

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

Mémoire

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

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

Présenté par

RAMDANI Mazigh

KEBACHE Mohamed Amine

Elaboration et caractérisation des Biofilms

Soutenue le 28/06/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom		
Mr. BENSLIMANE Hakim	Université de Bejaia	Président
Mme. BOUZIDI Nedjima	Université de Bejaia	Examinatrice
Mme. HAMMICHE Dalila	Université de Bejaia	Encadrante
Mme. IMZI Sonia	Université de Bejaia	Co- Encadrante

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Remerciements

Avant toute chose, Nous remercions **Dieu** de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer nos remerciements à notre encadreur

Mme HAMMICHE Dalila et à notre Co-promotrice **IMZI Sonia** pour avoir dirigées ce mémoire de fin d'études, nous leur exprimons toute notre reconnaissance pour nous avoir initiées et accompagnées tout au long de notre travail et pour leur patience, et surtout pour la confiance qu'elles nous ont accordée durant cette période de préparation du mémoire. Elles ont également été d'un précieux conseil pour répondre à nos diverses interrogations.

Notre profonde gratitude et nos plus vifs remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger ce modeste travail.

Que tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la concrétisation de notre travaille voient remerciés.

« Il faut toujours viser la lune car même en cas d'échec on atterrit dans les étoiles »

(Oscar WILDE)

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes chers Parents

*Pour votre amour, soutien et sacrifices que vous avez déployés
pour maréussite, que Dieu tout puissant vous bénisse et
vous garde.*

À ma chère sœur

*Qui m'a toujours soutenu et contribué à ma réussite au long
de tout mon parcours.*

À mes meilleurs amis

*AMINE, BADERDINE, BRAHIM, JIGOURT, MOUNIR, MEHDI
et RAMZI.*

A ma fiancée ASMA

*Qui m'a toujours soutenu dans tous les moments et qui a
toujours cru en moi*

A mon binôme MAZIGH

*À tous les enseignants et professeurs que j'ai pu rencontrer
durant mon parcours scolaire et universitaire*

*Aux promotions « Génie des Polymères 2022 » et « matériaux
2022 ».*

Mohamed

Dédicaces

Je dédie ce mémoire :

A mon père qui éclairé mon chemin et qui m'a encouragé et soutenu tout au long de mes études

A ma mère, la prunelle de mes yeux

A mes frères

A mes sœurs

A mes nièces et neveux

AUX Dauphins

A mes amis

A tous ceux que j'aime

A aicha celle qui nous a toujours soutenue et aider

Sans oublier mon chère binôme Mohamed...

Mazigh

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.....	4
Figure I.2 : Classification des biopolymères	6
Figure I.3 : Structure de l'amylose	10
Figure I.4 : Structure de l'amylopectine.....	11
Figure I.5 : Classification des chaînes et organisation en grappes de l'amylopectine	12
Figure I.6 : Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MB (Grossissement×280)	13
Figure I.7 : Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon.....	14
Figure I.8 : Schéma représentatif de la plastification de l'amidon par un plastifiant.....	15

Chapitre II

Figure II.1 : Photographie de l'appareil FT-IR ID7 Nicolet IS5 utilisée	24
Figure II.2 : Photographie de la machine de traction utilisée (Zwick Roell)	26

Chapitre III

Figure III.1 : graphe de la spectroscopie infrarouge	31
Figure III.2 : Histogramme du module de Young.	33
Figure III.3 : Histogramme de la contrainte à la rupture.....	34
Figure III.4 : Histogramme d'allongement nominale à la rupture	35

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues (Jarroux,2011).....	8
--	---

Chapitre II

Tableau II.1 : Les propriétés du glycérol utilisé	23
--	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Propriétés mécaniques des films en fonction de la concentration de glycérol ..	32
---	----

Liste des abréviations

Liste des abréviations

- IR** : Spectroscopie Infrarouge.
- IRTF** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
- Tg** : Température de transition vitreuse.
- UV** : Spectrophotométrie
- σ : Contrainte à la rupture
- ϵ : Déformation à la rupture
- E** : Module de Young

Sommaire

Page de garde

Remerciements

Dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Sommaire

Introduction générale 1

Partie théorique

Chapitre I : Partie Bibliographique

Introduction..... 3

I.1.1 Définition du Polymère 3

I.1.2 Classification des polymères 3

I.1.2.1- selon l'origine..... 3

I.1.2.2 selon l'architecture 4

I.1.2.3-Classification selon le comportement thermique 5

I.2.Généralités sur les biopolymères 5

I.2.1 Classification des biopolymères 6

I.2.1.1 Biopolymères issus de ressources fossiles (pétrochimiques) 6

I.2.1.2 Biopolymères synthétique non issus de la pétrochimie..... 7

I.2.1.3 Biopolymères d'origine bactérienne..... 7

I.2.1.4 Biopolymères issus de la biomasse 7

I.2.2 Biodégradabilité 7

I.2.3 Domaines d'application..... 8

I.3 L'amidon 9

I.3.1 Généralités	9
I.3.2 Structure de l'amidon	10
I.3.2.1 Amylose.....	10
I.3.2.2 Amylopectine.....	11
I.3.3 Morphologie des grains d'amidon.....	12
I.3.4 Structure semi-cristalline des grains d'amidon.....	13
I.3.5 Amidon thermoplastique	14
I.3.6 Plastifiants	15
I.3.7 Classification des plastifiants	16
I.3.7.1 Plastifiants primaire.....	16
I.3.7.2 Plastifiants secondaires.....	16
I.3.8 Amidon plastifié	17
I.3.9 Préparation et propriétés de films à base de biopolymère.....	17
I.3.9.1 Mise en forme par voie sèche.....	18
I.3.9.2 Mise en forme par voie humide	18
I.3.10 Films à base de biopolymères naturels	19
I.3.11 Additifs	20
I.3.12 Facteurs influençant les propriétés des films à base d'amidon.....	21
I.3.13 Nature et teneur du plastifiant.....	21

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1 Introduction	23
II.2 Matériaux utilisés	23
II.2.1 L'amidon	23
II.2.2 glycérol.....	23
II.2.3 Autres produits	23
II.2.4 Préparation des films d'amidon thermoplastique.....	24
III.3 Techniques de caractérisation	24
II.3.1 La spectroscopie Infrarouge	24
II.3.2 Les tests de caractérisation mécaniques	25
II.3.2.1 Les essais mécaniques	25
II.3.2.1.1 Essai de traction	25

Chapitre III : Résultat et discussion

III.1 Introduction.....	31
III.2 Résultat de la spectroscopie infrarouge	31
III.3 Propriété mécanique (essai de traction)	32
III.3.1. Résultat du Module de Young	33
III.3.1. Résultat de la contrainte a la rupture	34
III.3.2. Résultat de l'allongement à la rupture	35
Conclusion	36
Conclusion général	38
Perspectives	

Références bibliographiques

Introduction Générale

Introduction Générale

Les polymères, appelés communément « matières plastiques », sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers. C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblages qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité

Sous l'impulsion de la prise de conscience environnementale, la production des matériaux biodégradables a connu une croissance importante afin de limiter la consommation des ressources fossiles se faisant plus rares. Etant donné que la plupart des polymères synthétiques (polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polyéthylène téréphtalate, polychlorure de vinyle) ne sont pas biodégradables, ils constituent une source de pollution pour l'environnement, aussi bien aux niveaux végétal qu'animal ou climatique. Pour pallier à l'utilisation de ces polymères traditionnels, les nouveaux plastiques de substitution, ou bioplastiques issus de ressources renouvelables, devraient être à la fois peu coûteux et recyclables ou biodégradables. Parmi ces biopolymères, le poly (acide lactique), les polyhydroxyalkanoates (PHA) et l'amidon thermoplastique (thermoplastic starch TPS) ont déjà été introduits dans de nombreux secteurs, notamment l'emballage et l'agriculture (films d'emballage ou bien de serre agricole) [1 ;2].

L'amidon thermoplastique (TPS) est un matériau biodégradable développé suite au traitement thermo-mécanique de l'amidon natif en présence de plastifiants [2]. Ce matériau présente une grande sensibilité à l'humidité et de faibles propriétés mécaniques. Pour remédier à ces inconvénients et élargir son éventail d'applications, le TPS est mélangé avec des polymères naturels ou synthétiques, ou modifié par l'incorporation de charges ou de renforts [3,4].

Le mémoire est structuré en trois chapitres. Après une introduction générale, le premier chapitre consiste en une étude bibliographique comprenant d'abord des généralités sur les polymères et les biopolymères puis certaines notions fondamentales sur les plastifiants et l'amidon thermoplastique.

Le deuxième chapitre présente, en premier, les matériaux utilisés. Ensuite, les techniques d'analyse ainsi que les conditions des essais de caractérisation ont été soigneusement décrites.

Le troisième chapitre est dédié, d'abord, aux résultats relatifs à l'effet de la composition et du taux de glycérol sur les propriétés mécaniques, structurales des mélanges Amidon/Glycérol.

Enfin, le mémoire se termine par une conclusion générale qui retrace les principaux résultats auxquels cette étude a abouti, suivie de quelques perspectives formulées pour une poursuite potentielle du travail pratique réalisé.

Chapitre I : Bibliographie

Chapitre I : Généralités sur les biopolymères

I. Introduction

Les bioplastiques représentent une alternative pour substituer les plastiques synthétiques qui polluent l'environnement et issus d'une source en voie de manque, le pétrole. Cependant, vu les propriétés médiocres de ce type de polymères une amélioration est étudiée par le renforcement du polymère par des charges de propriétés intéressantes. Ainsi dans le présent chapitre, partie bibliographique, nous passerons en revue toutes les notions de bases en lien avec le sujet : les polymères, les bioplastiques, l'amidon, polymère et produit de substitution, les composites/nano composites et leurs propriétés.

I.1.1 Définition du Polymère

Un polymère est une substance formée par la répétition d'un grand nombre de molécules de faible masse moléculaire (monomères). La liaison des monomères se fait lors de la réaction de polymérisation. Les polymères sont généralement classés en trois types : thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères. [5]

I.1.2 Classification des polymères

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs ou le type de polymérisation, comme base de la classification.

I.1.2.1- Selon leur l'origine

Les polymères classés selon l'origine peuvent être :

- Des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose, la chitine...
- Des polymères obtenus par modification chimique d'un polymère naturel, exemple: méthyl cellulose.
- Des polymères synthétiques : ce sont les matières plastiques, les élastomères, les fibres, les adhésifs. [6]

I.1.2.2 Selon l'architecture

Selon Tomalia [7,8], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, les polymères dendritiques.

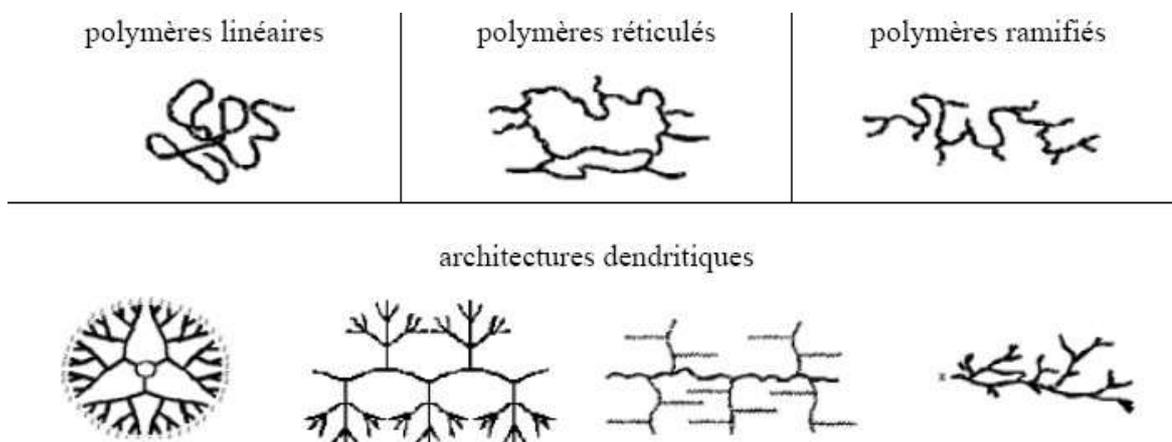


Figure I.1: Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia

Les polymères d'architecture linéaire

Sont essentiellement obtenus par des techniques de polymérisation en chaîne (« vivante », depuis de nombreuses années, ou radicalaire contrôlée, plus récemment) ou des réactions de polymérisation par étapes ou polycondensation (entre monomères strictement di fonctionnels). [8]

Les architectures ramifiées

Découlent de réactions de transfert de chaîne, ou bien sont générées par des réactions de greffage. Dans tous les cas, ces architectures linéaires ou ramifiées définissent le domaine des thermoplastiques. Le Nylon, le Plexiglas (polymères linéaires), dont la production a débuté dans les années 1930, ou bien le polyéthylène basse densité (polymère branché), produit à partir des années 1960, sont des exemples de thermoplastiques. [8]

L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, **les polymères réticulés** ou « crosslinked polymers ».

Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940.

Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes

polymères réticulés. [8]

Les systèmes dendritiques constituent la quatrième famille d'architecture macromoléculaire. C'est Paul Flory en 1953 qui a le premier évoqué la possibilité de synthétiser des **dendrimères** à partir de monomères multifonctionnels, dans son célèbre livre "Principles of Polymer Chemistry" [9]. Mais ce n'est qu'à la fin des années 1970 que Vögtle [10] a décrit la première synthèse de dendrimères (qu'il a appelé « arborols »), suivi par Tomalia [11] et Newkome [12].

I.1.2.3-Classification selon le comportement thermique

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types

Les thermoplastiques: ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [13].

Les thermodurcissables: les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [14].

Les élastomères: ces polymères présentent la même qualité élastique que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [15].

I.2.Généralités sur les biopolymères

Selon l'UIPAC, les biopolymères se définissent comme étant des bio macromolécules synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères

naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes [16].

Il est très important de différencier un biopolymère ou polymère biosourcé qui est issu de ressources renouvelables et un polymère biodégradable qui peut être issue d'origine pétrochimique pouvant être biodégradé [17].

I.2.1. Classification des biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés en deux groupes suivant leur origine (naturelle ou synthétique) et en plusieurs sous-groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition (**figure I.2**).

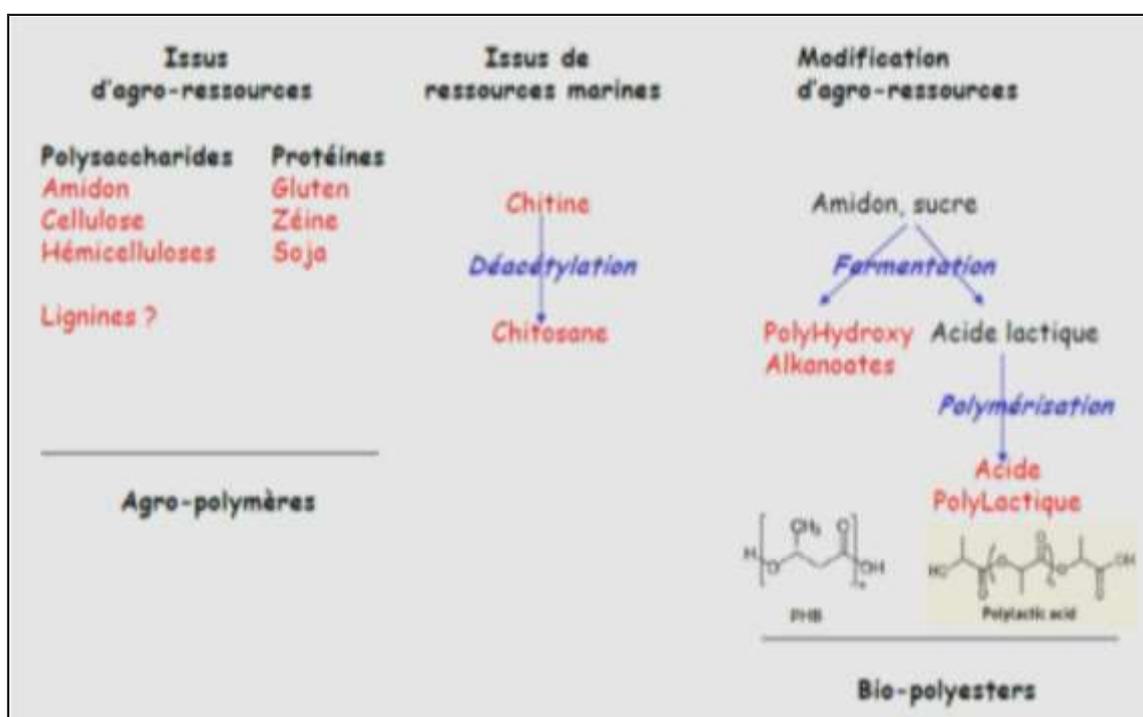


Figure I.2: Classification des biopolymères [18].

I.2.1.1 Biopolymères issus de ressources fossiles (pétrochimiques)

Ce sont des polymères dont les monomères sont issus de ressources fossiles [19]. Tels que la polycaprolactone (PCL), le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques [20].

I.2.1.2 Biopolymères synthétique non issus de la pétrochimie

Encore appelés polymères synthétiques ou chimio-synthétiques, ils sont obtenus par voie fermentaire, par polymérisation de monomères issus de produits agricoles. Le plus connu est le poly acide lactique (PLA) qui est obtenu par polymérisation des molécules d'acide lactique. Ils sont mêmes obtenus par la fermentation bactérienne des ressources renouvelables (l'amidon par exemple) [19].

I.2.1.3 Biopolymères d'origine bactérienne

Ils sont issus de la fermentation microbienne. Parmi ces biopolymères, on peut citer le polyhydroxylalcanoate (PHA) qui est le plus couramment étudié, le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) ou encore le poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) [19].

I.2.1.4 Biopolymères issus de la biomasse

Ce sont des matériaux extraits de la biomasse (végétaux, animaux et microorganismes). Les polysaccharides tels que l'amidon (manioc, maïs, pomme de terre, ...), la cellulose, la lignine, le chitosane (chitine des crustacées) constituent la famille la plus importante. Une autre famille, constituée de protéines et de lipides issus des animaux (caséine, collagène, gélatine) et de plantes (colza, tournesol, soja, gluten, zéine), figure dans cette catégorie [19].

I.2.2 Biodégradabilité

Le traitement biologique, comme le compostage ou la digestion, est un procédé important dans la gestion des déchets plastiques biodégradables. Les organismes internationaux de normalisation ont développé et amélioré des méthodes d'essai standard pour confirmer la biodégradabilité des matériaux [21]. Les matières plastiques biodégradables répondent à des strictes afin de garantir leur biodégradabilité totale, la qualité du compost et la sécurité du produit mais aussi afin de limiter l'emploi souvent abusif du terme biodégradable. La production et l'utilisation de matières plastiques biodégradables peuvent permettre de réduire considérablement l'accumulation de déchets solides toxiques pour l'environnement. D'après P, Feuilloley [22] un dictionnaire classique définit le terme biodégradable tel que : «se dit d'un produit industriel qui, laissé à l'abandon, est détruit par les bactéries ou d'autres agents biologiques

»>. Ceci présente le matériau biodégradable comme un matériau capable de prendre en charge sa propre élimination.

I.2.3 Domaines d'application

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles (**tableau I-1**) dues à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole par des composés biodégradables.

Tableau I-1 : Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues (Jarroux, 2011) [22].

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatique, anticondensation, toucher Naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de Cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de Protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux Gaz	Emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anticondensations, brillances, anti-bactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (PHA)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique, emballage rigide

Trois grands domaines d'application des biopolymères émergent :

- Le domaine agricole (film de serre agricole)
- Le domaine d'emballage (film d'emballage alimentaire)
- Le domaine médical (gants chirurgicaux)

Dans le domaine agricole, des films de paillage à base de biopolymères s'imposent

progressivement. Leurs principales applications sont : la libération contrôlée de pesticides et de nutriments, le conditionnement des sols, la protection de graines et de plants. Des gains économiques et environnementaux évidents sont obtenus. La biodégradation rapide *in situ* de ces films évite l'incinération habituelle des films de paillage en thermoplastiques traditionnels qui polluent l'environnement.

Dans le domaine d'emballage, on a les emballages alimentaires et les emballages industriels. Pour les applications dans le domaine alimentaire, ce sont principalement les biopolymères d'origine biologique qui sont utilisés en raison de leur caractère comestible. Des biopolymères à base de polysaccharides sont aussi utilisés comme matériaux de revêtement de films d'emballage. Le domaine industriel est dominé par des produits de calage qui sont réalisés avec essentiellement de l'amidon extrudé qui se présentent sous forme de chips ou autres formes et qui sont destinés à l'absorption de choc [23].

Les premières applications des biopolymères ont été médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Des biopolymères ont été développés comme implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire, comme matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments et comme fils chirurgicaux résorbables [24].

Bien que leur utilité et leurs performances soient plus limitées que celles des polymères conventionnels, les polymères biodégradables commencent à pénétrer avec succès certains de niche, voire de masse. Les facteurs clés de ce succès résident dans le fait que les procédés de transformation de ces nouveaux polymères sont semblables dans de nombreuses mises en œuvre aux procédés traditionnels. Par ailleurs, certains produits répondent déjà aux performances techniques attendues.

Dans le cadre de présents travaux, l'amidon étant la principale matière première, nous lui consacrons la section suivante.

I.3 L'amidon

I.3.1 Généralités

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matière première agricole telle que les céréales (30 à 70 %), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon est la principale source d'énergie dans l'alimentation animale et humaine. La moitié de la production industrielle mondiale de

l'amidon est destinée à l'alimentation humaine [25].

L'amidon trouve des applications dans divers secteurs industriels non alimentaires, notamment dans l'industrie du papier, l'industrie pharmaceutique, cosmétique et textile.

I.3.2 Structure de l'amidon

L'amidon est un homopolymère du D-glucose. Il est formé de deux polymères de structures primaires différentes : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est une molécule quasi linéaire tandis que l'amylopectine est ramifiée. Il faut noter que l'amidon contient également des composants mineurs (lipides, protéines et minéraux) dont les teneurs varient avec l'origine botanique et la technologie d'extraction. La teneur en amylose varie également avec l'origine botanique de l'amidon entre 13 % et 35 %. L'amidon se présente sous forme de granules de taille variant de 1 à 100 μm qui ont une structure semi-cristalline qui résulte de l'organisation spatiale des macromolécules d'amylopectine et d'amylose [26].

I.3.2.1 Amylose

L'amylose est un polymère linéaire constitué d'unités D-glucose liées par les liaisons de type α (1,4) (**figure I.3**). Pour un amidon donné, l'amylose se compose de chaînes présentant des degrés de polymérisation compris entre 500 et 6000 unités de glucose. La masse molaire de l'amylose varie de 105 à 106 g/mol. Les molécules d'amylose peuvent être faiblement ramifiées et ces ramifications sont d'autant plus nombreuses que la masse molaire est grande.

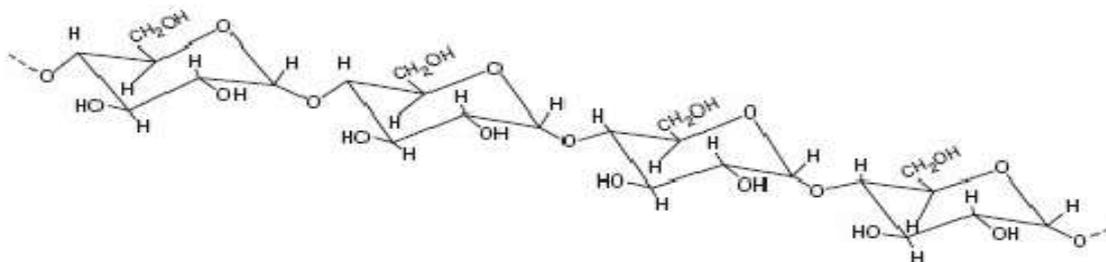


Figure I.3 : Structure de l'amylose [9]

La conformation et le mode de liaison de l'amylose lui permettent d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6, 7 ou 8 unités glucose par tour. Ces hélices forment des cavités hydrophobes qui confèrent à l'amylose sa capacité à complexer des molécules hydrophobes telles que l'iode, des acides gras ou des alcools. Cette capacité est utilisée pour la caractérisation analytique de l'amylose dans l'amidon. En effet, l'amylose a la capacité de lier 20% de sa masse à l'iode et forme un complexe présentant une coloration bleue qui est caractérisé par une

longueur d'onde maximale d'absorption comprise entre 620 et 640 nm. La séparation de l'amylose se fait par fractionnement alcoolique notamment avec le butanol [27].

I.3.2.2 Amylopectine

L'amylopectine est un polymère hautement ramifié constitué de centaines de chaînes d'unité de glucose, reliées principalement par des liaisons α (1,4) et par 5 à 6 % de liaisons α (1,6), responsables des ramifications (**figure I.4**). Il est le constituant principal de la plupart des amidons (70 à 100 %)

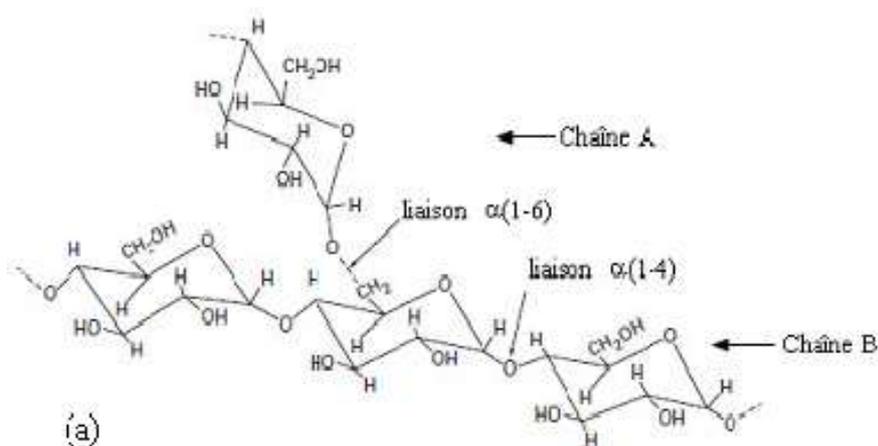


Figure I.4 : Structure de l'amylopectine. [25]

L'amylopectine est constituée d'un ensemble de grappes de chaînes généralement classifiées A, B ou C. Les chaînes A, portées par les chaînes B, sont liées à la structure par des liaisons α (1,6) et sont les plus courtes avec un degré de polymérisation compris entre 12 et 20. Les chaînes B, sont reliées à l'unique chaîne C d'une macromolécule d'amylopectine qui porte l'unique extrémité réductrice, par des liaisons α (1,6). Les chaînes B portent une ou plusieurs chaînes A et/ou B (**Figure I.5**). Le degré de polymérisation moyen des chaînes B et C varie de 30 à 45.

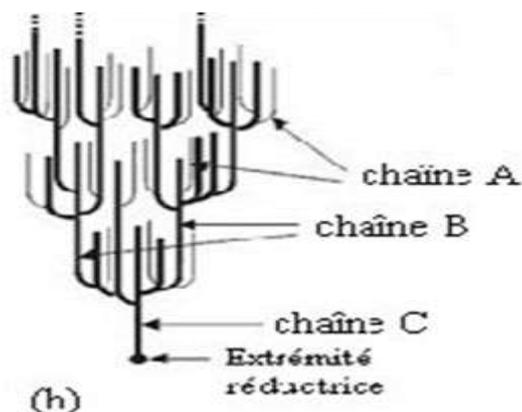


Figure I.5 : Classification des chaînes et organisation en grappes de l'amylopectine [25]

Les différences structurales, liées à l'origine botanique, portent essentiellement sur le rapport chaînes longues/chaînes courtes qui serait de l'ordre de 5 pour les amylopectines de tubercules et de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et légumineuses [26].

L'amylopectine a une masse molaire qui varie de 107 à 108 g/mol.

Elle possède une faible capacité à lier l'iode (moins de 1 % en masse) ; le complexe formé de couleur brune est identifié à la longueur d'onde maximale de 540 nm.

I.3.3 Morphologie des grains d'amidon

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire...), la composition (amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (**figure I.6**).

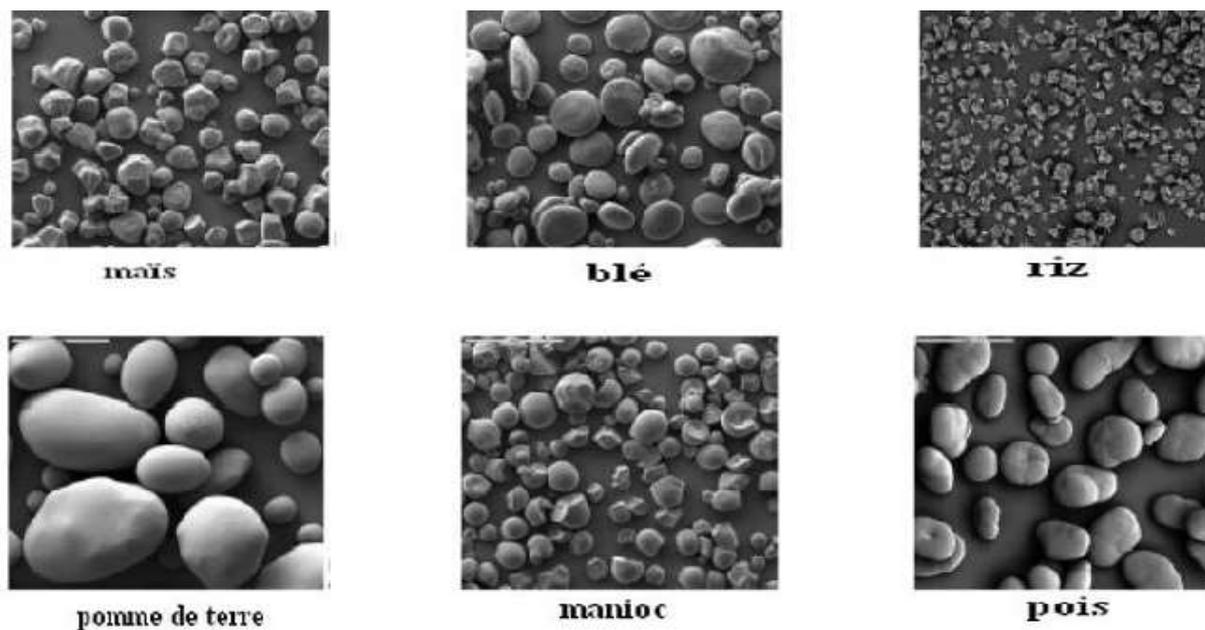


Figure I.6: Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (Grossissement $\times 280$). [9]

I.3.4 Structure semi-cristalline et amorphe des grains d'amidon

Les grains d'amidon sont des entités semi-cristallines et amorphe, appelées sphérolites. Un sphérolite est un arrangement poly cristallin, constitué de lamelles cristallines séparées par des lamelles amorphes. La croissance d'un sphérolite se fait à partir d'un point de nucléation central et est limitée par la croissance du sphérolite voisin ou par un obstacle tridimensionnel. La croissance du sphérolite est assurée par les branchements de la cristallite centrale. Dans le cas de l'amidon, l'amylopectine est la structure qui détermine l'organisation cristalline du granule (**Figure I-4**). Les chaînes courtes A, qui forment des doubles hélices gauches, forment les lamelles cristallines et les zones de branchements des chaînes A et B forment, avec les chaînes d'amylose, les domaines amorphes [28].

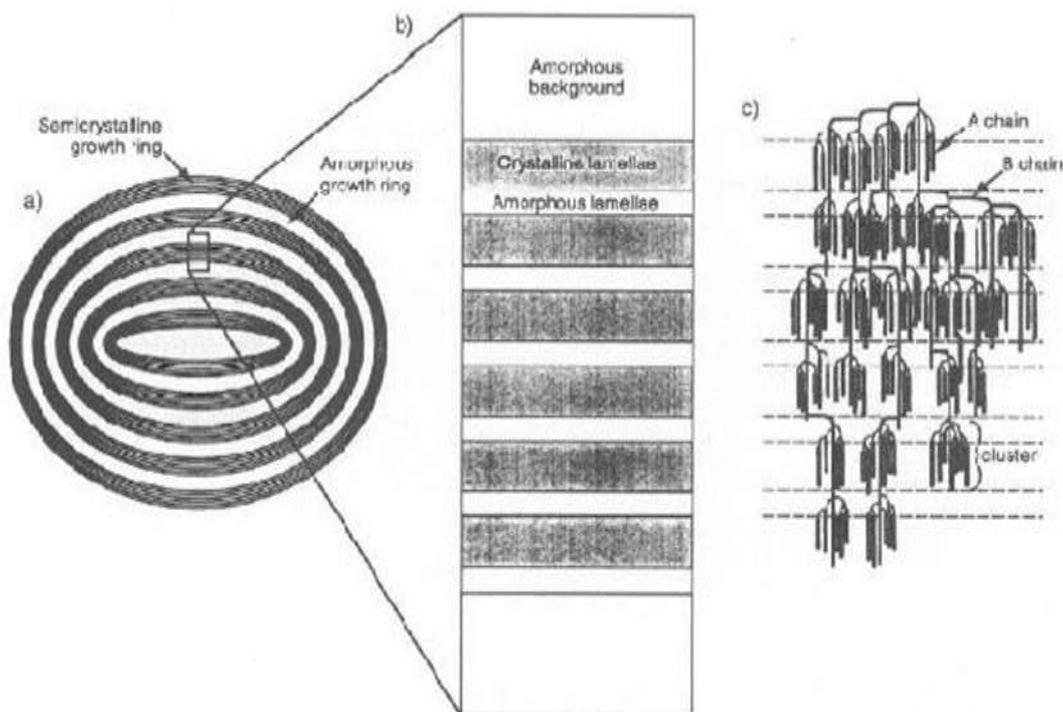


Figure I.7: Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon (a) Le granule, formé d'anneaux semi-cristallins et amorphes (b) Zoom sur la structure interne : l'anneau semi-cristallin se compose d'arrangements de lamelles cristallines et de lamelles amorphes (c) Structure en grappe de l'amylopectine dans l'anneau semi-cristallin [22].

I.3.5 Amidon thermoplastique

L'amidon sous forme de granulés, trouve beaucoup d'applications dans l'industrie. A l'état natif, Il possède une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, phénomène lié à la densité des interactions hydrogènes intermoléculaires. Il est ainsi nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique grâce à des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères. Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant et à des traitements hydro destruction de la structure cristalline de l'amidon [21] : plastification externe, ou par modification chimique : plastification interne.

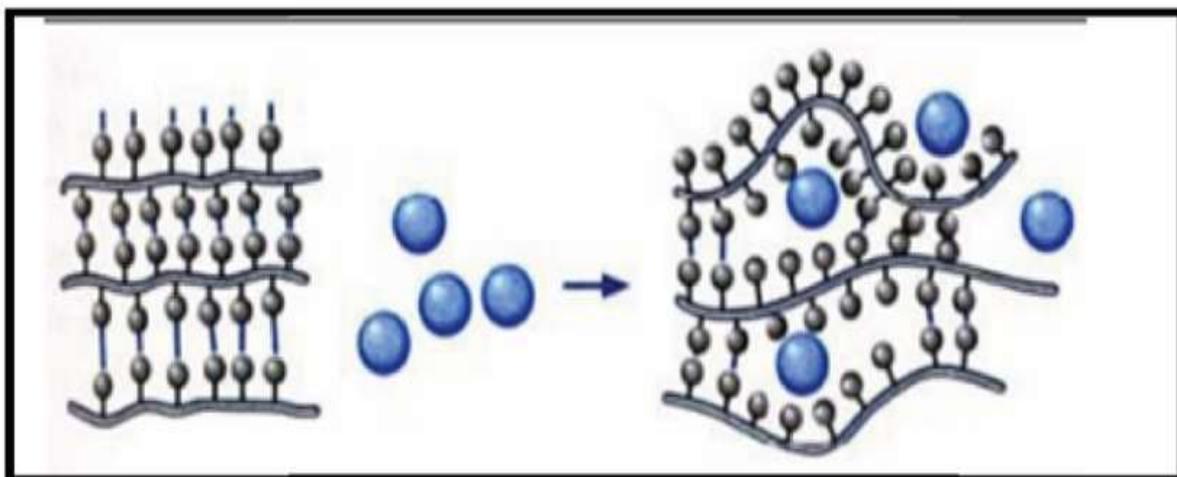


Figure I.8: Schéma représentatif de la plastification de l'amidon par un plastifiant.

[21]

Comme on peut le voir sur le schéma ci-dessous (**figure I.8**), le plastifiant (molécules bleues) va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant. Cela va ainsi grandement augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) et une diminution de la température de fusion (T_f). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granulé d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise [30].

I.3.6 Plastifiants

En général, les plastifiants sont les solvants du polymère qui permettent la fusion de la partie cristalline (destruction de la structure granulaire) et augmentent la mobilité des chaînes. Ce sont des composés de faible poids moléculaire capable de s'insérer entre les chaînes de polymères et de remplacer les interactions intermoléculaires par formation des liaisons hydrogène. Cette nouvelle interaction entre le plastifiant et le polymère donne naissance à un matériau de propriétés mécaniques et barrières (gaz et vapeur d'eau) améliorées. Parmi les plastifiants les plus courants, on peut citer : Les polyols. Dans la famille des polyols, le plastifiant le plus rencontré dans la littérature est clairement le glycérol. Le pouvoir plastifiant de ce dernier est très bon à partir de faibles températures ($\sim 60^\circ\text{C}$) dû à sa faible masse molaire et à son nombre important de groupes hydroxyles par molécule.

Un plastifiant est un solvant lourd incorporé aux polymères, l'introduire fait détruire les interactions entre les chaînes responsables de la cohésion mécanique [31] ; en vue de faciliter la mise en forme et de réduire la fragilité du produit fini [32].

Les quantités de plastifiant ajoutées au polymère varient en fonction des propriétés requises, en fonction de la destination finale du produit, la proportion de plastifiants oscille entre 15% et 60% (généralement entre 35 % et 40 % pour la plupart des applications souples) [33].

Le but d'utiliser un plastifiant est de minimiser les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère [34]. L'ajout du plastifiant fait créer un volume libre dans le polymère qu'il l'occupe après son incorporation, donc il résulte un abaissement de T_g (donc facilité de mobilité des chaînes moléculaires et passage de la phase rigide à la phase plastique) [35].

Il existe de nombreuses familles de plastifiants [36] :

- Les phtalates
- Les adipates
- Les trimellitates
- Les sébacates
- Les benzoates
- Les citrates,
- Les phosphates
- Les époxydes
- Les polyesters

I.3.7 Classification des plastifiants

On peut classer deux types de plastifiant :

I.3.7.1 Plastifiants primaires

Ils ont un effet plastifiant permet de l'utiliser seul. On distingue : [31]

- Les esters phtaliques.
- Les esters phosphoriques et d'autres....

Ces plastifiants en général ont un bon pouvoir gélifiant.

I.3.7.2 Plastifiants secondaires

Ces plastifiants possèdent une compatibilité étant limitée avec le Dioctyle de phtalates (DOP), les utilisent à cause de leurs propriétés spécifiques que pour leur effet plastifiant [37].

I.3.8 Amidon plastifié

L'amidon a des propriétés thermoplastiques qui sont obtenues en déstructurant le granule natif en présence d'eau et de plastifiants, sous contraintes thermomécaniques. Le résultat de la déstructuration est un mélange homogène d'amidon plastifié (Plasticized Starch), qui peut être mis en forme à l'aide des techniques traditionnelles de plasturgie (injection, extrusion). Les plastifiants sont, en général, les polyols (glycérol, sorbitol...) ou leurs mélanges. Ils ont un point d'ébullition élevé et ne sont pas évaporés pendant le processus. La transformation de granules semi-cristallins d'amidon natif en matériau plastique homogène dépend des conditions d'extrusion (SME, température...), de la quantité d'eau et des plastifiants [38].

Au cours de la transformation, les granules perdent tout ou partie de leur cristallinité. La viscosité intrinsèque à l'état fondu diminue, l'amidon est alors déstructuré et partiellement dépolymérisé. Les propriétés de l'amidon thermoplastique, ainsi obtenu, sont dépendantes de la quantité de plastifiant contenu dans le matériau et du type d'amidon (plus particulièrement de l'apport amylose/amylopectine). De plus, ces propriétés vont évoluer avec le temps, en fonction des conditions de stockage. Les phénomènes, qui se produisent au cours du vieillissement, sont complexes et conduisent dans tous les cas à un matériau plus rigide [39,40].

L'amidon plastifié présente de nombreux avantages en comparaison aux polymères thermoplastiques synthétiques. Son utilisation est cependant limitée par ses propriétés mécaniques modestes et par sa sensibilité à l'eau. Il existe aujourd'hui de nombreux travaux concernant l'amélioration des propriétés mécaniques et la diminution de l'hydrophilie de l'amidon thermoplastique [41]. Ces divers travaux ont révélé l'importance des mélanges amidon thermoplastique/polyesters biodégradables [42,43] d'une part et des composites d'amidon thermoplastique renforcé par des fibres naturelles [44,45], d'autre part. Ces matériaux présentent des propriétés intéressantes, puisque non seulement ils possèdent de meilleures propriétés mécaniques mais aussi ils sont plus résistants à l'eau tout en préservant la biodégradabilité de l'amidon thermoplastique.

I.3.9 Préparation et propriétés de films à base de biopolymères :

Il existe deux voies de préparation sont couramment utilisées pour les films plastiques : -**Par voie sèche**

-**Par voie humide**

I.3.9.1 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 qui est un procédé de transformation en continu. Le matériau granulé est introduit dans un tube chauffé muni d'une vis sans fin. Le matériau ramolli et homogénéisé est poussé, comprimé puis passe à travers une filière à la sortie de laquelle la mise en forme est faite.

Le procédé par voie sèche requiert plus d'équipements que le procédé par voie humide et 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 [46].

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.3.9.2 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. La solution filmogène est parfois chauffée et son pH peut être ajusté pour améliorer les propriétés du film [46]. Pour former un réseau filmogène tridimensionnel effectif, les interactions entre chaînes de biopolymères sont critiques. Ces interactions dépendent du polymère utilisé et des composants associés, de la température de séchage et de la vitesse de séchage, de l'humidité, du pH et de la concentration en plastifiant.

Pour former des films minces, le « *casting* » ou coulage est l'une des méthodes les plus utilisées. Elle consiste à étaler sur un support une solution ou un gel de polymère.

L'épaisseur du film est déterminée par la concentration en polymère et par l'épaisseur initiale de la solution ou du gel qui est généralement ajusté par une barre d'étalement. Elle 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* ».

Dans le *spraying*, une solution de polymères est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes sur une surface et permet d'obtenir des films très fins. Dans le moulage par trempage, le moule est trempé dans la solution de la matière gélifiée à mettre en forme et se recouvre d'une couche

homogène de gel de polymère. La durée du trempage détermine l'épaisseur du film.

I.3.10 Films à base de biopolymères naturels

Ces dernières années, on rencontre fréquemment dans la littérature liée aux emballages des mots tels que « biodégradable », « biocompatible », « compostable », « durable », « vert » et « biopolymères ». Cela reflète les préoccupations de la société sur les problèmes environnementaux causés par les déchets solides non-biodégradables et l'épuisement des ressources naturelles.

Bien que les produits à base de polymères synthétiques issus de la pétrochimie aient été largement utilisés dans une variété de matériaux d'emballage, ils deviennent une source importante de déchets après leur utilisation en raison de leur faible biodégradabilité.

Avec la demande croissante des consommateurs pour des aliments de haute qualité et des préoccupations sur des ressources naturelles limitées et l'environnement, l'utilisation des ressources renouvelables pour produire des matériaux d'emballage biodégradables / comestibles qui peuvent maintenir la qualité des produits et réduire le problème d'élimination des déchets est largement explorée. Par conséquent, une variété de biopolymères renouvelables tels que les polysaccharides, les protéines, les lipides et leurs composites, issus de ressources végétales et animales ont été étudiés pour le développement des matériaux d'emballage comestibles / biodégradables pour remplacer leurs homologues non-biodégradables issus de la pétrochimie.[47] Les matériaux d'emballage procurent une protection physique et créent de bonnes conditions physico-chimiques essentielles pour une durée de vie satisfaisante des produits.

Le système d'emballage, doté de propriétés barrières à l'eau et aux gaz et de propriétés mécaniques appropriées, empêche la détérioration du produit due à des facteurs physico-chimiques ou biologiques et maintient la qualité globale au cours du stockage et de la manutention.

Après leur durée de vie utile, il est souhaitable que les matériaux d'emballage se biodégradent dans un délai raisonnable sans causer de problèmes de déchets sur l'environnement. Dans ce sens, les matériaux d'emballage à base de biopolymères améliorent la qualité et prolongent la durée de vie du produit en réduisant au minimum la croissance microbienne dans celui-ci. Ils peuvent servir non seulement comme barrières à l'humidité, à la vapeur d'eau, aux gaz et aux solutés, mais aussi servir de vecteurs de certaines substances actives. En outre, les films biopolymères permettent l'incorporation d'une grande variété

d'additifs tels que les antioxydants, les agents antifongiques, les agents antimicrobiens, les couleurs et d'autres nutriments. [48]

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 et à des faibles coûts.

Cependant, les propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau relativement pauvres des films biopolymères sont à l'origine d'une limitation majeure à leur utilisation industrielle. Les films à base de protéines et de polysaccharides possèdent en général de bonnes propriétés barrières à l'oxygène à faible humidité relative et ont de bonnes propriétés mécaniques, mais leurs propriétés barrières à la vapeur d'eau sont médiocres en raison de leur caractère hydrophile. [49] Des efforts de recherche portant sur l'amélioration des propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau des films à base de biopolymères naturels sont faits.

Les avantages des films à base de biopolymères naturels sur les matériaux plastiques conventionnels sont nombreux. On peut citer entre autres leur comestibilité et leur biodégradabilité ; leur amélioration des propriétés organoleptiques des aliments telles que l'apparence, l'odeur, la saveur ; leur faible coût et leur abondance et leur renouvelabilité annuelle.

I.3.11 Additifs

Des plastifiants et d'autres ingrédients sont combinés avec les biopolymères filmogènes pour modifier les propriétés physiques ou pour ajouter des fonctionnalités aux films. Les plastifiants sont des agents de faible poids moléculaire incorporé dans les matériaux polymères filmogènes pour augmenter la flexibilité et la traitabilité du film. [49] Ils provoquent une augmentation du volume libre de la structure du polymère ou la mobilité moléculaire d'une matrice polymère et une diminution de la proportion régions cristallines / régions amorphes et un abaissement de la température de transition vitreuse. [47] Parfois, d'autres ingrédients tels que des antioxydants, des antimicrobiens, des nutraceutiques, des arômes et des colorants sont ajoutés dans des solutions filmogènes pour réaliser des emballages actifs.

Ces matières premières naturelles sont abondantes, renouvelables, et biodégradables, ce qui fait d'elles des matières premières attrayantes pour des plastiques écologiques. Toutefois, l'application des plastiques à base de biopolymères naturels est limitée en raison de leurs propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau qui sont inférieures à celles des plastiques synthétiques issus de la pétrochimie. [47]

I.3.12 Facteurs influençant les propriétés des films à base d'amidon

En raison de leur coût faible, de leur caractère biodégradable et ressources renouvelables [50]. Plusieurs travaux réalisés à ce jour mettent en évidence les propriétés des films à base d'amidon obtenus par casting [51-53]. Malgré des contraintes à la rupture tout à fait acceptables (30-60 Mpa), comparable au polyéthylène basse densité (30 Mpa), les matériaux à base d'amidon sont fragiles (Allongement à la rupture 6 %) [53].

La structure ramifiée de l'amylopectine qui gêne la formation des enchevêtrements explique renouvelable, les amidons sont des matériaux de choix pour la fabrication des films issus des valeurs médiocres de contraintes à la rupture ; l'amylose, de structure linéaire et souple, compense cette rigidité et sa teneur devient un paramètre important [54].

Les propriétés des films ainsi que les conditions de stockage et d'utilisations sont déterminées par la valeur de la température de transition vitreuse (T_g). Celle-ci peut être modifiée par l'adjonction de plastifiants. La teneur en eau qui détermine la structure semi-cristalline dans l'amidon natif, devient un paramètre d'influence des propriétés dans l'amidon amorphe car dans cet état, l'eau joue un rôle de plastifiant. La cristallinité de la matrice de polymère constitue également un paramètre et sera influencée par la masse molaire et la structure linéaire ou non des chaînes du polymère.

I.3.13 Nature et teneur du plastifiant

Les plastifiants sont des additifs qui améliorent la plasticité ou la flexibilité des polymères. Leur ajout permet de faciliter la mise en forme et a pour effet de diminuer la T_g . En science des polymères, le mécanisme d'action du plastifiant est expliqué par la théorie du volume libre, initialement développé pour l'écoulement d'un fluide de sphères denses, et défini par le volume non occupé autour d'une sphère [55].

Des études sur l'effet de divers plastifiants (glycérol, sorbitol, diéthylène glycol, ...) sur les caractéristiques des films à base d'amidon [56] ont permis d'identifier les composés les plus efficaces. L'éthylène glycol et le diéthylène glycol sont les deux plastifiants les plus efficaces

pour leur effet de diminution de la Tg de l'amidon. L'addition de 16 % (base sèche ; g/g) de plastifiant total (eau + plastifiant) permet d'abaisser la Tg en dessous de la température ambiante. Le glycérol et le sorbitol sont deux plastifiants connus de l'amidon qui sont les plus utilisés en raison de leur efficacité et de leur caractère alimentaire.

Chapitre II : Partie Expérimental

Chapitre II : Partie Expérimentale

II.1 Introduction

Après une revue bibliographique générale sur le sujet de ce travail, dans le présent chapitre nous allons détailler le procédé à fabrication de films biodégradables, Et Les techniques de caractérisations structurales et des principales propriétés des films obtenus ont été expliquées.

II.2 Matériaux utilisés

II.2.1 L'amidon

L'amidon de maïs utilisé pour la préparation de la matrice thermoplastique et ses différents films le type : l'amidon de maïs (commercial, la Maïzena).

II.2.2 Le glycérol

Dans cette étude, le glycérol est utilisé comme plastifiant, en plus de l'eau. Il a été pourchassé de chez VWR, PROLABO.C'est un liquide visqueux transparent et soluble dans l'eau.

Tableau II.1 : Les propriétés du glycérol utilisé

Produits	Propriétés
Glycérol	Formule chimique $C_3H_8O_3$ Mn : 92.09 g/mol Densité: 1.25 g/ml (at 25°C) T.éb : 182°C T.f : 20°C Point d'éclair. 160°C

II.2.3 Autres produits

L'acide chlorhydrique, obtenu de chez Sigma-Aldrich de concentration 37%, a été utilisé pour la déstructuration de l'amidon dans la solution pour aider la séparation de l'amylopectine et l'amylose et donc faciliter le passage de cette dernière dans la solution.

L'hydroxyde de sodium (NaOH) sert à diminuer la viscosité du mélange et de neutraliser ce dernier après l'ajout de (HCl). Il a été pourchassé de chez Sigma-Aldrich.

II.2.4 Préparation des films d'amidon thermoplastique

Les films à base de l'amidon de maïs (commercial, la Maïzena) ont été préparés par moulage par coulée (casting), selon le protocole expérimental décrit par **Gao Yurong and Li Dapeng**. Avec la variation de taux de plastifiant dans les différents films.

III.3 Techniques de caractérisation

Les films préparés ont été caractérisés par différentes techniques pour l'évaluation de leurs différentes propriétés :

II.3.1 La spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie moyenne infrarouge est beaucoup utilisée pour l'étude de la structure des molécules pour des applications chimiques. La technique était limitée essentiellement par la lenteur d'acquisition des spectres car la séparation des longueurs d'onde était réalisée séquentiellement par un monochromateur dispersif (prisme ou réseau).

L'optique iD7 ATR maximise le débit d'énergie, de sorte que vous obtenez des données spectrales de haute qualité en quelques secondes. Un fonctionnement robuste et simple est assuré par le système de montage fiable du cristal et la technologie de puce Thermo Scientific™ Smart™ qui intègre l'iD7 ATR dans votre spectromètre Nicolet iS5, grâce à l'utilisation de l'interférométrie et la transformée de Fourier (TF), l'application de la spectroscopie IR s'est généralisée dans tous les domaines d'investigation. Les spectromètres IR ont transformé de Fourier (IRTF) peuvent de nos jours concurrencer les techniques utilisées en routine dans les laboratoires.



Figure II.1 : Photographie de l'appareil FT-IR ID7 Nicolet IS5 utilisée

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement cinq parties :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires dépendant de la technique spectroscopique employée et le mode de mesures utilise (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre IRTF peut comporter un ou plusieurs détecteurs.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

L'analyse a été réalisée sur la matrice à base d'amidon de maïs thermoplastique.

L'intervalle utilisé est entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

II.3.2 LES TESTS DE CARACTERISATION MECANIQUE

II.3.2.1 Les essais mécaniques

De nombreux matériaux utilisés sont soumis à des forces ou à des charges ; tel est le cas des polymères ou des plastiques. Il faut donc connaître les caractéristiques du matériau et concevoir la pièce de manière qu'elle ne se déforme pas trop et qu'elle ne se casse pas. Le comportement mécanique d'un matériau reflète sa réponse (déformation) à une charge ou à une force appliquée.

On détermine les propriétés mécaniques des matériaux par des expériences minutieuses en laboratoire aussi proche que possible des conditions d'utilisation. Les facteurs à considérer comprennent la nature de la charge appliquée, la durée de l'application et les conditions du milieu. La charge peut exercer une traction, une compression, ou une scission, et sa valeur peut être constante ou varier d'une manière continue. L'application peut ne durer qu'une fraction de seconde ou durer plusieurs années. La température de service peut être un facteur important.

II.3.2.1.1 Essai de traction

L'essai de traction est l'un des essais normalisés les plus largement utilisés pour mesurer les propriétés mécaniques d'un matériau polymère (film plastique). Il est utilisé - en fonction du matériau - comme méthode standard correspondant à une norme bien définie

pour la détermination de la limite d'élasticité, de la résistance à la traction, l'allongement à la rupture et d'autres grandeurs caractéristiques du matériau.

Cela se fait habituellement en mesurant en continue la force qui se développe lorsqu'une éprouvette du matériau est allongée à une **vitesse constante** d'extension. A partir de ce test une courbe contrainte-allongement est obtenue à partir de laquelle les différentes caractéristiques du matériau peuvent être déterminés.

Machine utilisée

ZwickRoell est un fournisseur mondial de machines d'essai des matériaux, on effectue il est le leader mondial de l'innovation dans le domaine de l'essai de matériaux il est considéré comme un partenaire de confiance pour des résultats d'essai fiables.

Une adéquation parfaite de tous les composants de la machine d'essai est le prérequis indispensable à l'obtention de résultats d'essai fiables pour vos essais de matériaux et composants. Pour ce faire, la société a développé et fabriqué eux même les bâtis de charge et tous les principaux composants. Qu'on réalise des essais de traction, de compression ou de flexion, des essais de fonctionnalités ou des essais standards...



Figure II.2 : Photographie de la machine de traction utilisée (Zwick Roell Z 0.5)

2. Domaine d'application

Le présent document définit le mode opératoire à suivre pour déterminer les propriétés d'un échantillon de produit fini d'un film plastique ou composite à base de plastique dont l'épaisseur est de < 1 mm

Les propriétés que cette méthode nous permet de définir sont :

- Le module de traction
- Le module sécant à 1% d'allongement
- La limite d'élasticité (résistance élastique)
- L'allongement à la limite d'élasticité
- Contrainte nominale (résistance de traction)
- Allongement à la contrainte nominale
- Résistance à la rupture
- Allongement à la rupture

L'essai effectué à vitesse constante nous permet de tracer les courbes contrainte/allongement grâce aux valeurs recueillies de l'extensomètre et de la cellule de charge.

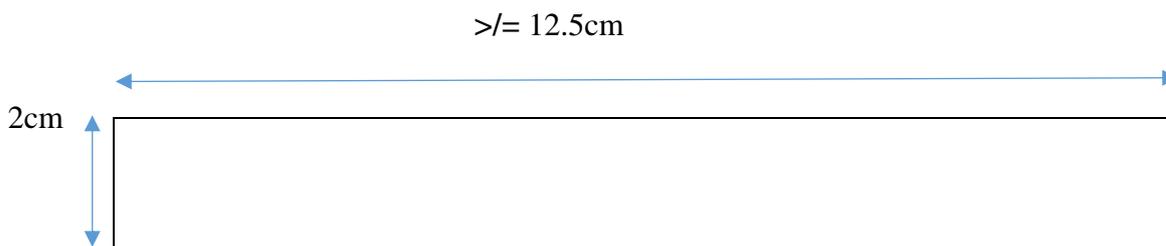
3. Abréviation

- Allongement nominale à la rupture **ϵ_b**
- Contrainte d'élasticité **σ_b**
- Module de traction **E_t**

4. Moyens

- Machine de traction universel ZwickRoell avec test Control II
 - Cellule de charge 500N
 - Extensomètre classe I
 - Logiciel Test expert II
 - Cutter
 - Règle métallique gradué
 - Gabarit de coupe 20 mm

5. Eprouvette



Longueur : 12,5cm

Largeur : 2cm

Epaisseur : 2mm

Remarque : les éprouvettes doivent être prélevées d'un échantillon exempt de pile, froissement ou contaminé distribué sur toute la largeur du film uniformément.

Pour le bon déroulement du teste nous avons besoin de déposé au moins 5 éprouvette dans chaque direction (transversale/longitudinal) et doivent être identifié en conséquence lors du prélèvement.

6. Description

- Mettre sous tension la machine et lancer le logiciel a test expert
- Vérifier le bon fonctionnement de tous les organes de sécurité (voir manuel d'utilisation ZwickRoell)
- Valider les paramètres d'essai à l'onglet Assistant :

- Essai préliminaire :

Position initiale : 75mm

Pré charge : désactivé

- Paramètre

Type de courbe : automatique

Module de traction : $v=100\text{mm}/\text{min}$; Méthode : Régression ; Début : $\varepsilon=0.05\%$; Fin : $\varepsilon=0.25\%$

Contrainte élastique : $v=100\text{mm}/\text{min}$; chute de force : 1% ; Sensibilité : 0.5% ; Fin : $\varepsilon=0.25\%$

Seuil de rupture : à 10% de chute de force max

Aspect Média : Désactivé (non équipé)

Paramètre PV : voir chapitre 6

- Rappeler l'outillage à la position initiale et placer l'éprouvette entre les pinces de préhension de manière à ce qu'elle soit droite et non tendu (la valeur de force lu à cette étape de l'essai doit être $< 0.5N$)

- Fermer Barrière de protection et démarrer l'essai.

- A l'arrêt de la rupture attendre que l'outillage soit en position initiale pour ouvrir la barrière de protection et retiré l'éprouvette rompu.

- Recommencer pour chaque éprouvette

Remarque : Les éprouvettes de direction différente doivent être enregistrées dans des sous-séries différentes.

- **Test aberrant :**

Si le test est interrompu, l'éprouvette glisse entre les pinces ou la courbe présente un départ parabolique l'éprouvette doit être remplacé et ne doit pas être prise en compte dans les résultats de l'essai.

En outre un test Grubbs avec une signifiante $\alpha=5\%$ et appliqué pour toutes les valeurs des résultats d'une même sous série (résultats inscrit dans les statistiques).

- **Détermination du module Sécant à $\epsilon=1\%$:**

Pour chaque essai :

$$E_{1\%} = \frac{\sigma_x}{0.01}$$

- **Détermination du module de traction :**

$$E_t = \frac{\sigma_{0.25\%} - \sigma_{0.05\%}}{0.002}$$

- **Estimateur du module de Young :**

Remarque : A n'utiliser que pour un test comparatif :

$$E_{\text{young}} = \frac{\sigma_y}{\epsilon_y} \text{ (MPa)}$$

Lors des essais de traction, on a utilisé des échantillons de matériau (film) de 12.5cm de longueur et de 2cm de largeur qui sont ensuite placé dans l'appareil puis étiré jusqu'à la rupture. Afin d'éviter de fausser le résultat, la vitesse d'allongement appliquée doit être faible. La force et la déformation de l'éprouvette sont mesurées, lors de l'essai de traction, L'appareil utilisé est une machine d'essai de traction Zwick Roell Z 050. (**Figure II.3**). La vitesse de déformation utilisée est égale à 1 mm/min, la vitesse d'essai est égale à 1mm/min et une pré charge égale à 1 N.

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Après avoir détaillé les étapes du procédé suivi pour l'élaboration des films plastiques à base d'amidon ainsi que les différentes techniques de caractérisation dans le chapitre II, on procèdera dans le présent chapitre à l'étalement des différents résultats trouvés avec les discussions adéquates pour essayer de tirer les enseignements de ce travail

Ce chapitre porte en première partie sur la spectroscopie infrarouge. En deuxième partie nous avons procédé sur la caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux étudiés par essai de traction. Cette caractérisation nous a permis de définir les différents domaines de comportements élastique et plastique et ainsi identifier la contrainte à la rupture, le module à la traction et l'allongement à la rupture.

III.2 Résultat de la spectroscopie infrarouge ((IFTR)

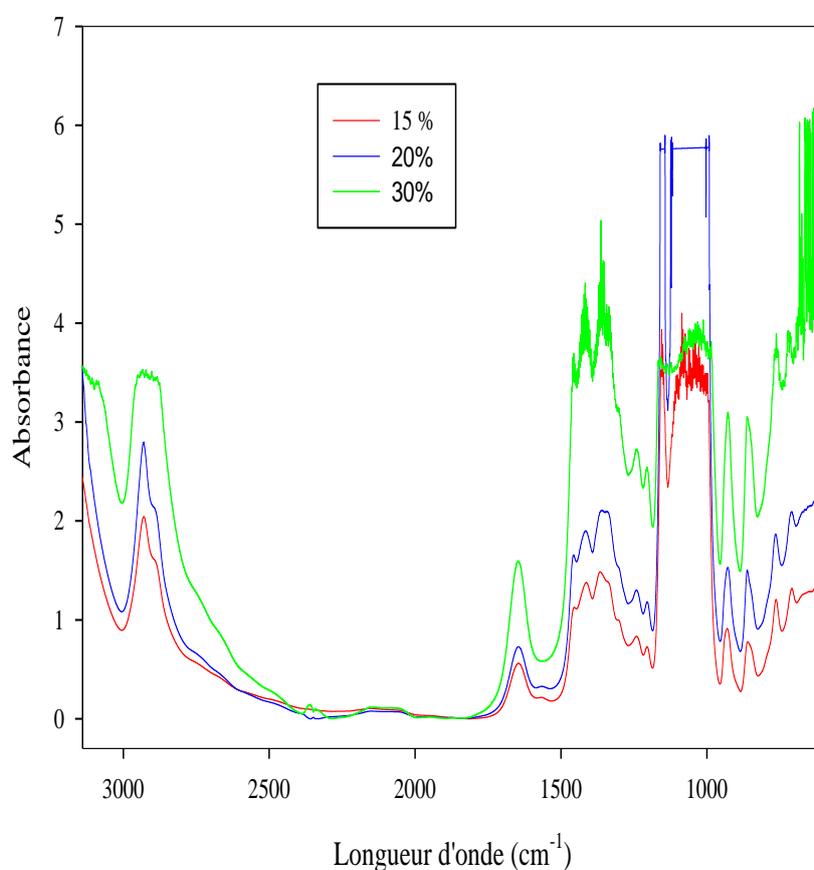


Figure III.1: Spectre infrarouge IFTR de l'échantillon.

La **figure III.1** présente les spectres infrarouges des films à base d'amidon de maïs, ces derniers présentent une allure qui correspond bien au profil d'un polysaccharide cité précédemment dans la littérature [57]. On a observé une large bande spectrale dans la région de 3000 cm^{-1} qui est attribué au liaison OH [58], le pic aux environs de 2925 cm^{-1} est associé aux vibrations d'élongation C-H, les bandes localisées dans la région entre 1236 et 1477 cm^{-1} sont désignées respectivement pour la déformation dans le plan du groupe CH_2 dans la chaîne de l'amidon ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$) et aux liaisons O-H correspond à l'eau liée contenue dans le polymère [59], le pic d'absorbance prononcé dans les longueurs d'ondes 1180 cm^{-1} est attribué aux vibrations du C-O dans le groupement C-O-C présent dans la chaîne anhydroglucose et dans le groupement C-O-H. Les pics observés entre 820 et 960 cm^{-1} dues aux vibrations de la chaîne cyclique du pyranose présents dans le glucose [60]

Ainsi on peut également observer une augmentation du pic de déformation de la liaison O-H dans l'intervalle de longueur d'onde entre 1125 et 1300 cm^{-1} et une autre augmentation de la bande de l'élongation de la liaison C-O pour la formulation de 20% qui signifie des interactions physiques entre l'amidon et le glycérol.

III.3 Propriété mécanique (essai de traction)

Les propriétés mécaniques reflètent la durabilité des films et leur capacité à améliorer l'intégrité mécanique des aliments. Les figures 2 à 4 présentent les effets de l'incorporation d'un plastifiant, en l'occurrence le glycérol, à différentes concentrations sur les propriétés mécaniques des films

Les valeurs de la contrainte à la rupture, de l'allongement à la rupture et du module initial sont données dans le **tableau III.1**.

Tableau III.1: Propriétés mécaniques des films en fonction de la concentration de glycérol

Glycérol (%)			
	σ (Mpa)	ε (%)	E (Mpa)
15	$23,7 \pm 4,73$	$3,06 \pm 0,56$	$667 \pm 51,61$
20	$26,43 \pm 2,12$	$4,63 \pm 0,91$	$552,54 \pm 118,79$
30	$5,48 \pm 3,54$	$45,33 \pm 2,82$	$149,66 \pm 12,72$

σ : Contrainte à la rupture ; ϵ : Déformation à la rupture ; E : module de Young

Il apparaît évident que le module de Young (**figure III.2**), la contrainte à la rupture (**figure III.3**) et l'allongement à la rupture (**figure III.4**) sont fortement influencés par la concentration de glycérol.

III.3.1. Résultat du Module de Young

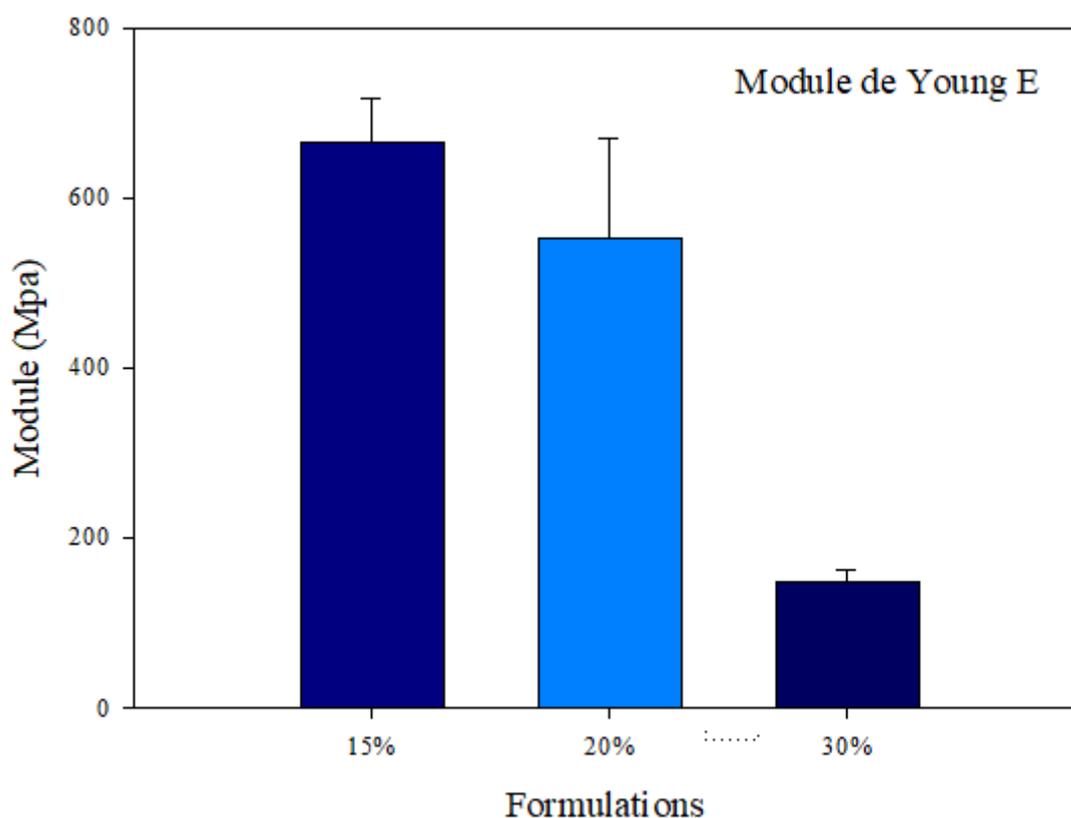


Figure III.2 : Histogramme du module de Young

En se référant à la littérature (Arvanitoyannis, 1999 ; Arvanitoyannis *et al.*, 1997 ; Arvanitoyannis *et al.*, 1998) [61], les propriétés mécaniques des films à base de biopolymères plastifiés ont toujours été fortement influencées par le plastifiant. Ceci s'explique par le fait qu'aux concentrations élevées de plastifiant, les films à base de biopolymères ont une faible cristallinité, ce qui conduit à une diminution significative des propriétés mécaniques.

D'après nos résultats on observe une diminution du module de Young en augmentant le taux de glycérol ce qui traduit par l'augmentation de la flexibilité ou l'élasticité.

III.3.2. Résultat de contrainte à la rupture

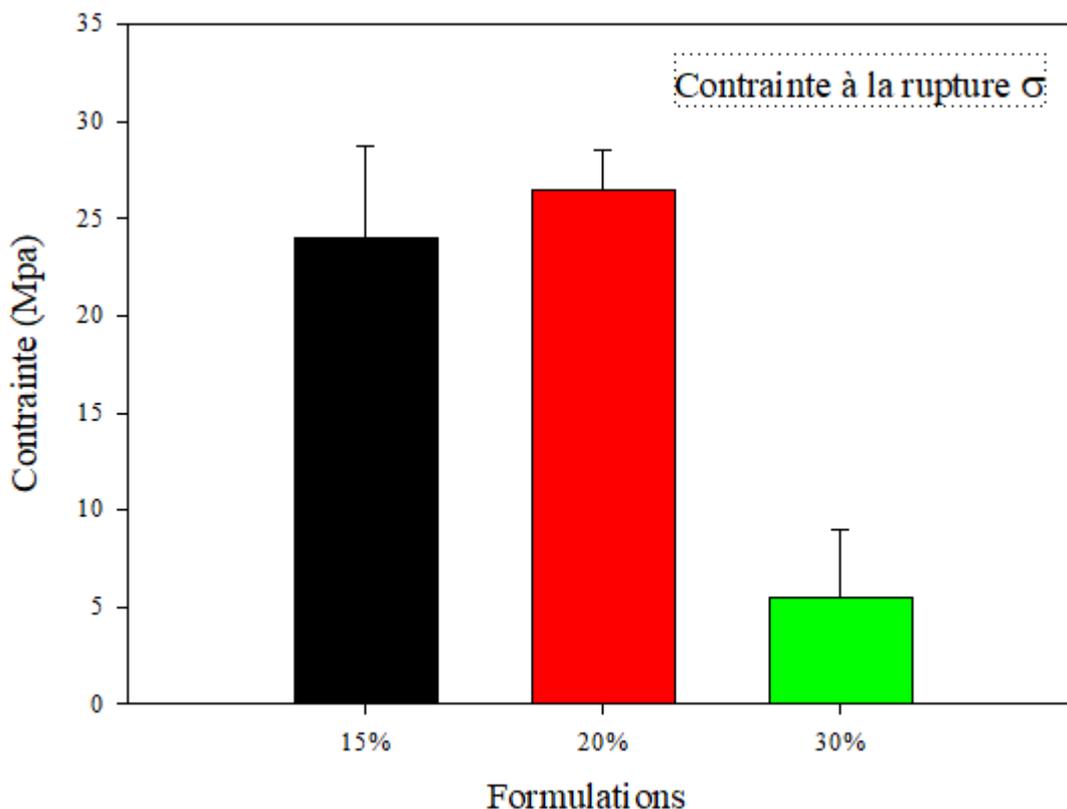


Figure III.3: Histogramme de la contrainte à la rupture des différents échantillons

En se référant à la littérature (Arvanitoyannis, 1999 ; Arvanitoyannis et *al.*, 1997 ; Arvanitoyannis et *al.*, 1998) [61], les propriétés mécaniques des films à base de biopolymères plastifiés ont toujours été fortement influencées par le plastifiant. Ceci s'explique par le fait qu'aux concentrations élevées de plastifiant, les films à base de biopolymères ont une faible cristallinité, ce qui conduit à une diminution significative de la rigidité.

D'après nos résultats on observe une augmentation de la contrainte à la rupture quand on augmente le taux du plastifiant de 15 à 20% puis une diminution quand on passe à 30 %. L'augmentation de la contrainte à 20% revient aux interactions physiques entre le glycérol et l'amidon qui lui ont causé une certaine résistance et ceux-là est confirmé dans FTIR.

II.3.3. Résultat de l'allongement à la rupture

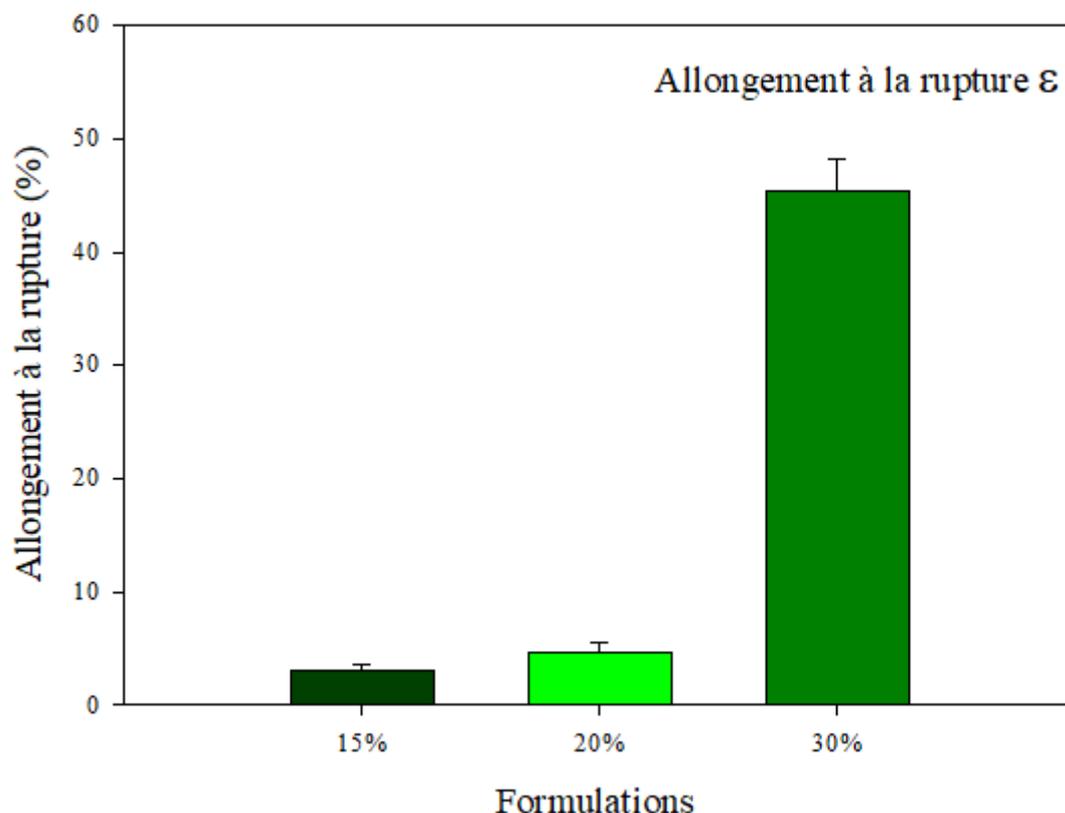


Figure III.4 : Histogramme d'allongement nominale à la rupture.

L'effet de l'augmentation de la concentration du plastifiant sur les propriétés mécaniques des films était attendu et a été largement présenté dans la littérature (Butler et al., 1996 ; Cuq et al., 1997 ; McHugh et Krochta, 1994) [62]. Par exemple, Lourdin et al. (1997) ont indiqué qu'une petite quantité de plastifiant peut s'insérer facilement entre les chaînes de polymère, ce qui augmente le volume libre et la mobilité des chaînes de polymère, diminue la résistance mécanique des films et améliore leurs flexibilités

D'après nos résultats on déduit que l'allongement augmente en augmentant le taux de glycérol, ce qui signifie que nos films sont plus flexibles.

Conclusion

Des études préliminaires ont été réalisées afin de déterminer l'intervalle de concentration du plastifiant pour lequel les films obtenus ne sont ni cassants, ni gluants. À cette fin, des films présentant différentes concentrations de glycérol ont été préparés. La plus faible concentration effective de glycérol par rapport à la masse sèche d'amidon est de 15%. En dessous de cette concentration, les films ont tendance à être fragiles et difficiles à manipuler, alors que les films avec une concentration de glycérol de plus de 15% sont souples mais gluants. Cette tendance des films à devenir collants à des concentrations de glycérol élevées peut avoir résulté d'une séparation de phase et de la diffusion du glycérol à la surface des films comme suggéré dans la littérature (Lourdin *et al.*, 1997) [63]. Les films obtenus à partir de toutes les formulations sont facilement manipulables, homogènes et transparents.

Notre travail est porté sur l'élaboration et la caractérisation des biofilms à base d'amidon plastifié par du glycérol à différente concentration, après avoir préparé nos films et effectué une série de tests sur eux

Les résultats obtenus permettent de tirer la conclusion suivante :

Les films plastiques ont été facilement démoulés dans des boîtes de pétries. Et par la suite ont les a caractérisés avec différentes méthodes de l'ont a obtenu les résultats qui nous ont permis de tirer la conclusion suivante : transparents ductiles et résistants.

Différentes analyses ont été réalisées sur les différents échantillons pour l'évaluation de leurs Propriétés :

1. L'analyse par la spectroscopie FT-IR nous a permis de déterminer que :

- Allure semblable au spectre typique de l'amidon avec des bandes larges correspondantes aux groupements OH vers les longueurs d'onde de 3000cm^{-1} .
- Le pic aux environs de 2925cm^{-1} est associé aux vibrations d'élongation C-H.
- Les bandes localisées dans la région entre 1236 et 1477cm^{-1} sont désignées respectivement pour la déformation dans le plan du groupe CH_2 dans la chaîne de l'amidon et aux liaisons O-H correspond à l'eau liée contenue dans le polymère.
- Le pic d'absorbance prononcé dans les longueurs d'ondes 1180cm^{-1} est attribué aux vibrations du C-O dans le groupement C-O-C présent dans la chaîne anhydroglucose et dans le groupement C-O-H.

- Les pics observés entre 820 et 960 cm^{-1} dues aux vibrations de la chaîne cyclique du pyranose présents dans le glucose.
- Quelques vibrations dans l'intervalle de longueur d'onde entre 1200 à 1300 cm^{-1} correspondent à la liaison C-O de l'amidon.
- Ainsi on peut également observer une augmentation du pic de déformation de la liaison O-H dans l'intervalle de longueur d'onde entre 1125 à 1300 cm^{-1} qui signifie des interactions physiques entre l'amidon et le glycérol
- Plus une autre augmentation de bande de l'élongation de la liaison c-o pour la formulation de 20% qui signifie des interactions physiques ou chimiques entre le glycérol et l'amidon.

2. L'étude des essais mécaniques (traction) qui nous ont permis de déterminer que :

- La diminution du module de Young en augmentant le taux de glycérol ce qui traduit la diminution de la rigidité du film, par conséquent l'augmentation de la flexibilité
- Dans la contrainte à la rupture on remarque une augmentation de la moyenne de la contrainte à la rupture pour la formulation 20% qui a causé une certaine rigidité qui revient aux interactions physiques entre le glycérol et l'amidon
- Dans le cas de l'allongement on déduit qu'il augmente en augmentant le taux de glycérol, ce qui signifie que nos films sont plus flexibles.

D'après les résultats des différentes combinaisons ont été testées en présence de 15, 20 et 30% de glycérol il s'est avéré que chaque biopolymère possède des propriétés importantes qui leur donne un grand intérêt industriel ; en outre ces propriétés peuvent être encore améliorées par leur mélange pour l'obtention des matériaux de meilleure qualité.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

L'objectif principal de ce mémoire est de caractériser un biopolymère à base d'amidon de maïs et d'étudier l'influence du taux de glycérol sur les propriétés mécaniques de ses biofilms.

Pour atteindre cet objectif on a fait dans le premier chapitre une petite synthèse bibliographique où on s'est intéressé à définir les biopolymères, leurs propriétés et applications.

Le deuxième chapitre contient la partie expérimentale tout en décrivant les produits utilisés, le protocole de préparation des biofilms et les techniques de caractérisation. Le troisième est consacré à la discussion des résultats.

Les résultats obtenus permettent de tirer la conclusion suivante :

D'après les résultats de l'analyse infrarouge, les interactions physiques ou chimiques entre l'amidon et le glycérol a pu être confirmée par suite à l'augmentation de l'intensité de la bande caractéristique du groupement carbonyle.

L'augmentation de la déformation suivie de la décroissance du module d'Young avec l'augmentation du taux de glycérol est expliquée par l'action plastifiante de la phase d'amidon plastifié, l'amélioration de la contrainte à la rupture de la formule de 20% de glycérol liée à l'augmentation des interactions physiques ou chimiques entre l'amidon et le plastifiant (glycérol) par rapport aux autres formules.

Perspectives

Les résultats obtenus ouvrent de nombreuses perspectives et compléments d'expérimentation.

En effet, pour la poursuite de ce travail, nous avons formulé les perspectives suivantes :

- Effectuer des tests environnementaux (biodégradation et absorption d'eau).
- Effectuer d'autres tests mécaniques tel que : test de choc...
- Faire une étude morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB).
- Viser une application pour nos films et de faire les tests correspondants à cette application.

Références Bibliographiques

- [1] **P. BIE, P. LIU, L. YU, X. LI, L. CHEN, F. XIE** ; The properties of antimicrobial films derived from poly(lactic acid)/starch/chitosan blended matrix, *Carbohydrate Polymers*. Vol 98, pp 959– 966 (2013).
- [2] **M. PAUL, J. SEBASTIEN, D. CLAUDE, M. THADDEE, B. FRANCOIS** ; Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique, *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*. Vol 15(2), pp 315-326 (2011).
- [3] **I. M. THAKORE, S. DESAI, B.D. SARAWADE, S. DEDI** ; Studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of LDPE/modified Starch blends, *European Polymer Journal*. Vol 37, pp 151-160 (2001).
- [4] **H. F. WILLIAN, R. K. RACHEL, J.M. MARIO, J. FIGUEIRA, T. A. CRISTINA** ; Effect of organoclay on blends of individually plasticized thermoplastic starch and polypropylene ; *Industrial Crops and Products*. Vol 52, pp 38– 45(2014).
- [5] **I. Teraoka** ; *Polymer Solutions, An introduction to physical properties*, Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York, (2002).
- [6] **Luc Averous** ; A review , *journal of Macromolecular Science-polyer Reviews*, 443, 231-274, (2004)
- [7] **F. Moingeon** ; *Thèse de Doctorat* ; option chimie; Université Louis Pasteur Strasbourg I, (2006).
- [8] **D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet** ; *Dendrimers and other Dendritic Polymers*; Wiley, New York,(2001).
- [9] **.P.J.Flory** ; *Principles of Polymer Chemistry*; Ithaca, NY: Cornell University Press,(1953).
- [10] **Vogtle, F., Buhleier, E.W. and Wehner, W.** *Cascade and Nonskid-Chain-Like Syntheses of Molecular Cavity Topologies*. *Synthesis*, 2, 155-158 (1978).
- [11] **Tomalia, D. A., Baker, H., Dewald, J., Hall, M., Kallos, G., Martin, S., Roeck, J., Ryder, J., Smith, P;** *Polym. J.* 17, 117 (1985).
- [12] **G.R. Newkome** ; Z.Q. Yao, Baker, V.K.G. Gupta. *J. Org. Chem.* 1985, 50,(2003)
- [13] **J.M.Berthlot** ; *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures MASSON* ed vol 2^{em} édit 620 (1996).

- [14] **Dudic,D.,VDjokovic, and D.Kostoski** ; The hight temperature secondary crystallisation of aged isotactic polypropylene polymer Testing (2004).
- [15] **M. Fontanille, P. Vairon** ; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; A3 040 (2009).
- [16] **MOKRANI N** ; Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/chitosane ; Mémoire de magister, de l'université M'hamed Bougara-Boumerdes (2013).
- [17] **BOUDJEMA Latifa** ; Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables ; thèse de doctorat, de l'université d'oran 2, (2016).
- [18] **ELKOUN S** ; Introduction aux biopolymères microstructure, cristallisation et propriétés, Université Sherbrooke (2017).
- [19] **Pierre Celestin Belibi** ; Élaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon ; Thèse doctorat ,de l'université de Yaoundé I et de l'université de Haute-Alsace, (2016)
- [20] **ISSAADI Kahina** ; Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique: effet de la composition et de la nature de la nanocharge» Thèse doctorat , de l'université de de l'université Bretagne Sud (2015).
- [21] **B Boursier** ; Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. Technique De l'ingénieur,F4690.(2005).
- [22] **H Balat et al**; Recent trends in global production and utilization of bioethanolfuel. Applied Energy, 86, 2273-2282. (2009).
- [23] **Przybylski, C., Blin, F., & Jarroux, N.. Toward** ; a More Accurate Structural Determination of High Molecular Weight Polyrotaxanes Based on Cyclodextrins by MALDI–TOF MS. Macromolecules, 44(7), 1821–1830 (2011).
- [24] **Antoine DIGUET, Arnaud SAINT-JALMES, Damien BAIGL** ; Conversion d'énergie lumineuse en travail mécanique par chromocapillarité (2011).
- [25] **THOMAS J**; A Schoch; Fractionation of starch by selective précipitation with butanol, Journal of the American Chemical Society, 64, 2957-2961. (1945).
- [26] **A Imberty et al**; “A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch.”, Biopolymers, 27(8), 1205-1221. (1988).
- [27] **S Jenkins et Donald**; The influence of amylose on starch granule structure, International Journal of Biological Macromolecules, 17(6), 315-321. (1995).

- [28] **C Mobuchon ; M.H Euzay et P Carrrau;** Effect of flow history on the structure of a non-polar polymer clay nanocomposite model system, *Rheologica acta*,46,1045-1056. (2009).
- [29] **E.A.L.B Rhim et NG;**Natural biopolymer-based Nanocomposite films for packaging application. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47, 441-433. (2007).
- [30] **Avérous and Halley ;** Bioengineering and molecular biology of plant pathways, (2007).
- [31] **Carret. M, Vairon. J. P ;** Généralités sur les adjuvants ; *Technique de l'Ingénieur*, Vol. AM 3230, Paris (1996).
- [32] **Blaga. A ;** Les matières plastiques, *Digeste de la construction au Canada*, (1995).
- [33] **A.BAHRANI ;** Modification des Propriétés Physico-Chimiques de l'Amidon par Procédés Hydrothermiques : Contribution à l'étude des Transferts Couples Chaleur-Masse Thèse Doctorale, Université de la Rochelle,P225 (2012).
- [34] **Eouani. A. C ;** Etude comparative du potentiel micro adhésif de films de polymère à effet matriciel, Thèse de doctorat d'état en science, Université de la méditerranée, Marseille, (2001).
- [35] **Zdenek HRUSKA, Patrice GUESNET ;** Polychlorure de vinyle, *Technique de l'Ingénieur*, Vol. AM 3325, Pages : 1-14 (2007).
- [36] **Anne Christine Le Gall ;** Utilisation des modèles multimédias pour l'évaluation du comportement de substances organiques dans l'environnement (2004).
- [37] **Georget. Y ;** Mise en œuvre des plastiques, *Technique de l'Ingénieur*, Vol. AM 3665, Paris (1996).
- [38] **O. Martin, L. Averous, G. Della ;** determination of plasticized wheat starch viscoelastic behaviour: impact of processing, *Carbohydrate Polymers* 53, 169-182, (2003).
- [39] **V. Randrembason ;** Biocomposites amidon-cellulose: Elaboration, Caractérisation et Modélisation du Comportement Viscoélastique, Thèse, Université de Montpellier II, (2005).
- [40] **J. J. G. van Soest, K. Benes, D. de Wit;** The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch, *Polymer* 37, 3543-3552,(1996).
- [41] **L. Averous ;** Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch, *Journal of macromolecular science*, Vol. C44, No. 3, 231-274, (2004).

- [42] **L. Averous, L. Moro, P. Dole, C. Fringant** ; Properties of thermoplastic blends: starch-polycaprolactone, *Polymer* 41, 4157-4167, (2000).
- [43] **O. Martin, L. Averous** ; Poly (lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, *Polymer* 42, 6209-6219, (2001).
- [44] **A. J. F. de Carvalho, A. A. S. Curvelo, J. A. M. Agnelli** ; Thermoplastic starch-cellulosic fibres composites: preliminary results, *Carbohydrate Polymers* 45 183-188 (2001).
- [45] **M. Wollerdorfer H. Bader** ; Influence of natural fibres on the mechanical properties of biodegradable polymers, *Industrial Corps and Products*, 105-112 (1998).
- [46] **P Myllärinen et al** ; The crystallinity of amylose and amylopectin films.” *Carbohydr.Polym.*, 48(1), 41-48.(2002) .
- [47] **Leszek Stepaniak ,Ylva Ardö** ;*Food Science and Technology* , Pages 3-11 (2005).
- [48] **Emmanuel Purlis ,Viviana O.Salvadori** ; *Food Research International*, Pages 762-76 (2009).
- [49] **Kester et Fennema** ; 1986 ; Han, 2000 ; Baldwin, 1994 et Avena- Bustillos et Krochta, 1993
- [50] **D Lourdin et al**; Antiplastization in starch-glycerol films,(1997) .
- [51] **D Lourdin et al** ; Influence of amylose contenton starch films and foams. *Carbohydr. Polym*, 27(4), 261-270 (1995).
- [52] **V Trommsdorff et Tomka** ; Structure of amorphous starch. 2. Molecular interaction with water, *Macromolecules*, 28(18), 6138-6150 (1995).
- [53] **H. J Doolittle** ; Studies in newtonian flow. II. The dependence of the viscosity ofliquids on freespace. *Journal of applied physics*, 22, 1471-1475. (1951).
- [54] **A Rindlav et al** ; “Formation of starch films with varying crystallinity.”, *Carbohydr.Polym*;34(1/2),25-30 (1997).
- [55] **Roos Brownson, A. Jouppila et al** ; The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallisation., *Carbohydr. Polym.*, 32(2), 95-104. (1997).
- [56] **Nabil Chenikhar** ; mémoire présenté en vue obtention du diploma de Master en Génie des procédés; université Mohamed khider_Biskra (2016).
- [57] **Amnuay W.Sampan T.Sustainable** ; green compositesof thermoplastic strach ans cellulose fibrs *Song klanakarine J sci Technol* 36(2) :149-61(2014).

- [58] **Kumar A, Negi YN, Choudhary V, Bhardwaj NK** ; Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid- from sugarcane bagasse as agro-waste. *Mater Chem Phys.* 1(1) :18 (2014).
- [59] **Avérous L, Fringant C, Moro L, plasticized** ; starch cellulose interactions in polysaccharide Composites. *Polymer* 42 :6565-72 (2001).
- [60] **Qiu L, Hub F , Peng Y** ; Structural and mechanical characteristics of film using modified Corn starch by the same two chemical processes used in different sequences. *Carbohydr Polym* ; 91 :590-6 (2013).
- [61] **C.G. Biliaderis, A. Lazaridou, I. Arvanitoyannis** ; Laboratory of Food Chemistry and Biochemistry, Department of Food Science and Technology, School of Agriculture, Aristotle University, P.O. Box 256, Thessaloniki, Greece 5400 (1999).
- [62] **Javier Osés, Idoia Fernández-Pan, Mauricio Mendoza** ; Department of Food Technology, Public University of Navarra, Campus Arrosadiá S/N, 31006 Pamplona, Spain Received (2000).
- [63] **D. LOURDIN, H. BIZOT, P. COLONNA** ; Institut National de la Recherche Agronomique, 44316 Nantes, France (1996).

Résumé

Dans un contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure, la mise au point des matériaux biodégradables, représente un enjeu majeur qui offre une alternative aux polymères synthétiques. L'objectif de ce travail était de préparer un biofilm à base d'un polymère biodégradable : amidon plastifié par le glycérol. Différents taux de glycérol sont ajoutés dans le but de plastifier l'amidon (15% ,20% et 30%). La méthode utiliser pour cette préparation a été le moulage par coulée (casting), l'analyse structurale et mécanique a été réalisée pour voir l'effet de l'ajout de ce plastifiant sur les propriétés mécaniques et structurales.

Mots-clés : Amidon, Glycérol, Biofilms, Plastifiant, Biopolymères, Flexibilité.

Abstract

Within the framework of sustainable growth, the use of biodegradable polymers as an alternative to synthetic polymers seems to be the best solution that could resolve waste disposal problems. The aim of this work was to prepare a biofilm based on a biodegradable polymer: starch plasticized by glycerol. Different rate of glycerol are added in order to plasticize the starch (15%, 20% and 30%). The method used for this preparation was casting, the structural and mechanical analysis was carried out to investigate the addition effect on of this plasticizer on the mechanical and structural properties.

Keywords: Starch, Glycerol, Biofilms, Plasticizer, Biopolymers, Flexibility.