient s'ajouter la politique québécoise de gestion des matières résiduelles 2011-2015 qui s'inscrit dans le développement durable et donne une priorité aux modes de gestion qui auront le moins d'impacts sur l'environnement par le principe des 3RV-E (réduction à la source, réemploi, recyclage, valorisation, élimination). Cette politique a pour objet de mettre en place, les mesures permettant de créer une société sans gaspillage qui cherche à maximiser la valeur ajoutée par une saine gestion des matières résiduelles (MDDEP, 2011).

Dans le but de réduire davantage les impacts de l'emballage sur l'environnement, l'utilisation des protéines pour produire des emballages est adoptée au Québec par des compagnies telle que *Technologies BioEnvelop* de Laval. Cette compagnie utilise des protéines dérivées du lait, du blé ou du soja pour fabriquer un enrobage comestible qui permet d'accroître la durée de conservation des produits alimentaires emballés (Industrie Canada, 2001).

## **1.2 Protéines utilisées pour la fabrication des plastiques**

Les protéines utilisées pour la fabrication de plastiques sont de deux origines: animale et végétale. Les principales protéines animales et végétales utilisées pour la fabrication de plastiques sont présentées ci-dessous.

### **1.2.1 Protéines animales**

Les protéines animales comprennent la caséine, le collagène, la kératine et les protéines de petit-lait.

#### **1.2.1.1 Caséine**

La caséine est une protéine dérivée du lait. Historiquement, c'est la première protéine utilisée pour faire des plastiques. Elle est facilement transformable, en raison de sa structure en bobine aléatoire. Cependant, le procédé est long et coûteux et nécessite la plastification de la caséine et sa mise en forme dans une presse chauffante, suivie de son durcissement par réticulation dans un bain de formaldéhyde. La durée du procédé peut aller jusqu'à plusieurs mois en fonction de l'épaisseur de l'objet (Woebcken, 1995; Weber, 2000). La caséine est utilisée pour la fabrication de films à usage alimentaire, car elle forme des films transparents, flexibles et sans goût. De plus elle est utilisée pour l'étiquetage de bouteille à cause de ses propriétés adhésives (Cuq *et al.*, 1998).

#### **1.2.1.2 Collagène**

Le collagène est une protéine structurelle dans le tissu animal, particulièrement la peau, les os et les tendons. C'est un polymère flexible, mais à cause de sa structure complexe (hélicoïdale et fibreuse), il est insoluble et difficile à traiter. Le collagène est la matière première de base pour la production de gélatine, un additif alimentaire commun qui a du potentiel pour la fabrication de films alimentaires (Weber, 2000). Le collagène n'étant pas thermoplastique,

les films sont fabriqués par extrusion d'une dispersion acide dans un bain neutralisant, suivi d'un lavage et d'un séchage (Fishman, 1997).

### **1.2.1.3 Kératine**

La kératine est une protéine abondante et de faible coût. Elle peut être extraite des cheveux, des ongles et des plumes. En raison de sa structure et un haut contenu en groupes cystéine, la kératine est la protéine la plus difficile à traiter (Weber, 2000). La découverte d'un procédé d'extraction de la kératine à l'aide de l'urée, de réducteurs et de surfactants, a permis l'utilisation de cette matière première pour la fabrication de films biodégradables et insolubles dans l'eau. Cependant, les propriétés mécaniques sont faibles comparées à celle de la caséine (Thorin et Soulier, 1996).

### **1.2.1.4 Protéines de petit-lait**

Les protéines de petit-lait sont des sous-produits de la production de fromage et sont particulièrement riches en  $\beta$ -lactoglobuline. Ils ont une haute valeur nutritive et un potentiel pour la fabrication de films pour l'emballage. Cependant, tout comme la gélatine, des stratégies de modification appropriées devraient être développées pour réduire la sensibilité des films à l'humidité pour permettre une préservation prolongée des aliments (Weber, 2000).

## **1.2.2 Protéines végétales**

Les protéines végétales sont le gluten, les protéines de soja, les farines de graines de coton et la zéine.

### **1.2.2.1 Gluten**

Le gluten est la protéine de stockage principale dans le blé et le grain de maïs. Le traitement mécanique du gluten mène à la formation de ponts disulfures générés par l'acide aminé

cystéine qui est abondante dans le gluten. Les ponts disulfures sont responsables de la création d'une pâte forte, viscoélastique et volumineuse. La présence des ponts disulfures des protéines rend la transformation du gluten difficile car, ils doivent être réduits avec un agent de réduction approprié (Weber, 2000).

Les propriétés mécaniques du gluten peuvent varier dans la même gamme que ceux de la caséine. Les plastiques de gluten ont une haute brillance et une bonne résistance à l'eau dans certaines conditions. Ils ne se dissolvent pas dans l'eau, mais ils absorbent vraiment de l'eau pendant l'immersion. En raison de son abondance et son bas coût, la recherche se fait couramment sur l'utilisation de gluten dans des films comestibles, des adhésifs ou pour d'autres applications (Maningat *et al.*, 1994; Bietz et Lookhart, 1996).

#### **1.2.2.2 Protéines de soja**

Les protéines de soja ont des propriétés filmogènes qui sont exploitées traditionnellement en Asie pour la fabrication de films comestibles. Quelques brevets depuis le début des années 1900 décrivent l'utilisation de protéine de soja comme adhésifs ou plastiques. Les applications les plus fructueuses des protéines de soja sont leur utilisation dans des adhésifs, des encres et des couches de papier (Guilbert et Briquet, 1989).

#### **1.2.2.3 Farines de graines de coton**

Les farines de graines de coton sont riches en protéines (40 à 60% BMS). Elles ont des propriétés filmogènes attrayantes. Des films de structure et de composition différente sont obtenus en fonction du type de farine utilisée et de l'agent réticulant utilisé (formaldéhyde, glutaraldéhyde ou gossypyl) (Marquié *et al.*, 1995). Les films sont utilisés dans le domaine agricole comme emballages ou films de paillage (Marquié, 1996).

#### 1.2.2.4 Zéine

La zéine représente plus de 50% de l'ensemble des protéines de l'endosperme du maïs et se caractérise par des concentrations élevées en acides aminés non polaires. Elle est soluble dans les solutions alcooliques (Paulis, 1982). La zéine tend à former des agrégats et à précipiter en milieu aqueux. D'après Hosney, (1986), elle est la plus hydrophobe des prolamines extraites des céréales.

Des processus divers ont été développés pour extraire la zéine du grain de maïs et des sous-produits du grain tels que les drêches sèches de distillerie avec solubles et le gros gluten de maïs. Cependant, l'extraction actuelle et les technologies de purification sont telles que le prix de la zéine limite ses applications actuelles sur le marché. D'après plusieurs sources, purifier la zéine s'étend de 10,00\$ à 70,55\$ le kilogramme, dépendamment du niveau de purification et de qualité souhaité (*Informa economics, 2009*).

L'hydrophobicité de la zéine lui confère cependant des propriétés de film intéressantes (résistance aux microorganismes, à la chaleur et à l'humidité) (Chanvrier *et al.*, 2005). Ces propriétés de film ont été reconnues pendant des décennies et sont à la base de la plupart des utilisations commerciales de la zéine (Padua *et al.*, 2000; Andres, 1984). Les films peuvent être formés par coulage continu ou par extrusion (Lai et Padua, 1997). Les films sont fragiles et ont besoin de plastifiants pour les rendre flexibles.

Les applications actuelles de la zéine incluent la fabrication d'emballages biodégradables et l'enrobage-pelliculage d'aliments ou de médicaments. Dans le domaine des emballages biodégradables, il a été montré que le couchage du papier avec de la zéine donne une feuille thermosoudable, dont la soudure a une résistance comparable à celle obtenue avec une couche de polyéthylène (Trezza et Vergano, 1995). Pour la fabrication d'emballages, ces recherches concernent l'obtention de films à base de zéine (Lai et Padua, 1997; Lai *et al.*, 1997), à base de zéine et d'autres polymères (dérivés cellulosiques) (Park *et al.*, 1994, 1996;

Herald *et al.*, 1996) ou des films de zéine en combinaison avec l'amidon pour améliorer la résistance à l'eau de plastiques à base d'amidon (Lim et Jane, 1993; Jane *et al.*, 1994).

### **1.3 Plastiques à base de protéines**

Parmi les polymères issus des matières premières renouvelables, les protéines sont appropriées pour la fabrication de plastique pour l'emballage (films, pellicules, etc.) à cause de leurs propriétés de barrière à gaz excellentes ( $O_2$ ,  $CO_2$ ), leur insolubilité dans l'eau et leurs propriétés mécaniques qui sont proches du polystyrène ou du polychlorure de vinyle (ex: emballages à base de gluten de maïs) (Weber 2000; Multimania, 2011).

Cependant, les propriétés mécaniques et à gaz sont sous l'influence de l'humidité relative en raison de leur nature hydrophile. La sensibilité à l'humidité relative des plastiques à base de protéine peut être résolue grâce à l'incorporation des composés de nature lipidique (cire d'abeille, paraffine, etc.) dans la formulation du film (Rouilly et Rigal, 2002).

De plus, les emballages à base de protéines sont comestibles s'ils ne renferment dans leur formulation que des substances comestibles. Ils sont destinés pour la plupart à l'emballage alimentaire et de médicaments.

Pour mieux comprendre les propriétés et les utilisations des protéines comme plastique, il est important de connaître leurs caractéristiques structurales, le rôle que joue l'agent plastifiant dans leur formulation, leurs procédés de mise en œuvre, ainsi que la raison pour laquelle leur résistance mécanique est testée.

#### **1.3.1 Aspects structuraux**

Une protéine est un hétéropolymère linéaire formé par condensation d'acides aminés. La structure hétérogène des protéines offre de nombreux sites réactionnels (Figure 1.3) pour des modifications chimiques ou enzymatiques impliquées dans des réactions de réticulation ou de

greffage. Ces réactions sont généralement utilisées pour améliorer les propriétés de mise en œuvre et les propriétés finales des matériaux obtenus (Oudet, 1994; Cuq, 1996).

Les protéines sont impliquées dans la structuration de réseaux tridimensionnels par formation de liaisons intermoléculaires de faible ou de forte énergie (van der Waals, liaison hydrogène, interaction ionique). La composition de chaque protéine en acides aminés définit le niveau d'interactions potentielles entre les protéines et conditionne en partie ses propriétés thermomécaniques et son caractère plus ou moins thermoplastique (capacité de se ramollir sous l'action de la chaleur et de durcir en refroidissant de manière réversible) (Cuq, 1996; Actu-Environnement, 2011).

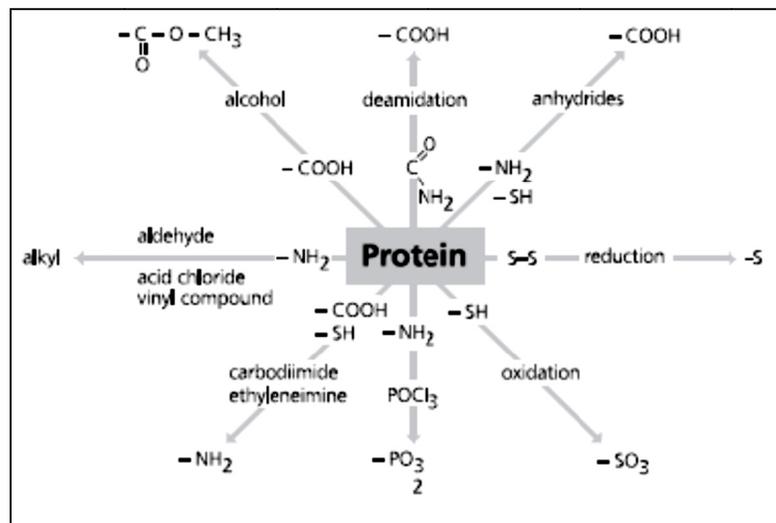


Figure 1.3 Les groupements latéraux des protéines et les modifications chimiques qu'ils peuvent subir  
Tirée de Weber (2000)

Du fait de la présence des ponts disulfures entre les résidus cystéines, les protéines sont plus proches des élastomères que des véritables thermoplastiques. Cette famille de polymères est caractérisée par des pontages entre les chaînes, qui confèrent aux macromolécules une structure tridimensionnelle. Mais la différence avec les protéines réside dans le fait que pour

la plupart des élastomères, les liaisons secondaires sont très faibles, contrairement aux protéines qui sont fortement stabilisées par les liaisons hydrogènes (Oudet, 1994).

Les propriétés mécaniques dépendent fortement des interactions inter et intramoléculaires des protéines, mais aussi des possibles interactions avec les autres constituants. De plus, la composition des protéines en acides aminés et les interactions qu'elles peuvent établir sont responsables des propriétés de solubilité (Chou, 1973).

Pour former un réseau macromoléculaire à partir de protéines, il est nécessaire de réaliser les étapes suivantes: la rupture des liaisons intermoléculaires de faible énergie stabilisant les polymères dans leur état natif; l'arrangement et l'orientation des chaînes de polymères; la formation d'un réseau tridimensionnel stabilisé par les interactions et liaisons après élimination de l'agent responsable de la rupture des liaisons intermoléculaires.

### **1.3.2 Procédés de mise en œuvre**

Deux types de procédés peuvent être utilisés pour fabriquer des matériaux à partir de protéines : le procédé par «voie sèche» et le procédé par «voie humide». Le procédé dit par «voie sèche» est basé sur les propriétés thermoplastiques des protéines dans des conditions d'humidité faible. C'est un procédé qui requiert une plastification et un traitement thermique du matériau au-dessus de la température de transition vitreuse avec mise en forme par extrusion ou thermoformage (Cuq, 1996; Guilbert, Cuq et Gontard, 1997).

Le procédé dit par «voie humide» est basé sur la dispersion ou la solubilisation des protéines dans un système solvant pour former une solution filmogène. Cette solution est étalée en couche mince dans des moules et le solvant est éliminé. La formation de film est basée sur la séparation des protéines de la phase solvant par précipitation ou changement de phase sous l'effet de changements des conditions de solvant (polarité ou changement de pH, addition d'électrolytes), traitements thermiques (chauffage) ou élimination du solvant (séchage). Cette méthode est également appelée la méthode du coulage continu et c'est elle qui est utilisée

pour la fabrication du bioplastique dans cette étude. Contrairement à l'extrusion utilisée pour le procédé par «voie sèche», le coulage ne requiert pas une force significative pour pousser le polymère dans la cavité du moule mais s'appuie sur la pression atmosphérique pour remplir le moule (Richardson et Lokensgard, 1997).

Cette méthode présente de nombreux avantages dont le bas coût de l'équipement, de l'outillage et des moules; la simplicité de la méthode et la faible ou presque inexistante contrainte que subissent les produits. Cependant, le bas taux de production dû à la durée du cycle élevée, l'humidité et les bulles d'air peuvent être problématiques (Richardson et Lokensgard, 1997).

Les plastiques à base de protéines, formés par le procédé de coulage peuvent être utilisés pour des applications en tant qu'enrobage pour des semences, des comprimés pharmaceutiques ou des aliments ou pour la production de gélules pour la pharmacie.

### **1.3.3 Plastification des protéines**

La formulation d'un matériau plastique à base de protéine nécessite l'utilisation d'un agent plastifiant. Les agents plastifiants ont une forte influence sur les propriétés fonctionnelles des films. Au niveau des propriétés mécaniques, une augmentation de la teneur en plastifiant se traduit par une augmentation de l'extensibilité et de la flexibilité, diminution de la cohésion, de l'élasticité, de la résistance mécanique et de la rigidité (Cuq, B. et *al.*, 1997; Lieberman et Gilbert, 1973).

La plastification a pour objectifs de faciliter la mise en œuvre de la matière plastique et de modifier les propriétés finales du matériau. En général, l'action d'un plastifiant consiste à s'intercaler entre les chaînes du polymère et interagir avec les forces intermoléculaires qui unissent les chaînes, en les affaiblissant (Entwistle et Rowe, 1978).

Les matériaux à base de protéines non plastifiées sont souvent très cassants et difficiles à manipuler, surtout dans le cas des films (Guilbert et Gontard, 1995). Le plastifiant est donc un moyen indispensable de rendre le matériau convenable pour une application donnée. Cependant, dans la formulation du matériau, des agents de réticulation peuvent être ajoutés pour améliorer la résistance à l'eau, la cohésion, la résistance mécanique et les propriétés barrières des matériaux (Marquie et *al.*, 1995).

L'eau peut être considérée comme le plastifiant naturel des protéines, étant donné leur structure généralement hydrophile. Les plastifiants classiquement utilisés pour les protéines sont les polyols et les mono-, di-, et oligosaccharides (Cuq et *al.*, 1997).

#### **1.3.4 Essai de traction mécanique**

Les propriétés mécaniques sont importantes pour des matériaux d'emballage comme les propriétés barrières. Les informations quantitatives sur les paramètres mécaniques de films d'emballage sont essentielles pour le processus de conception d'emballage car, avoir la résistance mécanique suffisante et être sans défauts mineurs assure l'intégrité d'un film d'emballage (Williams P., 2007).

Parmi les nombreuses propriétés mécaniques du matériau plastique, les propriétés de traction sont le plus fréquemment considérées, évaluées et utilisées partout dans l'industrie (*BASF Corporation*, 2003). L'essai de traction mécanique est la méthode la plus simple pour évaluer la résistance mécanique d'un matériau solide. Cet essai consiste à soumettre un échantillon homogène de section régulière, à une déformation unidirectionnelle à vitesse constante. On enregistre alors la contrainte en fonction de la déformation (Richardson et Lokensgard, 1997). L'Annexe II présente les courbes contrainte-déformation de quelques types de plastique.

Dans le cas de bioplastiques, les essais sont conduits au moyen de texturomètres ou de machines d'essais de traction (Cuq, 1996). Plusieurs paramètres sont ainsi définis, dont les

plus mesurés et cités pour l'évaluation du matériau, le contrôle de qualité, la conception de la structure, la modélisation et l'analyse de défaillance sont : la contrainte maximale la déformation à la rupture et le module d'Young ou module d'élasticité (*BASF Corporation*, 2003). Ces paramètres, ainsi que les conditions d'essais pour les matières plastiques sont définis par les normes internationales ISO 527-1 (ASTM Standards, 2009).

La contrainte est l'intensité en un point d'un corps, des forces internes qui agissent sur un plan de surface unitaire passant par ce point. L'unité de la contrainte c'est le mégapascal (MPa). Par contre, la déformation est le changement en longueur d'un corps, provoqué par une force, par unité de sa longueur initiale. Elle est exprimée en pourcent (%). Finalement, le module d'Young est le ratio entre la contrainte appliqué et la déformation correspondante dans la section linéaire de la courbe contrainte-déformation. Elle est exprimée en mégapascal (MPa) (ASTM Standards, 2009).

Le matériau plastique testé dans cette étude sera fabriqué à partir des fractions de la production d'éthanol de maïs et de la zéine commerciale purifiée.

#### **1.4 Production de l'éthanol de maïs**

Il existe deux procédés de production d'éthanol à partir du maïs: le procédé de broyage humide (*Wet Milling*) et le procédé de broyage à sec (*Dry Milling*). Le procédé de broyage humide implique le trempage préalable des grains de maïs dans de l'eau pour séparer les constituants du grain. Le germe est séparé en premier pour l'extraction de l'huile de maïs. Le son riche en fibres est ôté, puis l'amidon est séparé du gluten (partie protéique) (*Arlington Institute* 2003; *Iowa State University*, 2008). C'est un procédé complexe qui produit en plus de l'éthanol, une variété de coproduits tels que le gros gluten, la farine de gluten de maïs le dioxyde de carbone. De plus, le broyage humide est plus dispendieux que le broyage à sec, car il est très énergivore (*Arlington Institute* 2003).

Le broyage à sec est le procédé utilisé à l'usine *Ethanol Greenfield* de Varennes, d'où proviennent les différentes fractions de production utilisées dans le cadre de cette recherche. Ce procédé est détaillé dans la section suivante.

#### 1.4.1 Procédé de broyage à sec

Ce procédé est généralement le même d'une usine à l'autre et permet l'obtention de l'éthanol en plus des coproduits tels que les drêches de distilleries et le dioxyde de carbone (Lardy, 2007; Iowa State University, 2008). Le procédé de broyage à sec décrit dans la présente étude est celui de l'usine *Ethanol Greenfield* de Varennes (Figure 1.4).

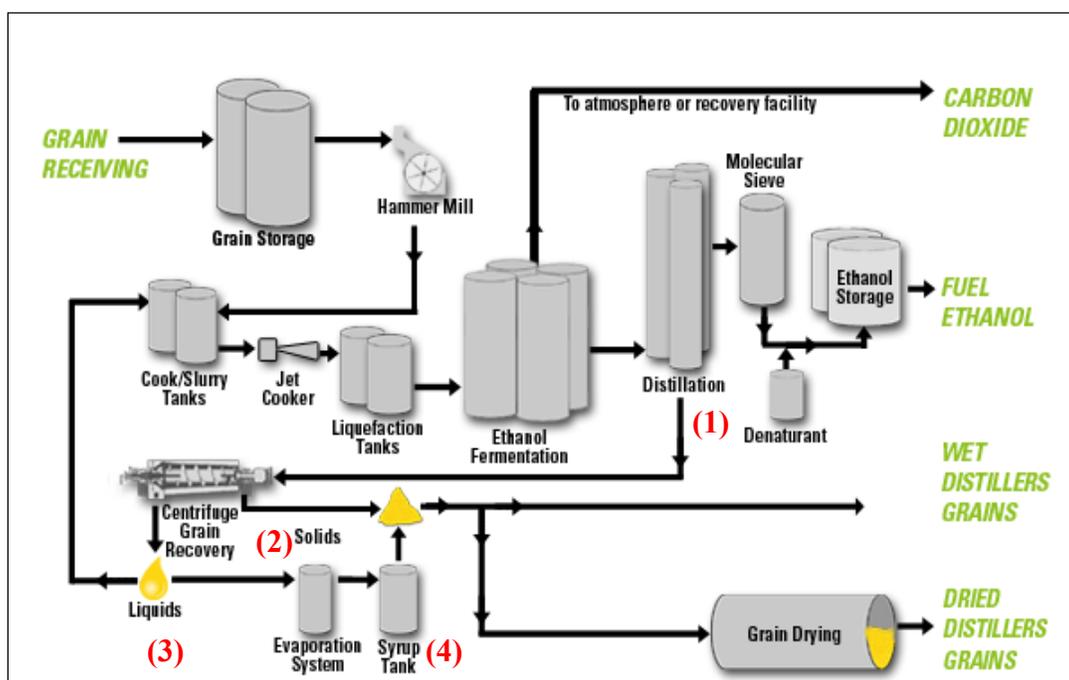


Figure 1.4 Production de l'éthanol de maïs selon le procédé de broyage à sec  
Adaptée d'*Ethanol Greenfield* (2010)

- 1) Le *whole stillage* se retrouve dans le bas de la colonne de distillation,
- 2) La drêche de distillerie sans solubles (drêche sans sirop),
- 3) Le *thin stillage* se retrouve à la sortie des centrifugeuses en direction des évaporateurs,
- 4) Le sirop (soluble).

Les grains de maïs sec reçus à l'usine, sont analysés et entreposés dans des silos. Les grains sortent des silos pour passer par un système de tamis et d'aimants afin d'enlever les matières étrangères et les morceaux de métal. Le grain est broyé en entier par un système de moulages à marteaux (*Hammer Mill*). La granulométrie de la farine produite est contrôlée à travers une grille. Par la suite, la farine est transportée par des convoyeurs vers un réservoir (*Slurry tank*) où de l'eau, de l'enzyme alpha-amylase et l'ammoniaque y sont ajoutés. Le mélange est pompé vers un appareil (*Jet cooker*) dans lequel, la vapeur vive est injectée afin que le mélange obtienne une température adéquate à la sortie de celui-ci.

Le produit se dirige vers un équipement (*Flash vessel*) où une baisse de température est engendrée pour le début de la préparation du mélange en vue de la future fermentation. La mixtion est alors entreposée dans des réservoirs de rétention dans lesquels l'enzyme est de nouveau ajoutée. C'est l'étape de liquéfaction qui permet de rendre les sucres contenus dans l'amidon, disponibles pour la fermentation. Le mélange est transporté dans des échangeurs de chaleur afin que de l'eau froide ou de la bière froide, refroidisse le mélange. Ceci pour qu'il obtienne la température idéale pour la fermentation.

Le moût ainsi obtenu, se dirige vers les fermenteurs dans lesquels le glucose est transformé en éthanol. Cette réaction est exothermique et produit également beaucoup de CO<sub>2</sub> qui est récupéré et utilisé entre autres comme réfrigérant dans les boissons gazeuses. Dans le moût sont ajoutés entre autres pour la fermentation, les enzymes gluco-amylase et les levures *Saccharomyces cerevisiae*.

La bière obtenue a 13% d'alcool. Elle est dirigée vers le procédé de distillation, La colonne de distillation permet l'ébullition de la bière et la condensation des vapeurs. Le produit qui sort du procédé de distillation est de l'alcool industriel à 95%. Cet alcool est déshydraté par un système de tamis moléculaires qui le rend pur à 99,5%. L'éthanol est dénaturer avec de l'essence avant son transport et sa mise sur le marché.

Le bas de la colonne de distillation contient un mélange (*whole Stillage*) qui n'a pas été distillée. Ce dernier est centrifugé afin que la partie liquide (*thin stillage*) soit séparée de la partie solide (drêche de distillerie sans solubles). Le *thin stillage* contient 6% de solides et est évaporé pour donner le sirop. Le sirop est par la suite rajouté à la drêche de distillerie sans solubles pour augmenter sa valeur nutritive, afin d'être vendu comme nourriture animale pour volailles, porcs, bovins, etc. La drêche de distillerie avec solubles ainsi obtenue est vendue sous deux formes selon les conditions de séchage : la drêche humide de distillerie avec solubles qui contient 12% à 36% de solides et la drêche sèche de distillerie avec solubles qui contient 88% de solides. De cette façon, le maïs-grain initialement destiné à l'alimentation animale et utilisé comme source de matière première pour la production de l'éthanol n'est pas détourné de sa destination finale.

La production d'éthanol de maïs est estimée à 410 m<sup>3</sup>/jour d'éthanol, produits à partir de 1000 tonnes de maïs-grain. Ce qui représente environ 2500 m<sup>3</sup>/jour de *whole stillage*, 1000 m<sup>3</sup>/jour de *thin stillage*, 240 m<sup>3</sup>/jour de sirop, 200 tonnes/jour de drêche humide et 220 tonnes/jour de drêche sèche.

#### **1.4.2 Fractions du procédé de broyage à sec**

Le processus de production de l'éthanol de maïs à l'usine *Ethanol Greenfield* de Varennes comporte 4 fractions distinctes à savoir : le *whole stillage*, le *thin stillage*, le sirop, et la drêche de distillerie sans solubles (drêche sans sirop). Ces fractions sont abondantes et diverses et leur composition chimique va dépendre de la variété de maïs utilisée pour la production de l'éthanol et de l'efficacité avec laquelle l'amidon est transformé en alcool pendant la fermentation (Lardy, 2007). Les tableaux 1.1 et 1.2 donnent un aperçu de la composition chimique moyenne du maïs et des différentes fractions.

Tableau 1.1 Aperçu de la composition chimique du maïs, de la drêche sans sirop et du *thin stillage*

<sup>1</sup> Adapté de Sniffen *et al.* (1992) et <sup>2</sup> Adapté d'Ham *et al.* (1994)

	Maïs <sup>1</sup>	Drêche sans solubles <sup>1</sup>	<i>Thin stillage</i> <sup>2</sup>
<b>Amidon (% DMB)</b>	70	8	25
<b>Protéine brute (% DMB)</b>	10	30	19
<b>Matière grasse (% DMB)</b>	5	10	9
<b>Fibres au détergent neutre (% DMB)</b>	12,0	45	13
<b>Carbohydrates non-structuraux</b>	77	29	-
<b>Cendres (% DMB)</b>	2	5	7

Tableau 1.2 Aperçu de la composition chimique du maïs et du sirop  
Tiré d'*Ethanol Greenfield* (2010)

	Maïs	Sirop
<b>Amidon (% DMB)</b>	74,2	4,7
<b>Protéine brute (% DMB)</b>	7,3	15
<b>Matière grasse (% DMB)</b>	3,1	19,1
<b>Fibres au détergent neutre (% DMB)</b>	11,0	3,6
<b>Carbohydrates non-structuraux</b>	77,2	53,5
<b>Cendres (% DMB)</b>	1,2	10,6

#### 1.4.2.1 Whole stillage

Le *whole stillage* comprend les fibres, la matière grasse et les composés protéiques du grain, de même que l'amidon non fermenté. Il est couramment vendu comme nourriture pour

animaux sous une variété de formes. Lorsqu'il est centrifugé, il donne le *thin stillage* et la drêche de distillerie sans soluble (Bothast et Schlicher, 2004).

#### **1.4.2.2 Thin stillage**

C'est la partie soluble du *whole stillage*. Il contient une teneur élevée en amidon et en minéraux, comparativement à la drêche de distillerie sans solubles qui est la partie solide du *whole stillage*. Il est évaporé pour donner le sirop (Ham *et al.*, 1994).

#### **1.4.2.3 Sirop et Drêche de distillerie sans solubles**

Comparé à la drêche de distillerie sans soluble, le sirop a un taux élevé en matières grasses et par conséquent fourni plus d'énergie pour l'alimentation. De même, par rapport à la drêche de distillerie sans solubles, le sirop a un taux plus bas en glucides fermentescibles (comme la fibre), mais beaucoup plus élevé en minéraux (phosphore, potassium et soufre). Le sirop peut être vendu séparément, mais la plupart des usines d'éthanol le rajoute à la drêche de distillerie sans solubles (Kalscheur et Garcia, 2008).

Ces différentes fractions comprennent un mélange de constituants tels que les protéines, les lipides, les sucres, les fibres et les minéraux. Le matériau fabriqué à partir de ces fractions sera en quelque sorte un biocomposite parce qu'il sera constitué d'un mélange d'une matrice biodégradable formée de biopolymères et de fibres végétales.

#### **1.4.3 Biocomposite**

Un matériau composite est une association de matériaux différents par leur nature chimique et par leurs propriétés, dans le but d'améliorer ses performances en termes de facilité de mise en œuvre, de résistances physiques, mécaniques et chimiques. On désigne sous le terme de matrice, la phase continue qui est souvent un polymère. Elle a pour rôle de lier les renforts, d'assurer leur protection contre les attaques chimiques, et le bon transfert des contraintes sur

ces renforts. Le terme de renfort est utilisé pour désigner la phase discontinue qui apporte les propriétés mécaniques aux composites (Julien Humbert, 2008).

Les composites dans le domaine des matières plastiques qualifient le plus souvent les mélanges polymères-fibres (composites à fibres). Outre l'amidon, qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux (Averous, 2004), plusieurs autres biopolymères comme les protéines, les pectines ou les lignines ont été étudiées comme matrices biopolymères, seule ou en mélange et mise en œuvre pour l'obtention de biocomposites fibreux.

Les trois constituants principaux des fibres végétales sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Les avantages des fibres végétales sur les fibres et renfort traditionnels, telles que les fibres de verre ou de carbone, sont multiples: faible coût, ressource renouvelable, biodégradabilité et propriétés mécaniques spécifiques importantes (résistance et rigidité). Leur principal inconvénient est leur affinité pour l'eau; ce caractère hydrophile diminue leur compatibilité avec les matrices polymères qui sont hydrophobes (Baley, 2005; Valadez-Gonzalez, 1999). Les propriétés mécaniques telles que la contrainte et le module d'élasticité augmentent avec l'ajout de fibres de renfort à la matrice (André *et al.*, 2007). De même, la résistance à la déformation et à la rupture s'améliorent avec l'ajout des fibres (Boudet, 2003).

Par ailleurs, les minéraux sont également utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques des agro-matériaux. Ils augmentent le module d'élasticité et la contrainte tandis qu'ils diminuent la résistance à la déformation (Rouilly et Rigal, 2002). Contrairement aux sucres qui agissent à moindre mesure sur les propriétés mécaniques (INRA, 2005). De plus, les minéraux ont une influence sur la relation entre le plastifiant et le biopolymère. L'influence des ions sur la stabilité des protéines a souvent été étudiée à cet égard (Boye *et al.*, 1996).

Quant aux lipides, les interactions hydrophobes qu'ils forment avec les protéines (par exemple, dans les films de protéines de soja) jouent un rôle important sur la stabilité du réseau et influencent les propriétés mécaniques (Farnum *et al.*, 1976).

Le chapitre suivant parle des procédures expérimentales et du matériel utilisé pour la fabrication du bioplastique à partir des fractions de la production d'éthanol de maïs.

## CHAPITRE 2

### MATÉRIEL ET MÉTHODE

Ce chapitre englobe non seulement le petit matériel de laboratoire et l'appareillage utilisés pour réaliser les expériences, mais également les produits chimiques et les trois différentes fractions du processus de fabrication d'éthanol de maïs. De plus, il présente les différentes étapes de la réalisation des expériences à savoir : le prétraitement et l'analyse chimique des différentes fractions, la préparation de la résine bioplastique et la caractérisation du matériau bioplastique.

#### 2.1 Matériel et produits chimiques

Le matériel comprend d'une part, le petit matériel de laboratoire constitué des pipettes, des béchers, des aimants, des coupelles et des thermomètres pour solution. D'autre part, il est constitué de l'appareillage qui comprend : un pied à coulisse; un tamis (*Canadian Standard Sieve Series*, numéro de tamis : 60, ouverture des pores du tamis: 250 micromètres); un moulin à disque manuel (Quaker City Mill, modèle F N°4, diamètre du disque: 3<sup>1/2</sup> pouces); un moulin électrique (Proctor-Silex, modèle E160B); d'une balance analytique (Mettler, modèle AT261); une plaque chauffante munie d'un agitateur magnétique (Fisher Scientific, modèle Isotemp); une étuve (VWR, modèle 1305U); d'un dessiccateur; d'un four (Despatch, modèle LBB2-27-1); un Material Test Systems (Alliance, modèle RF/200) et un lyophilisateur (LyoStar, modèle LS3S1P06E).

Les produits chimiques comprennent la zéine commerciale, purifiée (93,0% de protéine brute sur la base de la matière sèche (bms)) qui provient d'*Acros Organics* de Fair Lawn dans l'état du New Jersey aux États-Unis; l'acide oléique, lab-grade (73,0% v/v) et l'alcool éthylique, dénaturé (80,2% v/v) qui ont été fabriqués par *Anachemia Canada Inc.* de Montréal au Québec.

## 2.2 Prétraitements des différentes fractions

Les 4 fractions qui sont le *whole stillage* (26,4% de protéine brute BMS), la drêche sans sirop (33,0% de protéine brute BMS), le *thin stillage* (16,9% de protéine brute BMS) et le sirop (16,9% de protéine brute BMS) ont été gracieusement fournis par l'usine *Ethanol Greenfield* de Varennes au Québec (Canada). Toutes les fractions ont été utilisées pour la fabrication du bioplastique dans cette étude, excepté le *thin stillage*. Ceci en raison du fait que sur la base de la matière sèche, il a non seulement un taux de protéine semblable à celui du sirop, mais également il contient plus d'humidité que le sirop qui est sa forme évaporée.

Deux prétraitements distincts ont été appliqués aux trois fractions, selon leur état (solide ou liquide) pour en extraire l'eau et faciliter le broyage subséquent au moulin à disque. La fraction solide (drêche sans sirop) a été séchée au four à 105°C pendant 24h et le pourcentage d'eau perdu suite au séchage au four est de 27,74 %. La Figure 2.1 montre la fraction de drêche sans sirop, avant le séchage à gauche et après le séchage et le broyage à droite.

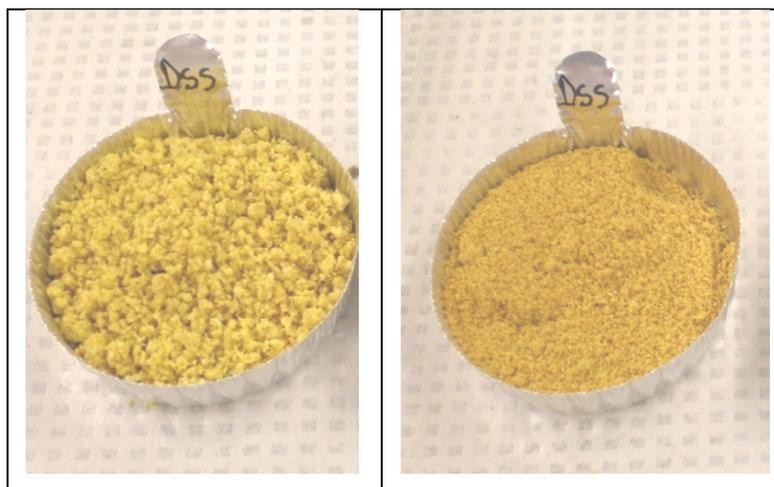


Figure 2.1 Drêche sans sirop avant le séchage à gauche et après le séchage et le broyage à droite

Les fractions liquides à savoir: le *whole stillage* et le sirop ont été lyophilisées. La Figure 2.2 et la Figure 2.3 présentent respectivement les fractions *whole stillage* et sirop avant la lyophilisation à gauche et après la lyophilisation et le broyage à droite. Le lyophilisateur

LyoStar ainsi que les conditions de lyophilisation de la fraction *whole stillage* sont présentées à l'Annexe III. Le pourcentage en eau perdu par chaque fraction liquide suite à la lyophilisation est de 86,72% pour le *whole stillage* et de 65,87% pour le sirop.



Figure 2.2 *Whole stillage* avant la lyophilisation à gauche et après la lyophilisation et le broyage à droite



Figure 2.3 Sirop avant la lyophilisation à gauche et après la lyophilisation et le broyage à droite

Les trois fractions prétraitées soit par séchage au four, soit par lyophilisation ont été broyées et un échantillon représentatif de chacune d'elle a été prélevé et analysé.

### 2.3 Analyses chimiques

Les analyses chimiques de la zéine commerciale purifiée et des trois fractions soumises aux différents prétraitements, ont été réalisées par le laboratoire agroalimentaire *Agridirect* de Longueuil au Québec. L'analyse chimique porte sur le taux de protéine brute calculé sur la base de la matière sèche et sur le taux d'humidité de chacune des trois fractions. Les résultats des analyses ainsi que la méthodologie employée sont résumés au Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Méthodes d'analyses

Méthodes	Références	Paramètres	Zéine commerciale purifiée	Drèche sans sirop	Whole stillage	Sirop
AOAC 935. 29 Méthode adaptée	(AOAC, 16 <sup>e</sup> éd. 1995, J.AOAC, Vol. 82, No 4, 1999)	Matière sèche (%)	94,5	97,8	91,5	88,7
		Humidité (%)	5,5	2,2	8,5	11,3
AOAC 990. 03 Méthode par combustion	(AOAC, 18 <sup>e</sup> éd. 2005, Rev. 2007)	Protéine brute (%)	93,0	33,0	26,4	16,9

Les Équations 2.1, 2.2 et 2.3 expriment les relations utilisées pour obtenir respectivement les valeurs de pourcentage d'humidité, de matière sèche, et de protéine brute de chaque échantillon (AOAC, 18<sup>e</sup> éd. 2005 et AOAC, 16<sup>e</sup> éd. 1995).

$$\% (w/w) \text{ Loss on drying} = \% (w/w) \text{ moisture} = 100 \times \frac{\text{wt loss on drying, g}}{\text{wt test portion, g}} \quad (2.1)$$

$$\% \text{ Dry matter} = 100 - \% \text{ loss on drying} \quad (2.2)$$

$$\% (w/w) \text{ Crude Protein} = N \times 6,25 \quad (2.3)$$

## 2.4 Préparation de la résine bioplastique

La résine bioplastique est préparée d'une part, avec la zéine commerciale purifiée et d'autre part, avec chacune des fractions prise séparément. Ceci, afin de comparer ultérieurement les propriétés mécaniques de chacune desdites fractions à celle de la zéine commerciale purifiée employée comme témoin.

Avant le début de l'expérience, les trois fractions préalablement prétraitées et broyées au moulin à disque ainsi que la zéine commerciale purifiée sont séchées au four à 105°C pendant 3 heures puis refroidies au dessiccateur pendant 1 heure selon la méthode adaptée AOAC 935.29 (AOAC International, 1995 et AOAC International, 1999).

Pour faciliter l'accessibilité des produits chimiques à la protéine et la répartition uniforme des particules des fractions dans la résine bioplastique, les fractions sont réduites à l'aide d'un moulin électrique en particules de taille inférieure ou égale à 250 µm de diamètre. Le diamètre adéquat des particules est déterminé à travers les pores d'un tamis.

Par la suite, le contenu protéique de chaque fraction est modifié avec une quantité de zéine commerciale purifiée, de façon à faire varier la fraction protéinique de chaque mélange de 85%, 80%, 75%, 70% et 65 % de protéine brute sur la base de la matière sèche. La variation du taux de protéine est arrêtée au niveau du taux de protéine ne permettant plus d'obtenir une plastification satisfaisante du mélange (éprouvettes pas assez solides pour être démoulées ou propriétés mécaniques des éprouvettes proches de zéro). Le taux de protéine de chaque mélange a été calculé selon une moyenne pondérée, par la formule de l'équation 2.4:

$$\% \text{ Protéine brute du mélange} = [(Masse \text{ Fraction, g} \times \% \text{ Protéine brute Fraction}) + (Masse \text{ Zéine com. purifiée, g} \times \% \text{ Protéine brute. Zéine com. purifiée})] / (Masse \text{ Fraction, g} + Masse \text{ Zéine com. purifiée, g}) \quad (2.4)$$

Le taux d'humidité et la température ambiante du milieu n'ont pas été contrôlés pendant les expériences et les différentes préparations ont été faites selon la méthode suivante, proposée par Lai et Padua, (1997).

Une quantité de 16 g de zéine commerciale purifiée ou de chaque fraction est dissoute dans 75 mL d'éthanol mélangé à 6.5 mL d'eau distillée préalablement chauffé à 75°C sur une plaque chauffante. La Figure 2.4 montre la solution d'éthanol mélangée à de l'eau distillée et chauffée à gauche et la zéine commerciale purifiée à droite.

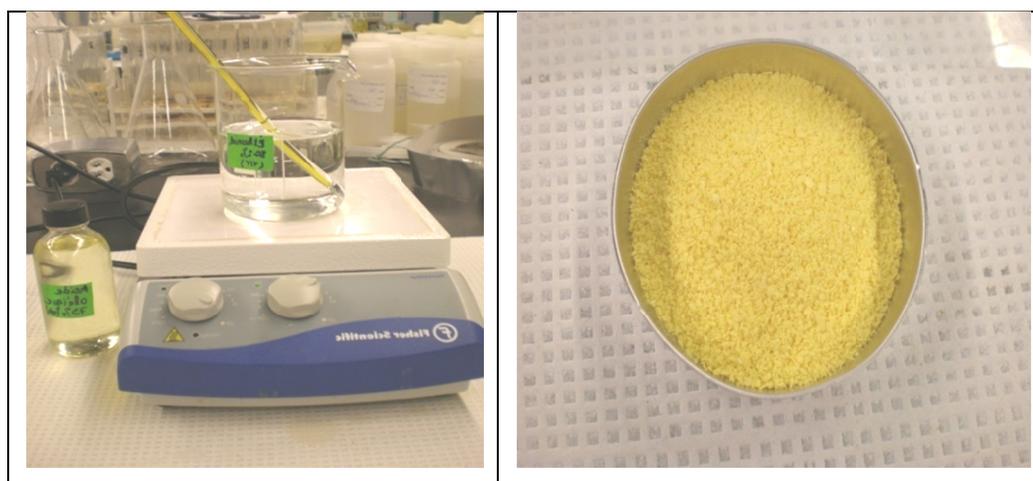


Figure 2.4 Solution d'éthanol mélangée à de l'eau distillée à gauche et zéine commerciale purifiée à droite

Par la suite, 8 g d'acide oléique (plastifiant) sont ajoutés à la solution et le tout est mélangé à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 10 minutes à une fréquence de 300 tours par minutes (r/min).

Enfin, la solution est versée dans des moules à éprouvettes de type I, en forme d'haltère ASTM Standards, (2009) et laissée sécher à la température de la pièce et à l'humidité relative ambiante pendant 24 h avant le démoulage. La Figure 2.5 montre les moules de type I contenant la solution bioplastique à gauche et les éprouvettes démoulées après séchage à droite.

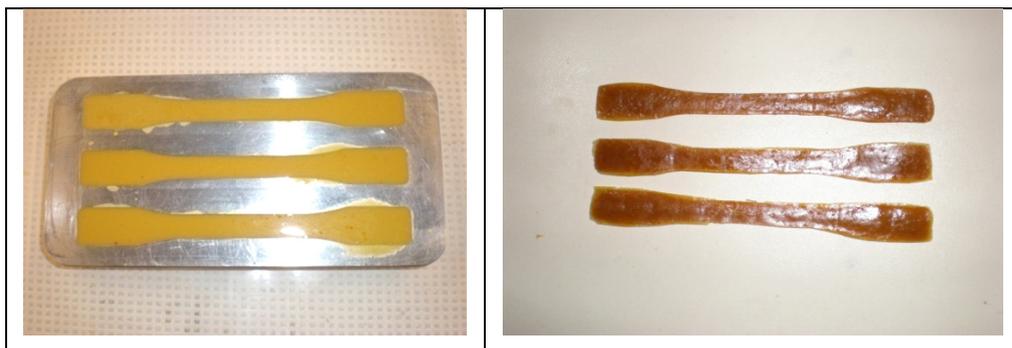


Figure 2.5 Résine bioplastique dans les moules ASTM de type I à gauche et éprouvettes séchées et démoulées à droite

## 2.5 Caractérisation du matériau bioplastique

Les éprouvettes de type I formées, sont démoulées et conditionnées pendant au moins 40 heures avant le début des tests, selon la procédure A de la méthode D618-08 du recueil des normes ASTM Standard, (2009). Les spécimens à tester d'une épaisseur de 2 à 5 mm, sont séchés dans une atmosphère de laboratoire sur une grille à larges mailles. Pour permettre la circulation adéquate de l'air sur tous les côtés des spécimens, la grille a été surélevée avec quatre cylindres à une hauteur de 25 mm entre la surface de la grille et la surface de la table. La température et l'humidité dans le laboratoire n'ont pas été contrôlées lors du séchage des éprouvettes dont les caractéristiques sont les suivantes : largeur de la partie étroite = 12 mm, longueur de la partie étroite = 65 mm et longueur totale = 162 mm.

Les propriétés mécaniques à savoir : le module d'élasticité de Young "*Modulus*" en MPa, la déformation à la rupture "*Strain At Break*" en % et la contrainte maximale "*Peak Stress*" en MPa sont déterminés par des essais de traction avec un "*Material Test Systems*". La méthode employée est la D638-08 (ISO 527-1) du recueil des normes ASTM Standard, (2009). Un nombre de 10 éprouvettes par niveau de teneur en protéine brute, sont préconditionnées et testées avec une vitesse de 5 mm/min et une séparation initiale des mâchoires du MTS de 115 mm.

Les données relatives à chaque spécimen par niveau de teneur en protéine brute, sont recueillies par ordinateur à l'aide du logiciel *Test Works 4* et la méthode utilisée est "*MTS Simplified Tensile*". L'Annexe IV présente les moyennes des valeurs obtenues pour les propriétés mécaniques des fractions et de leurs témoins (zéine pure). Tandis que l'Annexe V présente les écarts type des valeurs de ces propriétés mécaniques.

La Figure 2.6 présente l'équipement utilisé pour les tests à gauche et une éprouvette dans les mâchoires du MTS à droite.



Figure 2.6 Équipement pour les tests à gauche et éprouvette dans les mâchoires du *Material test systems* à droite

Les résultats obtenus après les essais de traction mécaniques ont permis de réaliser des graphiques qui seront présentés au Chapitre 3.

## CHAPITRE 3

### RÉSULTATS

Ce chapitre présente les résultats obtenus suite aux essais de traction mécanique. Les données sur les propriétés mécaniques des trois fractions seront présentées d'une part, en fonction du pourcentage de protéine brute de la solution bioplastique et d'autre part, en fonction du pourcentage de zéine commerciale ajouté à la solution bioplastique.

#### **3.1 Propriétés mécaniques des trois fractions en fonction du pourcentage de protéine brute de la solution bioplastique**

La zéine commerciale purifiée (zéine pure) est utilisée comme témoin pour chaque fraction et sert d'indicateur de chacune des trois propriétés mécaniques mesurées. Chacun des points représentés dans les différents graphiques de ce chapitre est une valeur moyenne des données obtenues après les tests mécaniques pour les 10 éprouvettes d'un même lot. Les barres d'erreurs quant à elles représentent  $\pm$  les valeurs des écarts types de ces données.

##### **3.1.1 Fraction *whole stillage***

La déformation à la rupture, la contrainte maximale et le module d'élasticité du bioplastique, augmentent en fonction du taux de protéine du mélange, respectivement aux Figures 3.1, 3.2 et 3.3. En d'autres termes, plus le taux de protéine est élevé, plus les valeurs des propriétés mécaniques sont grandes.

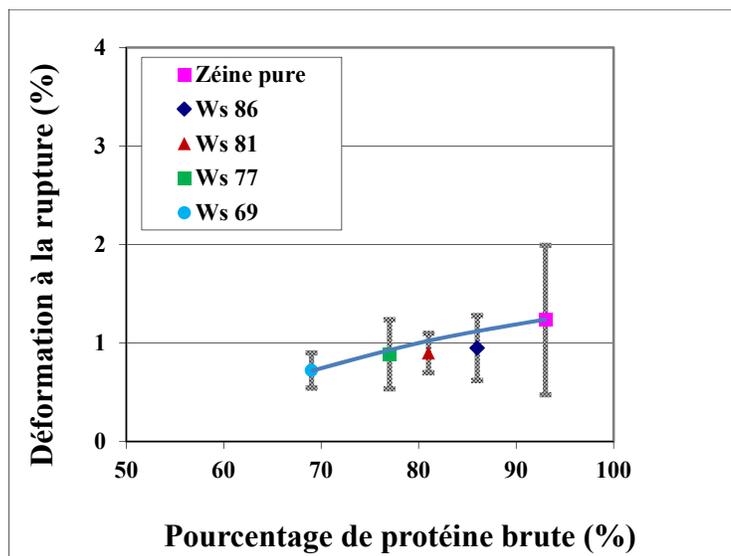


Figure 3.1 Effet de la variation du pourcentage en protéine de la fraction *whole stillage* sur la déformation à la rupture du bioplastique

Plus le taux de protéine augmente, plus la valeur de la déformation à la rupture est grande (Figure 3.1). La valeur maximale est de 1,23 % pour la zéine pure à 93% de protéine brute et la valeur minimale est de 0,724 % pour le *whole stillage* à 69% de protéine brute.

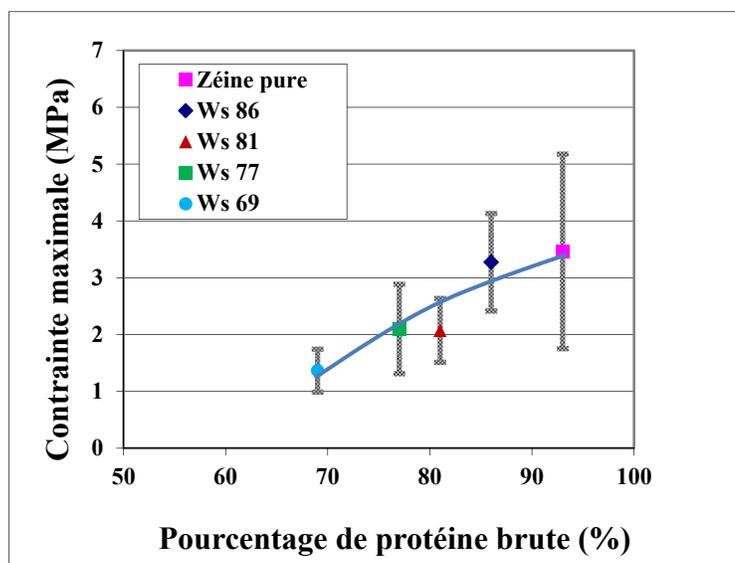


Figure 3.2 Effet de la variation du pourcentage en protéine de la fraction *whole stillage* sur la contrainte maximale du bioplastique

La valeur de la contrainte maximale augmente avec le taux de protéine (Figure 3.2). La valeur maximale est de 3,5 MPa pour la zéine pure à 93% de protéine brute et la valeur minimale est de 1,4 MPa pour le *whole stillage* à 69% de protéine brute.

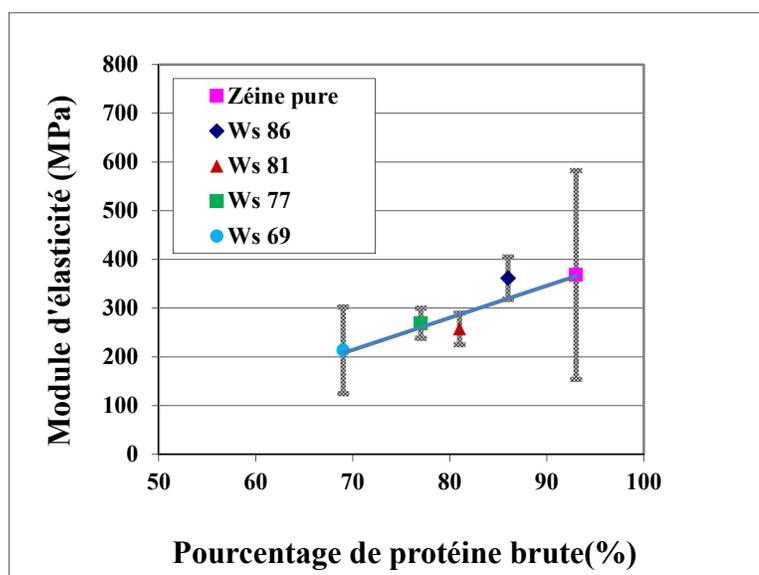


Figure 3.3 Effet de la variation du pourcentage en protéine de la fraction *whole stillage* sur le module d'élasticité du bioplastique

La valeur du module d'élasticité augmente en fonction du taux de protéine (Figure 3.2). La valeur maximale du module d'élasticité est de 368,3 MPa pour la zéine pure à 93% de protéine brute et la valeur minimale est de 213,8 MPa pour le *whole stillage* à 69% de protéine brute.

Les résultats obtenus pour la fraction *whole stillage* sont conciliables avec ceux de la zéine commerciale purifiée. En effet, la valeur des propriétés mécaniques est d'autant plus grande que l'on se rapproche du pourcentage de protéine brute de la zéine.

### 3.1.2 Fractions sirop et drêche sans sirop

Ces deux fractions présentent des variations au niveau des propriétés mécaniques étudiées (Figure 3.4, 3.5 et 3.6). Les valeurs maximales de la déformation à la rupture et de la

contrainte maximale de la fraction sirop sont plus élevées que celles de la fraction drêche sans sirop. Par contre, la valeur maximale du module d'élasticité est plus élevée pour la fraction drêche sans sirop.

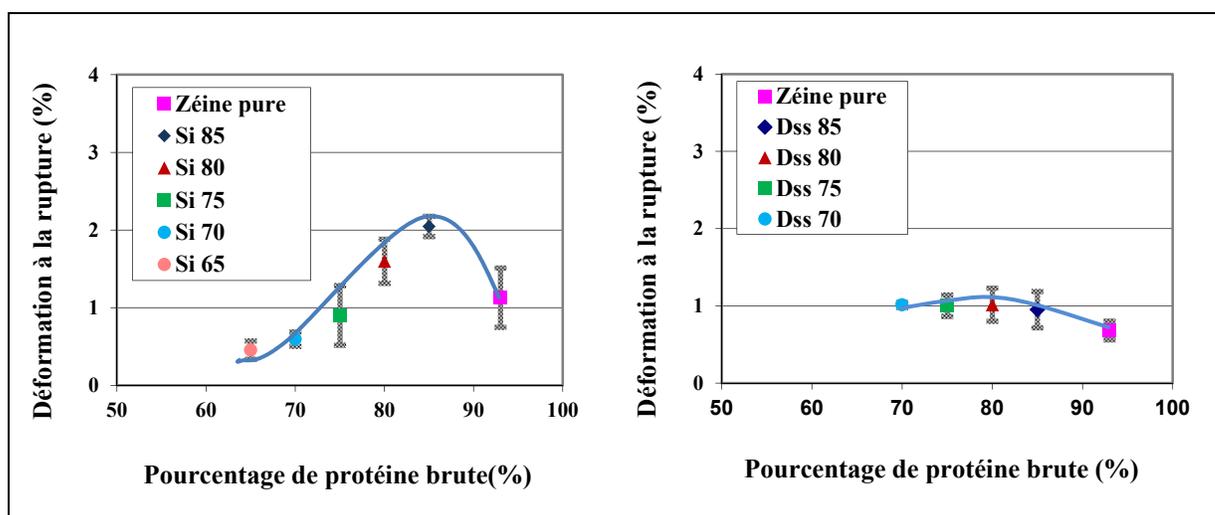


Figure 3.4 Effet de la variation du pourcentage en protéine des fractions sirop et drêche sans sirop sur la déformation à la rupture du bioplastique

Les deux courbes croissent atteignent un maximum et décroissent par la suite (Figure 3.4). La courbe de la déformation à la rupture en fonction du pourcentage en protéine est plus prononcée pour la fraction sirop que pour la fraction drêche sans sirop. La valeur maximale de la déformation à la rupture pour le sirop est de 2,047% pour 85% de protéine brute, comparativement à 1,015% pour la drêche sans sirop à 80% de protéine brute.

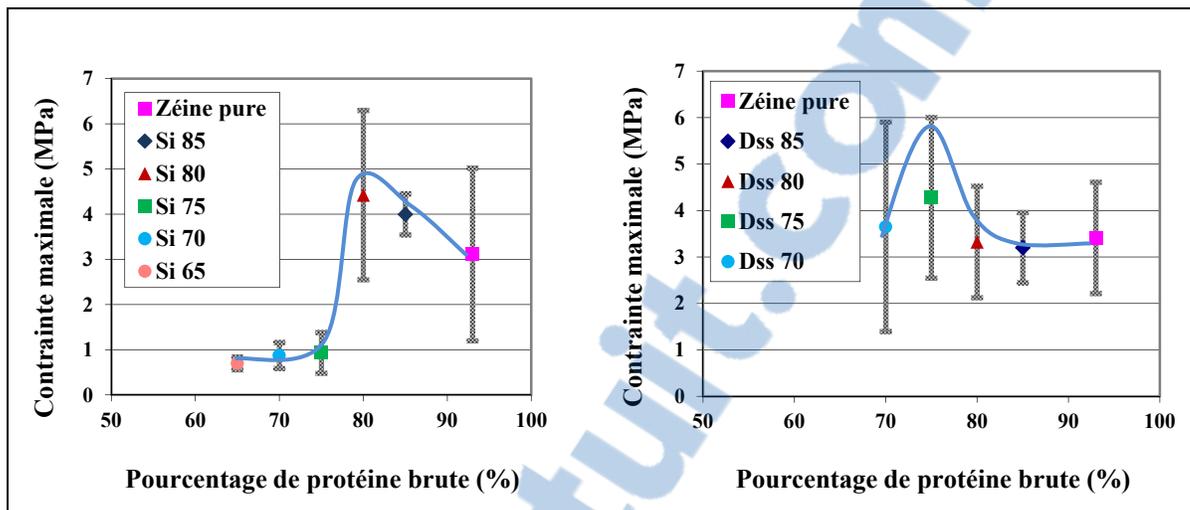


Figure 3.5 Effet de la variation du pourcentage en protéine des fractions sirop et drêche sans sirop sur la contrainte maximale du bioplastique

Les deux courbes exprimant la contrainte maximale en fonction du pourcentage en protéine brute ont des tendances contraires (Figure 3.5). La courbe de la fraction sirop croît lentement au niveau des pourcentages en protéine plus bas, puis fait un saut et atteint son maximum à 4,4 MPa pour 80% de protéine brute avant de décroître. Par contre, la courbe de la fraction drêche sans sirop connaît son pic plus tôt, soit à 75% de protéine brute pour une valeur de 4,3 MPa et décroît par la suite puis se stabilise.

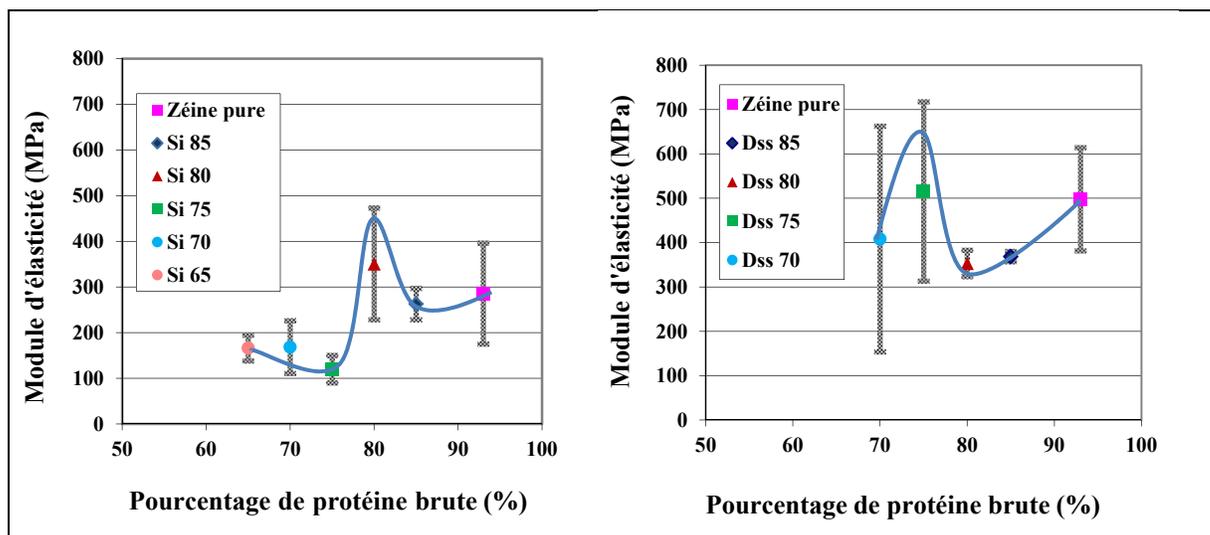


Figure 3.6 Effet de la variation du pourcentage en protéine des fractions sirop et drêche sans sirop sur le module d'élasticité du bioplastique

La courbe du module d'élasticité en fonction du pourcentage de protéine brute de la fraction sirop décroît puis, fait un saut pour atteindre son pic à 350,8 MPa pour 80% de protéine brute, avant de décroître à nouveau (Figure 3.6). Par contre, la courbe de la fraction sirop croît et atteint son pic à 515,4 MPa pour 75% de protéine brute et décroît par la suite.

Hormis la déformation à la rupture de la fraction sirop qui est reliée au pourcentage de protéine, les autres résultats obtenus pour les fractions sirop et drêche sans sirop ne corrélient pas avec le contenu en protéine. De plus, aucune des propriétés mécaniques mesurées ne suit la tendance de celles de la zéine commerciale purifiée.

### 3.2 Propriétés mécaniques des trois fractions en fonction du pourcentage de zéine commerciale ajouté à la solution bioplastique

La zéine pure est prise ici comme référentiel. Les trois valeurs de référence de la zéine pure considérées pour les trois propriétés mécaniques mesurées sont en effet les moyennes des valeurs de ces mêmes propriétés pour les différents témoins de chaque fraction. Les points représentés dans les trois graphiques sont obtenus en soustrayant chacune des valeurs moyennes correspondant à chaque pourcentage de protéine brute BMS à celle de la valeur référence de la zéine pure pour la propriété mécanique considérée.

#### 3.2.1 Déformation à la rupture des fractions *whole stillage*, drêche sans sirop et sirop

La Figure 3.7 présente la déformation à la rupture des fractions drêche sans sirop, sirop et *whole stillage*, en fonction du pourcentage de zéine pure. Seule la fraction sirop à une déformation à la rupture plus grande que celle de la zéine pure. Ceci pour les taux de zéine pure de 83% et de 90%, soient les masses de zéine les plus grandes ajoutées à la fraction sirop.

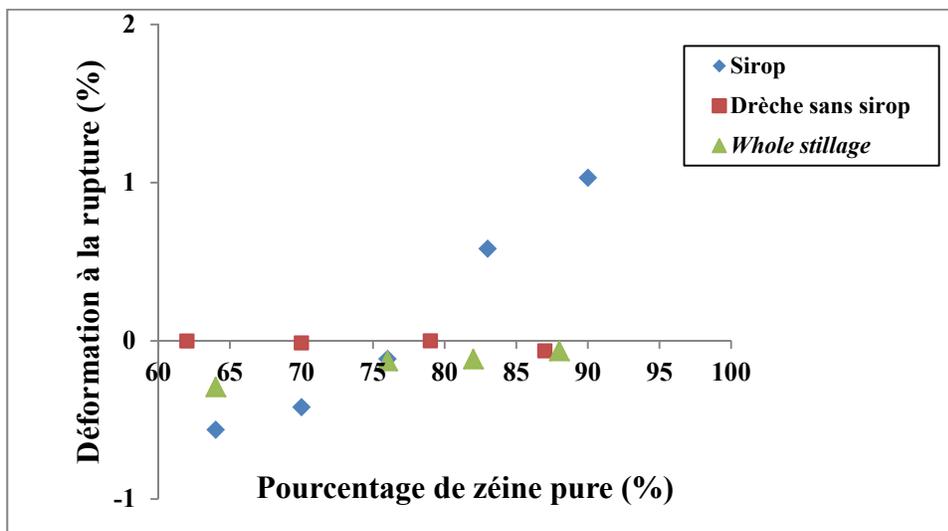


Figure 3.7 Déformation à la rupture en fonction du pourcentage de zéine pure ajouté aux fractions *whole stillage*, drêche sans sirop et sirop

### 3.2.2 Contrainte maximale des fractions *whole stillage*, drêche sans sirop et sirop

La Figure 3.8 présente la contrainte maximale des fractions drêche sans sirop, sirop et *whole stillage*, en fonction du pourcentage de zéine pure. La fraction drêche sans sirop a une contrainte maximale supérieure à celle de la zéine pure pour les pourcentages de protéine pure de 62% et 70%, soient les masses de zéine les plus petites ajoutées à cette fraction. Par contre, pour le sirop se sont les pourcentages de protéine pure les plus élevés (83% et 90%) qui ont une contrainte maximale supérieure.

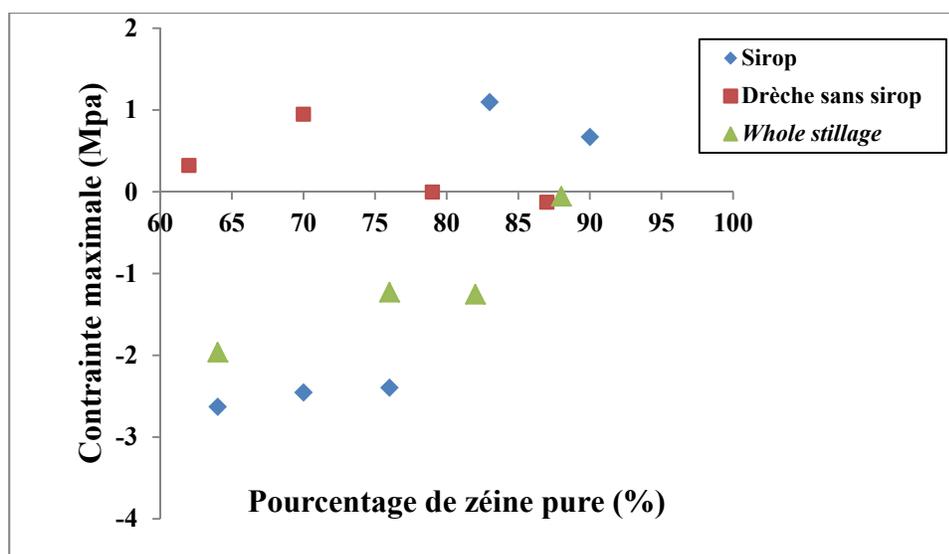


Figure 3.8 Contrainte maximale en fonction du pourcentage de zéine pure ajouté aux fractions *whole stillage*, drêche sans sirop et sirop

### 3.2.3 Module d'élasticité des fractions *whole stillage*, drêche sans sirop et sirop

La Figure 3.9 présente le module d'élasticité des fractions drêche sans sirop, sirop et *whole stillage*, en fonction du pourcentage de zéine pure. Seule la fraction drêche sans sirop a un module d'élasticité plus élevé que celui de la zéine pure, pour les pourcentages de protéine pure de 62% et 70% ajoutés à cette fraction.

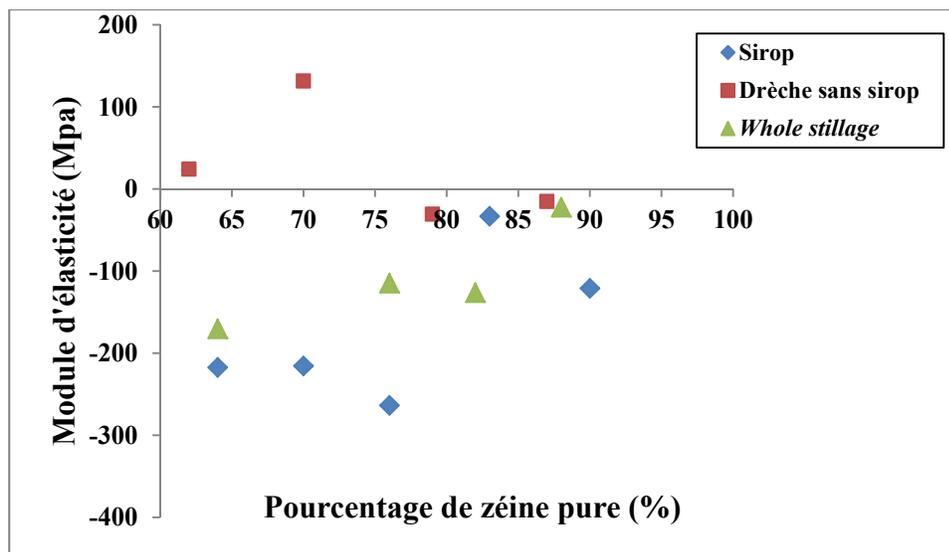


Figure 3.9 Module d'élasticité en fonction du pourcentage de zéine pure ajouté aux fractions *whole stillage*, drèche sans sirop et sirop

Les résultats représentés aux Figures 3.7, 3.8 et 3.9, démontrent que les fractions ne réagissent pas de la même manière à l'ajout de la zéine pure, pour les trois propriétés mesurées. La drèche sans sirop a une contrainte maximale et un module d'élasticité meilleurs que ceux de la zéine commerciale purifiée pour des basses proportions de zéine pure ajoutées à cette fraction. Cependant, le sirop a une déformation à la rupture et une contrainte maximale plus grandes que la zéine pure pour des proportions élevées de zéine ajoutées à cette fraction. Par contre, le *whole stillage* n'a aucune de ces propriétés mécaniques supérieures à celles de la zéine pure, ceci peu importe la proportion de zéine pure ajoutée à cette fraction.

L'analyse statistique des moyennes obtenues pour chaque niveau de protéine brute et pour chacune des fractions, a été réalisée selon le test du t de Student au seuil  $\alpha = 0,05$ . Les résultats obtenus sont présentés à l'Annexe VI. Il en ressort que les probabilités calculées pour chaque statistique t ne sont pas toutes significatives. Ceci est dû, à la présence de variables confuses telles que la température, l'humidité et le manque d'homogénéité de la matière. Les résultats présentés dans ce chapitre, seront discutés au Chapitre 4 suivant selon différents aspects.

## CHAPITRE 4

### DISCUSSION

Les résultats de la présente étude seront discutés en abordant les aspects technique, économique et environnemental, afin de montrer l'impact de la fabrication du bioplastique sur ces différentes sphères.

#### 4.1 Aspect technique

Il est important de mentionner qu'aucune plastification de chacune des fractions, *whole stillage*, drêche sans sirop et sirop n'a été obtenue sans ajout de la zéine commerciale purifiée auxdites fractions pour modifier leur contenu protéique. Ceci du fait que le taux de protéine des trois fractions compris entre 16,9% et 33,0% BMS, est bas pour la fabrication de bioplastique par le procédé de coulage continu et dans les conditions expérimentales décrites au chapitre 2. Par contre, ce taux de protéine est intéressant pour un usage alimentaire desdites fractions pour les volailles, les bovins laitiers, les moutons, etc.

Une plastification intéressante des trois fractions, avec obtention d'un matériau bioplastique aux propriétés mécaniques non nulles, a été obtenue à partir d'un contenu en protéine de 65% BMS pour le sirop, 70% BMS pour la drêche sans sirop et 69% BMS pour le *whole stillage*. En d'autres termes, ces pourcentages en protéine représentent respectivement des pourcentages de zéine commerciale purifiée de 64% BMS, 62% BMS et 64% BMS ajoutées aux fractions sirop, drêche sans sirop et *whole stillage*.

La fraction sirop se prête mieux à la plastification pour un taux de protéine brute plus bas. Par contre, cette fraction est celle qui demande une masse plus importante de zéine commerciale pour l'obtention de propriétés mécaniques non nulles. Ceci est dû à son contenu protéique initial bas (16,9% BMS), comparativement à 26,4% BMS pour le *whole stillage* et 33,0% BMS pour la drêche sans sirop.

Au sein de la même fraction, les propriétés mécaniques varient d'un taux de protéine brute à un autre (Figures 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6). Ceci est dû à la teneur des autres constituants (fibres, minéraux, lipides) dans chaque fraction. Rappelons que le *whole stillage* est le mélange de la drêche sans sirop et du sirop (*thin stillage* évaporé), puisque ces deux dernières fractions ont été obtenues suite à la centrifugation de la première. La drêche sans sirop représente la partie solide (insoluble) du *whole stillage* et elle a une teneur en fibres plus élevée que la fraction sirop. D'où sa texture fibreuse comparée à celle du sirop qui est plus collante. Le sirop est quant à lui, la partie liquide (soluble) du *whole stillage* et il a une teneur plus élevée en minéraux et en lipides que la drêche sans sirop.

La fraction *whole stillage* réagit bien à l'augmentation du taux de protéine. Plus le taux de protéine brute est grand dans cette fraction, plus les propriétés mécaniques du bioplastique sont élevées et tendent vers celles de la zéine pure (Figure 3.1, 3.2 et 3.3). Le mélange de constituants (protéine, minéraux, lipides et fibres) à une certaine teneur, génère l'expression des propriétés mécaniques de chacune d'elle. Dans ce cas, en augmentant la teneur de la protéine brute, des propriétés mécaniques semblables à celle de la zéine pure sont obtenues. En d'autres termes, l'utilisation de cette fraction pour la fabrication du bioplastique aux propriétés mécaniques plus grandes que celle de la zéine nécessite de faire varier la teneur des autres constituants (minéraux, lipides et fibres) dans le mélange.

La fraction sirop résiste moins à la déformation que la fraction drêche sans sirop, plus le taux de protéine est grand (Figure 3.4). Ceci est dû à la présence des lipides en plus grande quantité dans le sirop qui rendent les éprouvettes de cette fraction plus déformables. Tandis que, la présence de plus de fibres dans la drêche sans sirop lui donne plus de rigidité et les éprouvettes s'allongent beaucoup moins. La fraction drêche sans sirop a une résistance à la déformation plus élevée que celle du sirop.

Pour la contrainte maximale et le module d'élasticité, les fractions sirop et drêche sans sirop ont des tendances contraires. Les deux courbes des Figure 3.5 et Figure 3.6 sont réunies aux Figure 4.1 et Figure 4.2.

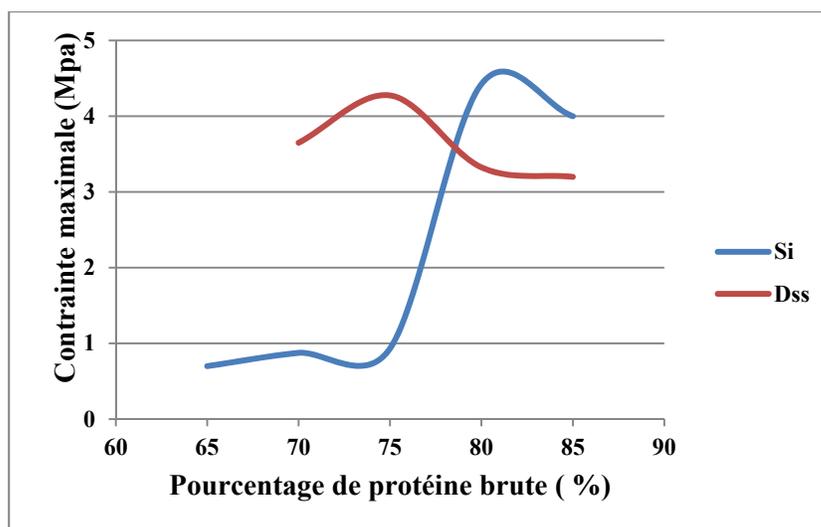


Figure 4.1 Contrainte maximale des fractions sirop et drêche sans sirop en fonction du pourcentage en protéine brute

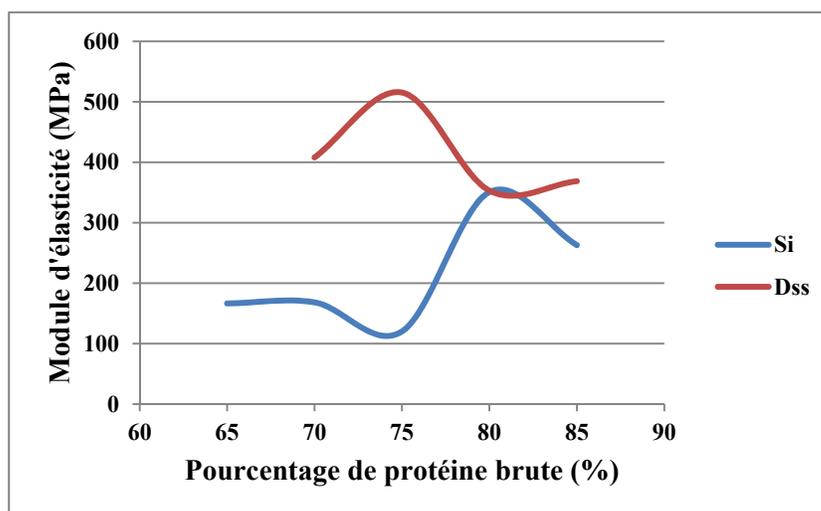


Figure 4.2 Module d'élasticité des fractions sirop et drêche sans sirop en fonction du pourcentage en protéine brute

Les courbes de la contrainte se chevauchent (Figure 4.1). La drêche sans sirop atteint son pic à 75 % de protéine brute, lorsque la courbe du sirop est à son minimum. Par contre, le sirop atteint son pic à 80% de protéine brute lorsque la drêche sans sirop est à son minimum. Ceci signifie que l'intensité de la force qui va briser le bioplastique fait à partir de chacune de ces fractions va dépendre de l'interaction entre la protéine, les lipides et les minéraux pour le

sirop et du degré de renfort de la protéine par les fibres pour la fraction drêche sans sirop. À des pourcentages bas en protéine, l'interaction entre les minéraux, les lipides et la protéine est plus faible qu'à des pourcentages en protéine plus élevés. Ce qui fragilise le matériau bioplastique et le rend plus sensible à la contrainte. Par contre, à des pourcentages en protéine plus bas, les fibres confèrent plus de renfort qu'à des pourcentages plus élevés. Ce qui solidifie le matériau bioplastique. Les deux courbes se croisent à environ 78% de protéine brute. Ce point représente celui où l'intensité de la force qui brise le bioplastique avec renfort de fibres est équivalente à celle qui brise le bioplastique avec teneur élevée en minéraux et en lipides.

Les courbes du module d'élasticité se superposent quant à elles et la courbe de la drêche sans sirop est fréquemment au-dessus de celle du sirop, sauf à 80% de protéine brute (pic de la courbe du sirop) où elles se touchent qui représente (Figure 4.2). Ceci laisse penser que, le rapport de l'intensité de la force appliquée en un point donné du matériau bioplastique avec un renfort de fibres dans la matrice protéique est plus grand que dans le cas d'une interaction entre protéine, lipides et minéraux, sauf à 80% de protéine brute où l'intensité de la force est la même.

En faisant varier la teneur des constituants tels que les minéraux, les lipides et les fibres dans la matrice protéique, des propriétés mécaniques avec des valeurs supérieures à celle de la zéine pure sont obtenues (Figures 3.4, 3.5 et 3.6). Ceci démontre d'une part que le sirop et la drêche sans sirop possèdent chacune des propriétés mécaniques à une certaine teneur en protéine plus intéressantes que celle de la protéine pure et de leur mélange (*whole stillage*). Il serait donc nécessaire de trouver les bonnes proportions de chacun de ces constituants dans un composite pour déterminer le type d'application industrielle auquel il sera destiné.

Les Figures 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 et 3.6 montrent également une grande dispersion des valeurs des propriétés mécaniques autour de certaines moyennes. Le contrôle de la température et de l'humidité ambiante pendant les expériences permettraient de réduire cette dispersion.

## 4.2 Bilan de masse et propriétés mécaniques

A la section 4.1 précédente, il a été mentionné que les propriétés mécaniques du matériau bioplastique étaient différentes d'un taux de protéine brute à un autre dans la même fraction, à cause de la teneur des autres constituants. Dans cette section, il est question d'étudier la variation des propriétés mécaniques du bioplastique d'une fraction à une autre.

Les trois propriétés mécaniques du matériau bioplastique mesurées et représentées aux Figures 3.7, 3.8 et 3.9, montrent que les différentes fractions répondent différemment à l'ajout de la zéine pure. Ceci est lié à leur composition chimique de départ.

Au niveau de la déformation à la rupture, le sirop est la seule fraction qui possède une déformation à la rupture plus grande que celle de la zéine commerciale. Il faut ajouter 90% de zéine pure à cette fraction pour obtenir une augmentation de la déformation à la rupture de 1,155%. Ce qui représente un gain de 10% par rapport à la zéine commerciale purifiée. Le sirop se prêterait bien aux applications qui nécessitent une déformation à la rupture plus grande que celle de la zéine pure. Ceci laisse penser que les lipides jouent un rôle bénéfique dans l'amélioration de la déformation à la rupture du matériau bioplastique.

Pour ce qui est de la contrainte maximale à la rupture, les fractions drêche sans sirop et sirop se démarquent respectivement par une augmentation de la contrainte maximale de 0,9 MPa pour un ajout de 70% de zéine pure et de 1,1 MPa pour un ajout de 83% de zéine pure. La fraction sirop a une valeur de la contrainte maximale plus élevée que celle de la drêche sans sirop. Ceci bien que la quantité de zéine pure ajoutée à la fraction sirop pour cette légère augmentation de 0,2 MPa soit plus grande de 13% BMS que ce qui a été additionné à la drêche sans sirop. En termes de gain de zéine pure, la fraction drêche sans sirop est la plus intéressante car, elle permet un gain de zéine pure de 30% par rapport à 17% pour le sirop. Par contre, si l'application pour laquelle le bioplastique veut être utilisé, demande absolument une contrainte d'au moins 1,0 MPa plus grande que celle de la zéine pure, la

fraction sirop serait la plus intéressante. Les minéraux, tout comme les fibres jouent un rôle favorable dans l'amélioration de la contrainte maximale du bioplastique.

Au niveau du module d'élasticité, la fraction drêche sans sirop est la seule qui a un module d'élasticité supérieur à celui de la zéine commerciale purifiée. Lorsque l'on ajoute 70% de zéine pure à cette fraction, son module d'élasticité s'accroît de 109,3 MPa par rapport à celui de la zéine pure. Ceci représente un gain de 30% par rapport à la zéine pure. Les fibres jouent un rôle avantageux sur l'augmentation du module d'élasticité. Pour les applications qui demandent un module d'élasticité élevé, la drêche sans sirop est la fraction qui est la plus intéressante.

La fraction *whole stillage* n'a aucune de ces propriétés mécaniques qui soient plus élevées que celle de la zéine commerciale purifiée, jusqu'à 89% de zéine pure ajoutée à cette fraction. Ceci est probablement dû au mélange de constituants (protéine, minéraux et fibres) qui aurait une action inhibitrice sur l'expression des propriétés mécaniques de chacune d'elle. Puisque dans ce cas, cette fraction se comporte moins bien que la protéine pure (zéine).

Le contenu protéique initial de la fraction va déterminer la masse de zéine pure qui lui sera ajoutée. En d'autres termes, si l'on aimerait faire des gains de masse sur la zéine pure, il serait plutôt préférable d'opter pour la fraction qui a à priori un contenu élevé en protéine, soit la drêche sans sirop. Par contre, si l'intérêt est porté sur les propriétés mécaniques, le choix de la fraction à utiliser pour la fabrication du bioplastique va dépendre de l'usage ultime de celui-ci.

### **4.3 Aspect économique**

Le choix du type de matière première (zéine pure seule ou mélangée aux fractions du procédé d'éthanol de maïs) pour fabriquer du bioplastique nécessite de prendre en considération non seulement les propriétés mécaniques spécifiques au type d'application voulu, mais aussi les coûts associés à chacune de ces options.

La zéine commerciale purifiée, utilisée dans le cadre de cette recherche est extraite du maïs-grain et coûtait environ 199\$ le kilogramme chez *Fisher Scientific* en 2010. Ceci tient compte des paramètres tels que le prix du maïs-grain sur le marché, les coûts des procédés d'extraction et de purification de la protéine zéine et les coûts de transport. Par contre, le coût d'obtention des fractions (*whole stillage*, drêche sans sirop et sirop) est en bonne partie inclus dans le coût de production de l'éthanol de maïs.

Le rendement de la production d'éthanol de maïs est d'environ 10,414 L d'éthanol par boisseau de grains de maïs (25,40 kg). Ce qui représente environ 63,50 L de *whole stillage*, 6,096 L de sirop, 5,58 kg de drêche de distillerie sèche, 5,08 kg de drêche de distillerie humide et 7,75 kg de dioxyde de carbone. Cependant, la zéine a un rendement de 0,363 kg de zéine par boisseau (25,40 kg) de grains de maïs. La production d'éthanol a un rendement plus intéressant en terme de quantité et de variétés de coproduits. Ceci permet une offre plus grande de matière première pour différents marchés, y compris celui du bioplastique.

Les fractions ne sont pas vendues séparément puisque le sirop est mélangé à la drêche sans sirop et les deux sont vendus sous forme de drêche de distillerie humide et de drêche de distillerie sèche, pour l'alimentation animale. Leur prix respectif représente 75% du prix du maïs-grain. En 2010, le prix du maïs-grain selon Agriculture et Agroalimentaire Canada était de 144\$ la tonne; ce qui donne environ un prix de 108\$ la tonne pour les drêches de distillerie. Un prix plus attrayant que celui de la zéine purifiée (199\$ le kilogramme). L'estimation des coûts des fractions devrait aussi tenir compte de la fluctuation du prix du maïs sur le marché et des coûts associés au transport desdites fractions.

Pour la fabrication de bioplastique, il est préférable de vendre séparément le sirop de la drêche sans sirop à cause de la différence qui existe au niveau de leurs propriétés mécaniques, comme vu à la section 4.1. En mélangeant chacune de ces fractions à la zéine pure selon les proportions vues précédemment aux Figures 3.7, 3.8 et 3.9, des économies d'argent sont réalisées sur le prix de la matière première. N'eût été l'orientation qui leur est donnée présentement sur le marché, il aurait été intéressant d'obtenir un estimé du prix de

chacune de ces fractions, afin de mieux estimer l'économie d'argent réalisé sur le prix de la zéine. Par contre, la modification d'opérations industrielles existantes pour utiliser des bioplastiques implique toujours des coûts. Actuellement, d'un point de vue de comparaison des prix complet, les bioplastiques sont 2,5 à 7,5 fois plus chers que la majeure partie des plastiques traditionnels à base de pétrole.

La valorisation des fractions de la production d'éthanol de maïs permet également la création d'emplois, notamment au niveau de la main-d'œuvre nécessaire au fonctionnement de l'industrie du bioplastique. La mise à l'échelle réelle de la fabrication du bioplastique de cette étude, suivi d'une analyse économique de tous les paramètres précités, permettrait de mieux quantifier les coûts et les bénéfices réels.

#### **4.4 Aspect environnemental**

Pour déterminer qu'un bioplastique est vert, il faudrait prendre en compte une variété de facteurs incluant la source de la matière première, l'utilisation de l'énergie renouvelable, les techniques de production et la disposition en fin de vie.

L'utilisation des bioplastiques à la place des plastiques pétrochimiques contribue à la réduction des rejets de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ). En effet, les plantes telles que le maïs, desquelles proviennent la matière première ayant servi à la fabrication du bioplastique ont absorbé du  $\text{CO}_2$  pendant leur croissance. Les bioplastiques, après leur utilisation vont restituer le carbone qu'ils contiennent sous forme de  $\text{CO}_2$  qui sera à nouveau capté par d'autres plantes. L'étude du cycle de vie des bioplastiques a démontrée que 1 kilogramme (kg) de bioplastique produit 1 à 10 kg de  $\text{CO}_2$  tandis que 1 kilogramme de plastique pétrochimique produit 4 à 12 kg de  $\text{CO}_2$ .

Le bilan carbone n'est pas neutre car, il faut prendre en compte les facteurs émetteurs de  $\text{CO}_2$  tels que les engrais ou l'énergie nécessaire à la transformation et au transport du bioplastique de l'usine vers les points de distribution. Il s'agit de l'énergie nécessaire à la production

d'engrais et de pesticides, de même qu'à l'irrigation des cultures de maïs et à l'alimentation des machines agricoles. De plus, le transport des grains de maïs aux usines de production d'éthanol et de zéine ainsi que le transport des matières premières (zéine et fractions) aux usines de production du bioplastique, nécessitent de l'énergie. L'utilisation des énergies renouvelables pour ses différentes opérations, permettrait davantage de réduire les émissions du CO<sub>2</sub>. Par exemple l'utilisation de l'éthanol de maïs pour la carburation des machines agricoles et des camions impliqués dans le transport.

De plus, les bioplastiques participent à la réduction des déchets parce qu'ils sont recyclables, biodégradables et compostables. Par contre, les plastiques pétrochimiques ne sont pas biodégradables et compostables à cause de leur grande stabilité et résistance aux agents de dégradation biologiques. Leur recyclage est freiné par la difficulté de tri, renforcée par l'association complexe de plusieurs plastiques de nature différentes, dans les matériaux qui constituent les emballages. Leur incinération peut conduire au dégagement des composés toxiques tels que l'acide chlorhydrique dans le cas du polychlorure de vinyle. Ces caractéristiques contribuent également aux inconvénients de ces plastiques qui représentent plus de 75% du volume des déchets solides dans les décharges.

Les bioplastiques s'intègrent bien dans le cadre de la politique québécoise de gestion des matières résiduelles 2011-2015, car ils permettent de minimiser la production des déchets du fait qu'ils soient recyclables, biodégradables et compostables.

Les bioplastiques permettent également l'économie de la consommation du pétrole comme matière première puisque l'épuisement des réserves de pétrole brut dans le monde est estimé pour 2050 si le rythme actuel de consommation ne baisse pas. Du fait que les bioplastiques soient fabriqués à partir des ressources renouvelables comme le maïs dans le cadre de cette étude, ils permettent de diminuer les prélèvements des ressources fossiles et de s'affranchir des variations du prix du pétrole. L'extraction du pétrole du sous-sol entraîne beaucoup de pollution à cause des machines qui brûlent du carburant et laissent échapper du carbone, mais

aussi à cause de la quantité d'eau utilisée pour le traitement du pétrole lourd afin qu'il devienne utilisable.

La culture du maïs en elle-même présente certains inconvénients. Elle demande une importante quantité d'azote, de phosphore et de potassium comme engrais ainsi que des insecticides et herbicides. L'utilisation abusive de ces différents produits peut contribuer à la pollution du sol et à la contamination de la nappe phréatique. De même la culture de maïs nécessite une grande quantité d'eau. Comme le sol ne peut pas toujours fournir l'eau nécessaire, les irrigations régulières sont imposées pour assurer la récolte. Un problème important causé par des irrigations excessives est l'intrusion d'eau salée dans la nappe phréatique. Par le pompage abusif de l'eau, la nappe phréatique s'assèche ce qui permet à l'eau salée de se mélanger à l'eau douce souterraine dans les terrains qui se trouvent au bord des océans ou des mers. De plus, l'augmentation des surfaces cultivables pour augmenter la productivité du maïs peut entraîner la déforestation.

Les bioplastiques certes, permettent la résolution des problèmes environnementaux posés par les plastiques pétrochimiques, mais ils ne sont pas sans impact sur l'environnement. Surtout lorsqu'ils proviennent des agro-ressources telles que le maïs. L'analyse du cycle de vie du bioplastique fabriqué dans le cadre de cette étude permettrait de mieux quantifier les impacts réels de ce dernier sur l'environnement.

## CONCLUSION

Le secteur de l'emballage est le secteur du marché des plastiques pétrochimiques où la demande est la plus accrue. Dans le but de pallier aux problèmes environnementaux causés par les plastiques issus de la chimie du pétrole (amplification de l'effet de serre, tonnage important de déchets non biodégradables, production de composés toxiques lors de l'incinération), les bioplastiques fabriqués à partir de biopolymères issus du maïs (Protéine, lipides, fibres, minéraux), s'offrent comme une alternative viable.

Les fractions de la production d'éthanol de maïs représentent une source attrayante et diversifiée de ces biopolymères. La protéine zéine contenu dans ses différentes fractions possède des propriétés de film intéressantes pour l'emballage. De plus, les autres constituants (fibres, minéraux et lipides) sont connus comme améliorant les propriétés mécaniques des films protéiques. Cependant, le taux de protéine des fractions *whole stillage*, drêche sans sirop et sirop étant respectivement de 26,4; 33,0 et 16,9 s'avère bas pour la fabrication de bioplastique. Pour remédier à ce problème, la protéine commerciale (zéine purifiée) a été ajoutée selon des proportions variées aux différentes fractions.

L'objectif principal de la présente étude est d'une part, d'évaluer l'effet de la variation du contenu protéique des fractions de la production d'éthanol de maïs sur les propriétés mécaniques (module d'élasticité d'Young en MPa, déformation à la rupture en %, contrainte maximale en MPa) du bioplastique fabriqué à partir desdites fractions et d'autre part, de les comparer à celle du bioplastique obtenu à partir de la zéine commerciale purifiée dans les mêmes conditions expérimentales. Par la même occasion, les effets de la variation de la teneur des constituants tels que les fibres, les lipides et les minéraux sur les propriétés mécaniques de chaque fraction seront observés.

La fraction sirop se prête mieux à la plastification pour un taux de protéine brute plus bas. En effet, une plastification intéressante de cette fraction avec l'obtention d'un matériau bioplastique aux propriétés mécaniques non nulles, a été obtenue à partir d'un contenu en

protéine de 65% BMS, contrairement à 69% BMS pour le *whole stillage* et 70% BMS pour la drêche sans sirop.

Au sein de la même fraction, les propriétés mécaniques (Déformation à la rupture, contrainte maximale et module d'élasticité) varient d'un taux de protéine brute à un autre :

- Pour la fraction *whole stillage*, plus le taux de protéine brute est grand, plus les propriétés mécaniques du bioplastique sont élevées et tendent vers celles de la zéine pure. Les résultats obtenus pour la fraction *whole stillage* sont conciliables avec ceux de la zéine commerciale purifiée.
- Hormis la déformation à la rupture de la fraction sirop qui est reliée au pourcentage de protéine (plus le pourcentage en protéine est grand, plus les valeurs de la déformation sont élevées), les autres résultats des propriétés mécaniques obtenues pour les fractions sirop et drêche sans sirop ne corrélaient pas avec le contenu en protéine. Aucune des trois propriétés mécaniques mesurées pour chacune de ces fractions ne suit la tendance de celles de la zéine commerciale purifiée.

De plus, les propriétés mécaniques varient d'une fraction à l'autre en fonction de la proportion de zéine commerciale ajoutée à la solution bioplastique :

- Le *whole stillage* n'a aucune de ces propriétés mécaniques supérieures à celles de la zéine pure, ceci peu importe la proportion de zéine pure ajoutée à cette fraction.
- La drêche sans sirop a une contrainte maximale et un module d'élasticité meilleurs que ceux de la zéine commerciale purifiée pour des basses proportions de zéine pure ajoutées à cette fraction. Cependant, le sirop a une déformation à la rupture et une contrainte maximale plus grandes que la zéine pure pour des proportions élevées de zéine ajoutées à cette fraction.

Dans les deux cas susmentionnés, la variation des propriétés mécaniques seraient attribuables à la composition chimique de chacune des fractions. Le *whole stillage*, a tendance à suivre le comportement de la zéine commerciale et n'a aucune de ces propriétés mécaniques supérieures à cette dernière probablement à cause du mélange de constituants (protéine, minéraux, lipides et fibres) qui à une certaine teneur, gênerait l'expression des propriétés mécaniques de chacune d'elle. Cependant, en faisant varier la teneur des autres constituants tels que les minéraux, les lipides et les fibres dans la matrice protéique, on obtient des propriétés mécaniques avec des valeurs supérieures à celle de la zéine commerciale purifiée. Il serait donc nécessaire de trouver les bonnes proportions de chacun de ces constituants dans un composite pour déterminer le type d'application industrielle auquel il sera destiné.

Le choix d'une des fractions de la production d'éthanol de maïs pour la valorisation en bioplastique, va dépendre de l'usage ultime de cette dernière. Le sirop se prêterait bien aux applications qui nécessitent une déformation à la rupture et une contrainte maximale plus grande que celle de la zéine pure, à cause de la présence en plus grande quantité des lipides et des minéraux qui jouent un rôle bénéfique respectivement sur l'amélioration de la déformation à la rupture et de la contrainte maximale du matériau bioplastique. Pour ce qui est de la drêche sans sirop, il serait intéressant de l'utiliser pour des applications qui demandent une valeur de la contrainte maximale et du module d'élasticité plus grande que celle de la zéine pure. En effet, les fibres présentes en plus grande proportion dans cette fraction, jouent un rôle favorable dans l'amélioration de la contrainte maximale et du module d'élasticité du bioplastique.

Des économies sur la masse de zéine pure ont également pu être réalisées avec l'utilisation de la fraction sirop et drêche sans sirop, tout en ayant de meilleures propriétés que la protéine pure. En effet, un gain de 10% a été fait sur la masse de la zéine commerciale purifiée pour une augmentation de la déformation à la rupture de 1,155%. De plus, un gain de zéine pure de 30% a été réalisé pour la fraction drêche sans sirop par rapport à 17% pour le sirop, pour une augmentation respective de la contrainte maximale de 0,9 MPa et 1,1 MPa. Finalement,

un gain de 30% a été obtenu sur la zéine pure pour un accroissement du module d'élasticité de 109,3 MPa.

## RECOMMANDATIONS

Au terme de cette étude, il ressort que notre objectif de départ a été atteint. Bien au-delà, des économies de masse de zéine pure ont pu être réalisées. Cependant, cette étude n'étant pas exhaustive, les recommandations suivantes sont faites pour des études ultérieures :

- Au niveau technique, une étude approfondie dans des conditions contrôlées de température et d'humidité de l'interaction entre les différents constituants des fractions (protéines, minéraux, fibres et lipides) pour trouver les bonnes proportions de chacun de ces constituants dans un composite afin de l'adapter au type d'application industrielle voulu.
- Au niveau économique, la mise à l'échelle réelle de la fabrication du bioplastique de cette étude, suivi d'une analyse économique des paramètres tels que le prix du maïs-grain et des fractions sur le marché, les coûts des procédés d'extraction et de purification de la protéine zéine, les coûts de transport et de la main d'œuvre ainsi que le coût associé à la modification d'opérations industrielles, permettrait de mieux quantifier les coûts et les bénéfices réels.
- Au niveau environnemental, l'analyse du cycle de vie du bioplastique fabriqué dans le cadre de cette étude permettrait de mieux quantifier les impacts réels de ce dernier sur l'environnement.

## ANNEXE I

### APERÇU DES BIOPLASTIQUES FABRIQUÉS À PARTIR DES RESSOURCES RENOUEVELABLES

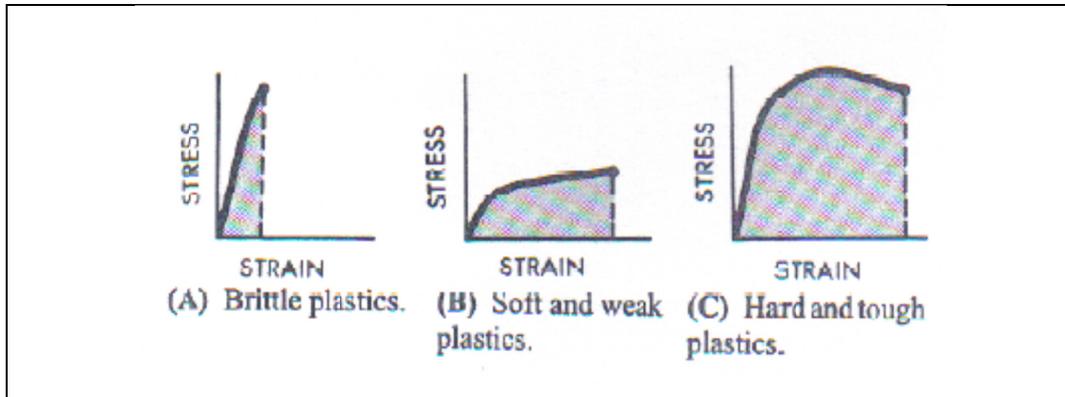
Marque	Producteur	Composition	utilisation	avantages
Mater-Bi	Novamont S.p.A (I) www.novamont.com	Amidon de maïs (FLA)/huile de colza, huile de ricin	Films transparents pour l'agriculture, barquettes ou sacs	
Biopar	Biop Polymer GmbH (All)	Jusqu'à 70% féculé de pomme de terre	Erballage	
Bioplast	Biotec GmbH (All)	Fécule +polycaprolactone	Erballage	
Paragon	AVEBE (NL)	Fécule de pomme de terre	Erballage	
Evercom resin	Japan Corn Starch Co, Ltd (JP)	Amidon de maïs modifié	Erballage	
Supol	Supol GmbH (All)	Fécule et dérivés, renforcés de cellulose	Erballage	
Natureflex	UCB (B)	Cellulose	Erballage	
Bioceta	Mazzucchelli	Diacetate de cellulose	Erballage	
Xyleco	Xyleco (US)	Cellulose (déchet de papier ou autre) + résine plastique	Film plastique bio dégradable, emballage rigide ou flexible, boîtes conteneurs	Résistance deux fois supérieure aux films du marché
Plantic	Plantic Technologies Limited (Aus)	Amidon de maïs + autres composés organiques	Erballage de marchandises sèches ou de produits électroniques	Dissolution au contact de l'eau

Biocool	Plastul (Isère France)	Amidon de maïs et pommes de terre + polycaprolactone (biopolymère obtenu par transformation d'huile végétale)	Sac de caisse	
Bio Flat	Pow erpack (Bel)	FLA (acide polylactique)	Sac poubelle, film industriel	Produit biodégradable et compostable
Bio Wavetop	www.pow erpack.be			
Natureworks	Cargill Dow LLC (US)	FLA (acide polylactique) à partir de maïs	Film, boîte...	
Biophan	Trespaphan GmbH (All)	FLA	Film transparent compostable dans des conditions industrielles	« Fiabilité » (aptitude à rester fermé après avoir été plié), barrière aux odeurs
Solanyl	Rodenburg Biopolymers bv (NL)	FLA à base de féculé de pomme de terre	Emballage	Polymère avec logo européen de compostabilité
CAPA	Solvay Interox (B)	Polycaprolactone (biopolymère obtenu par transformation d'huile végétale)	Emballage	
Bioenvelop	BioEnvelop (Ca) www.bioenvelop.com	Protéines laitières/protéines végétales du soja	Liquide qui se vaporise et une fois séché devient une pellicule protectrice	Améliore le goût et le temps de conservation des aliments, en empêchant le transfert d'humidité entre deux ingrédients Emballage comestible

Tirée de Sophie Doumène (2004)

## ANNEXE II

### COURBES CONTRAINTE-DÉFORMATION DE DIFFÉRENTS TYPES DE PLASTIQUES



Tirée de Richardson et Lokensgard (1997)

### ANNEXE III

## LYOPHILISATEUR LYOSTAR ET CONDITIONS DE LYOPHILISATION DE LA FRACTION *WHOLE STILLAGE*



Tirée de < <http://www.google.ca/> >. Consulté le 22 octobre 2011.

<b>Time (h)</b>	<b>Step</b>	<b>Shelf temp. (°C)</b>	<b>Set point shelf temp. (°C)</b>	<b>Condenser temp. (°C)</b>	<b>Vacuum set point</b>
29	30	-40,5 à 25,6	-40,0 à 20	-94,9 à 22,6	760330

La lyophilisation est un processus de déshydratation par sublimation à de très basse température et sous vide. Le processus entier est contrôlé avec une lecture à chaque minute. La première colonne à gauche du tableau donne une indication du temps total pour le séchage des échantillons du *whole stillage* et la deuxième colonne donne le nombre total d'étapes du processus. Le temps pour chaque étape du processus changera selon le volume total de l'échantillon et le nombre de fioles dans la chambre. Chaque *run* donnera un temps différent pour chaque étape.

*Shelf temperature*, c'est la température actuelle des étagères dans le lyophilisateur pendant que les échantillons sèchent, comparativement à *set point shelf temperature*. Le séchage des échantillons influence la température des étagères, ce qui fait que cette dernière est différente de celle du *set point*. Lorsque les échantillons sont secs, les deux températures sont très proches l'un de l'autre.

La température du condensateur est aussi contrôlée pendant le processus et la différence entre elle et la température des étagères (*Shelf temperature*) affectera le temps auquel les échantillons sèchent. Il est de même pour le *vacuum set point* qui dépend aussi du contenu des échantillons. Par exemple, plus grande est la concentration de sucre dans votre échantillon, plus bas sera le *vacuum set point* pour empêcher la fonte de la glace pendant le processus.

## ANNEXE IV

### MOYENNES DES VALEURS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FRACTIONS ET DE LEURS TEMOINS (ZÉINE COMMERCIALE PURIFIÉE)

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Déformation à la rupture (%)</b>	<b>Contrainte maximale (MPa)</b>	<b>Module d'élasticité (MPa)</b>
<i>Whole stillage</i>	86	0,951	3,275	361,761
	81	0,901	2,075	257,645
	77	0,888	2,100	269,259
	69	0,724	1,367	213,757
<b>Zéine pure</b>	93	1,235	3,465	368,314

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Déformation à la rupture (%)</b>	<b>Contrainte maximale (MPa)</b>	<b>Module d'élasticité (MPa)</b>
<b>Sirop</b>	85	2,047	4,000	262,924
	80	1,599	4,425	350,761
	75	0,901	0,933	120,221
	70	0,596	0,875	168,39
	65	0,454	0,700	166,533
<b>Zéine pure</b>	93	1,129	3,110	285,684

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Déformation à la rupture (%)</b>	<b>Contrainte maximale (MPa)</b>	<b>Module d'élasticité (MPa)</b>
<b>Drêche sans sirop</b>	85	0,951	3,200	368,786
	80	1,015	3,325	353,233
	75	1,002	4,275	515,430
	70	1,014	3,650	408,087
<b>Zéine pure</b>	93	0,682	3,413	497,757

## ANNEXE V

### ÉCART- TYPES DES VALEURS DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES FRACTIONS ET DE LEURS TEMOINS (ZÉINE COMMERCIALE PURIFIÉE)

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Déformation à la rupture (%)</b>	<b>Contrainte maximale (MPa)</b>	<b>Module d'élasticité (MPa)</b>
<i>Whole stillage</i>	86	0,329	0,858	43,602
	81	0,1998	0,562	32,418
	77	0,351	0,787	30,840
	69	0,178	0,379	89,032
<b>Zéine pure</b>	93	0,759	1,711	214,153

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Déformation à la rupture (%)</b>	<b>Contrainte maximale (MPa)</b>	<b>Module d'élasticité (MPa)</b>
<b>Sirop</b>	85	0,130	0,455	34,406
	80	0,285	1,873	122,420
	75	0,384	0,451	30,076
	70	0,093	0,287	57,745
	65	0,118	0,141	28,353
<b>Zéine pure</b>	93	0,382	1,910	110,544

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Déformation à la rupture (%)</b>	<b>Contrainte maximale (MPa)</b>	<b>Module d'élasticité (MPa)</b>
<b>Drêche sans sirop</b>	85	0,234	0,755	11,654
	80	0,193	0,574	29,720
	75	0,138	1,729	202,165
	70	0,033	2,253	254,380
<b>Zéine pure</b>	93	0,121	1,197	116,290

## ANNEXE VI

### PROBABILITÉS DES VALEURS DU TEST DE T DE STUDENT DES FRACTIONS

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Deformation à la rupture (%)</b>	<b>t de Student (<math>\alpha=0,05</math>)</b>	<b>Probabilité</b>
<i>Whole stillage</i>	86	0,951	1,0856	0,2920
	81	0,901	1,3457	0,1950
	77	0,888	1,3122	0,2070
	69	0,724	2,0728	0,0528

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Contrainte maximale (MPa)</b>	<b>t de Student (<math>\alpha=0,05</math>)</b>	<b>Probabilité</b>
<i>Whole stillage</i>	86	3,275	0,3139	0,7570
	81	2,075	2,4407	0,0252
	77	2,100	2,2919	0,0342
	69	1,367	3,7858	0,0014

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Module d'élasticité (MPa)</b>	<b>t de Student (<math>\alpha=0,05</math>)</b>	<b>Probabilité</b>
<i>Whole stillage</i>	86	361,761	0,0948	0,9260
	81	257,645	1,6158	0,1240
	77	269,259	1,4478	0,1650
	69	213,757	2,1074	0,0494

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Deformation à la rupture (%)</b>	<b>t de Student (<math>\alpha=0,05</math>)</b>	<b>Probabilité</b>
<b>Sirop</b>	85	2,047	7,1942	0,0000
	80	1,599	3,1185	0,0059
	75	0,901	1,3311	0,2000
	70	0,596	4,2871	0,0004
	65	0,454	5,3388	0,0000

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Contrainte maximale (MPa)</b>	<b>t de Student (<math>\alpha=0,05</math>)</b>	<b>Probabilité</b>
<b>Sirop</b>	85	4,000	1,4334	0,1690
	80	4,425	1,5545	0,1380
	75	0,933	3,5079	0,0025
	70	0,875	3,6593	0,0018
	65	0,700	3,9793	0,0090

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Module d'élasticité (MPa)</b>	<b>t de Student (<math>\alpha=0,05</math>)</b>	<b>Probabilité</b>
<b>Sirop</b>	85	262,924	0,6217	0,5420
	80	350,761	1,2476	0,2280
	75	120,221	4,5673	0,0020
	70	168,39	2,9741	0,0081
	65	166,533	3,3016	0,0040

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Deformation à la rupture (%)</b>	<b>t de Student (<math>\alpha=0,05</math>)</b>	<b>Probabilité</b>
<b>Drêche sans sirop</b>	85	0,951	3,2291	0,0047
	80	1,015	4,6228	0,0002
	75	1,002	5,5136	0,0000
	70	1,014	8,3709	0,0000

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Contrainte maximale (MPa)</b>	<b>t de Student (<math>\alpha=0,05</math>)</b>	<b>Probabilité</b>
<b>Drêche sans sirop</b>	85	3,200	0,4759	0,6400
	80	3,325	0,2096	0,8360
	75	4,275	1,2962	0,2110
	70	3,650	0,2938	0,7720

	<b>Pourcentage en protéine brute (%)</b>	<b>Module d'élasticité (MPa)</b>	<b>t de Student (<math>\alpha=0,05</math>)</b>	<b>Probabilité</b>
<b>Drêche sans sirop</b>	85	368,786	3,4896	0,0026
	80	353,233	3,8077	0,0013
	75	515,430	0,2396	0,8130
	70	408,087	1,0138	0,3240

## LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Actu-Environnement. 2011. «Dictionnaire encyclopédique : définition de thermoplastique». En ligne.  
<[http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire\\_environnement/definition/thermoplastique.php4](http://www.actu-environnement.com/ae/dictionnaire_environnement/definition/thermoplastique.php4)>. Consulté le 23 juillet 2011.
- AGRICE. 2001. «Les biomatériaux». En ligne. 2 pages.  
<<http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=20005>>. Consulté le 2 septembre 2011.
- AOAC International. 1999. *Journal - Association of official analytical chemists*. Vol. 82, n°4, p. 58-1002.
- AOAC International. 1995. *Official methods of analysis of AOAC International*. 16<sup>e</sup> éd. Arlington, Virginia: AOAC International, 650 pages.
- AOAC International. 2005. *Official methods of analysis of AOAC International*. 18<sup>e</sup> éd. Gaithersburg, Maryland: AOAC International, 920 pages.
- André, J.- R., N., Sbirrazzuoli et F., Boillot. 2007. *Mesures mécaniques pour l'optimisation des propriétés des matériaux composites à base de polymères biodégradables*. Paris, 27 pages.
- Andres, C. 1984. «Natural Edible Coating has Excellent Moisture and Grease Barrier Properties». *Food Processing*, vol. 45, n°13, p. 48-49.
- Arlington Institute. 2003. *A strategy: Moving America away from oil*. U.S.A: Department of defense, 264 pages.
- ASTM International. 2009. *Annual book of ASTM Standards*. Section 8, vol. 08.01. West Conshohocken, P.A., 881 pages.
- Auras, R., B., Harte et S., Selke. 2004. «An overview of polylactides as Packaging Materials». *Macromol. Biosc.*, vol.4, p. 835–864.
- Averous, L.Boquillon, N. 2004. «Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours». *Carbohydrate Polymers*, vol. 56, n°2, p. 111-122.
- Baley, C. 2005. *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*. Bretagne: Université de Bretagne Sud, 8 pages.
- BASF Corporation. 2003. *Tensile properties of semi-crystalline thermoplastics: performance comparison under alternative testing standard*. BASF Corporation, 14 pages.

- Bietz, J. A. et G. L. Lookhart, «Properties and Non-Food Potential of Gluten» *Cereal Foods World*, vol.41, n°5, p. 376-382.
- Biofondations. 2006. «Biotechnologie industrielle: bioplastiques et biopolymères». <<http://bioportal.gc.ca/francais/View.asp?x=790>>. Consulté le 20 mai 2011.
- Bothast, R. J. et M. A. Schlicher. «Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol». *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 67, p. 19–25
- Boudet, A. M. 2003. *Voyage au coeur de la matière plastique : Les microstructures des polymères*. Paris : CNRS, 196 pages.
- Boye, J.I., C.-Y. Ma et V.R., Harwalkar. 1996. «Thermal denaturation and coagulation of proteins». In *Food Proteins and Their Applications*, sous la dir. de Damodaran, S. A., Paraf et Marcel Dekker. p. 25–56. New York.
- Briassoulis, D., A., Aristopoulou, M., Bonora et I.,Verloot. 2004. «Degradation characterisation of agricultural low-density polyethylene Films». *Biosystems Eng.*, vol. 88, n°2, p. 131-143.
- CTAC. 2010. *Guide emballage alimentaire : informer, guider et préparer les industriels dans leurs décisions d'emballage*. 48 pages.
- Chanvrier, H., P., Colonna, D., Della Valle et D., Lourdin.2005. « Structure and mechanical behavior of corn flour and starch-zein based materials in the glassy state». *Carbohydrate Polymers*, vol. 59, p. 109-119.
- Chen, S.C. et Y., Lu. 2004. «Micro and nano-fabrication of biodegradable polymers for drug delivery». *Adv. Drug Delivery Rev.*, vol. 56, p. 1621-1633.
- Chou, D. H. et C. V. Morr. 1979. «Protein-water interactions and functional properties», *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, vol. 56, p. 53-56.
- Cuq, B. 1996. «Mise en forme et caractérisation de biomatériaux à base de protéines myofibrillaires». Thèse de Doctorat en biochimie et technologies alimentaires, Montpellier (France), Université Montpellier II, 213 pages.
- Cuq, B. *et al.* 1997. «Selected functional properties of myofibrillar protein based films as affected by hydrophilic plasticizers». *J. Agric. Food Chem.*, vol. 45, n°3, p. 622-626.
- Cuq, B. *et al.* 1998. «Proteins as agricultural polymers for packaging production». *Cereal Chem.*, vol.75, p. 1-9.

- De Wilde, B. 2003. Plastiques biodégradables- emballages compostables : point de la situation. Coll. « Pack News », n°154, p. 27-33.
- Entwistle, C. A. et R.C. Rowe. 1978. «Plasticization of cellulose ethers used in the film coating of tablets». *J. Pharmacol.*, vol. 31, p. 269-272.
- Farnum, C., D. W., Stanley et J. I., Gray. 1976. «Protein-lipid interaction in soy films». *Can. Inst. Food Sci. Technol. J.*, vol. 9, p. 201-206.
- Fishman, M. L. 1997. «Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities». *Food technol.*, vol. 51, p. 59-74.
- Greg, Lardy .2007. Feeding coproducts of the ethanol industry to beef cattle. North Dakota state University. 8 pages.
- Gu, J.D. 2003. «Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances». *Int. Biodeter. Biodegr.*, vol. 52, p. 69-91.
- Guilbert, S., et B. Biquet. 1989. «Les films et enrobages comestibles». In *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation*, sous la dir. de Bureau G. et J., Multon, p. 320-359. Coll. «Technique et documentation Lavoisier». Paris : Apria.
- Guilbert, S. et N. Gontard. 1995. « Edible and biodegradable food packaging». In *Foods and packaging materials-Chemical Interactions*, sous la dir. de Ackermann P., M. Jägerstad et T. Ohlsson, p. 159-168. Cambridge (U.K.): The royal society of chemistry.
- Kalscheur, Kenneth et Alvaro Garcia. 2008. « Ethanol coproducts for ruminant livestock diets». En ligne.  
<<http://www.thebeefsite.com/articles/1632/ethanol-coproducts-for-ruminant-livestock-diets>>. Consulté le 5 septembre 2001.
- Ham, G. A., R. A. Stock, T. J. Klopfenstein, E. M. Larson, D. H. Shain et H. E. Hanke. 1994. «Wet corn distillers byproducts compared with dried corn distillers grains with solubles as a source of protein and energy for ruminants». *J. Anim. Sci.*, vol. 72, p. 3246-3257.
- Hasirci, V., K., Lewandrowski, JD., Gresser, DL., Wise et DJ., Trantolo. 2001. «Versatility of biodegradable biopolymers: degradability and an in vivo application». *J. Biotechnol.*, vol. 86, p. 135-150.
- Herald *et al.* 1996. «Corn zein packaging materials for cooked turkey». *J. Food Sci.*, vol.61, p. 415-421.

- Hoseney, R.C. 1986. *Principles of cereal science and technology*. St. Paul (Minnesota): The American Association of Cereal Chemist, Inc., 327 pages.
- Humbert, Julien. 2008. «Conception, élaboration et production d'agrocomposite à partir de tourteau de tournesol: étude du procédé d'extrusion-formulation-granulation et d'injection-moulage». Thèse de doctorat, Toulouse, Université de Toulouse, 282 pages.
- Industrie Canada. 2001. «Bioproduits industriels canadiens». En ligne. 6 pages. <[http://www.ic.gc.ca/eic/site/lsg-pdsv.nsf/vwapj/Bioproduits\\_industriels\\_Canadiens.pdf/\\$FILE/Bioproduits\\_industriels\\_Canadiens.pdf](http://www.ic.gc.ca/eic/site/lsg-pdsv.nsf/vwapj/Bioproduits_industriels_Canadiens.pdf/$FILE/Bioproduits_industriels_Canadiens.pdf)>. Consulté le 6 juin 2011.
- Industrie Canada. 2011. «Plastiques: profil industriel de l'industrie canadienne des produits en matière de plastique». En ligne. <<http://www.ic.gc.ca/eic/site/plastics-plastiques.nsf/fra/pl01383.html#comparaisons>>. Consulté le 8 mai 2011.
- Informa economics. 2009. «A study assessing the opportunities and potential of corn-based products and technologies ». En ligne. 161 pages. <<http://www.auri.org/research/Informa%20Corn%20Report%20Final.pdf>>. Consulté le 5 juillet 2011.
- INRA.2005. «Solides composites». En ligne. <[http://www.angers-nantes.inra.fr/unites\\_de\\_recherche\\_unites\\_experimentales/biopolymeres\\_interactions.assemblages\\_bia/materiaux\\_creation\\_et\\_comportement/solides\\_composites](http://www.angers-nantes.inra.fr/unites_de_recherche_unites_experimentales/biopolymeres_interactions.assemblages_bia/materiaux_creation_et_comportement/solides_composites)>. Consulté le 11 septembre 2011.
- Iowa State University, 2008. «Ethanol coproducts for cattle: the process and products». En ligne. 4 pages. <<http://www.extension.iastate.edu/publications/ibc18.pdf>>. Consulté le 15 octobre 2011.
- Jane J.-L. 1994. «Biodegradable plastics made from agricultural biopolymers». In *Polymers from agricultural Coproducts*, sous la dir. de Fishman M. L. ,R. B. Friedman et S.J. Huang, p. 92-100. Washington, DC: American Chemical Society.
- Julien Bieber et Chi-Kiet Trinh. 2008. «Polymères biodégradables». En ligne. 24 pages. <<http://infoplastiques.blogspot.com/2009/01/biomateriaux.html>>. Consulté le 2 août 2011.
- Klauss, M., W., Bidlingmaier. 2004. «Pilot scale field test for compostable packaging materials in the city of Kassel, Germany». *Waste Manage*, vol. 24, p. 43-51.
- Kumar, R., V., Choudhary, S., Mishra, I. K., Varma et B., Mattiason. 2002. «Adhesives and plastics based on soy protein products». *Ind. Crop Prod.*, vol. 16, p. 155-172.

- Lai, H. M. et G. W. Padua, 1997. «Properties and microstructure of plasticized zein films». *Cereal Chem.*, vol. 74, n° 6, p. 771-775.
- Lieberman, E. R. et S. G., Gilbert. 1973. «Gas permeation of collagen films as affected by cross-linkage, moisture, and plasticizer content». *Journal of Polymer Science*, vol. 41, p. 33-43.
- Lim, S.-T. et J.-L. Jane. 1993. «Preparation of water-resistant, biodegradable plastics with starch-zein mixtures». In *Carbohydrates and carbohydrate polymers, analysis, biotechnology, modification, antiviral and other applications*, sous la dir. de M. Yalpani, p. 287-297. «Frontiers in biomedicine and biotechnology», vol. 1. Mount Prospect (Illinois): ATL Press, Inc.
- Liu, J.W., Q., Zhao et C.X., Wan. 2001. «Research progresses on degradation mechanism in vivo and medical applications of polylactic acid». *Space Med. Eng.*, vol. 14, n°4, p. 308-312.
- Liu, X., Q., Sun, H., Wang, L., Zhang et J. Y. Wang. 2005. «Microspheres of corn protein, zein, for an ivermectin drug delivery system». *Biomaterials*, vol. 26, p. 109-115.
- Maningat, C. C., S. Bassi et J.M. Hesser. 1994. Wheat gluten in food and non-food systems. Coll. «American Institute of baking technical bulletin». Prairie Village: Gur Ranhotra, vol., p. 1-8.
- Marquie, C. et al. 1995. «Biodegradable packaging from cottonseed flour: formation and glutaraldehyde». *J. Agric. Food Chem*, vol. 43, p. 2762-2767.
- Marquie, C. 1996. «Mise au point et étude de films biodégradables réalisée avec des farines de graines de cotonniers». Thèse de doctorat, Montpellier (France), Université de Montpellier II, 210 pages.
- MDDEP. 2011. «Politique québécoise de gestion des matières résiduelles: plan d'action 2011-2015». En ligne. 2 pages.  
<<http://www.mddep.gouv.qc.ca/matieres/pgmr/pol-enbref.pdf>>.  
Consulté le 9 octobre 2011.
- Middleton, J.C. et A.J., Tipton 1998. «Synthetic biodegradable polymers as medical devices». *Med. Plast. Biomater. Mag.*, p. 30-39.
- Multimania. 2011. «L'amidonnerie: les emballages à base de protéines». En ligne.  
<<http://membres.multimania.fr/touche/fichiers/amidonnerie.htm>>. Consulté le 15 août 2011.

- Okada, M. 2002. «Chemical syntheses of biodegradable polymers». *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, p. 87-133.
- Oudet, C. 1994. *Polymères, structure et propriétés: introduction*. Paris : Masson, 249 pages.
- Padua, G.W., A., Rakoronirainy et Q., Wang. 2000. «Zein-based biodegradable packaging for frozen foods». août, p. 84-88.
- Paulis, J. W. 1982. «Recent developments in corn protein research». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 30, p. 14-20.
- Petersen, K., Nielsen P., Vaeggemose, G., Bertelsen, M., Lawther, MB., Olsen, NH., Nilsson et G., Mortensen. 1999. « Potential of biobased materials for food packaging». *Trends in Food Sci. Techno.*, vol. 10, p. 52-68.
- Quelenis Nina. 2008a. Les bioplastiques. Coll. « Fiche technique agro-industrie », Fiche n°34. Champagne-Ardenne : CCI Agro-industrie, 4 pages.
- Quelenis Nina. 2008b. Les bioplastiques : caractéristiques et réglementation. Coll. « Fiche technique emballage », Fiche n°45. Champagne-Ardenne : CCI Emballage, 9 pages.
- Richardson, Terry L. et Lokensgard, Erik. 1997. *Industrial plastics: theory and application*. 3<sup>e</sup> éd. Delmar Publishers, 529 pages.
- Rouilly et Rigal. 2002. «Agro-materials: a bibliographic review». *Polymer Reviews*, vol. 42, n°4, p. 441- 479.
- Rutot D. et P. Dubois. 2004. Les biopolymères biodégradables : l'enjeu de demain? Coll. «Chim. Nouv.», n° 86, p. 66-75.
- Schroeter, J. 1997. «Creating the framework for a widespread use of biodegradable polymers: standardization, labelling, legislation, biowaste management». *Polym.Degrad. Stab.*, vol.59, p. 377-381.
- Södergard, A. et M., Stolt. 2002. «Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition». *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, p. 1123-1163.
- Sniffen, C. J., J. D. O'Connor, P. J. Van Soest, D. J. Fox et J. B. Russell. 1992. «A net carbohydrate and protein system for evaluating cattle diets: II. Carbohydrate and protein availability». *J. Anim. Sci.*, vol. 70, p. 3562-3577.
- Stevens, E.S. 2002. «What makes green plastics green? ». En ligne. 4pages.  
< [http://www.bpiworld.org/resources/Documents/BioCycle\\_Green\\_Plastics.pdf](http://www.bpiworld.org/resources/Documents/BioCycle_Green_Plastics.pdf)>.  
Consulté le 10 août 2011.

- Thorin, C. et F. Soulier. 1996. Les emballages biodegradables-Matériaux, techniques et perspectives. Coll. «Engineer graduate report». Paris : Institut de Sciences et Technologies des industries céréalières, Université Pierre et Marie Curie, 64 pages.
- Trezza, T. et P. J. Vergano. 1995. «Heat-sealing of corn zein coated paper shows promising potential». *Packaging Technology and Engineering*, vol. 95, mars, p. 33-37.
- Valadez-Gonzalez, A., J. M., Cervantes-Uc, R., Olayo et P. J., Herrera-Franco.1999. «Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites». *Composites Part B: Engineering*, vol. 30, n°3, p. 309-320.
- Van Dam, J.E.G., B., de Klerk-Engels, P.C., Struik et R., Rabbinge. 2005. «Securing renewable resource supplies for changing market demands in a bio-based economy». *Ind. Crop Prod.*, vol.21, p. 129-144.
- Van de Velde, K. et P., Kiekens. 2002. «Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications». *Polym. Test.*, vol. 21, p. 433-442.
- Warwel, S., F., Bruse, C., Demes, M., Kunz et M.R.G., Klaas. 2001. «Polymers and surfactants on the basis of renewable resources». *Chemosphere*, vol. 43, p. 39-48.
- Weber, Claus J. 2000. *Biobased packaging materials for the food industry: status and perspectives*. Denmark: Weber Claus J, 136 pages.
- Williams, P. 2007. *Handbook of industrial water soluble polymers*. United Kingdom: Blackwell Publishing Ltd, 331 pages.
- Woebcken, W. et al. 1995. *International Plastics Handbook: for the technologist, engineer and user*, 3<sup>e</sup> éd. New-york: Hanser Publications, 595 pages.
- Xiu-LI W., K., Yang, Y.Z., Wang. 2003. «Properties of Starch blends with biodegradable Polymers». *J. Macromol. Sci., Part C- Polymer Reviews*, vol. 43, n°3, p. 385-409.