

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Polymères

Présenté par :

- M^{lle} BOURDACHE Melynda
- M^{lle} LAIDI Lydia

Thème

Synthèse et caractérisation des biofilms à base d'amidon de pomme de terre renforcés par deux types de charges (MCC et Sépiolite)

Soutenu le 03/06/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Dr. ZAIDI Lynda	MCB	Université de Bejaia	Président
Dr. SELLAMI Farhet	MCB	Université de Bejaia	Examinateur
Dr. ZEMBOUAI Idris	MCA	Université de Bejaia	Encadrant
Dr. SAHNOUNE Mohamed	MCB	Université de Bouira	Co- Encadrant
M. BENAOUZIA Fares	RCQ	SARL ALL PLAST	Invité

Année Universitaire : 2021/2022

Sommaire

Remerciements	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction	1
CHAPITRE I : Etude bibliographique	3
I.1 Biopolymère	3
I.1.1 Différentes familles des biopolymères	3
I.2 Matériaux polymères biodégradables	5
I.2.1 Définition de la biodégradabilité	5
I.2.2 Mécanismes de biodégradation	5
I.3 L'amidon	6
I.3.1 Structure chimique et composition de l'amidon	6
I.4 Propriétés de l'amidon	9
I.4.1 Propriétés physico-chimiques	9
I.4.2 Propriétés mécaniques	9
I.4.3 Propriétés hygrothermiques	10
I.5 Applications de l'amidon	12
I.6 Transformation de l'amidon	12
I.7 Procédés d'extraction d'amidon.....	13
I.7.1 Procédé d'extraction d'amidon de brisures de riz.....	13
I.7.2 Procédés d'extraction d'amidon de blé.....	14
I.7.3 Procédés d'extraction d'amidon de la pomme de terre.....	15
I.8 Plastification d'amidon de la pomme de terre	16
I.8.1 L'état déstructuré	16
I.8.2 Mise en forme par voie sèche	17
I.8.3 Mise en forme par voie humide	18
I.9 L'ajout de la charge	19
I.9.1 Charge de type sépiolite (SP).....	22
I.9.2 Charge de type microcristalline de cellulose (MCC).....	23
CHAPITRE II : Mtériels et methodes	
II.1 Matériaux utilisés	25
II.1.1 Présentation de la biomasse utilisée La pomme de terre (Solanum tuberosum L.)....	25

II.1.2 Composition de la pomme de terre (<i>Solanum tuberosum</i>)	26
II.1.2 Présentation de la MCC	26
II.1.3 Présentation de la sépiolite	27
II.2.1 Produits chimiques utilisés	27
II.2 Mode opératoire.....	28
II.2.1 Protocole d'extraction de l'amidon	28
II.2.2 Procédé de plastification de l'amidon,	29
II.2.3 Procédé de préparation des films à base de l'amidon et MCC	30
II.2.4 Procédé de préparation des films à base de l'amidon et sépiolite	30
II.3 Techniques de caractérisation.....	32
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
III. Résultats et discussions	39
III.1 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	39
III.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	45
III.1.3 Analyse par Spectrophotométrie	46
III.1.4 Angle de contact.....	47
III.2 Caractérisation rhéologique.....	48
III.2.1 Indice de fluidité.....	48
III.3 Caractérisation physique	49
III.3.1 Test de densité pour les films bioplastiques.....	49
III.3.2 Taux d'humidité	49
III.4 Test de biodégradabilité	51
Conclusion.....	52
Références bibliographiques	
Annexes	

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des matériaux polymères avancés (LMPA) de la faculté de technologie de l'Université A. Mira de Bejaia.

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la patience et le courage pour réaliser ce travail.

Nous remercions chaleureusement, Dr Idris ZEMBOUAI de nous avoir proposé ce thème et de nous avoir encadré sans répit et en nous prodiguant ses conseils.

Un grand merci pour notre co-encadrant Dr Mohamed SAHNOUNE pour son soutien indéfectible et de nous avoir encouragée.

Nous tenons à remercier Dr Lynda ZAIDI qui nous a honorées en acceptant d'être présidente du jury qui mérite notre respect.

Un remerciement particulier aussi au Dr Farhet SELLAMI à qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail.

Nous remercions également tous les employés de l'entreprise ALL PLAST et particulièrement le responsable du service contrôle qualité M.BENAOUDIA Fares, pour sa convivialité et bon accueil. Comme nous souhaitons également beaucoup de progrès pour ladite entreprise.

Nous remercions aussi laboratoire CRAPC de l'Université de Bejaïa pour leur bon accueil.

Nous adressons nos remerciements les plus sincères à nos parents qui nous ont toujours aidés et soutenus.

Enfin, nous ne saurions oublier de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et qui ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude

Dédicaces

*À la mémoire de ma très chère sœur NADINE et ma cousine ANAIS, qui nous
ont quittées très tôt, que vôtres âmes reposent en paix*

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage,

La patience et la volonté pour finir ce modeste travail, que je dédie :

À ma mère ; l'être le plus cher pour moi pour laquelle je dois mon existence.

*À mon cher père, à qui j'exprime ma sincère et éternelle gratitude pour son
attention, son soutien et son amour.*

À mes frères : Yacine et Idir

À ma sœur : Milane

À mes copines : Fifi, Lolly et Kami

À mes cousines : Assia et Biba

À mon cousin : Sofiane

À ma tante Salima et à ma très chère grand-mère nanoute

L.Lydia

Dédicaces

*Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage,
La patience et la volonté pour finir ce modeste travail, que je dédie :*

*À mon cher père, à qui j'exprime ma sincère et éternelle gratitude
pour son attention, son soutien et son amour.*

*À ma mère, l'être le plus cher pour moi pour laquelle je dois mon
existence.*

À mon frère : Massy

À mes sœurs : Samia et Mimel

À ma très chère nièce : Nini

Et à mes amies : katia et Rania.

B. Melynda

Liste des figures

Figure I.1 : Classement des biopolymères	3
Figure I.2 : Mécanisme de biodégradation	5
Figure I.3 : Structure de l'amylose.....	7
Figure I.4 : Structure de l'amylopectine	7
Figure I.5 : Grains de différents amidons observés au microscope électronique à balayage.....	8
Figure I.6 : Structure du grain d'amidon	11
Figure I.7 : Module élastique et allongement à la rupture de l'amidon thermoplastique en fonction de la quantité d'eau.	10
Figure I.8 : Phénomènes intervenant au cours de la gélatinisation de l'amidon	11
Figure I.9 : Schéma de procédé d'extraction de l'amidon de brisures de riz.....	14
Figure I.10 : Procédé d'extraction d'amidon de la pomme de terre.....	15
Figure I.11 : Schéma de procédé d'extraction de l'amidon de pomme de terre.	16
Figure I.12 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.	17
Figure I.13 : Etapes de transformation de l'amidon par extrusion.	18
Figure I.14 : Méthode de casting.....	18
Figure I.15 : Schéma de préparation des nanocomposites amidon/montmorillonite	20
Figure I.16 : Taux d'absorption de l'eau en fonction des jours	21
Figure I.17 : L'allongement à la rupture en fonction de taux de kaolin utilisé	22
Figure I.18 : Structure des canaux intercrystallins de la sépiolite	23
Figure I.19 : Microscope MEB de fibres de MCC (échelle 10µm)	24
Figure II.1 : Poudre MCC	26
Figure II.2 : Poudre de la sépiolite.....	27
Figure II.3 : Poudre amidon pomme de terre extrait.....	29
Figure II.4 : Film amidon pomme de terre.....	29
Figure II.5 : Film amidon pomme de terre / MCC.....	30
Figure II.6 : Film amidon/sépiolite.	31
Figure II.7 : Spectromètre à transformée de Fourier de marque Affinity-1 SHIMADZU	32
Figure II.8 : Illustration d'un diffractomètre de type EMPYREAN	33
Figure II.9 : Dessiccateur	34
Figure II.10 : Densité-mètre.....	35
Figure II.11 : Machine de la fluidimètre.	36
Figure II.12 : Spectrophotometrie.....	37

Figure II.13 : Illustration de l'angle de contact.	38
Figure III.1 : Spectres infrarouge de poudre d'amidon, MCC et la sépiolite.	39
Figure III.2 : Spectres IRTF de l'amidon (4000- 400cm-1).	40
Figure III.3 : Spectres IRTF de la MCC (4000- 400cm-1).....	41
Figure III.4 : Spectres IRTF de la sépiolite (4000- 400cm-1).	42
Figure III.5 : Spectres IRTF des films bioplastiques (4000- 400cm-1).....	45

Liste des tableaux

Table I.1 : Propriétés mécanique des matériaux à base d'amidon poluester/MMT	19
Table I.2 : Evolution des propriétés mécaniques des nanocomposites amidon/montmorillonite...21	
Table I.3 : les différents dérivées de cellulose	24
Table II.1 : Principales variétés de Solanum tuberosum cultivées en Algérie.....	25
Table II.2 : Composition chimique des épluchures de Solanum tuberosum.....	26
Table II.3 : Caractéristiques d'une fibre de sépiolite PANGEL S9.	27
Table III.1: Résultats des analyses par spectrophotométrie des films amidon, amidon/sépiolite et amidon/mcc	46
Table III.2 : Indice de fluidité des formulations	48
Table III.3: Résultats de densité des films préparés.	48
Table III.5 : Taux d'humidité de film d'amidon pomme de terre.....	49
Table III.6 : Taux d'humidité de film amidon/mcc.	50
Table III.7 : Taux d'humidité de film amidon/ sépiolite	50

Liste des abréviations

MCC : Microcristalline de cellulose

SP : Sépiolite

FTIR : Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier

DRX : Diffraction des rayons X

PLA : Polyacide lactique

Bio-PE : Polyéthylène biosourcé

DP : Degré de polymérisation

TPS : Amidon thermoplastique

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Microscopie électronique en transmission

MFR : Indice de fluidité en masse

MVR : Indice de fluidité en volume

Introduction

Notre environnement est envahi de matériaux utilisés quotidiennement (les matériaux d'emballage) par exemple qui ne se dégradent pas ou qui prennent des centaines d'années pour se dégrader [1]. L'épuisement des ressources fossiles dont la conséquence est l'augmentation sans cesse croissante du prix du pétrole, le problème de pollution causé par les matériaux plastiques non-biodégradables à base de pétrole ou les matériaux composites et l'émission de gaz à effet de serre sont des préoccupations d'environnement et de développement durable qui ont conduit à des recherches à travers le monde entier pour trouver des solutions à la pollution due aux matériaux d'emballage et aux matériaux composites. Le recyclage biologique ou biodégradation des polymères peut alors être considéré comme une possibilité aux procédures de recyclage plus traditionnel, ce qui a poussé des chercheurs à synthétiser et à utiliser de nouveaux polymères qui peuvent être renvoyés au cycle biologique après utilisation comme les biopolymères.

Depuis quelques années, l'intérêt pour les matériaux renouvelables a énormément augmenté en raison de la demande exponentielle pour un produit à faible impact environnemental. Récemment, la recherche scientifique et industrielle s'est orientée vers les biopolymères biodégradables. Parmi les biopolymères naturels, l'amidon est considéré comme la matière première la plus prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement [2]. Cependant, ses propriétés restent limitées par rapport à celles des polymères conventionnels. Ainsi, pour dépasser ces limites liées à leurs propriétés médiocres, les biopolymères sont souvent renforcés par l'ajout de charge pour combler les inconvénients rencontrés dans la matrice polymère. Les renforts utilisés sont généralement des particules rigides et plus récemment on s'intéresse de plus en plus aux renforts micro ou nanométriques qui donnent de meilleures propriétés. En effet, les films à base d'amidon présentent de nombreux inconvénients tels que la résistance mécanique, la sensibilité à l'eau, la perméabilité aux gaz. Comme pour les plastiques issus de l'industrie pétrolière, les propriétés d'usage de l'amidon peuvent être améliorées par l'incorporation des (micros) ou nanocharges.

L'étude des biofilms à base de l'amidon de pomme de terre et d'envisager l'amélioration des propriétés de ce matériau par l'ajout d'une charge est tout à fait opportune. C'est dans cette optique, que s'inscrit notre travail et qui est partagé en trois chapitres :

Le premier chapitre concerne la partie bibliographique qui permet d'abord de définir les biopolymères et leurs familles, puis on s'intéressera à l'amidon (structure, propriétés,

applications, et les procédés d'extraction), les techniques de plastifications des films à base de biopolymères naturels, on parlera ensuite des composites/nanocomposites avec leurs propriétés.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail. Les propriétés des différents matériaux utilisés seront détaillées. Puis, les différents procédés de préparation employés lors de cette étude seront décrits. Enfin, les techniques de caractérisation utilisées seront présentées.

Dans le troisième chapitre, nous rapportons tous les résultats de cette étude accompagnée des discussions appropriés.

Enfin nous terminerons avec une conclusion générale regroupant les points essentiels de ce travail.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Biopolymère

D'après l'European Bioplastics Association, un biopolymère doit satisfaire au moins l'une des conditions suivantes : une part significative du carbone du matériau doit provenir d'une ressource renouvelable et/ou le matériau doit être biodégradable.

Les biopolymères sont des polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits par des êtres vivants. Ils rassemblent les polymères biodégradables, les polymères biosourcés, et même parfois les polymères biocompatibles. Ils sont donc des polymères présents dans des organismes vivants ou synthétisés par ceux-ci, c'est-à-dire se sont des polymères provenant de ressources renouvelables qu'on peut polymériser pour fabriquer des bioplastiques.

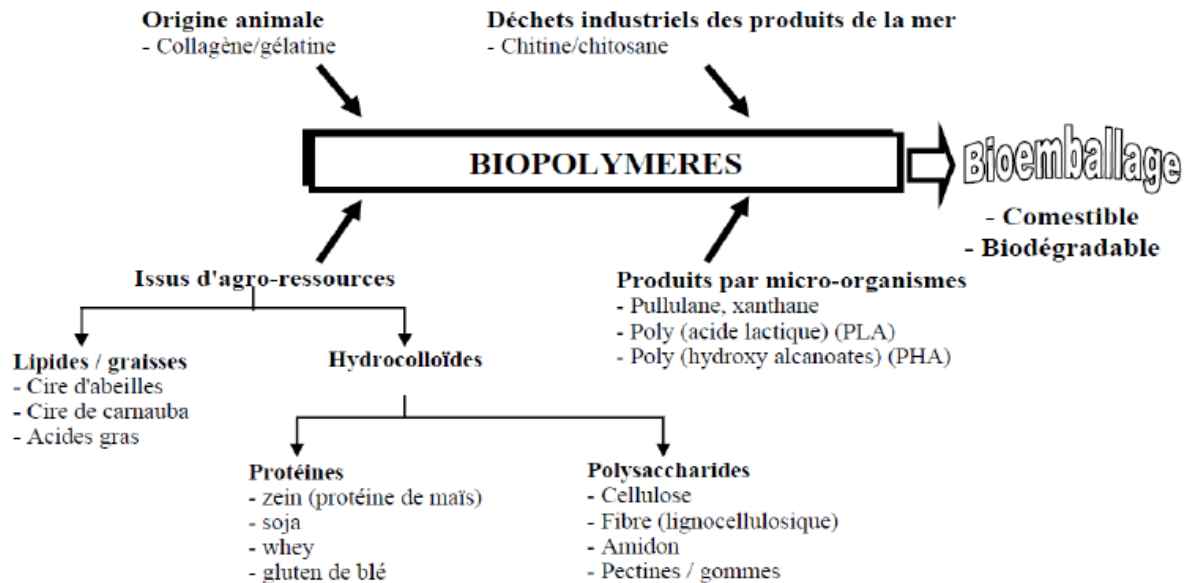


Figure I.1 : Classement des biopolymères.

I.1.1 Différentes familles des biopolymères

Les biopolymères d'origine biologique peuvent se classer en quatre grandes familles :

➤ Polysaccharides

Les polysaccharides [3] simples ou complexes synthétisés par des organismes vivants entrent dans la composition de la plupart des cellules (microbiennes, animales et végétales).

Parmi les plus connus et les plus utilisés, on peut citer la cellulose, l'amidon, la chitine et le chitosan.

➤ **Protéines**

Les protéines qui trouvent des applications comme matériaux ne sont ni solubles ni fusibles avant dégradation. Elles sont donc utilisées telles qu'on les trouve à l'état naturel. Cela est spécialement vrai pour les protéines fibrillaires comme la laine, la soie...

Toutes les protéines sont des copolymères issus d'un arrangement régulier de différents monomères. Les protéines sont les constituants de la matière vivante animale, muscle, peau, cheveux, etc.

➤ **Polynucléotides**

Les Polynucléotides (**ADN** : acide désoxyribonucléique et **ARN** : acide ribonucléique) sont constitués de motifs de répétitions appelé nucléotides comportant trois parties : un phosphate, un sucre, une base.

➤ **Polyesters de bactéries**

Les polyesters naturels sont produits par les cellules et constituent les réserves de matière. Ces biopolyesters comprenant des substituants alkyles plus ou moins longs sont le plus souvent produits sous forme de copolymères faiblement cristallins. Les polyesters naturels à longues chaînes alkyle sont utilisés comme élastomères thermoplastiques. Ces polymères ont une excellente résistance tout en étant intrinsèquement biodégradables.

➤ **Biopolymère synthétisé à partir de monomères issus de ressources renouvelables**

Toujours dans la perspective de respect de l'environnement, le secteur des matières plastiques s'intéresse de plus en plus à la synthèse de polymères à partir de matières premières renouvelables [4] d'autant plus que le coût élevé du pétrole et la diminution des stocks deviennent problématiques. Il existe deux catégories de biopolymères synthétiques : les biopolymères biodégradables comme le Polyacide lactique (PLA) et les biopolymères non biodégradables comme par exemple le Polyéthylène biosourcé (Bio-PE).

I.2 Matériaux polymères biodégradables

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes.

Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue trois possibilités de production des matériaux biodégradables : la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique, celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables et les polymères composites.

I.2.1 Définition de la biodégradabilité

Peut être définie comme un processus naturel de décomposition de la matière organique. C'est la capacité d'une molécule à être dégradé biologiquement, c'est-à-dire par l'action d'organismes biologiques. Il est un des paramètres les plus importants pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement. Elle est liée à la vitesse de disparition du produit en milieu biologique naturel.

I.2.2 Mécanismes de biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes (voir **figure I.2**).

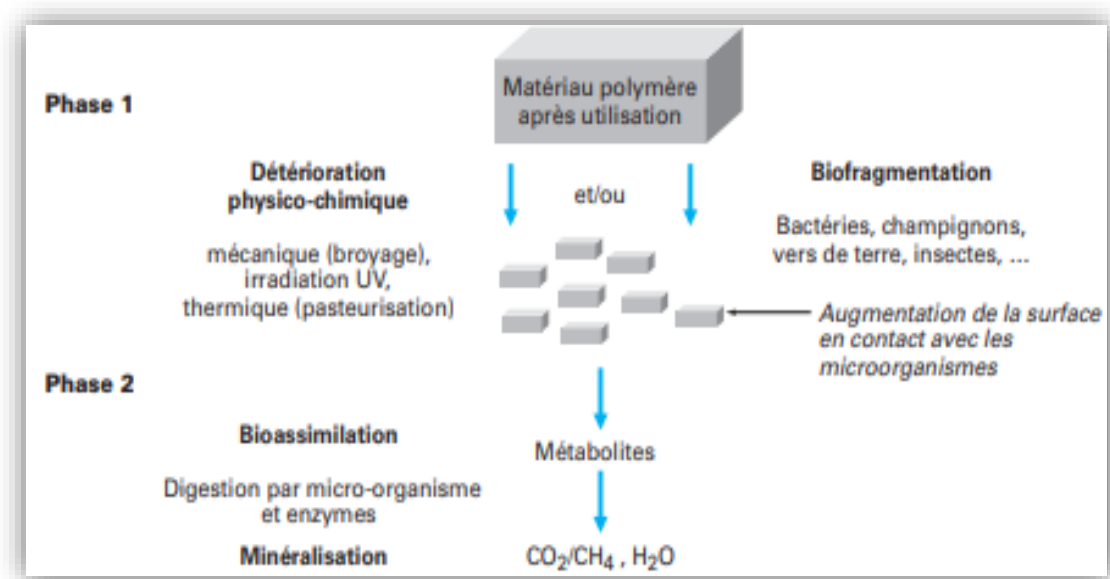


Figure I.2: Mécanisme de biodégradation.

Parmi les biopolymères naturels, l'amidon est considéré comme la matière première la plus prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement à cause de sa faible densité, de son caractère renouvelable et de sa biodégradabilité, de sa disponibilité à travers le monde sous différentes formes. Dans le cadre de présents travaux, l'amidon étant la principale matière première, nous lui consacrons la section suivante.

1.3 L'amidon

Depuis plusieurs dizaines d'années, l'amidon se développe dans les secteurs de la chimie et de la pharmacie...etc [5], c'est une matière première peu coûteuse, facile à obtenir, renouvelable et biodégradable, il est donc une solution aux problèmes des emballages en plastiques. Il est l'un des matériaux de biomasse les plus abondants dans la nature et constitue la principale source d'énergie indispensable dans l'alimentation des êtres vivants et de l'homme en particulier.

L'amidon provient essentiellement du maïs, de la pomme de terre, du blé, du manioc et du riz ou encore des déchets de l'industrie agroalimentaire. C'est le constituant chimique majoritaire des plantes céréalières.

L'amidon peut être utilisé sous différentes formes :

- **La forme native** : est la forme granulaire de l'amidon, elle ne possède pas de propriétés plastique. L'amidon est mélangé à un polymère, sa proportion dans le mélange se situe entre 6 et 10%.
- **La forme déstructurée** : est mélangé à des polymères synthétiques hydrophiles comme le PLA, ou des polymères hydrophobes.
- **L'amidon plastifié (thermoplastique)** : il est obtenu par de l'amidon granulaire qui va être plastifié au moyen d'un plastifiant non volatil, il est assez sensible à l'eau et les semi-cristallin.

1.3.1 Structure chimique et composition de l'amidon

L'amidon est un polysaccharide de formule chimique générale $(C_6H_{10}O_5)_n$ constitué majoritairement d'une fraction glucidique (98 à 99% D-glucose) et d'une fraction non glucidique mineure (0,1 à 2%) tels que les lipides, les protéines, le phosphate, les minéraux [6], ils sont en faible quantité mais sa présence a peut-être le potentiel de modifier les

fonctionnalités de l'amidon. Il s'agit principalement d'un mélange de deux familles d'homopolymères structurellement différents : amylose et amylopectine.

➤ **Amylose**

Polymère linéaire. Il s'agit d'un polyholoside (polymère constitué de plusieurs oses ; les plus répandus du règne végétal sont l'amidon et la cellulose, tous deux polymères du glucose) essentiellement linéaire du glucose (voir **figure I.3**). L'amylose présente des degrés de polymérisation (DP) en moyenne de 500, mais ce DP varie selon l'origine botanique de la molécule.

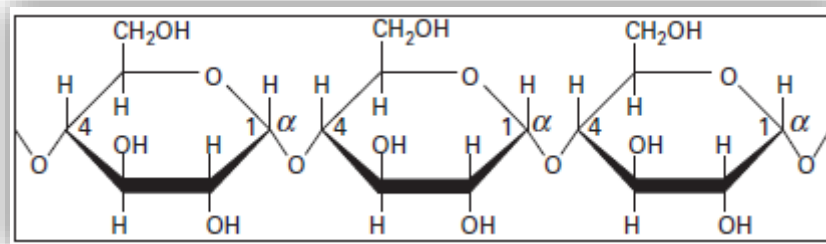


Figure I.3 : Structure de l'amylose.

➤ **Amylopectine**

Polymère ramifié, l'amylopectine est le composant majoritaire de l'amidon puisqu'il représente en moyenne 70 à 80 % de l'amidon sec. Cette macromolécule est comme l'amylose, un homopolymère du glucose. Cependant, il n'est pas linéaire, mais fortement branché (voir **figure I.4**).

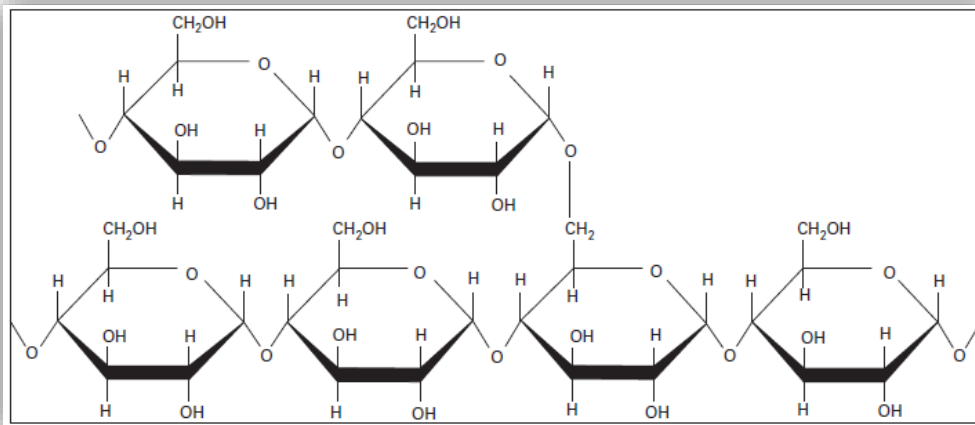


Figure I.4 : Structure de l'amylopectine.

➤ **Structure des amidons**

Le grain d'amidon : au sein des végétaux, l'amidon se présente sous forme de grains. La variation des structures et des propriétés de l'amidon (taille, morphologie : sphérique, ovale, la composition en amylose et amylopectine) (voir **figure I.5**), est associée à la différence d'espèce, aux conditions de croissance, à l'environnement et aux mutations génétiques des plantes [7].

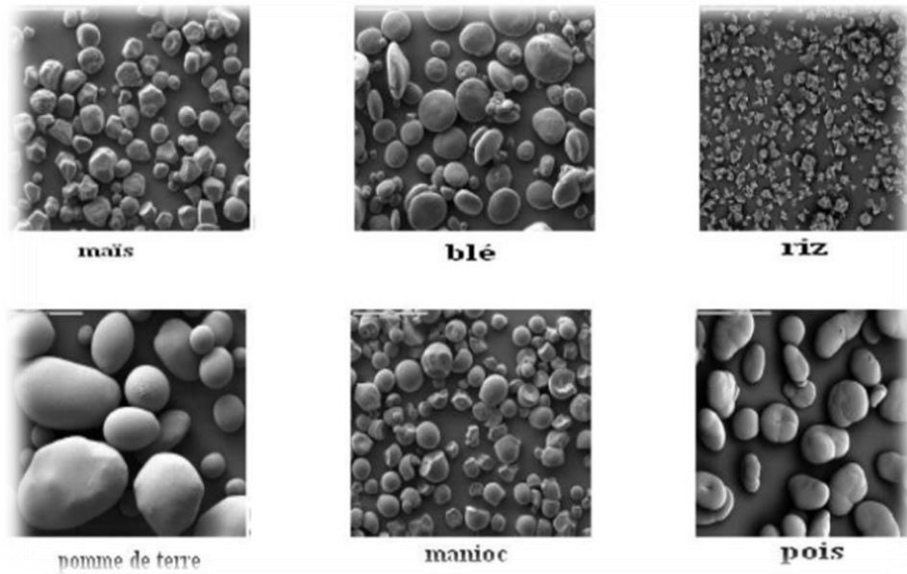


Figure I.5 : Grains de différents amidons observés au microscope électronique à balayage.

La position du hile (point de départ de la croissance du grain) est dépendante de l'origine botanique, Il n'y a pas de limites bien marquées entre les zones cristallines et amorphes. (Voir **Figure I.6**).

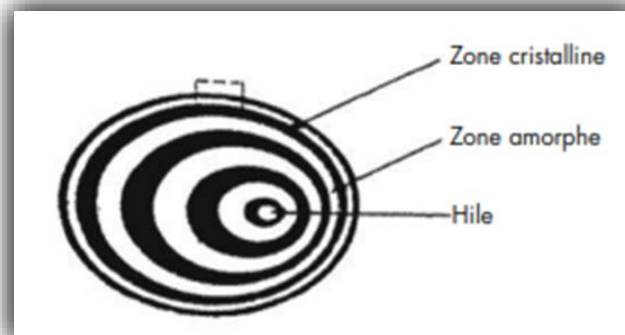


Figure I.6 : Structure d'un grain d'amidon.

I.4 Propriétés de l'amidon

I.4.1 Propriétés physico-chimiques

➤ Propriétés physiques

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres. Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- **Influence de la température** : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.
- **Température de gélification** : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- **Effet stabilisant** : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition.

➤ Propriétés chimiques

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique et enzymatique.

- **Action thermique** : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.
- **Action chimique et enzymatique** : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. Le gel formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes. On constate que les amidons natifs ont déjà beaucoup d'influence sur la texture cependant leur fragilité face à certains paramètres comme la température ont conduit à l'utilisation d'amidons modifiés.

I.4.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques dépendent de la formulation utilisée et plus particulièrement du taux de plastifiant incorporé dans le matériau [8], le taux d'humidité pouvait avoir une influence significative sur les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié. Pour un amidon

plastifié avec 25% de glycérol, l'augmentation de la quantité d'eau présente dans le matériau, engendre une diminution du module d'élasticité. Pour une faible quantité d'eau (5-7%), le module d'élasticité se situe entre 500-1000 MPa. L'augmentation de la quantité d'eau à 13-15 %, engendre une baisse du module d'élasticité à 10-100 MPa et présente à ce taux d'humidité une valeur maximale de l'allongement à la rupture (voir **figure I.7**).

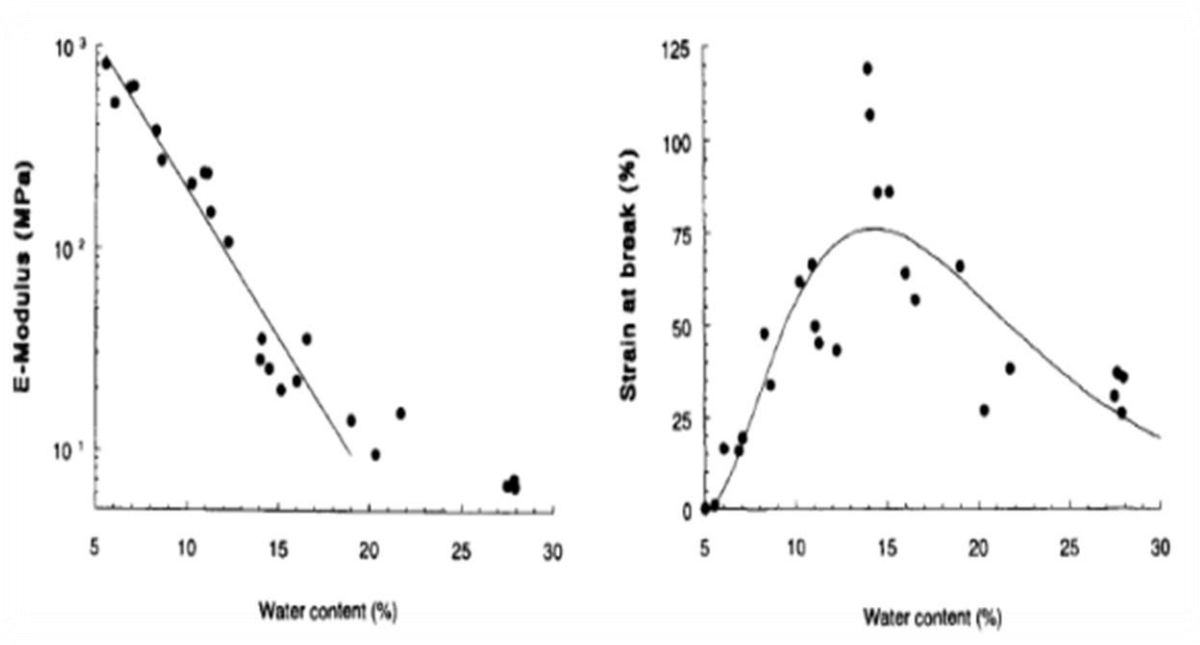


Figure I.7 : Module élastique et allongement à la rupture de l'amidon thermoplastique en fonction de la quantité d'eau.

I.4.3 Propriétés hygrothermiques

Le grain d'amidon est sensible à l'hydratation. Cependant, la température est également un paramètre qui va affecter la viscosité du gel résultant. Lorsque l'amidon est en phase aqueuse et que celle-ci se retrouve soumise à la température [9], plusieurs phases sont notables (voir **la figure I. 8**)

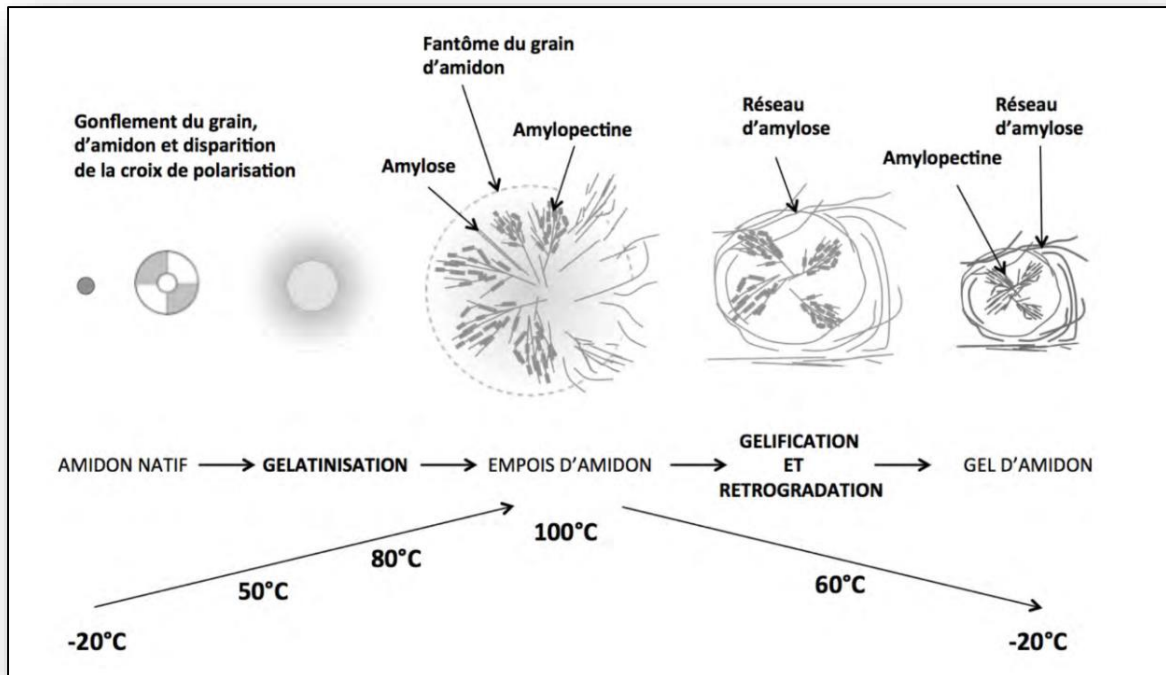


Figure I.8: Phénomènes intervenant au cours de la gélatinisation de l'amidon.

- **Phase 1 la sorption** : Phase stationnaire à 20°C puis montée en température jusqu'à 60°C environ : le grain d'amidon capte l'eau et commence à gonfler.
- **Phase 2 l'empesage** : Phase de montée en température de 60 à 100°C : l'eau présente dans les lamelles amorphes crée une désorganisation locale des chaînes d'amylose. L'amylose est alors libérée dans l'eau.
- **Phase 3 la rétrogradation/ gélification** : Phase de descente en température de 100 à 20°C : sous l'effet de la température, le grain d'amidon éclate libérant les chaînes d'amylopectine. Ce polysaccharide ramifié se retrouve alors en solution. Un regroupement spontané de ces chaînes d'amylose et d'amylopectine (rétrogradation) s'effectue en chassant les molécules d'eau autour d'elles (processus de synérèse) et créant par conséquent les propriétés visqueuses bien connu des suspensions d'amidon. Plus l'amidon n'est riche en amylose et plus la structure aura tendance à la rétrogradation.

I.5 Applications de l'amidon

Après extraction, la suspension d'amidon peut être séchée, précuite ou soumise à des traitements chimiques, ce qui aboutit à différents types d'amidons, ces amidons ont des utilisations multiples. Leur choix prend en compte la compatibilité avec le milieu, les traitements thermiques et mécaniques, les propriétés recherchées [10].

De nombreuses sociétés à travers le monde développent divers polymères biodégradables et récemment des produits thermoplastiques plus proches de l'environnement sont apparus sur le marché, comme le Mater-Bi® fabriqué par Novamont. Ces matériaux lorsqu'ils sont synthétisés à partir de ressources renouvelables (amidon, glucose...), sont à priori biodégradables. Autobar Packaging est l'un des premiers à avoir lancé, en 1998, sur le marché allemand un produit d'emballage biodégradable. Il a par la suite, été abandonné pour des raisons de coût.

Et parmi les principaux fabricants d'amidon à base de pomme de terre on trouve :

- Société Rodenburg (Pays-Bas) qui possède la marque Solanyl.
- Société Roquette (France) qui possède les marques (Cremalys, Pregeflo, Clearam, Nutriose).

Les débouchés industriels de l'amidon sont essentiellement : l'industrie chimique qui l'utilise dans les procédés de fermentation pour la production de bioéthanol, les traitements de surface, la formulation de colles, l'encapsulation de produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la papeterie et les matières plastiques biodégradables.

I.6 Transformation de l'amidon

L'amidon natif ne trouverait que peu d'utilisations dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermomécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. D'une façon générale, l'amidon absorbe très peu d'eau à la température ambiante, et son pouvoir gonflant est également faible. En présence d'un excès d'eau et dans des conditions de température optimales, le grain d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (gélatinisation) et se solubilise (empois). Au cours du refroidissement, il se transforme en gel (gélification). Ces traitements hydrothermiques sont couramment utilisés dans l'industrie papetière, alimentaire ou dans le cas des adhésifs. L'industrie agro-alimentaire a également

développé une technique de transformation thermomécanique faisant intervenir la température, le cisaillement et une faible teneur en eau qui est la cuisson-extrusion.

L'amidon, principalement extrait de la pomme de terre, peut subir différentes modifications afin de lui conférer de nouvelles propriétés ou de limiter les problèmes qu'il occasionne :

- **Modifications physiques** : pré-cuisson sur cylindre, en extrusion ou en tour d'atomisation ;
- **Modifications physico-chimiques** : dextrination (hydrolyse de l'amidon en carbohydrates plus simples) à haute température et à pH extrêmes ;
- **Modifications chimiques** : réticulation et substitution ;
- **Modifications biologiques** : hydrolyse contrôlée par des systèmes enzymatiques.

I.7 Procédés d'extraction d'amidon

La production industrielle d'amidon a débuté au XIXe siècle et s'est développée au XXe siècle. On distingue deux voies d'extraction humide et sèche.

I.7.1 Procédé d'extraction d'amidon de brisures de riz

Les brisures de riz ont été trempées dans une solution NaOH, sous agitation continue dans un incubateur rotatif. Ensuite, les grains et la liqueur ont été mélangés dans un mélangeur commercial et tamisés pour éliminer les fibres et les impuretés grossières. Le filtrat a été centrifugé, la couche mucilagineuse a été grattée de la surface.

La centrifugation et le grattage ont été répétés trois fois, l'amidon a été neutralisé avec du HCl et il a été centrifugé à nouveau trois fois. Enfin, il a été séché dans une étuve sous vide jusqu'à une humidité résiduelle.

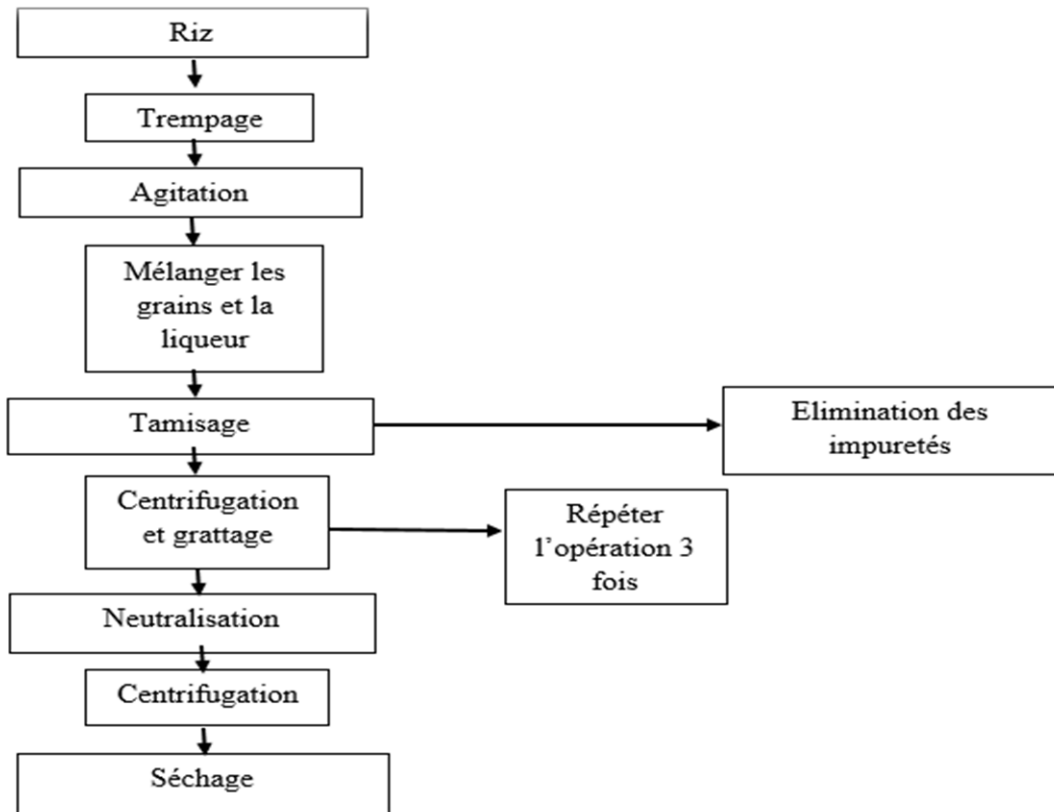


Figure I.9 : schéma de procédé d'extraction de l'amidon de brisures de riz.

I.7.2 Procédés d'extraction d'amidon de blé

Le blé est la céréale la plus cultivée dans le monde, mais il est utilisé comme matière première de l'industrie amidonnière en Australie et en Europe.

L'extraction de l'amidon de blé est effectuée à partir de la farine, au début de procédé on ajoute une quantité d'eau, la farine est d'abord fortement malaxée avec de l'eau dans un pétrin mélangeur et donne une pâte. **Figure I.10.**

Un lessivage par tamisage est ensuite effectué. La séparation donne, selon les mailles des tamis, du gluten et de l'amidon.

La séparation du gluten et de l'amidon peut également s'effectuer dans un décanteur triphasé. L'amidon obtenu est encore raffiné et drainé avant le séchage.

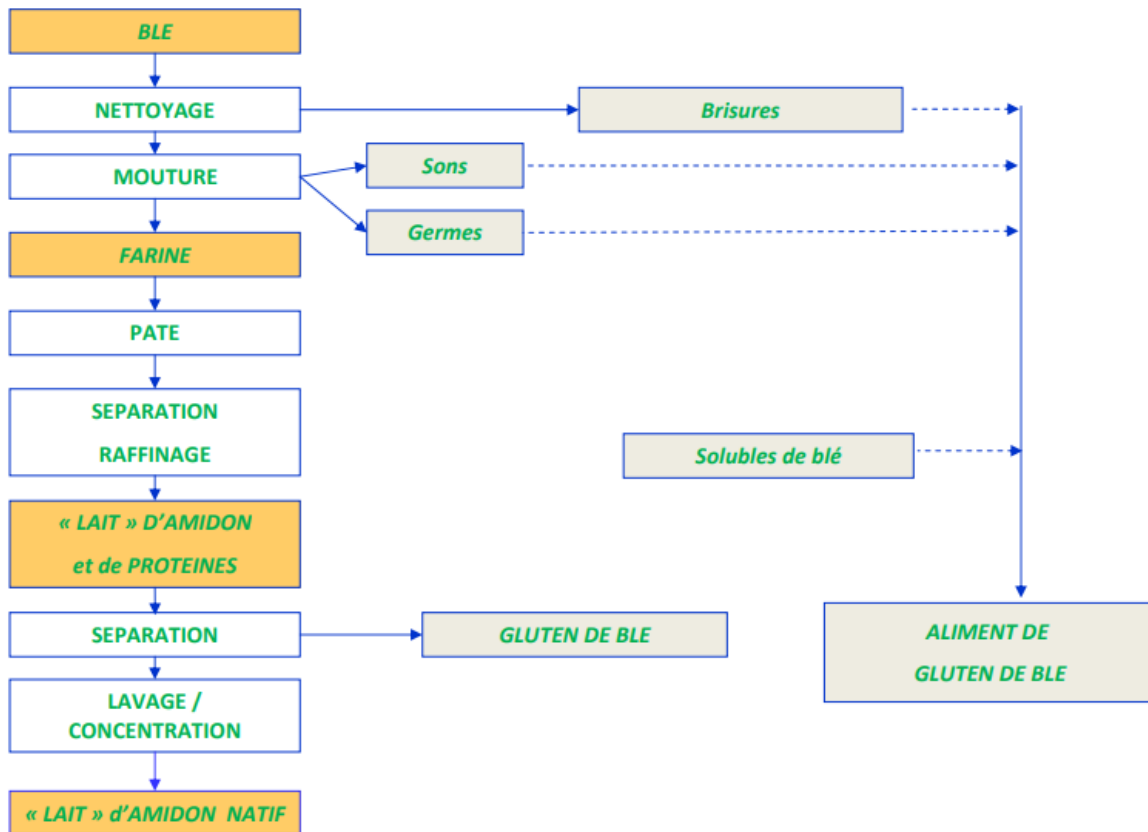


Figure I.10 : Schéma de procédé d'extraction de l'amidon de blé.

I.7.3 Procédés d'extraction d'amidon de la pomme de terre

Les pommes de terre sélectionnées pour la production d'amidon présentent en général une teneur de 17 à 19 % d'amidon par rapport à la matière fraîche.

Le processus d'extraction de l'amidon se compose par (voir la **figure I.10**) :

- **Trempage** : après avoir nettoyée, éplucher et découper la pomme de terre. Les cubes de la pomme de terre ont été trempés dans une solution de trempage. Les solutions de trempage sont des produits chimiques tel que le NaOH qui facilitent la séparation amidon- protéine et améliorent le rendement de l'extraction.
- **Broyage** : le mélange est broyé dans un mixeur à une vitesse maximale.
- **Raffinage et filtration** : la boue d'amidon est diluée et concentrée à plusieurs reprises afin de libérer le maximum de grains avec un minimum d'impuretés, et pour épurer le lait brut d'amidon. Enfin l'amidon est filtré sur des tissus de nylon de 230 mailles.
- **Centrifugation** : le filtrat est ensuite centrifugé. L'amidon est récupéré par grattage ensuite séché dans une étuve.

- **Purification** : une purification de l'amidon récupéré a été réalisée. La masse d'amidon a été mise en suspension dans d'eau, filtrée à travers un entonnoir, lavée avec d'éthanol, séchée à l'air libre, puis pesée et stockée dans un récipient hermétique.

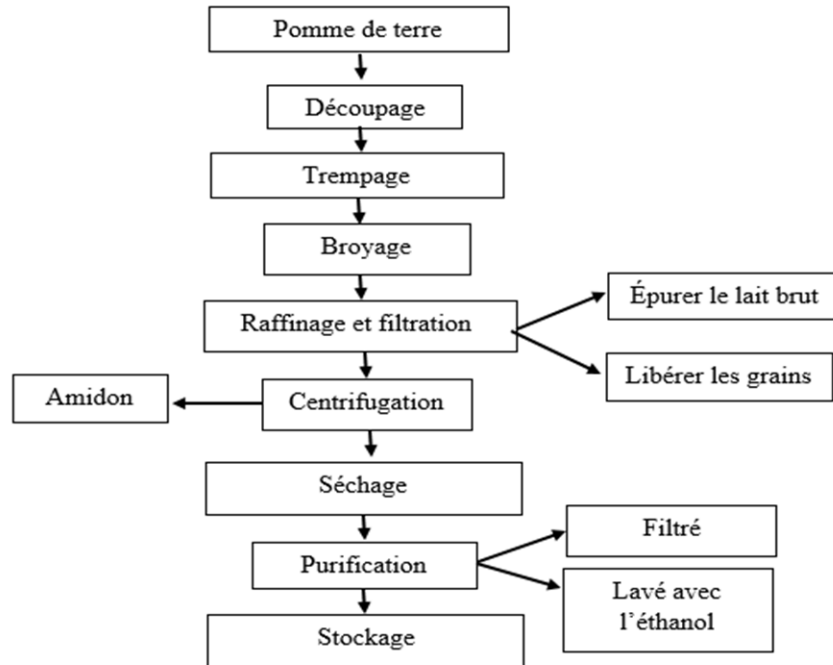


Figure I.11 : schéma de procédé d'extraction de l'amidon de pomme de terre.

I.8 Plastification d'amidon de la pomme de terre

L'amidon plastifié aussi appelé « amidon thermoplastique, TPS » peut être transformé par des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères [11].

Deux voies de préparation sont couramment utilisées pour les films de biopolymère : une voie sèche et une voie humide. La formation du matériau suit deux étapes, l'obtention d'un état déstructuré et la mise en forme.

I.8.1 L'état déstructuré

L'état déstructuré est obtenu soit par solubilisation, soit par plastification ou par ajout d'un plastifiant.

La plastification est utilisée pour la préparation par voie sèche et pour un polymère cristallin ou semi-cristallin. A l'état natif, sa température de dégradation est inférieure à sa température de fusion à cause de la densité des interactions hydrogène intermoléculaires. Elle

consiste à insérer un plastifiant entre les chaînes d'un polymère pour induire une diminution de la cristallinité et conférer au matériau un comportement thermoplastique (voir la **figure I.12**).

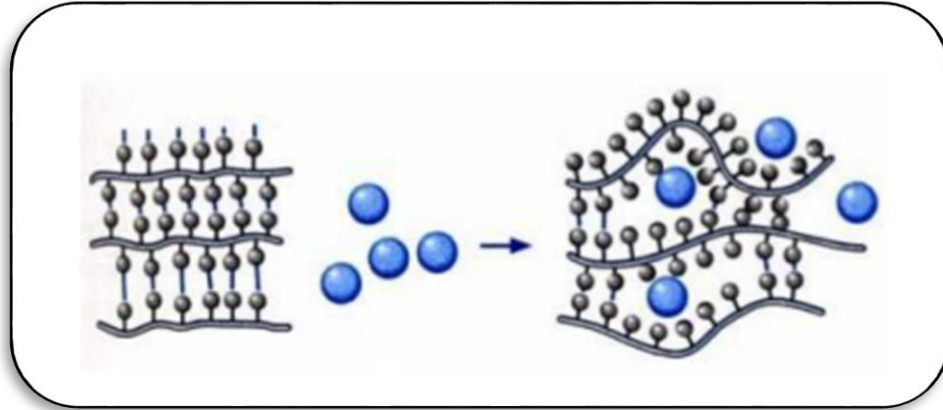


Figure I.12 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

La solubilisation est utilisée pour une mise en forme par voie humide, lorsque le polymère est soluble dans un solvant pouvant dissoudre et/ou disperser convenablement les adjuvants.

I.8.2 Mise en forme par voie sèche

Les procédés de transformation utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les polymères synthétiques, Parmi ces procédés on trouve : l'extrusion-soufflage, le calandrage et l'extrusion est la technique la plus utilisée pour mettre en forme et transformer un certain nombre de polymères (voir la **figure I.13**), et est une technique de mise en œuvre qui combine l'énergie mécanique et l'énergie thermique, notamment l'amidon à l'échelle industrielle contrairement à la méthode par voie humide [12].

Le procédé par voie sèche requiert plus d'équipements que le procédé par voie humide et c'est l'approche utilisée dans les procédés industriels. Il conduit généralement à des films moins solubles car il permet la formation d'un réseau à fort enchevêtrement des chaînes polymériques.

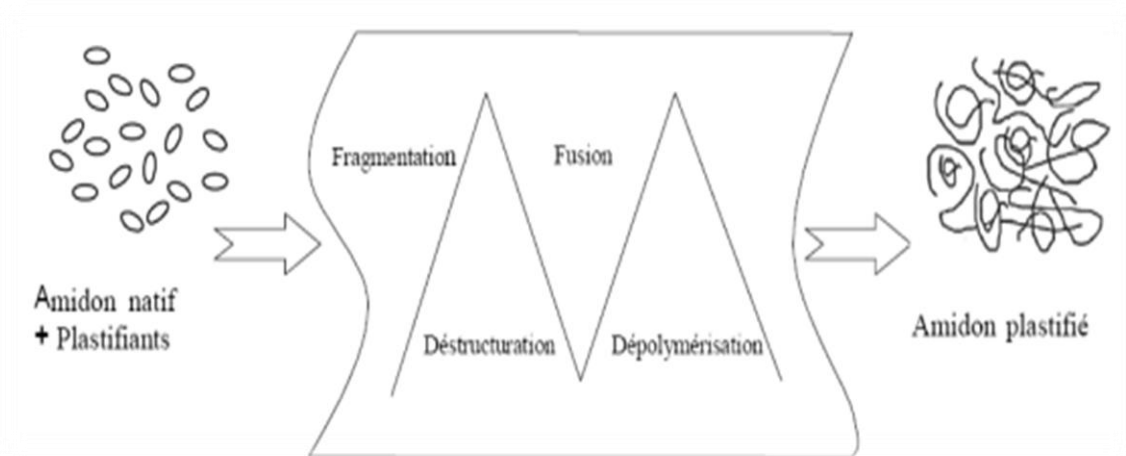


Figure I.13 : Etapes de transformation de l’amidon par extrusion.

Parmi les polysaccharides, l’amidon est très largement envisagé pour ce type d’utilisation. Les paramètres à prendre en compte sont ceux classiquement considérés dans les différentes techniques de transformation des matières thermoplastiques: viscosité, température de transition vitreuse, température de fusion, température de dégradation.

I.8.3 Mise en forme par voie humide

Les macromolécules et autres constituants sont solubilisés dans un même solvant (eau, éthanol ou autre solvant organique) qui est ensuite évaporé pour obtenir un film solide.

Pour mettre en forme l’amidon, un certain nombre d’auteurs [13] se sont intéressés à une technique de mise en forme par la méthode de « casting » qui est l’une des méthodes les plus utilisées. Elle consiste à étaler sur un support une solution ou un gel de polymère (voir la figure I.14).

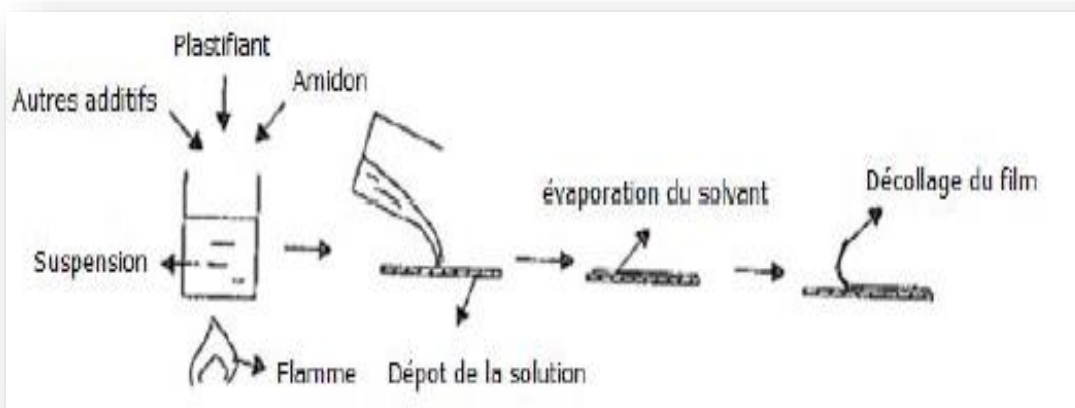


Figure I.14 : Méthode de casting.

Cette méthode permet de produire de manière simple et peu coûteuse à l'échelle du laboratoire, des films dont la mise en œuvre et les propriétés sont assimilables à ceux produits par d'autres méthodes de voie humide, telles que le moulage par trempage ou le « spraying ».

I.9 L'ajout de la charge

La production de l'amidon est un domaine en développement. Cependant, les films à base d'amidon présentent de nombreux inconvénients tels que la résistance mécanique, la sensibilité à l'eau, la perméabilité aux gaz (vapeur d'eau, dioxyde de carbone, oxygène, ozone). Comme pour les plastiques issus de l'industrie pétrolière, les propriétés d'usage de l'amidon peuvent être améliorées par l'incorporation des (micros) ou nanocharges. Il s'agit de matériaux composites ou nanocomposites formés de plusieurs constituants formant plusieurs phases dont l'une est continue.

D'une façon générale, le composite présente souvent une forte amélioration des propriétés mécaniques, thermiques, et de barrière aux gaz ou à la lumière. Dans la littérature, des particules de dimension micro ou nanométrique ont été utilisées comme renforts pour améliorer les propriétés de l'amidon. Cependant, il a été rapporté, que le renfort devrait avoir une interaction avec la matrice polymère.

En 2003, Glashan et Halley [14], utilisent la voie fondue pour préparer des nanocomposites à base d'amidon/polyester renforcés de montmorillonite organophile. Les meilleurs résultats de module d'Young sont obtenus en présence de la charge.

Tableau I.1 : Propriétés mécaniques des matériaux à base d'amidon/polyester/MMT

Sample composition (starch/polyester/MMT)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Strain at break (%)
30/70/0	13	17	1086
30/70/1.5	18	58	1500+
30/70/5	17	64	1500+
50/50/0	9.5	22	184.6
50/50/1.5	11.5	52	615
50/50/5	13	38	1500+
70/30/0	5	15	260
70/30/1.5	4.6	14.4	310
70/30/5	7	24	860

En 2005, Avella et al. [15] ont étudié les propriétés des films amidon-montmorillonite. Les tests mécaniques montrent un accroissement du module de Young et de tension de rupture. Les

tests de migration, par contact des films avec des légumes et d'autres stimulants, ont permis de vérifier la conformité du matériau avec la régulation en matière d'emballage alimentaire.

En 2008, Cyras et al. ont étudié les propriétés mécaniques de nanocomposite à base de l'amidon de pomme de terre à différentes teneurs en montmorillonite. Les résultats montrent que pour une teneur de 5 % de charge, le module de Young est amélioré à 500 %.

En 2008, Ma et al. [16] ont élaboré des composites à base d'amidon de pois et cellulose micro cristalline (MCC). Le MEB a montré qu'il existe une bonne adhésion entre l'amidon et le MCC.

En 2010, Chung et al.[17], ont également étudié les propriétés des films à base d'amidon de maïs et montmorillonite modifiée avec du chitosane. Un accroissement du module d'Young est obtenu.

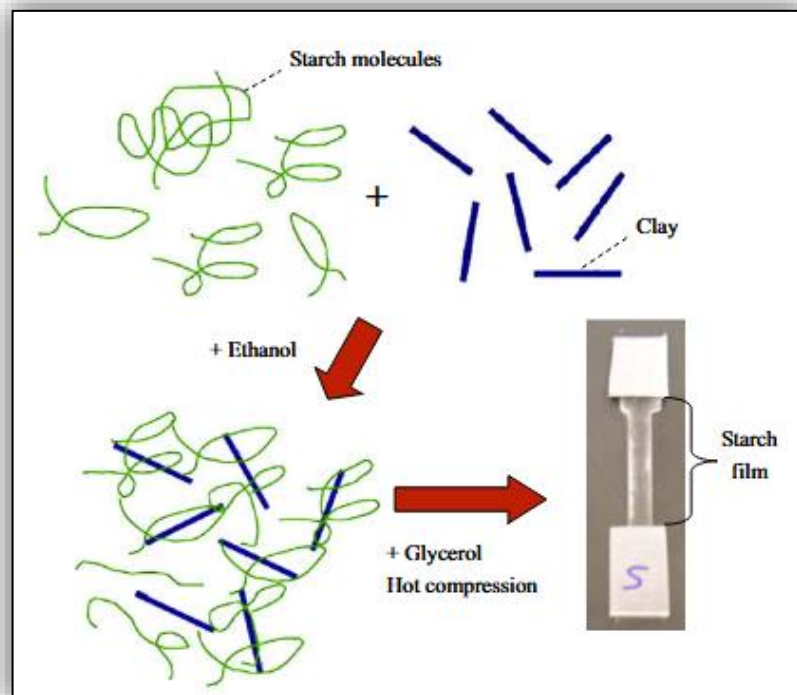


Figure I.15 : Schéma de préparation des nanocomposites amidon/ montmorillonite

Tableau I.2 : Evolution des propriétés mécaniques des nanocomposites amidon/ montmorillonite

Sample	Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
NCS	840 ± 61	11.82 ± 0.57	4.62 ± 1.06
NCS.MMT	1390 ± 166	15.49 ± 0.67	4.34 ± 1.15
NCS.ChitosanMMT	805 ± 79	12.46 ± 1.45	5.35 ± 1.17
NCS.Laponite	1406 ± 105	15.46 ± 1.41	3.34 ± 0.85

En 2012, Kaewtatip et Tanrattanakul et al. [18] préparent des films à base d'amidon et kaolinite. Les auteurs ont rapporté que l'ajout de l'argile induit des effets barrières à la prise d'eau et à la diffusion de la chaleur des films. Par contre, l'allongement à la rupture diminue avec la présence de la charge dans les films. Voir (les figures I.16 I.17).

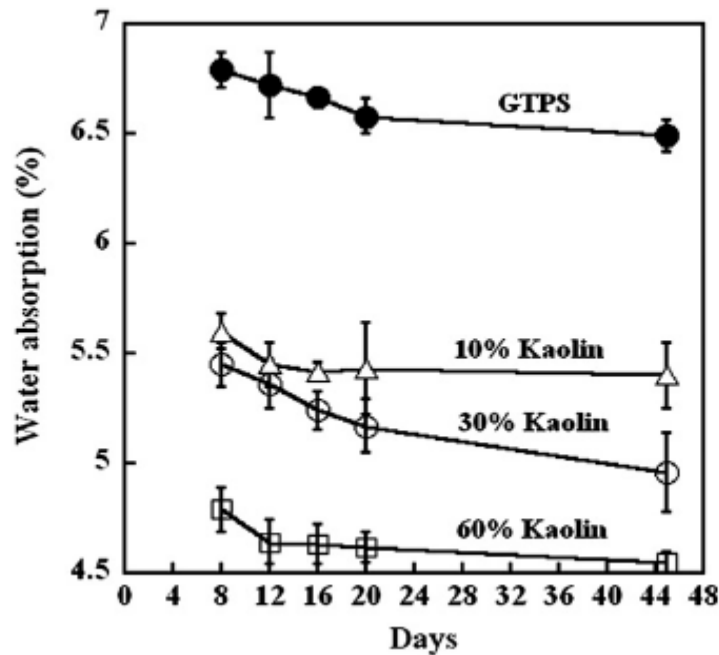


Figure I.16 : taux d'absorption de l'eau en fonction des jours avec variation de taux de kaolin.

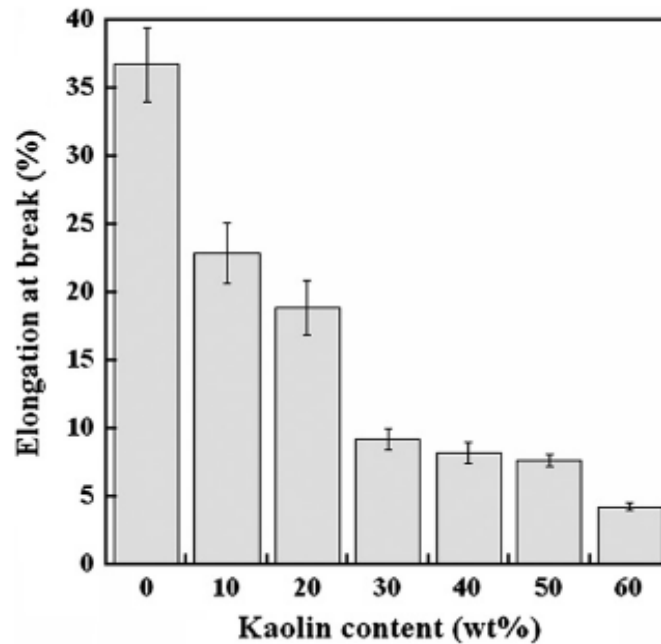


Figure I.17 : l'allongement à la rupture en fonction de taux du kaolin utilisé.

I.9.1 Charge de type sépiolite (SP)

Parmi l'abondante littérature consacrée aux nanocomposites polymère/argile, une majeure partie s'est concentrée sur les silicates lamellaires et notamment sur la montmorillonite [19]. Cependant, la préparation de nanocomposites homogènes est sérieusement limitée par la forte propension qu'ont les feuillets à s'agglomérer (difficile d'obtenir une structure exfoliée), du fait de leur surface de contact très importante. On distingue deux types de minéraux argileux fibreux:

- la sépiolite au sein de laquelle les particules ont la forme de fibres flexibles.
- la palygorskite (appelée aussi attapulgite) dans laquelle les particules ont la forme d'aiguilles rigides.

La sépiolite est un silicate naturel de magnésium hydraté qui appartient au groupe des phyllosilicates comme beaucoup d'argiles.

Sa structure est de type : $Mg_4 Si_6 O_{15} (OH)_2 6(H_2O)$, L'élément de base de la sépiolite est constitué de deux couches d'unités tétraédriques de silice, unies à une couche octaédrique de magnésium par des atomes d'oxygène. Cette structure particulière fournit des canaux intercrystallins de direction longitudinale, dans lesquels de nombreux types de fluide peuvent pénétrer, d'où l'intérêt de ce support pour différentes applications demandant une absorption de tels fluides. Toute particularité offre donc une surface spécifique très importante.

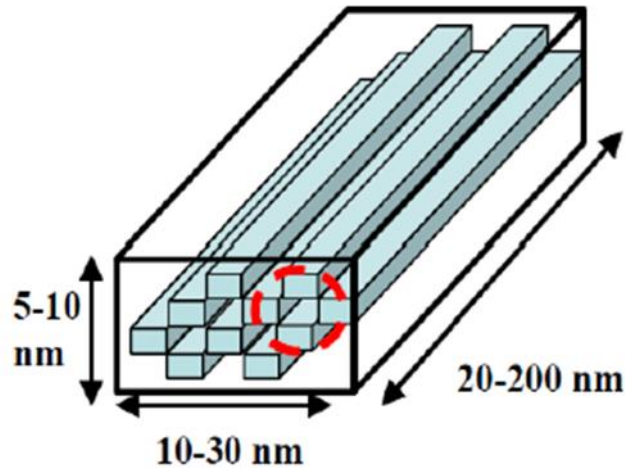


Figure I.18 : Structure des canaux intercrystallins de la sépiolite [20].

Les caractéristiques moyennes d'une fibre de sépiolite sont une surface spécifique de 200 à 300 m²/g, une longueur allant de 20 à 200 nm, une largeur de 10 à 30 nm et une épaisseur de 5 à 10 nm. Initialement, la sépiolite se trouve sous forme d'amas contenant plusieurs dizaines voire centaines d'unités.

I.9.2 Charge de type microcristalline de cellulose (MCC)

La nomenclature des particules de cellulose n'est pas standardisée et, de ce fait, il existe plusieurs nomenclatures dont neuf sont principalement utilisées. Ces dernières diffèrent par le type de particules de cellulose à extraire, les matériaux sources et de la méthode d'extraction. Chaque type de particule est distinct par sa taille, son rapport d'aspect, sa morphologie, sa cristallinité, sa structure cristalline et ses propriétés caractéristiques. Dans la microcristalline de cellulose (MCC), les régions amorphes sont généralement éliminées par hydrolyse acide.

La MCC peut être utilisée comme un renforcement cellulosique pour les polymères. La MCC a l'avantage d'avoir une surface spécifique élevée par rapport aux autres fibres de cellulose conventionnelles.

La cellulose native est l'une des fibres naturelles les plus fortes et les plus rigides disponibles sur le marché. Leur module théorique est estimé à 167 GPa et offre un futur promoteur comme agent de renforcement dans les biopolymères. Cette fibrille de cellulose peut avoir un diamètre d'environ 5 à 10 nm et sa longueur varie de 100 nm à plusieurs micromètres [20].

Tableau 1.3: Les différentes dérivées de cellulose.

Types des particules	Taille des particules			Cristallinité (%)
	Longueur (μm)	Largeur (nm)	Hauteur (nm)	
WF et PF	≥2000	20-50 (μm)	20-50 (μm)	43-65
MCC	10-50	10-50 (μm)	10-50 (μm)	80-85
MFC	0,5-10's	10-100	10-100	51-69
NFC	0,5-2	4-20	4-20	-
CNC	0,05-0,5	3-5	3-5	54-88
t-CNC	0,1-4	~20	~8	85-100

WF : farine de bois; PF : fibre de plante; MCC : cellulose microcristalline

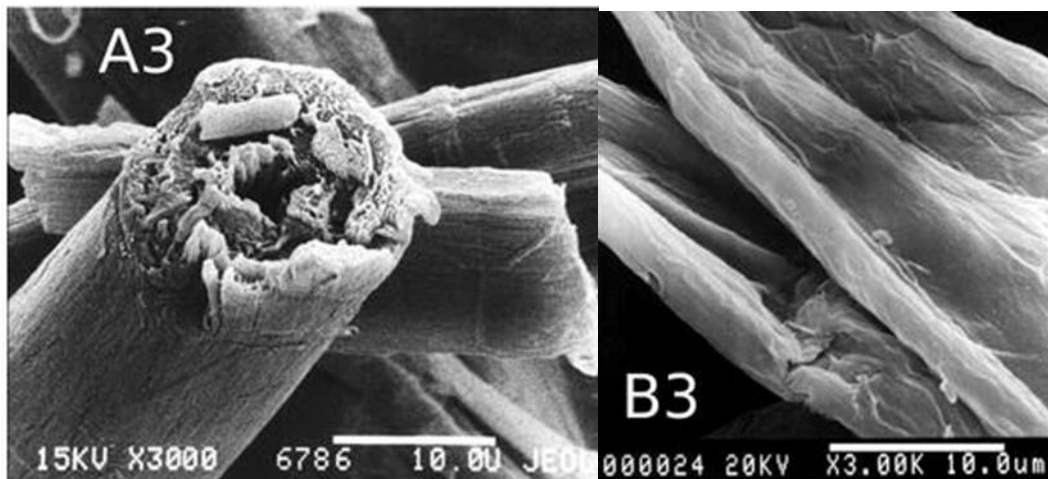


Figure.I.19: Microscopie MEB de fibres de MCC (échelle 10 μm) [21].

CHAPITRE II :
Matériels et méthodes

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les données techniques concernant les matériaux utilisés, le protocole et les procédures utilisées dans la préparation et l'élaboration des films à base d'amidon. Les techniques expérimentales de caractérisation qui ont permis d'analyser les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux obtenus vont être aussi présentées

II.1 Matériaux utilisés

II.1.1 Présentation de la biomasse utilisée La pomme de terre (*Solanum tuberosum* L.)

Constitue la principale denrée alimentaire non céréalière et une ressource financière des populations à l'échelle mondiale, elle est la quatrième culture la plus importante dans le monde après le riz, le maïs et le blé. C'est une plante vivace dicotylédone tubéreuse, herbacée, cultivée pour ses tubercules riches en amidon et possédant des qualités nutritives, originaire d'Amérique du Sud. Elle appartient à la famille des Solanacées, qui sont des plantes à fleurs, et partage le genre *Solanum* avec au moins 2 000 autres espèces, entre autres la tomate, l'aubergine, le tabac, le piment, et le pétunia.

Et parmi les principales variétés cultivées en Algérie, on trouve cent vingt variétés qui sont classées au catalogue, le tableau suivant exprime quelques variétés cultivées selon leurs couleurs :

Tableau.II.1 : Principales variétés de *Solanum tuberosum* cultivées en Algérie.

<u>Variétés rouge</u>	<u>Variétés blanche</u>
Désirée	Fabula
kondor	Spunta
Brentina	Atlas
	timate

II.1.2 Composition de la pomme de terre (*Solanum tuberosum*)

La pomme de terre est composée à près de 80% d'eau, dans 100g elle contient des quantités suffisantes de l'amidon, la cellulose...etc. (Voir le tableau II.2)

Tableau II.2 : Composition chimique de pomme de terre de *Solanum tuberosum* [22]

Pour 100g	Variété Amandine	Variété Sirtema	Variété Béa
Matières sèches	18,06 g	21,93 g	20,33 g
Cendres	0,98 g	1,29 g	1,33 g
Protéines	1,60 g	2,04 g	1,89g
Lipides	< 0,1 g	< 0,1 g	< 0,1 g
Glucides par différence	15,48 g	18,6 g	17,01 g
Fibres totales	2,1 g	2,2 g	2,1 g
Valeur calorique	64,1 kcal	78,2 kcal	71,4 kcal
Amidon	14,8 g	16,1 g	16,4 g

II.1.2 Présentation de la MCC

La cellulose microcristalline obtenu chez SIGMA-ALDRICH (N° cas : 9004-34-6), est utilisée comme renfort pour la préparation des films d'amidon biodégradables, voir (la figure II.1).

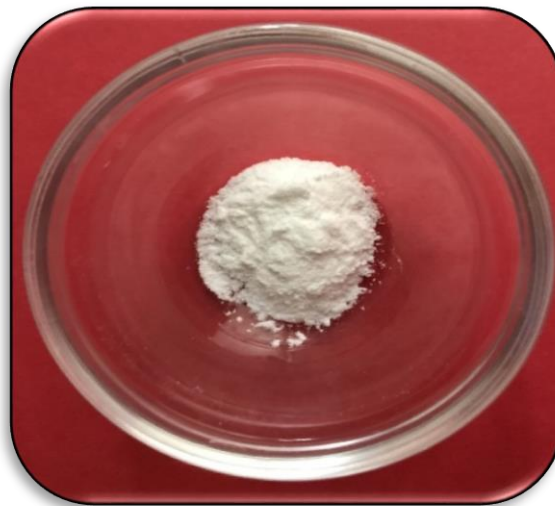


Figure II.1 : Poudre de MCC utilisée

II.1.3 Présentation de la sépiolite

La nanocharge charge minérale utilisée est la sépiolite commercialisée par la société Tolsa, S.A (Espagne) sous le nom PANGEL S9. La sépiolite est un silicate de magnésium hydraté, de formule $Mg_8 Si_{12} (OH)_4 O_{30} 15(OH_2)_4$. Voir (la figure II.2).



Figure II.2 : Poudre de la sépiolite utilisée.

Les caractéristiques de la sépiolite sont regroupées dans le **tableau II.3** :

Tableau II.3 : Caractéristiques d'une fibre de sépiolite PANGEL S9.

Propriétés	valeurs
Surface spécifique	200 m ² /g
Longueur	0,2-4 μm
Largeur	10-30 nm
Epaisseur	5-10 nm
Capacité d'échange cationique	20-40 eq/100g

II.2.1 Produits chimiques utilisés

- **Métabisulfite de sodium (Na₂S₂O₅)** : Antioxydant et conservateur. Cela augmenterait la période de biodégradation du film.
- **Glycérol (C₃H₈O₃)** : Plastifiant, Il permet simplement d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères pour en diminuer les interactions et ainsi favoriser le

mouvement de l'une par rapport à l'autre, permet de diminuer le chauffage, il rend le film plastique transparent, ce qui est bien pratique au niveau d'applications. Un film constitué ainsi est totalement biodégradable et non toxique.

- **Ethanol (C₂H₅OH) :** Purification de l'amidon.

PRESENTATION DE L'ENTREPRISE ALL PLAST

ALL PLAST est une entreprise de transformation de plastique destiné à l'emballage des produits laitiers, de margarinerie et de biscuiterie. Elle est implantée dans la zone d'activité de Taharacht à Akbou, Bejaïa et distante de 70 km du chef-lieu de la wilaya. Elle est créée en 15 mai 1997 là où elle a commencé avec un capital estimé à 40 milliard dinar Algérie (DA). Intitulée de l'activité :

- Transformation de plastique
- Transport de marchandises sur toutes distances

II.2 Mode opératoire

II.2.1 Protocole d'extraction de l'amidon

- **Trempage :**

Tout d'abords laver la pomme de terre épluchée ensuite la couper en dés de 1cm³, les 250g cubes de la pomme de terre ont été trempés dans une solution de métabisulfite de sodium (0,2 mol/l) (dans le but d'améliorer le rendement d'extraction de l'amidon), suivie d'une agitation magnétique pour obtenir une dispersion uniforme sous une température égale à 40°C pendant 60 min.

- **Broyage :**

Le mélange est broyé à l'aide d'un mixeur.

- **Filtration et centrifugation :**

Le mélange est ensuite filtré à l'aide d'un tissu de mousseline pour éliminer les impuretés avec ajout de l'eau distillée pour s'assurer que le maximum d'amidon a pu traverser le filtre.

Le filtrat est ensuite centrifugé pendant 10 min à une vitesse de 5000 trs/min. L'amidon est récupéré par grattage.

- **Purification :**

La masse d'amidon a été mise en suspension dans 200 ml d'eau distillé, filtrée sur un papier filtre à travers un entonnoir, lavée avec 150 ml d'éthanol puis séché a l'air libre pendant 24h. L'amidon extrait est présenté dans **la figure II.3.**



Figure .II.3 : Poudre d'amidon de pomme de terre extrait.

II.2.2 Procédé de plastification de l'amidon,

On a mélangé 1g de poudre d'amidon de pomme de terre extrait préalablement avec 18 ml de l'eau distillé et 0,4 ml glycérol dans un bécher. L'ensemble est placé sur une plaque chauffante sous agitation à une température de 80°C. [23] A la fin, le mélange obtenu est versé dans une boîte à pétrie, puis placé dans une étuve pendant 24 h à une température de 60°C. Le film d'amidon obtenu est présenté dans **la figure II.4.**

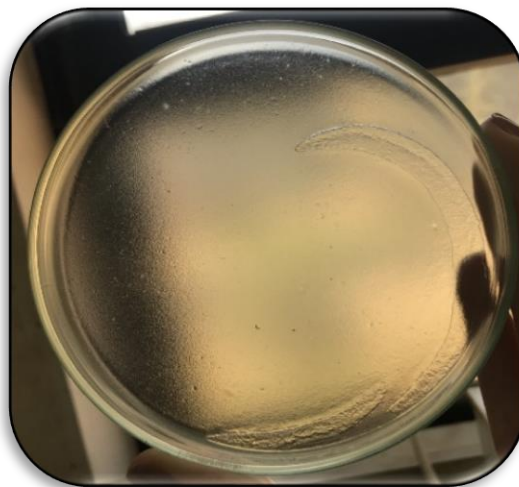


Figure II.4 : Film à base d'amidon de pomme de terre.

II.2.3 Procédé de préparation des films à base de de l'amidon et MCC

Le même procédé que celui de plastification de l'amidon est utilisé. Pour la préparation des films composites à base d'amidon et MCC, 2 % en masse de MCC a été ajouté au mélange amidon/eau/glycérol après la dispersion préalable de la MCC dans une quantité d'eau à une température ambiante. Le matériau Amidon/MCC obtenu est présenté dans la **figure II.5**.



Figure II.5 : Film à base d'amidon de pomme de terre et MCC.

II.2.4 Procédé de préparation des films à base de l'amidon et sépiolite

La méthode est la même que la précédente, 2 % en masse de la sépiolite a été ajouté au mélange amidon/eau/glycérol après la dispersion préalable de la charge dans une quantité d'eau à une température ambiante. Le matériau obtenu est présenté dans **la figure II.6**.



Figure II.6 : Film à base d'amidon de pomme de terre et Sépiolite

II.3 Techniques de caractérisation

➤ Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge, voir (la **figure II.7**) à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Cette technique d'analyse consiste à générer un rayonnement infrarouge : lorsqu'une molécule reçoit ce rayonnement à une fréquence de résonance, elle absorbe cette énergie et augmente son amplitude vibratoire. Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde supérieure à celle du spectre visible mais plus courte que celle des micro-ondes ou du domaine térahertz. Cette gamme de longueur d'onde dans le vide De 700 nm à 0,1 ou 1 mm se divise en infrarouge proche, au sens de proche du spectre visible, De 700 à 2000 nm environ, infrarouge moyen, qui s'étend jusqu'à 20 μm , et infrarouge lointain. Les spectres infrarouge ont été enregistrés en mode absorbance, sur un spectromètre a transformé de Fourier de modèle IRAFFINITY-1 SHIMADZU FTIR-8400s, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région 4000 à 400 cm^{-1} avec un nombre de scans de 10 et d'une résolution de 4 cm^{-1} . L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films, et pastilles (pour les charges sous forme de poudre).

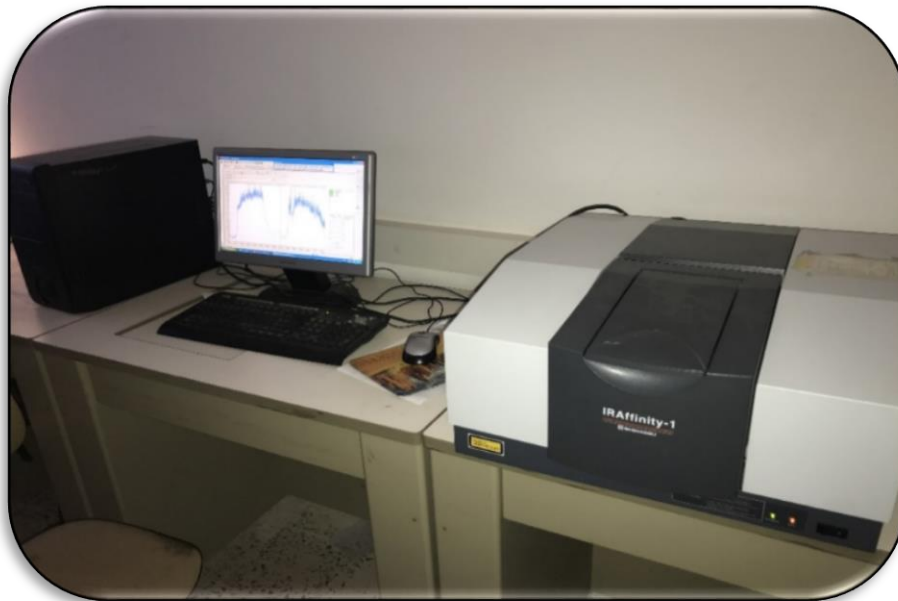


Figure II.7 : Spectromètre à transformée de Fourier de marque Affinity-1 SHIMADZU.

➤ **Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X voir la (**figure II.8**) permet de caractériser la structure cristalline d'un matériau. Cette méthode est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Un faisceau de rayons X monochromatique est envoyé sur la surface plane de l'échantillon à analyser ; il ne sera réfléchi par une certaine famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) que si sa direction par rapport à ces plans est égale à l'angle de Bragg.

Les mesures de diffraction des rayons X des différents échantillons ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type EMPYREAN selon les conditions expérimentales suivantes : courant = 40 eV, intensité = 20 mA et en utilisant la raie Cu-K α ($\lambda = 0,154$ nm). Chaque balayage est effectué avec un pas de 0,02 et la plage d'angle balayée (2θ) est comprise entre 1° et 50°.



Figure II.8: illustration d'un diffractomètre de type EMPYREAN

➤ **Balance de mesure du taux d'humidité**

Le terme (taux d'humidité) correspond à la teneur en eau de l'air ou d'une substance. Si l'humidité, au sens strict du terme, ne concerne que la teneur en eau d'une substance, la plupart des procédés dits de détermination du taux d'humidité mesurent en fait la teneur en substances se volatilissant par chauffage. Le taux d'humidité peut être déterminé de différentes façons, la plus répandue est la méthode thermogravimétrique, car elle convient à la plupart des applications, pour peu que la substance testée puisse résister à une température de séchage comprise typiquement entre 100 et 140°C. Ces méthodes consistent essentiellement en un

triple processus de « pesage-séchage-pesage » les échantillons sont pesés avant et après séchage par chauffage pour une température et un temps donnés en fonction du matériau, la perte de masse permettant de calculer l'humidité de l'échantillon.

Pendant le processus de séchage il est possible de voir à l'écran la baisse du contenu en humidité. Les balances pour la mesure de l'humidité sont les appareils parfaits pour déterminer avec précision l'humidité d'ailleurs c'est laquelle qu'on a utilisé au laboratoire à l'entreprise ALL PLAST Akbou Bejaia (**Figure II.9**). Connaissant la masse du film dans des conditions particulières, dans notre cas, température de 24,8 °C et humidité relative de 35 %, la substance sèche ou la consistance de matériaux et de substances volatiles et fixes.



Figure II.9 : Dessiccateur.

➤ **Densimètre**

La mesure du poids s'effectue avec une balance numérique très sensible qui appartient au laboratoire de l'entreprise ALL PLAST Akbou Bejaia, voir (**la figure II.10**) :

- Maintenir le bouton ON/OFF enfoncé jusqu'à que l'appareil s'allume.
- Placer l'échantillon à peser sur le plateau on appuyant sur le bouton TARE d'abord, si l'échantillon est sous forme de granulé ou liquide on place un récipient vide avant de tarer et sur lequel on verse l'échantillon.

L'affichage indique le poids d'échantillon. On choisit l'unité de pesée en appuyant sur le bouton unit.



Figure II.10: Densité-mètre.

➤ **Indice de fluidité**

L'indice de fluidité ou Melt Flow Rate est une mesure de la fluidité des plastiques fondus et constitue une valeur importante pour le contrôle qualité des thermoplastiques. Dénommé à l'origine Melt Flow Index ou Melt Index (typiquement pour le polyéthylène, mais aussi pour d'autres matériaux), la dénomination utilisée aujourd'hui est l'indice de fluidité en masse (ou MFR en anglais), qui est une masse écoulee exprimée, selon le système international, en g/10min. Alternativement, on mesure l'indice de fluidité en volume ou MVR, qui est mesuré en $\text{cm}^3/10\text{min}$. L'indice de fluidité en volume ou MVR multiplié par la densité du fondu donne l'indice de fluidité en masse ou MFR, l'appareil utilisé dans notre étude est celle présente dans la (figure II.11) qui appartient au laboratoire à l'entreprise ALL PLAST Akbou Bejaia.

Les instruments permettant de mesurer les indices de fluidité sont en général compacts et faciles à utiliser. Le principe de base est de chauffer un échantillon de thermoplastique (sous forme de granulés, de poudre ou de flocons, d'environ 4g). Ainsi la matière fondu, on force le matériau à s'écouler dans un cylindre à travers une filière capillaire. Le piston servant pour l'extrudation est mis en charge avec des masses mortes, pouvant aller jusqu'à 21,6 kg. On laisse le piston descendre sous l'action de la pesanteur et on déclenche le chronomètre. Au bout de temps choisi, la coupe des nouveaux extrudats se lance automatiquement, qui conserve au minimum 3 extrudats et on calcule leur masse moyenne. Si la différence de masse entre les extrudats est supérieure à 15%, on refait l'essai.

Dans notre cas, La température est réglée à 190°C. Un temps d'attente de 300 s est observé pour s'assurer que le polymère est bien fondu. Une masse de 21,6 Kg est ensuite appliquée sur le piston, obligeant le polymère à s'écouler par la filière métallique. Des joncs sont découpés toutes les 30 secondes puis pesée pour calculer l'indice de fluidité (IF), le test est réalisé sur des échantillons du film amidon et film amidon renforcé.

$$\text{MFR} = \frac{m \cdot 600}{t}$$

m : masses des extrudés (g).

t : temps de mesure en seconds (s).

MFR : indice de fluidité à chaud.

L'indice de fluidité en masse ou MFR (ainsi que l'indice de fluidité en volume ou MVR) sont obtenus sous conditions normalisées de température et de charge appliquée, définies pour chaque type de matière plastique, en utilisant un type déterminé de filière (diamètre interne de 2,095 mm, longueur 8 mm). Le résultat doit toujours comporter les conditions précises de l'essai car il dépend fortement de ces dernières.



Figure II.11: Fluidimètre.

➤ **Mesure de la couleur :**

L'appareil fait partie de la dernière génération d'instruments de mesure de la couleur de paillasse voir (la **figure II.12**), incorporant la technologie de pointe des circuits intégrés CMOS dans la conception de l'instrument. Il est destiné à être utilisé comme appareil de mesure, de spécification et d'évaluation de la couleur en laboratoire et en production.



Figure II.12 : Spectrophotomètre de mesure de couleur.

Vous trouverez ci-dessous un résumé des fonctionnalités standard et optionnelles incluses avec:

- Source de lumière xénon pulsée.
- Plusieurs tailles d'ouverture pour accueillir des échantillons de différentes tailles.
- Port spéculaire automatisé.
- Caméra intégrée et écran de visualisation pour un positionnement précis de l'échantillon.
- Détection automatique de l'ouverture.
- Objectif zoom automatisé.
- Filtres ultraviolets automatisés et réglables pour mesurer les échantillons fluorescents.

Le modèle CIELAB (CIE LAB), adopté par la CIE en 1976, est une alternative au modèle XYZ. Il modélise la vision humaine et est indépendant d'un quelconque matériel. Dans le modèle CIELAB, les informations de chromaticité s'appuient sur deux axes de couleurs perpendiculaires. L'axe jaune / bleu et l'axe vert / rouge. L'opposition des couleurs est matérialisée par un point neutre central qui prend la valeur 0. Dans ce système les valeurs de chromaticité s'étalent entre -300 et +299 sur a et sur b, soit 600 échantillons. Contrairement

au modèle XYZ, le CIELAB sépare sans ambiguïté les informations de luminosité sur l'axe L, et les informations de couleurs sur un plan défini par les deux axes a et b. [24].

➤ **Mesure de l'angle de contact**

Les angles de contact sont mesurés avec un appareil équipé d'une caméra vidéo, on dépose une goutte d'eau sur la surface à analyser et d'un logiciel d'exploitation. La photographie de la goutte est prise quelques secondes après son dépôt. Les mesures ont été obtenues par la répétition en plusieurs fois pour chaque couple eau/échantillon voir (la figure II.13).

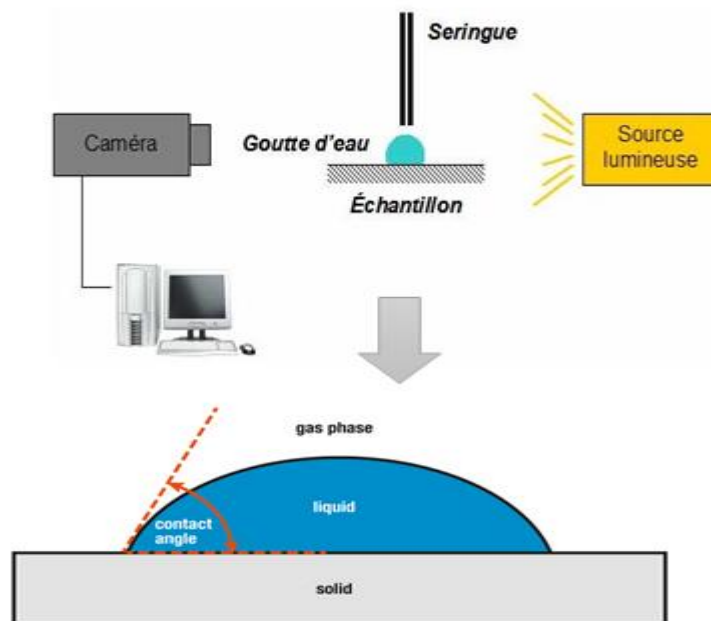


Figure II.13 : Principe de la mesure d'angle de contact.

➤ **Test de biodégradabilité en perte de masse :**

La biodégradabilité des échantillons a été évaluée en mesurant la perte de masse des films en fonction du temps, les échantillons ont été pesés et mit dans des boîtes dans une pièce à température ambiante. Après 33 jours les échantillons ont été enlevés des boîtes et pesés.

L'évaluation de la perte de masse a été calculée selon la formule suivante :

$$\text{Biodégradabilité (\%)} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100$$

M_i et M_f sont les masses des échantillons avant et après la dégradation.

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Chapitre III

Résultats et discussions

Après avoir présenté les différentes étapes du procédé d'extraction de l'amidon, la formulation des films bioplastiques avec et sans charges et les différentes techniques de caractérisations, Dans ce dernier chapitre, on procédera dans ce chapitre à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus.

III. Résultats et discussions

III.1 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par IRTF présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure chimique de l'amidon et des films chargés. L'ensemble des bandes d'absorption des échantillons étudiés sont examinés et les spectres infrarouges correspondant sont présentés dans la figure III.1.

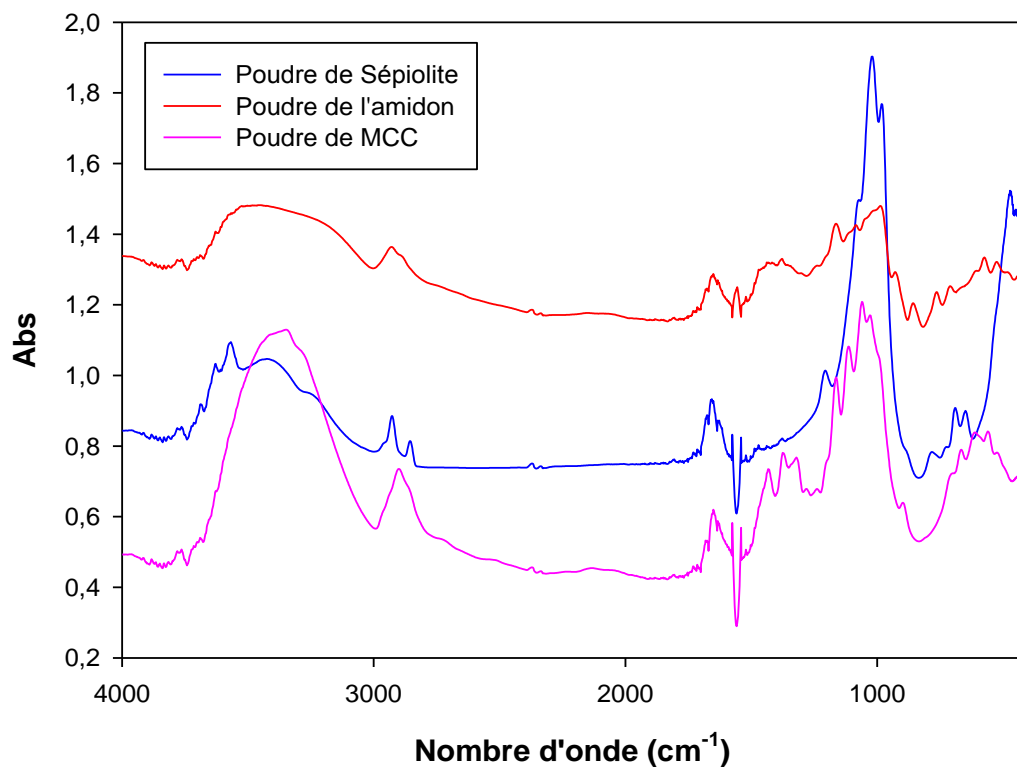


Figure III.1 : Spectres IRTF des poudres de l'amidon, la MCC et la sépiolite.

Afin de mieux analyser les différents spectres obtenus, chacun est porté seul sur une figure ce qui permettra d'identifier les groupements contenus dans les différents échantillons.

Le spectre IRTF de l'amidon en poudre est présenté dans la **Figure III.2**.

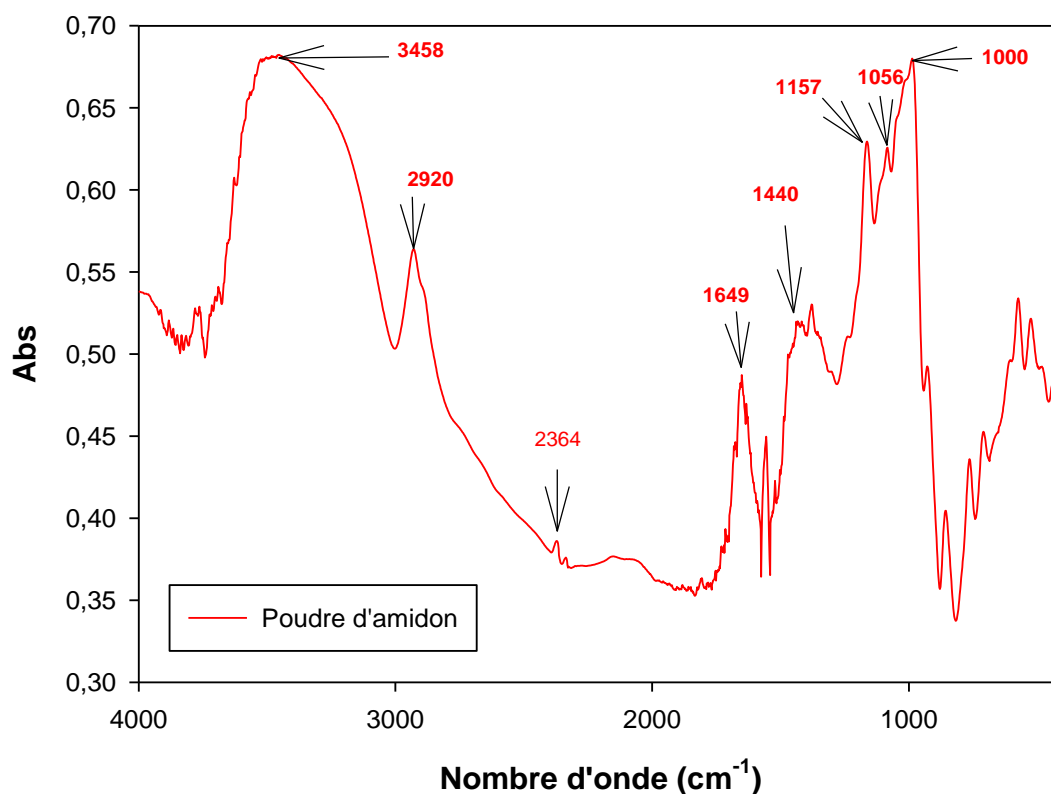


Figure III.2 : Spectre IRTF de poudre de l'amidon (4000- 400cm⁻¹).

D'après la **figure III.2**, la poudre d'amidon de pomme de terre représente plusieurs bandes d'absorption caractéristiques, on cite notamment :

- La bande vibrationnelle des OH dans la région 3458 cm⁻¹ caractérisant l'amidon, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH des unités de glucoses des chaînes d'amylose et d'amylopectine.
- La bande observée à 2920 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations d'élongation du CH₂.
- Un Pic de chélation vers 2364 cm⁻¹ dû aux liaisons hydrogènes présentes entre les groupements hydroxyles.
- Une bande centrée vers 1649 cm⁻¹ attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau présente dans l'amidon.

- Un pic à 1440 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation du CH_2 .
- Des épaulements à 1157 et 1056 cm^{-1} caractérisant les vibrations d'élongation de la liaison C-O du C-O-H.
- un pic intense vers 1000 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation de la liaison C-O du C-O-C
- L'analyse spectrale IR de l'amidon poudre dans la région de 900 cm^{-1} révèle une bande vibrationnelle qui correspond à la déformation hors du plan du groupement $=\text{C-H}$.

D'après ces résultats, il apparaît que les spectres présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques de l'amidon [25].

Le spectre IRTF de la MCC est présenté dans la Figure III.3 [26].

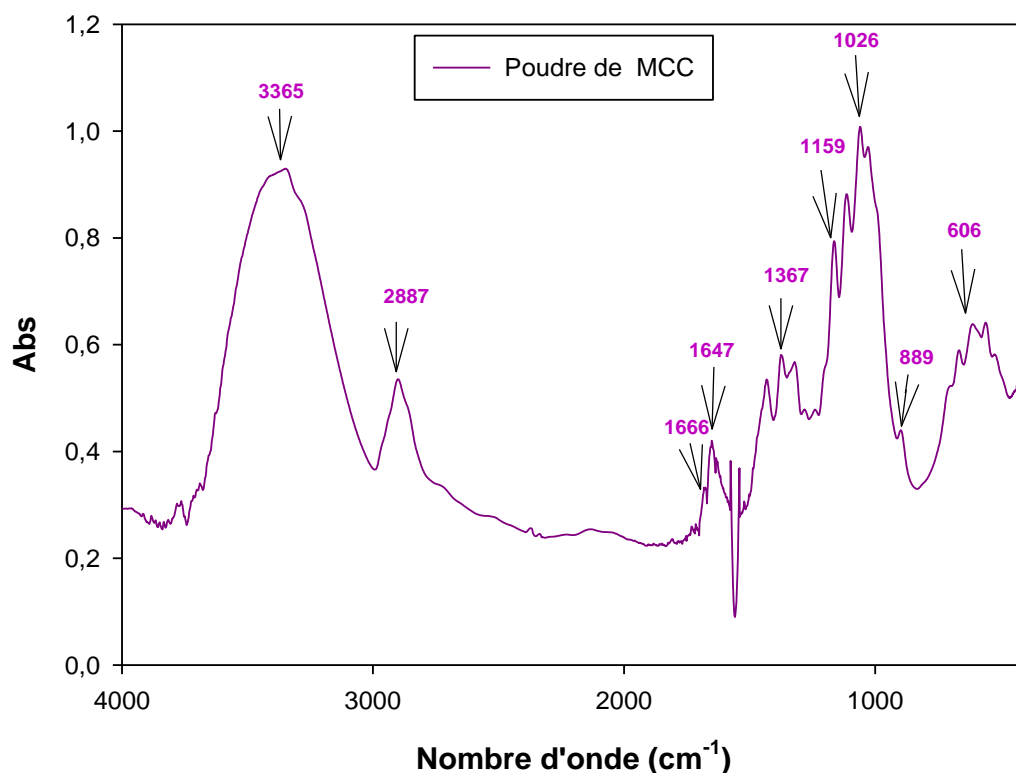


Figure III.3 : Spectre IRTF de la poudre de MCC.

D'après la figure III.3, la poudre de MCC représente plusieurs bandes d'absorption, on cite notamment:

- Les bandes situées à 3665 cm^{-1} et 3010 cm^{-1} correspondent à une vibration d'élongation de la liaison O-H des fonctions alcools de la cellulose.

- La bande d'absorption située à 2887 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons C-H et CH_2 dans la cellulose.
- la présence d'une bande centrée à 1666 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des groupements carbonyles C=O (les esters).
- La bande située à 1647 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison des hydroxyles O-H de l'eau absorbée.
- La bande 1367 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation symétrique des liaisons C-H dans le plan des polysaccharides.
- La bande située à 1159 cm^{-1} vibrations d'élongation anti-symétriques de la liaison glycosidique C-O-C dans la cellulose.
- une bande d'absorption centrée à 1026 cm^{-1} de forte intensité, qui est affectée aux vibrations d'élongation de groupement éthers C-O-C dans la cellulose.
- une bande d'absorption centrée à 889 cm^{-1} , attribuée aux vibrations de déformation de la cellulose.
- La bande détectée vers 606 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de groupement O-H (hors plane).

Pour finir, le spectre infrarouge de la sépiolite utilisée est représenté dans la **Figure III.4**.

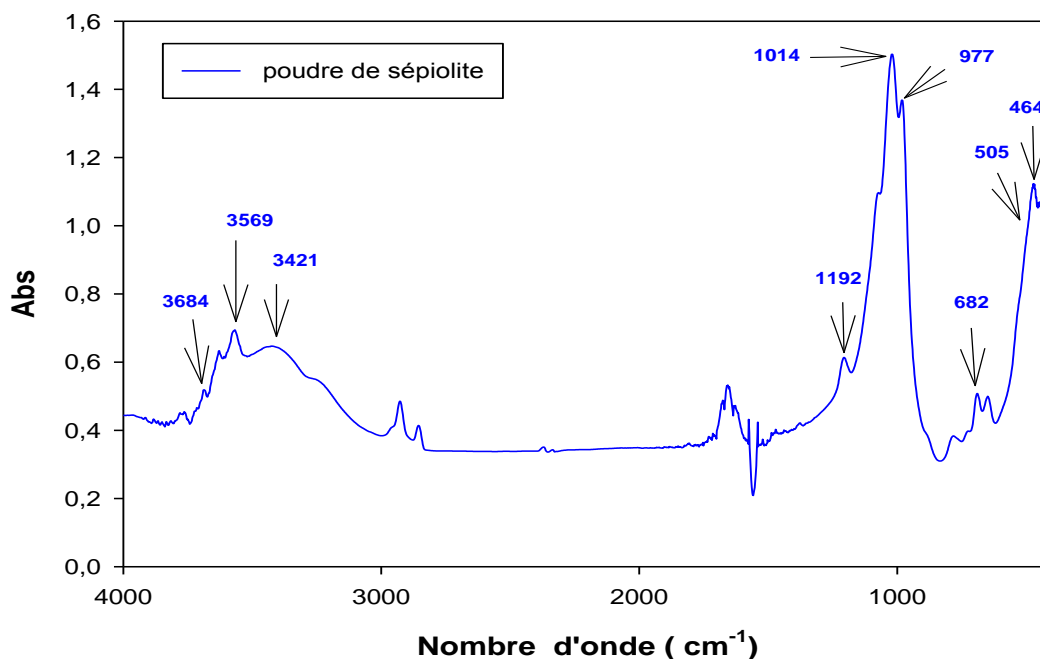


Figure III.4 : Spectre IRTF de la poudre de la sépiolite.

D'après la **figure III.4**, la poudre de sépiolite présente plusieurs bandes d'absorption [23] :

- La bande centrée à 3684 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de groupement hydroxyle appartenant aux Mg_3OH attaché aux ions Mg^{2+} octaédrique situé dans le bloc intérieur de la sépiolite.
- La bande située à 3569 cm^{-1} est attribué aux deux liaisons simples Al-OH et Mg-OH.
- La bande large observée à 3421 cm^{-1} est due aux fortes vibrations d'hydrogène lié à H-O-H.
- La liaison simple Si-O avec les bandes 1192 , 1014 et 977 cm^{-1}
- La bande intense à 1014 cm^{-1} représente l'élongation de Si-O dans la couche tétraédrique de groupement Si-O-Si.
- Deux pics aux environs de 682 cm^{-1} représentent la vibration de Mg-O-H dans la sépiolite.
- La bande centrée à 505 cm^{-1} est liée aux liaisons de vibrations Si-O-Al de la couche octaédrique dans la sépiolite.
- La bande observée à 464 cm^{-1} est lié aux liaisons de vibrations Si-O-Si dans la sépiolite.

La figure III.5, montre les spectres IR-TF des films à base de l'amidon vierge et amidon renforcés de sépiolite et MCC.

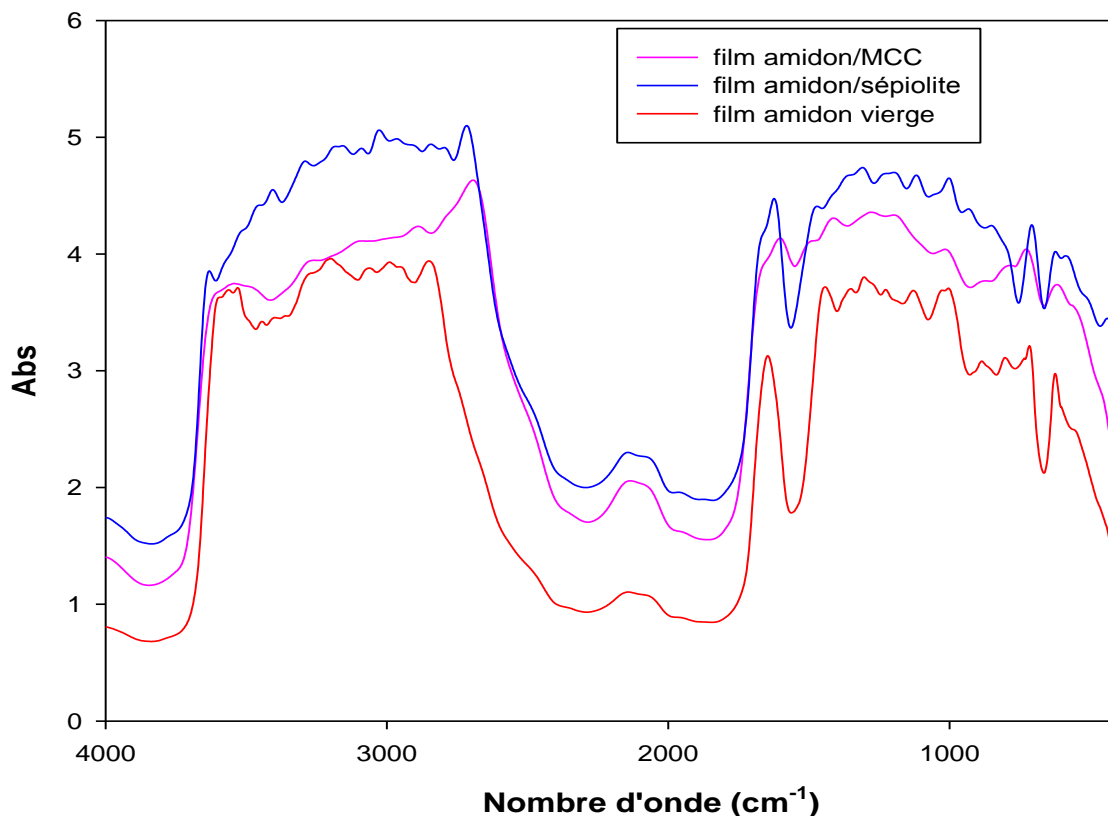


Figure III.5 : Spectres IRTF des films plastifié à base de l'amidon vierge renforcés par sépiolite et MCC.

D'après la **figure II.5**, le spectre de l'amidon plastifié [24] montre les vibrations de toutes ses liaisons chimiques spécifiques et à savoir :

- Une bande d'absorption importante située à l'extrémité du spectre vers 3552 cm^{-1} , attribuée à la liaison d'hydrogène qui existe dans le groupement hydroxyle O-H.
- La bande à 2850 cm^{-1} est caractéristique à la vibration d'élongation des C-H aliphatiques.
- L'absorbance de l'eau qui existe dans l'amidon est spécifique des bandes vers 1448 et 1646 cm^{-1} .
- La bande vers 1310 cm^{-1} attribuée aux liaisons qui existent dans le groupement -C-O-C- du glucose.
- L'absorption à 987 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation pour le cycle pyranique du glucose présent dans l'amidon.

Par ailleurs, l'analyse IRTF effectuée nous permet de voir que certaines bandes d'absorption de l'amidon sont légèrement affectées par l'ajout de la sépiolite ou la MCC. En effet, on retrouve les mêmes bandes mais avec seulement des décalages vers des fréquences différentes. Ces résultats indiquent que l'ajout de ces deux charges (sépiolite et MCC) n'a pas d'effet significatif sur la structure chimique de l'amidon.

III.1.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet de caractériser et évaluer l'évolution de la cristallinité des différentes formulations. Voir (la figure III.6).

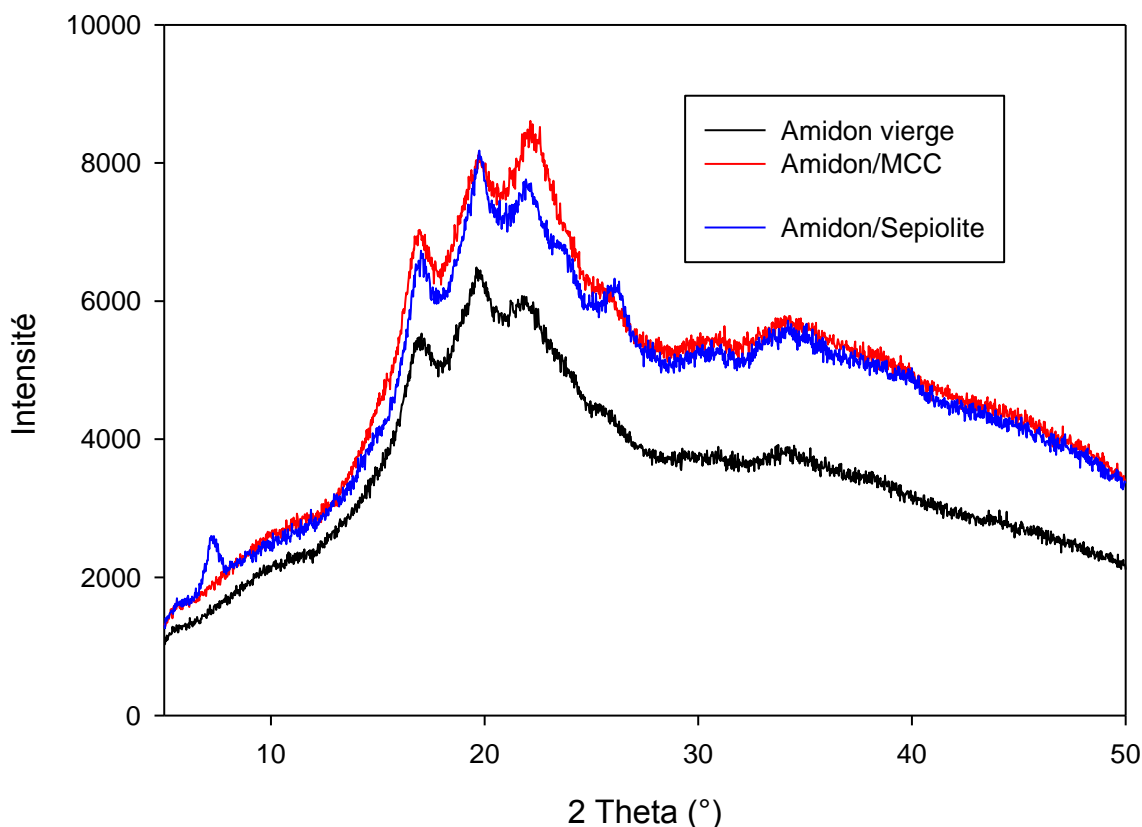


Figure III.6 : diffractogramme des rayons X de l'amidon plastifié et l'amidon plastifié avec charges.

Comme attendu, le diagramme DRX de l'amidon vierge ne présente aucun pic entre 5 et 10°. Ce résultat est en accord avec celui donné dans la littérature [25].

De plus, le diagramme DRX de l'amidon vierge montre la présence de fortes réflexions à $2(\Theta) = 16,78^\circ$ et $21,56^\circ$, correspondants aux pics caractéristiques des polymorphes de type A, et à $2(\Theta) = 19,56^\circ$ on observe une réflexion correspondant au pic caractéristique des polymorphe A et B.

Les films à base d'amidon/sépiolite et amidon/MCC présentent les mêmes pics de diffraction correspondant à l'amidon vierge ce qui montre que la structure cristalline de la matrice composants n'est pas affectée. Le diagramme de l'amidon montre l'apparition d'un pic à 7.2°, au même endroit que le pic basal de la Sépiolite (S9).

Par contre on remarque une augmentation de l'intensité de ces pics avec un léger élargissement pour certains après l'ajout de la charge, ce qui suggère la formation de cristaux moins parfaits et donc un système un peu plus désordonné.

III.1.3 Analyse par Spectrophotométrie

La spectrophométrie est un moyen de contrôle de la qualité colorimétrique destiné aux industries pour lesquels la précision des couleurs est un élément essentiel de la qualité globale du produit. L'une des propriétés de l'amidon est sa transparence. Afin d'étudier l'influence de l'incorporation des charges sur cette propriété, des analyses UV-visible ont été réalisés par spectrophométrie. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau III.1** :

Tableau III.1: Résultats des analyses par spectrophotométrie des films amidon, amidon/sépiolite et amidon/MCC.

Nom de lot	Tol. B/M CMC DE	CMC DE	Décision B/M CMC
Film amidon vierge	1,50	0,42	Bon
Film amidon / sépiolite	1,50	1,38	Moins bon
Film amidon / MCC	1,50	1,64	Mauvais

B/M : bon/ mauvais.

CMC : calcul mesure calométrique.

DE : écart type de mesure calométrique.

TOL : tolérance.

A propos de l'opacité des films d'amidon plastifié renforcé avec 2% en masse de charge (MCC et sépiolite). Les valeurs élevées de l'opacité indiquent que les films étaient moins transparents par rapport au film amidon plastifié vierge.

Comme le montre le tableau au-dessus la valeur de transparence des films 2 et 3 étaient inférieure au film 1 et c'est dû à l'ajout des charges.

D'après les résultats obtenus, l'amidon est pratiquement transparent et cette transparence diminue avec la présence des charges. En conséquence, la présence des deux charges rend l'amidon moins transparent, surtout dans le cas de la MCC.

III.1.4 Angle de contact

Les résultats de l'angle de contact de l'eau de l'amidon, amidon/sépiolite et amidon/MCC à 2% en masse de charges, sont présentés dans **la figure III.7**. Pour la réalisation de la mesure de l'angle de contact, une goutte de volume de 5 μL est déposée sur surface à caractériser, puis l'angle est mesuré à température ambiante après un temps de stabilisation de 30 secondes. Ce temps permet aux gouttes du solvant d'atteindre leur forme d'équilibre avant d'être absorbée par l'échantillon. De façon générale, dans le cas du mouillage de la surface par l'eau, on parle de surface hydrophobe lorsque l'angle de contact $\theta \geq 90^\circ$ et de surface hydrophile pour $\theta < 90^\circ$. Plus particulièrement, quand $\theta = 0^\circ$, la surface est totalement mouillée et quand $\theta > 150^\circ$, la surface du solide est dite super-hydrophobe.

L'amidon possède un caractère hydrophile, l'angle de contact θ de l'amidon est d'environ 23° .

D'après **la figure III.4**, on peut remarquer que l'incorporation des deux charges MCC et Sépiolite dans la matrice amidon induit une augmentation des valeurs de l'angle de contact de l'eau par rapport à celui de l'amidon vierge. L'ajout des deux renforts MCC et Sépiolite dans l'amidon a diminué son caractère hydrophile. Ce qui est dû au caractère moins hydrophile de la sépiolite de la MCC par rapport à l'amidon vierge.

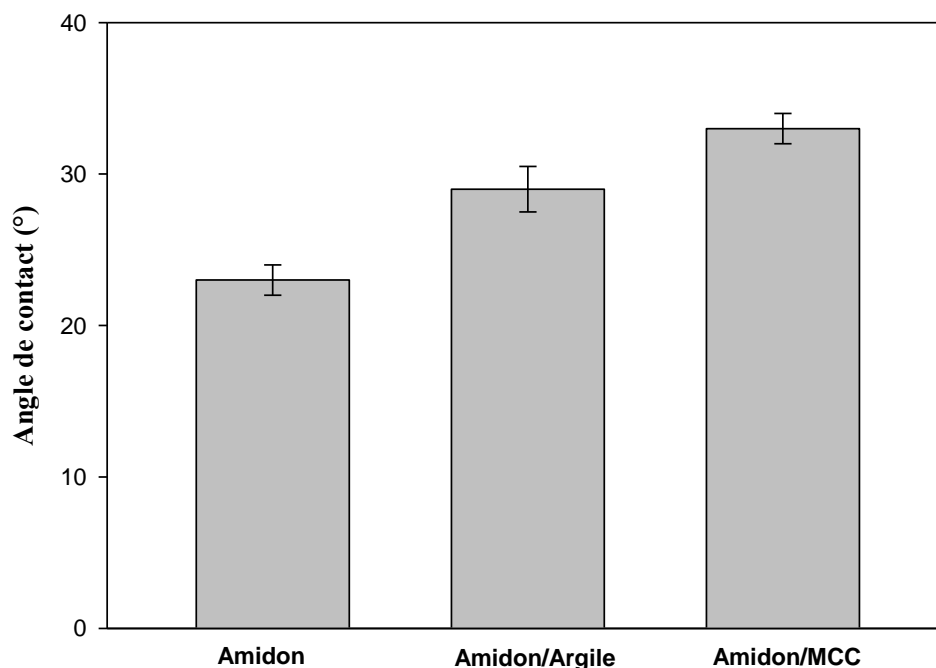


Figure III.7 : Mesure de l'angle de contact des différentes formulations.

III.2 Caractérisation rhéologique

III.2.1 Indice de fluidité

Le fluidimètre permet de mesurer la masse de polymère fondu qui s'écoule pendant un certain temps sous l'action d'une charge calibrée. Cette grandeur, exprimée en g/10 min donne un renseignement sur la viscosité du polymère.

Tableau III.2 : Indice de fluidité des formulations.

Échantillon	MFRn g/10min	MVR cm ³ /10min
Film amidon	76.06	56.76
Film amidon/mcc	400,18	298.64
Film amidon/sépiolite	361.35	269.66

D'après les résultats obtenus, les valeurs de l'indice de fluidité de toutes les formulations plastifiées sont plus élevées que celles de l'amidon plastifié vierge. L'addition des deux charges sépiolite et MCC augmente d'avantage la mobilité des chaînes de polymère

qui impliquent une réduction de la viscosité par augmentation de l'indice de fluidité de l'amidon plastifié.

III.3 Caractérisation physique

III.3.1 Test de densité pour les films bioplastiques

On trouve ci-dessous la densité des deux essais des films d'amidon vierge de la pomme de terre (**Tableau III.3**).

Tableau II.3 : Résultats de densité des films préparés

Échantillon	Film amidon	Film amidon/ mcc	Film amidon/sépiolite
densité	1,348	1,385	1,387

D'après les résultats obtenus, on remarque une très légère différence entre les trois films, leurs densités sont presque similaires, ce qui explique que l'incorporation des charges MCC et sépiolite n'ont aucune influence sur la densité du film amidon.

III.3.2 Taux d'humidité

Le taux d'humidité des films a été déterminé en séchant de petits morceaux des films préparés préalablement dans un dessiccateur à 100°C.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux suivants :

Tableau III.4 : Taux d'humidité de la poudre amidon de pomme de terre.

Formulations	Masse initial (g)	Masse final (g)	Taux d'humidité (%)
Amidon de pomme de terre	10.26	8.97	9.33

Tableau III.5 : Taux d'humidité de film d'amidon de pomme de terre.

Film	Masse initial (g)	Masse final (g)	Taux d'humidité (%)
Film amidon de pomme de terre	5,75	5,16	9,24

Tableau III.6 : Taux d'humidité de film d'amidon/MCC.

Film	Masse initial (g)	Masse final (g)	Taux d'humidité (%)
Film amidon / MCC	5,7	4,63	7,90

Tableau III.7 : Taux d'humidité de film d'amidon/ Sépiolite.

Film	Masse initial (g)	Masse final (g)	Taux d'humidité (%)
Film amidon / sépiolite	6,035	5,585	7,46

D'après les résultats obtenus, les films d'amidon contenant les charges MCC et sépiolite ont moins de teneur en eau que les films composés d'amidon seulement. D'une façon générale, les films formés avec l'amidon absorbent une quantité importante de l'humidité. Ce qui est dû au caractère hydrophile de l'amidon et qui confirme les résultats obtenus par l'angle de contact.

De plus, il est à mentionner que la teneur en eau des films est un facteur important pour l'évaluation des propriétés mécaniques, car l'eau joue aussi le rôle de plastifiant. Il est important de mentionner également que tous les films développés renferment un pourcentage d'humidité suffisant pour assurer la plastification, mais les films à base d'amidon renforcé par

la sépiolite et MCC contiennent le pourcentage le plus faible d'humidité. La présence des charges à base de MCC et Sépiolite dans une matrice amidon augmente d'avantage l'angle de contact par rapport à la matrice vierge.

III.4 Test de biodégradabilité

La biodégradabilité des échantillons amidon vierge a été évaluée en mesurant la perte de masse des films amidon sans ajout de charges en fonction du temps.

Les échantillons ont été découpés en petites tailles, pesés et mis dans des boites dans une pièce à température ambiante pendant 33 jours.

$$\text{Biodégradabilité (\%)} = \frac{M_i - M_f}{M_i} \times 100$$

$$\text{Biodégradabilité (\%)} = \frac{7,65 - 6,95}{7,65} \times 100$$

$$\text{Biodégradabilité (\%)} = 9,15$$

Les résultats ont montré qu'après 33 jours on a une biodégradabilité de 9,15 %, on estime donc que pour 360 jours on aura une biodégradabilité de 100 %. Ce qui fait que nos films à base d'amidon sont respectueux de l'environnement, ils ne produisent ni pollution ni impact négatif sur la nature, comparé aux autres plastiques non bio qui prennent des années à se dégrader et cela peut provoquer des dégâts sur la faune et la flore, production de gaz à effet de serre.

Conclusion

Conclusion

Ce travail avait notamment pour but de préparer des biofilms à base d'amidon issu de pomme de terre.

Au terme de ce travail, une étude sur les propriétés de l'amidon a été effectuée. De même, la démarche retenue dans le cadre de cette étude pour améliorer les propriétés de ce biopolymère a été d'incorporer des charges nanométrique (sépiolite) et micrométrique (MCC) à l'amidon.

Dans l'étude bibliographique présentée, nous nous sommes intéressés à présenter les différentes sources des matériaux biopolymères, les différentes caractéristiques et leur domaines d'applications. Ensuite, nous avons présenté les propriétés de l'amidon qui a connu un intérêt croissant ces dernières années, notamment le mode de synthèse, les avantages et inconvénients qui freinent son développement.

Les résultats des différentes analyses effectuées dans cette étude ont révélé que :

L'analyse IRTF des films chargés de sépiolite et MCC comparés avec celle de l'amidon vierge n'a montré aucune nouvelle bande d'absorption, ce qui n'indique aucun changement dans la structure chimique de la matrice apportée par l'ajout des deux charges.

Le caractère hydrophylique de l'amidon est observé par les mesures de l'angle de contact. Néanmoins, l'ajout des deux charges agit négativement sur l'hydrophilie du matériau.

Les résultats ont indiqué aussi que les valeurs de l'indice de fluidité augmentent avec l'incorporation des deux charges. Ce résultat est attribué à la diminution de la viscosité des matériaux en présence de MCC et Sépiolite.

L'étude a révélé que la transparence des films d'amidon diminue en présence des deux charges. De plus, la DRX a montré l'effet positif joué par les charges sur la nucléation de l'amidon.

L'ajout des charges dans la matrice amidon offre la possibilité de moduler les propriétés fonctionnelles et par conséquent, elle constitue une voie prometteuse pour élargir le champ d'application de ce biopolymère.

Perspectives

Plusieurs autres aspects méritent d'être approfondis :

- Il apparaît indispensable de compléter l'étude avec d'autres techniques de caractérisation : mécaniques, thermiques, morphologiques, etc.
- Elaborer des matériaux avec différents taux de charges.
- Il en sera indispensable de mener une étude de la biodégradation (environnementale) de ces matériaux.

Références bibliographiques

- [1] Célestin, B.P., élaboration et caractérisation des biofilm à base d'amidon de manioc renforcé par des charges minérales BI et tri-dimensionnelles. 2013.
- [2] Mutungi, C., Onyango, C., Doert, T., Paasch, S., Thiele, S., Machill, S., Jaros, D. and Rohm, H. (2011). Long- and short-range structural changes of recrystallised cassava starch subjected to in vitro digestion. *Food Hydrocolloids*, 25(3), 477–485.
- [1] Chandra (R.) et Rustgi (R.), *Biodegradable Polymers*. *Prog. Polym. Sci.*, 23, 1273-1335,1998.
- [2] Rabitafika (H. N.), Paquot (M.) et Duboi (P.), Les polymères issus de végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, 10 (3), 185-196,2006.
- [3] Guy Cesar, Emmanuelle Gastaldi, *Polymères rapidement biodégradables*, *Technique de l'ingénieur*, 16, 2021.
- [4] Robin, J. P., Mercier, C., et al , (1974) Lintnerized starches. Gel filtration and enzymic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch. *Cereal Chemistry* 51 (3): p 389-406.
- [5] Singh Singh et al (2003), Morphological thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, p.219-231.
- [6] A, Sahoré Drogba, *Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des tubercules et amidons d'igname (Dioscorea)*, R. P, 2010.
- [7] E. Schwach, *Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de bléplastifié*, *Relations structure, propriétés, Approche de la compatibilisation*, 2004.
- [8] P.C Trubiano, *CarbohydrPolym* 4,369-308.1993.
- [9] Sabelle Gaucher, I.J., Lusson, «Millier génie biologique », Paris, (2004).
- [10] Stevens DJ and Elton GAH, *Starch - Stärke* 1971;23(1):8-11.
- [11] Poutanen K and Forssell P, *Trends in polymer science (Regular ed.)* 1996;4(4):128-132.
- [12] Stewart A McGlashan and Peter J Halley, *polym Int* 52:1767–1773. DOI: 10.1002/pi.1287, 2003.

- [13] Cyras V. P., Manfredi L. B., Ton-That M-T, and Vázquez A., (2008). Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, 73, 55-63.
- [14] Ma X., Chang P. R., Yang J. and Yu .J, (2009). Preparation and properties of glycerol plasticized-pea starch/zinc oxide-starch bionanocomposites. *Carbohydrate polymers*, 75(3), 472-478.
- [15] Chung Y-L, Ansari S., Estevez L, Hayrapetyan S., Giannelis E. P., Lai M-M., (2010). Preparation and properties of biodegradable starch–clay nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 79, 391-396.
- [16] Kaewtatip K. and Tanrattanakul V, (2012). Structure and properties of pregelatinized cassava starch/kaolin composites, *Materials and Design*, 37, 423–428.
- [17] M.RAUTUREAU, A. MIFSUD, études par microscope électronique des différents états d'hydratation de la sépiolite, centre de recherche sur les solides a organisation cristalline imparfaite (C.N.R.S), Orléans, France, 27/020/1977.
- [18] Abdelmadjid ben jemaa, élaboration, procède et caracterisation des composites renforce avec haute et haute teneur de fibre de cellulose, université de Quebec.
- [19] Kirsi Leppainen , Seppo Andersson , Mika Torkkeli , Matti Knaapila , Nina Kotelnikova , Ritva Serimaa. *Cellulose* (2009) 16:999–1015 DOI 10.1007/s10570-009-9298.
- [20] C. Williams, M. Hillmyer, *Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews*, *Polym. Rev.* 48 (2008) 1-10.
- [20] Jean-Claude Laberche *Biologie végétale*, Dunod 3ème édition 2001 vol 305 pages 15-16
- [21] http://www.theric_mesurer_des_ecarts_de_couleur.fr
- [22] S. Mekdad, M. N. Bennani, and E. H. Ahlafi, Elaboration d'un nanomatériau à partir d'une cellulose microcristalline et d'une Hydrotalcite Mg₂AlCO₃ (Elaboration of a nanomaterial from microcrystalline cellulose and a Hydrotalcite Mg₂AlCO₃), *Mater. Environ. Sci*, vol. 5, no. S1, pp. 2236–2243, 2014.

- [23] L. Bouaboud, I. Ouadfel, *Élaboration et caractérisations de films composites et nanocomposites à base d'amidon thermoplastique renforcé par la cellulose*, mémoire fin d'étude, Boumerdas: Université M'hamed Bougara, 24, 2016-2017.
- [23] A.S Ozcan, G. Ozer, structural characterization of dodecyltrimethylammonium (DTMA) bromide modified sepiolite and its adsorption isotherm studies, *journal of molecular structure*, 1007, 36-44, 2012.
- [24] S.Mathew, T.E. Abraham, Physico-chemical characterization of starch ferulates of different degrees of substitution, *Food Chemistry*, 105, p. 579-589, 2007.
- [25] Fang, J.M., Fowler, P.A., «The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches», *Carbohydrate Polymers*, V. 47, n°3, (2002), 245-256.
- [27] Chen, Y., Cao, X., Chang, P.R. and Huneault, M.A. (2008). Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. *Carbohydrate Polymers*, 73(1), 8-17.

