



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par : Mekaddem Saadia

Abita Khaoula

Thème

Elaboration d'un film souple à base de féculé de pomme de terre thermoplastique (bio-polymère).

Soutenue le : 27/06/2024

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Dr. BENALIA Mokhtar	Professeur	Président
Dr. MERIGUI Khaled	MCA	Examineur
Dr. CHABIRA Salem Fouad	Professeur	Rapporteur
Dr CHABIRA Amel Samia	Docteur	Co-Rapporteur

Promotion : JUIN 2024

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier « ALLAH » le tout puissant le très miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire du département du génie des procédés, de l'université de Amar Thelidj - Laghouat.

Nous remercions chaleureusement notre encadreur, Pr CHABIRA Salem de nous avoir proposé ce thème et de nous avoir encadré sans répit et en nous prodiguant ses conseils.

Nous remercions les membres du jury : le Pr. BENALIA Mokhtar, Président, et le Dr. MERIGUI Khaled Examinatrice, d'avoir accepté et jugé ce modeste travail.

Au terme de ce travail, il nous est agréable de remercier toutes les personnes qui, chacune à sa manière, nous ont permis de le mener à bien. Un grand merci à tous nos enseignants de l'université de Laghouat, ainsi qu'à ses fonctionnaires pour leurs efforts et leurs disponibilités. Enfin, que tous ceux qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce travail, trouvent ici l'expression de notre reconnaissance et de nos remerciements les plus profonds.

A toutes et à tous Grand Merci.

Dédicace

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir.

A qui je porte son nom avec toute fierté, à toi mon père "Ammar"

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur, qui m'a appris à offrir sans attendre, ma mère "Souad "

A mes chers frères" Abed el Kader, Abed el Nour, Mahdi, Adam "

A mes sœurs : " Marwa, Omayma"

A tous les membres de ma famille A mes très chère amies.

A mon binôme "Saadia"

En fin, à toutes les personnes qui comptent pour moi, qui ont intervenu dans ma vie et qui m'ont accompagné et soutenu, et tous ceux qui n'ont cessé de m'encourager durant tout mon parcours scolaire et universitaire.

À tous les étudiants de la promotion 2023/2024.

Khaoula



Dédicace

*Merci Allah (mon Dieu) de m'avoir donné la capacité
d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller Jusqu'au
bout du rêve.*

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de
tendresse,
qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère « Zohra »
à mon père « Mohammed » Qui a été mon ombre durant toutes les années
des études*

*et qui a veillé tout au long
de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

Que dieu les gardes et les protéger.

A mes adorables sœurs

A mes chers frères : « Saad, Ali. Oussama »

A mes amies : « Ichrak, Elhorra, Imane, Khaoula, Assma , Ibtissam »

A mon amie dans travail : « Khaoula »

A tous ceux qui me sont chère

Saadia 

Sommaire

Table des matières

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	

Introduction générale

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- Bio-polymères	03
II-Amidon	03
II.1-Definition et utilisation de l'amidon.....	03
II.2-L'amidon natif.....	04
II.3- Structure chimique et composition de l'amidon.....	04
II.3.1- Structure des amidons.....	06
II. 3.2- Structure cristalline des grains d'amidon.....	07
II.4- L'amidon de pomme de terre.....	07
II.5- Propriété hygrothermique de l'amidon	08
II.5.1- Transitions thermiques de l'amidon granulaire.....	08
III-Les plastifiants (eau, glycérol)	09
III.1-Les Plastifiants.....	09
III.1.2 -Glycérol (propane-1, 2,3-triol).....	11
III.1.3-Eau H2O	11
III.2 - Rôle et influence de plastifiant	12

CHAPITRE II : Matériel et Méthodes

I- Partie expérimentale.....	13
I.1- Introduction.....	13
I.2-Matériel et méthode.....	13
I.2.1- Rôle des réactifs	13
I.2.2-Matériels utilisés.....	14

I.3- Protocole de préparation	16
I.3.1- Préparation des films.....	16
I.3.2- Représentation du montage ayant permis la préparation de la formulation.....	17
II- Méthodes de caractérisations (UV, IR, microscopie).....	19
II.1- La spectroscopie infrarouge : un moyen de déterminer les groupes caractéristiques d'une molécule.....	19
II.1.1- Principe de la spectroscopie infrarouge.....	19
II.2- Spectroscopie UV-VIS.....	21
II.3- Observation au microscope optique	22

Chapitre III : Résultats et discussions

I- Introduction	24
II- Analyse par spectroscopie infrarouge et aspect des films des différentes formulations	24
II.1. Film A B et C.....	24
II.2 Film AC, AC 1 et AC2.....	28
II.3- Film AF, AF1, AF2, AF5 et AF6.....	30
II.4- Formulation sans eau.....	33
II.5- Film sans glycerol	35
III- Analyse UV	36
III.1- Films A, B et C	36
III.2- Films AC, AC1 et AC2.....	37
III.3- Films AF, AF1, AF2, AF5 et AF6.....	38
III.4- Formulation sans eau	40
III.5- Formulation (amidon + eau).....	41

Conclusion générale

Conclusion générale.....	42
--------------------------	----

Liste des abréviations

UV : Ultra- Violet.

IR : Infrarouge.

A : L'absorbance.

T : transmittance

m : Masse

Gly : Glycérol.

MO : microscope optique

HCl : l'acide chlorhydrique

g : Gramme

h : Heure

ml : millilitre

Liste des Figures

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Structure de L'amidon.....	04
Figure I.2 : Structure de l'amylose.....	05
Figure I.3 : Structure de l'amylopectine.....	06
Figure I.4 : Grains d'amidons de différentes espèces végétales observées au microscope électronique à balayage.....	06
Figure I.5 : Diffractogramme des rayons x des trois types cristallins de l'amidon.....	07
Figure I.6 : composition de pomme de terre.....	08
Figure I.7 : Transformation de l'amidon à travers un traitement hydro-thermique.....	09
Figure I.8 : Interactions entre l'amidon et l'eau.....	10
Figure I.9 : Interactions entre l'amidon et le glycérol.....	10
Figure I.10 : Formule chimique du glycol ou le propane 1, 2,3-triol.....	11
Figure I.11 : molécule l'eau.....	11
Figure I.12 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire	12

CHAPITRE II : Partie expérimentale

Figure II.1 : Amidon de pomme de terre observée au microscope optique à différent grossissements,a)x4,b) x10c) x40.....	16
Figure II.2 : les étapes de déroulement de l'expérience.....	17
Figure II.3 : Exemple de films plastiques à base (d'amidon, glycérine et eau) laissé pendant 24 h sur une plaque de verre avant démoulage.....	18
Figure II.4 :Schéma de principe d'un spectromètre (FTIR).....	20
Figure II.5 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible.....	21
Figure II.6 : Microscope binoculaire Zeiss Primo star.....	23

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1: Spectre IR du Film A.....	26
Figure III.2 : Surface des films (a) film A, (b) film B et (c) film C.....	26
Figure III.3 : Formulation AB film de bonne qualité mais indémêlable.....	27
Figure III.4: Surface de films (a) AC, (b) AD et (c) AE.....	27
Figure III.5: Spectre IR du Film AC, AC1, AC2.....	29
Figure III.6: Simulation des pics d'absorption des intervalles [2860-2995 cm ⁻¹] et [3080-3600 cm ⁻¹].....	30
Figure III.7: Spectres IR des films AF, AF1, AF2, AF5 et AF6.....	31
Figure III.8: Variation de la transmittance avec la variation de la concentration en eau et en glycérol	31
Figure III.9: Surface des films (a) AF3 et (b) AF4.....	32
Figure III.10: Surface des films (a) AF (b) AF1, (c) AF2 et (d) AF5.....	32
Figure III.11: Surface du film (AF6).....	33
Figure III.12: Spectre IR du Film sans Eau.....	34
Figure III.13 : Formulation sans eau.....	35
Figure III.14: Spectre IR du Film sans glycérol.....	36
Figure III.15: Spectre UV du film A.....	37
Figure III.16 : Spectre UV des films AC, AC1 et AC2.....	37
Figure III.17 : Spectre UV des films AF, AF1, AF2, AF5 et AF6.....	39
Figure III.18 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration en glycérol...	40
Figure III.19 : Spectre UV de la formulation sans eau.....	40
Figure III.20 : Spectre UV de la formulation sans glycérol.....	41

Liste des tableaux

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1: Différentes formes et tailles des granules en fonction de l'origine botanique de l'amidon.....05

CHAPITRE II : Partie expérimentale

Tableau II.1: Rôle des réactifs intervenants dans la synthèse de films.....14

Tableau II.2 : Formulations et état du mélange après séchage.....19

Tableau II.3 : Détermination du grossissement total d'un microscope.....22

Chapitre 3 : Résultats et discussions

Tableau III.1: Attribution des bandes IR du Film A1.....25

Tableau III.2: Attributions des bandes IR du Film AC2.....29

Tableau III.3: Attributions des bandes IR du film de références sans eau..... 35

Introduction Générale

Introduction :

La pollution solide par le rejet de matériaux plastiques dans la nature se pose avec acuité. L'humanité produit plus de 430 millions de tonnes de plastique chaque année, deux tiers correspondant à des produits à courte durée de vie qui deviennent rapidement des déchets, se déversant dans l'océan et, souvent, se retrouvant dans la chaîne alimentaire humaine. Les matériaux plastiques d'origine fossile (pétrole, gaz naturel...) n'étant pas biodégradable et même parfois pas dégradables du tout mettent des centaines d'années voir un millier d'années pour être totalement décomposés. De plus la production de matières plastiques ainsi que leurs consommations sont à l'origine de l'émission de gaz à effet de serre qui ont pour effet d'augmenter l'indice carbone responsable du réchauffement climatique et également de la pollution atmosphériques.

Comme solution alternative il est souvent requis de procéder au recyclage des matières plastiques. Cependant ce processus est énergivore ce qui contribue également à l'augmentation de l'émission de gaz à effet de serre. D'autre part le plastique usagé et réutilisé ; mais après plusieurs transformations il atteint un état de vieillissement ne permettant plus son recyclage. Il est à cette étape de sa vie soit brûlé ou enterré, la première option contribue notablement à l'émission de CO₂ ce qui, une fois de plus augmente les pollutions atmosphériques. Quant à la seconde option, son enfouissement, a pour effet d'augmenter la pollution solide. Pour remédier à une telle situation les gouvernements encouragent le développement de biomatériaux, écoresponsables pouvant à la fois répondre aux besoins des utilisateurs et de respecter notre environnement. En effet, une fois que ces derniers ont atteint leur fin de vie puis déposés dans les décharges, la nature se charge de leurs décompositions via les différents facteurs environnementaux que sont la chaleur, l'humidité, le rayonnement solaire et même l'attaque bactériologique. Ces processus naturels permettent l'élimination de ces déchets et donc de préserver notre environnement des pollutions solides qui envahissent de plus en plus nos océans, nos cours d'eau et nos campagnes. Comme alternative les polymères naturels tels que l'amidon de maïs ou de pomme de terre peuvent être transformés en film ce qui permettrait la réalisation de sachets ou d'emballages de produits alimentaires en remplacement de sachets en polyéthylène qui sont une source importante de déchets solides.

Dans notre étude nous nous sommes proposés de réaliser un film souple à partir d'amidon de pomme de terre.

En effet l'amidon est la matière première la plus prometteuse pour le développement de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement, en particulier pour les applications de matériaux d'emballage et de matériaux jetables [1], en raison de sa faible densité, de son caractère renouvelable, sa biodégradabilité totale sa disponibilité dans différentes plantes et ce à travers le monde et son prix de revient somme toute raisonnable par rapport à d'autres matériaux, font de l'amidon un matériau de choix. Cependant les principaux inconvénients des matériaux amylicés par rapport aux matériaux polymères d'origine fossile sont leur caractère hydrophile et leurs faibles propriétés mécaniques ce qui en font un matériau sensible aux changements des

paramètres environnementaux contrairement aux matériaux plastiques synthétique beaucoup plus résistant.

L'objectif de ce travail était donc de réaliser de films souples de plastiques à base d'amidon de pomme de terre en recherchant une formulation présentant les meilleures performances techniques. Pour atteindre cet objectif nous avons divisé ce mémoire en trois parties principales.

Le premier chapitre est une approche bibliographique décrivant ce qu'est un bio-polymère et nous parlons entre autre de l'amidon tant mais plus précisément de celle de la pomme de terre objet de notre étude. Puis nous avons abordé l'intérêt de formuler ce bio-polymère avec un plastifiant tel que l'eau et/ou le glycérol.

Le second chapitre est dévoué aux méthodes expérimentales qui ont permis la réalisation des films. Nous y décrivons la méthode ayant permis la préparation des films. Nous présentons également les différentes techniques de caractérisations qui ont été utilisé afin de mettre en évidence l'effet des concentrations des différents constituants tant sur l'aspect des films que de leurs structures chimiques.

Dans le troisième chapitre nous présentons nos résultats obtenus grâce aux différentes techniques de caractérisation utilisés réalisés sur les films. Une approche comparative nous a permis de voir l'effet de la concentration des différents constituants tant sur la qualité de la surface des films mais également sur leurs structures chimiques.

En dernière partie de ce mémoire nous présentons nos conclusions sur la base des résultats obtenus et nous proposons des perspectives de travail afin d'améliorer d'avantage la fabrication de ces films.

CHAPITRE I :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- Bio-polymères :

Les bio-polymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelable. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable.

Un polymère est un enchaînement de motifs simples appelés monomères qui peuvent être identique ou non. Le nombre de motifs monomères constituant la macromolécule est appelé degré de polymérisation. Les polymères sont en général poly-moléculaires, c'est-à-dire qu'ils sont composés de mélanges de molécules de tailles différentes. 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, sous l'action enzymatique des micro-organismes [2].

II-Amidon :

II.1-Definition et utilisation de l'amidon :

L'amidon est après la cellulose, la substance de réserve la plus répandue chez les végétaux supérieurs, synthétisée à partir de l'énergie solaire. L'amidon est présent dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30 à 70%), les tubercules (60 à 90%), les légumineuses (25 à 50%) et dans certains fruits. L'amidon est un polysaccharide (fig.I.1) naturel semi cristallin qui suscite un intérêt croissant dans des applications alimentaires et non alimentaires. Les applications de l'amidon sont diverses et variées dans de nombreux secteurs industriels non alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc... Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol, en tant que carburant. Néanmoins, dû à leurs valeurs nutritionnelles, les amidons sont surtout utilisés dans l'industrie agroalimentaire. Mis à part cette valeur nutritive propre aux glucides, les amidons sont ajoutés aux préparations alimentaires car ils exercent une grande influence sur la viscosité, la texture et le goût des produits dans lesquels ils sont incorporés. Les amidons natifs sont adaptés à la plupart des applications industrielles (28,3% de la production en amidon de la CEE). Cependant, il peut être nécessaire, dans certains cas, d'améliorer leurs performances par un ensemble de modifications physiques, chimiques et enzymatiques, afin de répondre à

des besoins technologiques et nutritionnels spécifiques (71,7% de la production de la CEE). Les principaux utilisateurs des amidons modifiés sont les industries alimentaires (51,0%), papetières (20,0%) et pharmaceutiques (9,5%). Les 19,5% restants sont utilisés dans les industries textiles et dans la fabrication des adhésifs [3].

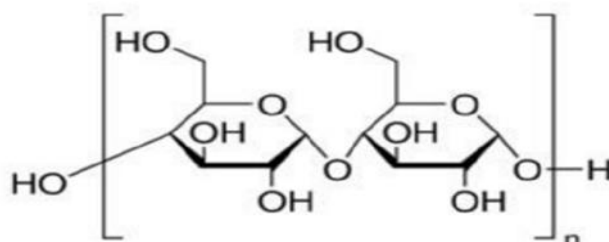


Fig.I.1 : Structure de L'amidon

II.2- L'amidon natif :

Parmi la famille des carbohydrates, l'amidon occupe une position unique. On le trouve dans les organes de réserves de nombreuses plantes et est considéré comme le polymère naturel le plus abondant après la cellulose. L'amidon se trouve dans les organes des plantes sous forme de granules relativement denses, insolubles dans l'eau froide et ayant une taille variant de 1 à 100 μm selon l'origine botanique. Le [tableau I.1](#) ci-dessous rassemble les différentes formes et tailles des granules en fonction de l'origine botanique de l'amidon. La forme du granule d'amidon peut être sphérique, ovale, polygonale etc. [4].

II.3- Structure chimique et composition de l'amidon :

L'amidon est un polysaccharide de formule chimique générale $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 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 [5], ils sont en faible quantité mais leur 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.

Tableau I.1 : Différentes formes et tailles des granules en fonction de l'origine botanique de l'amidon

Starch Sources	Granule Size (µm)	Granule Shape
Cereals		
Maize ^b	5-25	Round, polygonal
High amylose ^a	~15	Round, filamentous
Waxy maize ^b	5-25	Round, oval indentations
Wheat ^a	2-38	Round, lenticular
Oats ^a	5-15	Round
Barley ^a	2-5	Round, lenticular
Sorghum ^a	4-24	Round, polygonal
Millet ^a	4-12	Round, polygonal
Rye ^a	12-40	Lenticular
Rice ^a	3-8	Polygonal
Pulses		
Horsebean ^a	17-31	Spherical
Smooth pea ^a	5-10	Reniform (simple)
Wrinkled pea ^a	30-40	Reniform
Roots and Tubers		
Potato ^b	15-100	Voluminous, oval, oyster
Waxy potato ^c	14-44	Round, oval
Sweet potato ^c	2-42	Round, oval and polygonal
Tapioca (cassava) ^b	5-35	Round-oval, truncated on side

Source: From ^aBlanshard, 1987;⁴⁰ ^bPomeranz, 1985;³⁸ ^cHoover, 2001.⁴¹

➤ **L'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 (fig.I.2). L'amylose présente des degrés de polymérisation (DP) en moyenne de 500, mais ce DP varie selon l'origine botanique de la molécule.

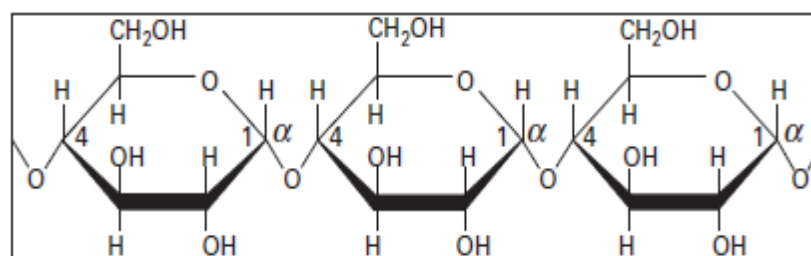


Fig.I.2 : Structure de l'amylose.

➤ 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 ramifié (fig.I.3).

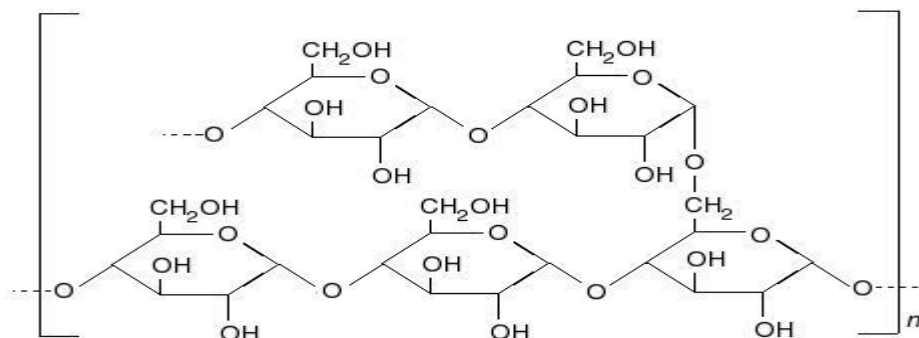


Fig. I.3 : Structure de l'amylopectine.

II.3.1-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) (fig.I.4), est associée à la différence d'espèce, aux conditions de croissance, à l'environnement et aux mutations génétiques des plantes.

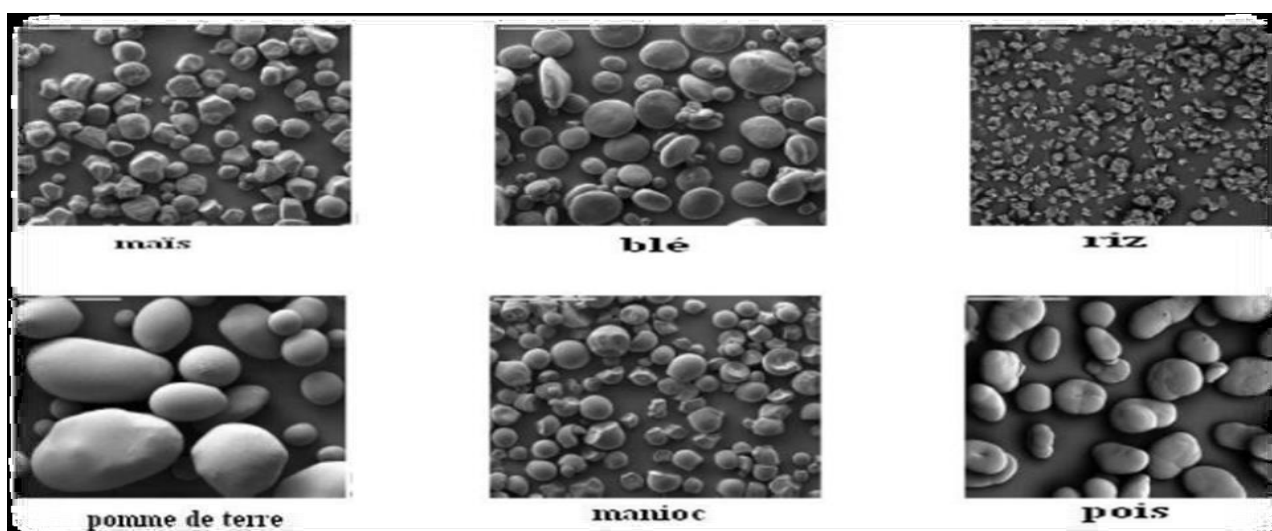


Fig. I.4: Grains d'amidons de différentes espèces végétales observés au microscope électronique à balayage[6].

II. 3.2-Structure cristalline des grains d'amidon :

L'analyse par diffraction de rayons X (**DRX**) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin. Les amidons peuvent être classés en trois types cristallins selon leur diagramme de diffraction : types A, B et C (fig.I.5).

Le type A, caractéristique des amidons de céréales (blé, maïs, riz), est favorisé par de courtes chaînes latérales et des points de ramifications proches les uns des autres. Le type B, caractéristique des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose, est favorisé par des longues chaînes latérales et des points de ramifications distants les uns des autres. Le type C est caractéristique des légumineuses, mais aussi des céréales cultivées dans des conditions spécifiques de température. C'est un mélange des types A et B [7].

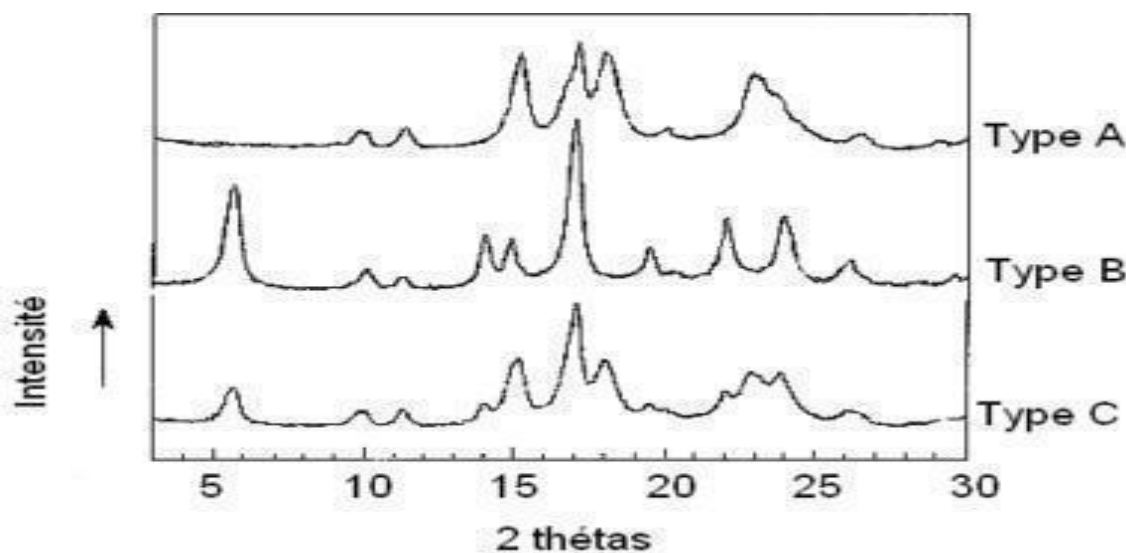


Fig.I.5: Diffractogramme des rayons x des trois types cristallins de l'amidon

II.4- L'amidon de pomme de terre :

Il est employé dans des applications techniques comme la colle à papier peint, les apprêts et enduits des tissus, le couchage et l'enduction du papier et comme adhésif dans la sacherie de papier et les rubans de papier gommé.

En microbiologie, la fécule de pommes de terre sert d'ingrédient nutritif pour la confection de milieux de culture comme par exemple le milieu Löwenstein Jensen utile au diagnostic de la tuberculose.

L'amidon est extrait du tubercule de pomme de terre qui est lui-même constitué de plus de 70% d'eau, de 2,5% de protéine, 0,15% d'acide gras et entre 1 à 1,8% de fibres (fig.I.6).

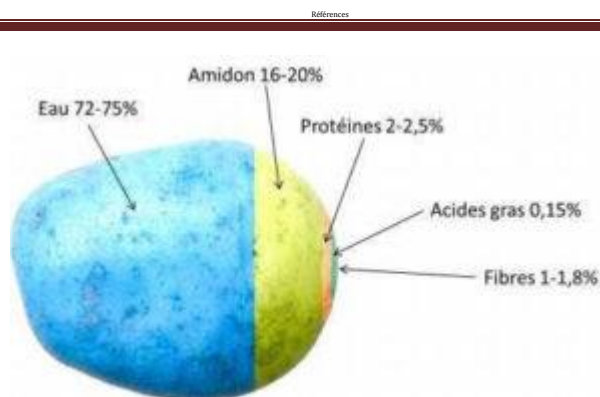


Fig. I.6 : composition de pomme de terre

L'amidon de la pomme de terre, est constitué de 20 % d'amylose et de 80 % d'amylopectine. Ce dernier permet les applications technologiques les plus diverses telles que citées plus en haut [8].

Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques bio et biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol, qui est un carburant utilisé dans les moteurs à essence [9].

L'amidon consiste en deux glucanes structurellement différents : l'amylose polymère linéaire (c.-à-d. non branché) et l'amylopectine polymère fortement branché. L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons.

II.5- Propriété hygrothermique de l'amidon :

II.5.1- Transitions thermiques de l'amidon granulaire :

À température ambiante, l'amidon est insoluble dans l'eau. Cependant, dans l'excès d'eau et à une température supérieure de [60°C - 90°C] , l'amidon subit un changement irréversible d'état conduisant à la solubilisation appelée gélatinisation. Tout d'abord, les granules absorbent et gonflent avec de l'eau. Ensuite, un gonflement supplémentaire conduit à la rupture des liaisons hydrogène et à la diffusion ultérieure du matériau de masse moléculaire faible (amylose, matériau intermédiaire) du granule à l'eau. La suspension perd sa couleur blanche et devient translucide. Au refroidissement, la séparation de phase se produit et les chaînes de polymères se réorganisent pour former un réseau (re-cristallisation) – on l'appelle gélification ou rétrogradation (fig.I.7). La suspension présente un aspect gélatineux et perd son aspect translucide au profit d'un aspect opaque [10].

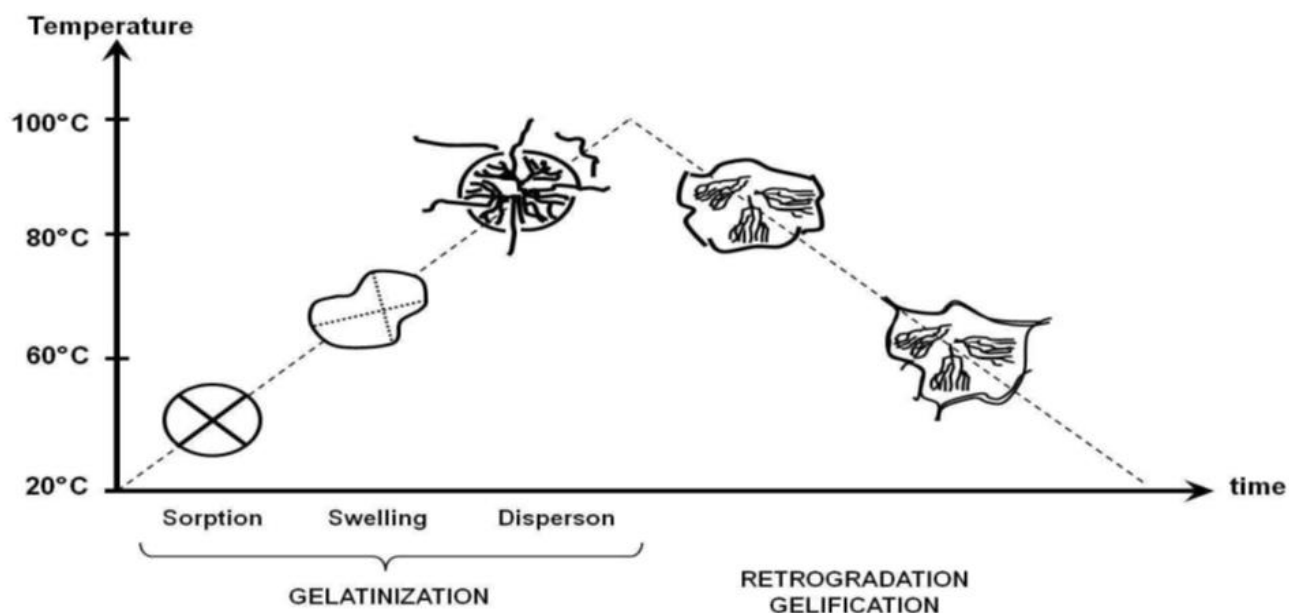


Fig. I.7 : Transformation de l'amidon à travers un traitement hydro-thermique

III-Les plastifiants (eau, glycérol) :

III.1- Les Plastifiants :

Un plastifiant est un additif qui améliore la plasticité ou la fluidité du matériau auquel il est ajouté [11].

Un plastifiant efficace diminue les interactions intermoléculaires entre les chaînes polymères pour gagner en flexibilité dans le matériau et diminuer la fragilité. Il faut donc privilégier les liaisons hydrogènes entre l'amidon et le plastifiant (fig.I.8 et I.9). De par sa structure polysaccharide, l'amidon compte les polyols parmi ses plastifiants dont le glycérol, mannitol, éthylène glycol et le sorbitol. La compatibilité plastifiant/matrice est donc importante et la stabilité des deux composants doit être équivalente notamment dans le procédé voie solvant où matrice et plastifiant doivent sécher en même temps. L'urée est également employée dans la littérature mais le glycérol reste le plastifiant favori de l'amidon [12].

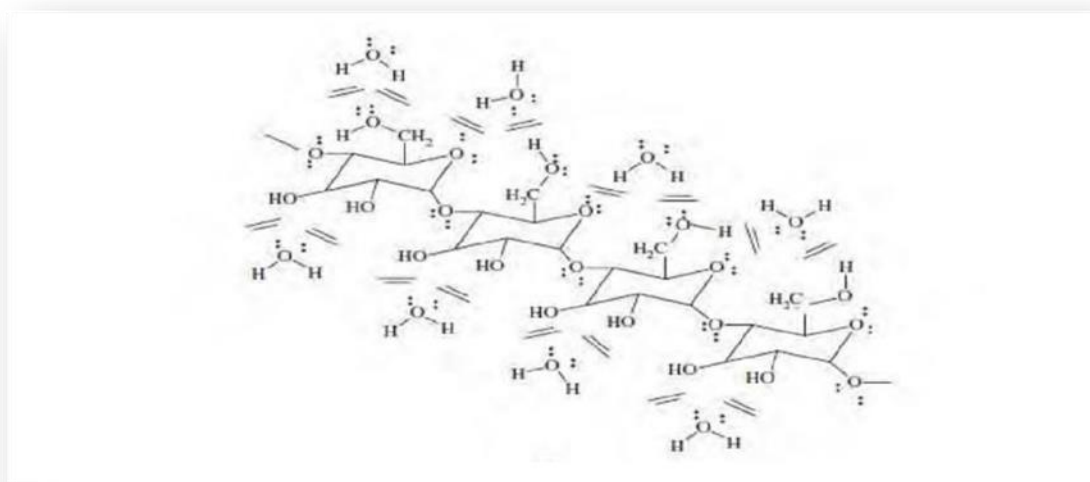


Fig.I. 8 : Interactions entre l'amidon et l'eau [13].

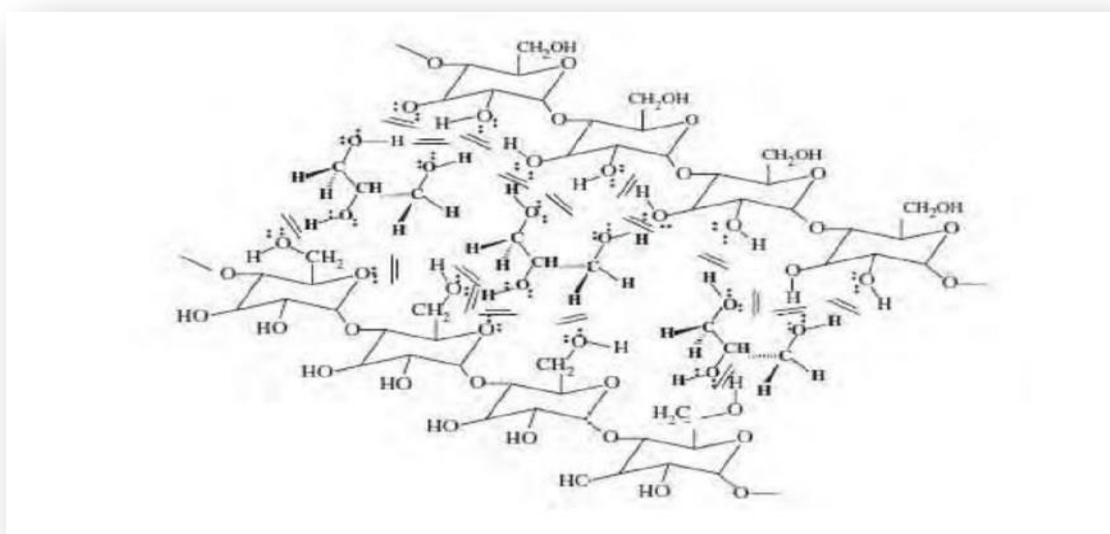


Fig. I. 9 : Interactions entre l'amidon et le glycérol [13].

III.1.1-Glycérol (propane-1, 2,3-triol) :

Le glycérol désigne un tri-alcool de consistance sirupeuse et de saveur sucrée, longtemps appelé la glycérine, entrant dans la composition de certains lipides, des glycérides. De formule moléculaire $C_3H_8O_3$, le glycérol est un composé organique dont la structure comporte trois groupes $-OH$, également appelé le propane 1, 2,3-triol (fig.I.10).

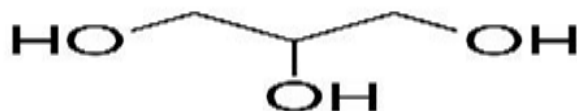


Fig.I.10 : Formule chimique du glycol ou le propane 1, 2,3-triol

Le glycérol est le plus simple des alcools triples et se présente comme un liquide visqueux incolore, qui est modérément soluble dans l'eau. La glycérine parfois considérée comme un mélange de 80 % de glycérol et de 20 % d'eau (mais cela est contesté) [14].

III.1.2-. Eau H_2O :

Elle est constituée d'un atome d'oxygène relié à deux atomes d'hydrogène (fig.I.11). Sous une apparente simplicité, 3 atomes dont 2 d'hydrogène, l'eau cache des priorités d'une richesse exceptionnelle dues en particulier à sa structure spatiale [15].

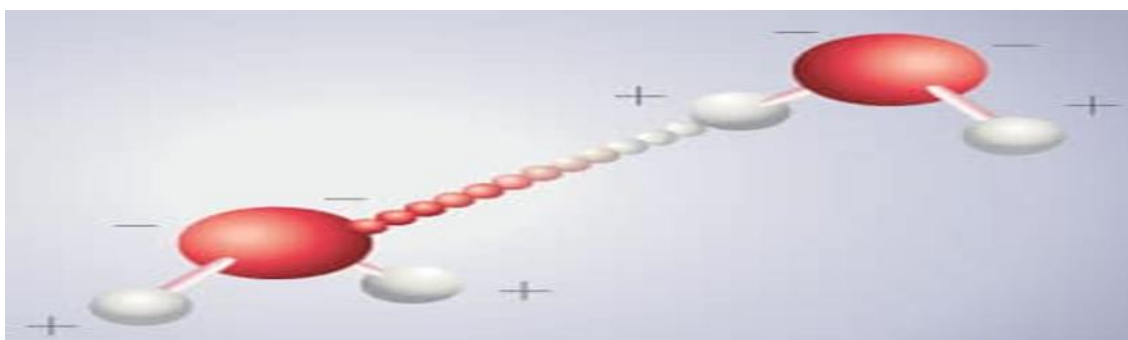


Fig.I.11 : molécule l'eau

III.2- Rôle et influence des plastifiants

Le plastifiant (molécules bleues, Fig. I.12) 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 augmenter d'une façon importante 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 granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise cristallines) et enfin se solubilise [16].

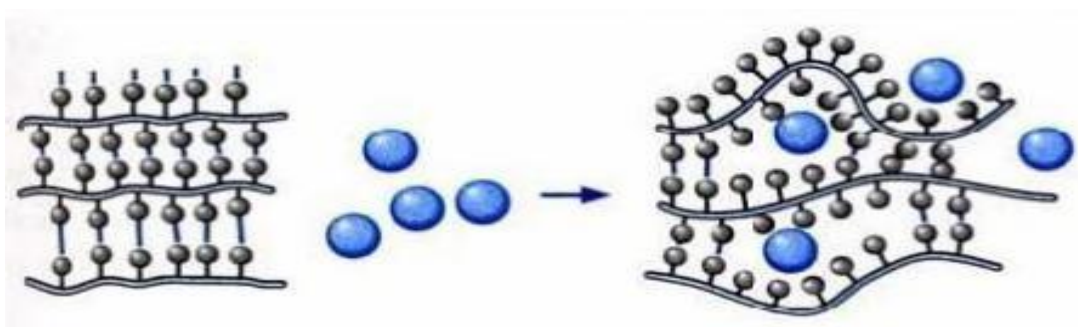


Fig. I.12 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire

Chapitre II
Partie expérimentale

I- Partie expérimentale :

I.1- Introduction :

Dans ce qui suit nous présentons les substances ayant permis la réalisation de ce travail ainsi que la technique utilisée pour la réalisation des films. D'autre part pour mettre en évidence l'incidence de la concentration des différents constituants sur la qualité des films nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation telle que l'infra-rouge, l'UV visible et la microscopie optique.

I.2- Matériel et méthode :

➤ Solutions et réactifs :

- Glycérol
- Eau distillée
- Amidon de pomme de terre
- Acide chlorhydrique HCl

➤ Sécurité et risque :

Pour éviter certains désagréments lors de l'utilisation de l'acide chlorhydrique il est utile de rappeler certaines règles d'hygiène et de sécurité. L'acide concentré forme des vapeurs acides ces dernières et/ou la solution d'acide ont toutes deux un effet corrosif sur les tissus humains, et peuvent endommager les organes respiratoires, les yeux, la peau et les intestins. Pour minimiser les risques lors de l'utilisation d'acide chlorhydrique, il convient de prendre les précautions appropriées. Par exemple, il ne faut jamais ajouter de l'eau dans l'acide de manière brusque et inconsidérée. D'autre part nous recommandons le port d'un masque afin d'inhaler les vapeurs d'acide.

I.2.1- Rôle des réactifs :

Le rôle de chaque produit chimique intervenant dans la synthèse du bioplastique est représenté dans le (tableau II.1) suivant :


Tableau II.1: Rôle des réactifs intervenants dans la synthèse de films






Produit	Rôle
Amidon	Polymère de glucose qui constitue notre matière
Glycérol	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 non toxique.
Eau (chauffé)	L'amidon est insoluble dans l'eau froide. En le traitant par l'eau chaude, on obtient l'empois. Il a aussi la faculté de créer des films et est exploité dans l'industrie pour ses propriétés d'épaississant et de gélifiant.
Acide Chlorhydrique	L'ajout d'acide permet de créer un environnement acide. L'amidon est un polymère naturel constitué de molécules de glucose liées entre elles. Il est soluble dans l'eau, ce qui signifie qu'il peut se dissoudre dans l'eau. L'acide chlorhydrique crée un environnement acide qui permet aux molécules d'amidon de se lier entre elles plus facilement. L'acide chlorhydrique peut modifier les propriétés du polymère, notamment sa résistance, sa flexibilité et sa transparence




I.2.2- Matériels utilisés :

Dans ce qui suit nous présentons les différents ustensiles qui ont été nécessaires à la préparation des films.

Il reste entendu que les moyens énumérés ci-dessous ne sont pas exhaustifs mais représentent les moyens minimum pour la réalisation des films. Nous insistons sur les moyens de pesage qui doivent être relativement précis (balance analytique) et les moyens de chauffage et de mélangeage continu (plaque chauffante avec agitateur magnétique).

Cristallisoir	Eprouvette graduée	Balance	Pissette	Spatule	Boite de Pétri
					

Entonnoirs	Verres de montre	Bécher	Thermomètre	Barreau magnétique
				

Etuve	Agitateur magnétique / plaque chauffante	Plaque de verres
		

I.3- Protocole de préparation :

I.3.1- Préparation des films :

Dans la (fig. II.1) nous représentons l'image de l'amidon de pomme de terre avant transformation (état natif) observé au microscope optique à différents grossissements.

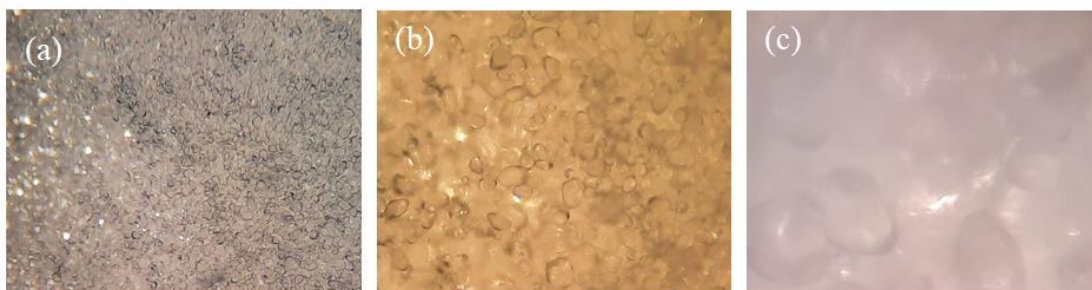


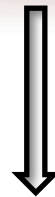
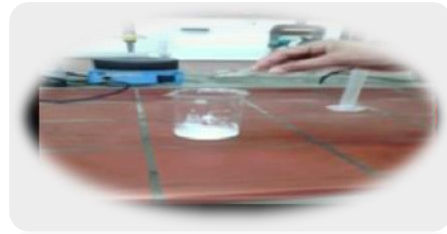
Fig.II.1 : Amidon de pomme de terre observée au microscope optique à différent grossissements, a) x4, b) x10 c) x40

Pour préparer le film A nous pesons une 1g d'amidon de pomme de terre que l'on place dans un bécher auquel on ajoute 0.8 ml de glycérol 30ml et d'eau distillée. Le tout est soigneusement mélangé au moyen d'un agitateur magnétique et placé dans un bain marie et chauffé à une température de 80°C (fig.II.2). Une fois la gélatinisation atteinte, le contenu du bécher est versé sur une surface en verre et laissé sécher pendant 24h (fig.II.3). Le film est ensuite délicatement détaché de la surface du verre. Cependant les essais réalisés avec l'acide n'ont pas permis la réalisation de films de bonne qualité aussi cette alternative a été abandonnée et les formulations ont été réalisé uniquement avec les trois ingrédients de base (amidon, glycérol et eau). Les formulations sont reportées dans le (tableau II.2). Les films obtenus avaient dans leur ensemble l'aspect de celui que nous présentons en (fig. II.2). Toutefois certaines formulations ne nous ont pas permis d'obtenir un film de bonne qualité. Ce résultat sera présenté dans le chapitre suivant.

I.3.2- Représentation du montage ayant permis la préparation de la formulation :

1g d'amidon de pomme de terre

0,8 ml glycérol



Chauffer le mélange au bain
marie chauffage à 80 ° C avec l'ajout

30ml d'eau



Film A après séchage à température ambiante environ une semaine



Fig. II. 2: les étapes de déroulement de l'expérience

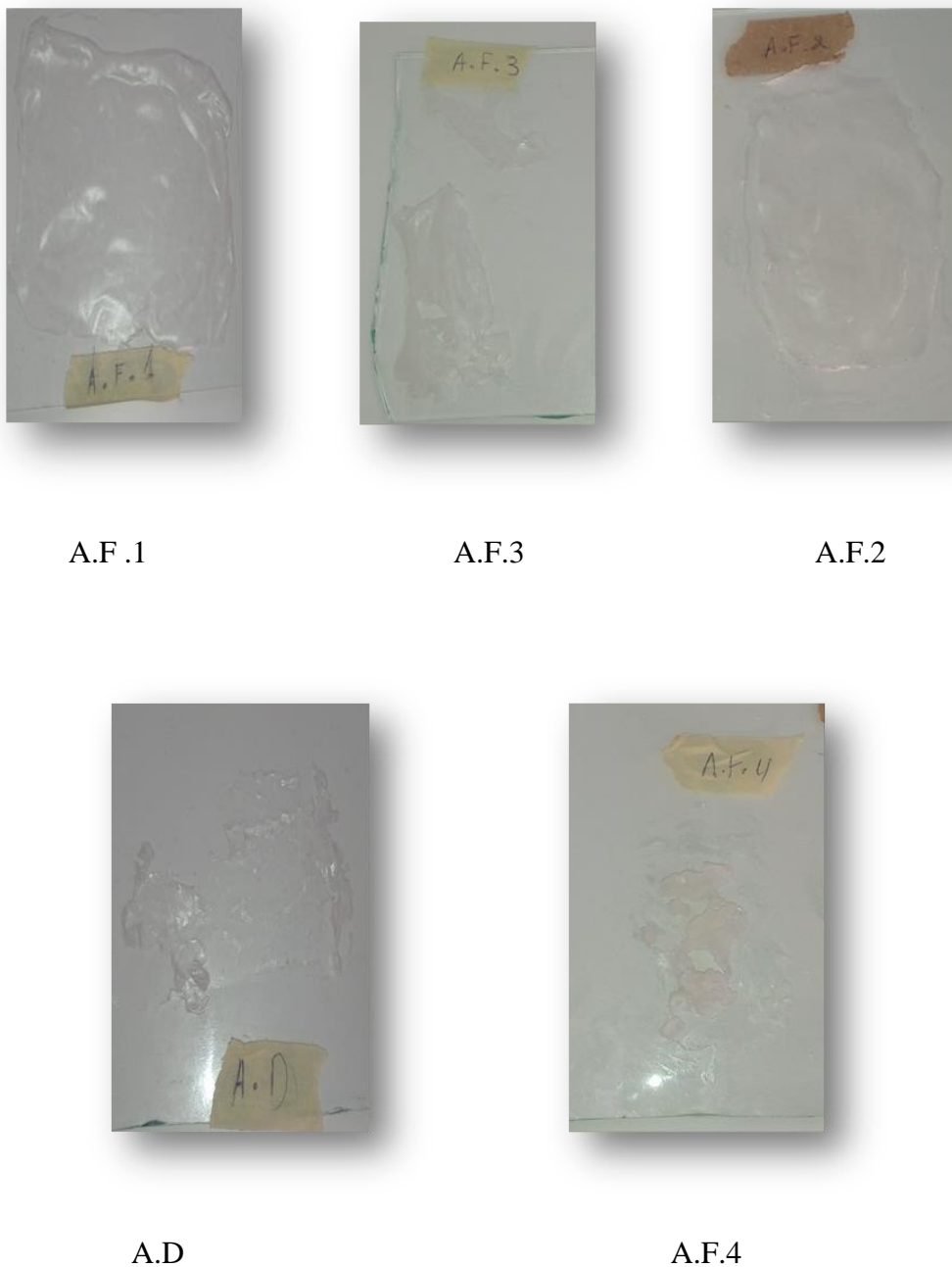


Fig. II.3: Exemple de films plastiques à base (d'amidon, glycérine et eau) laissé pendant 24 h sur une plaque de verre avant démoulage.

Dans le (tableau II.2) nous présentons les différentes formulations réalisées dans cette étude. Nous avons tenté de fixer la concentration d'un constituant et même de deux tout en faisant varier celle du troisième. Cela a été fait en vue d'optimiser nos formulations afin d'obtenir le meilleur film possible.

Tableau II.2 : Formulations et état du mélange après séchage

Formules	Amidon (g)	Glycérol (ml)	Eau (ml)	Acide (ml)	Etat
A	1	0.8	30	0	Film
B	0.43	0.8	30	0	Néant
C	1.5	0.8	30	0	Néant
AA	1	0.5	30	1.2	Néant
AB	1	0.8	24	0	Néant (démoulage)
AD	1	0.3	9	0	Néant (démoulage)
AE	1	0.2	7.8	0	Néant(Mélange Hétéogène)
AF	2.5	2	25	0	Film
AF1	2.5	1.6	25	0	Film
AF2	2.5	1	15	0	Film
AF3	2.5	0.5	7.5	0	Film trop cassant
AF4	2.5	0.2	3	0	Mélange Hétérogène
AF5	2.5	2	35	0	Film
AF6	2.5	3	35	0	Film
AC	1	0.5	15	0	Film
AC1	1	0.5	20	0	Film
AC2	1.5	0.5	20	0	Film
Réf sans eau	0.1	4	0	0	Néant (liquide)
Réf sans glycérol	1	0	20	0	Néant

II- Méthodes de caractérisations (UV, IR, microscopie) :

II.1-La spectroscopie infrarouge : un moyen de déterminer les groupes caractéristiques d'une molécule :

II.1.1- Principe de la spectroscopie infrarouge :

L'analyse FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) est aussi connue sous le nom de Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Elle permet d'obtenir le spectre d'absorption d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. D'un caractère non destructeur, les analyses chimiques par (FTIR) mesurent la quantité de lumière absorbée par un échantillon (fig.II.4). Et ce en fonction de la longueur d'ondes émises par un faisceau infrarouge. La matière première à l'état poudre ou transformée sous forme de film a été analysée par spectroscopie IR. Le spectrophotomètre infrarouge utilisé est le Spectrum TWO ATR (de Perkin Elmer).

Les spectres infrarouges ont été collectés en mode transmission sur la plage de nombres d'onde variant de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution optique de 4 cm^{-1} et en utilisant 32 répétitions de balayage.

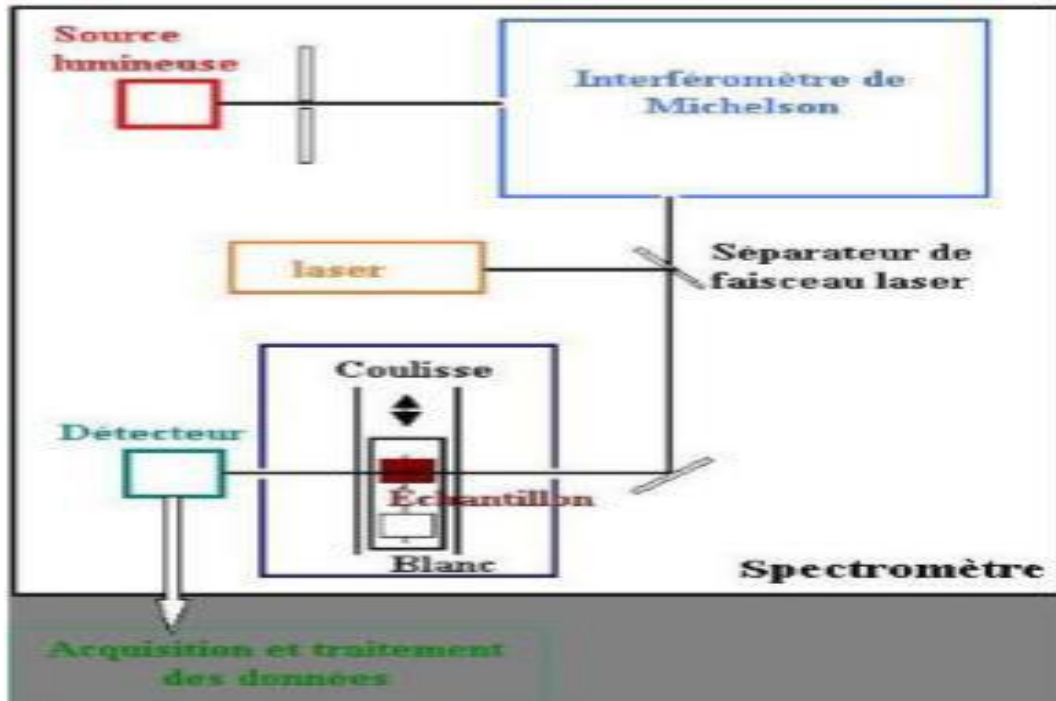


Fig. II. 4 : Schéma de principe d'un spectromètre (FTIR).

- la Spectroscopie FTIR est notamment utilisée pour :
- Déterminer la nature d'un polymère ou d'un additif.
 - De caractériser un dépôt ou une pollution.
 - D'étudier l'évolution d'un matériau au cours du temps (oxydation, migration, changement d'état...) [17].
 - Dans notre cas elle est utile pour déterminer les fonctions organiques des constituants des films et l'impact éventuel de leur concentration respective sur ces fonctions.

II.2-Spectroscopie UV-VIS :

Des analyses spectroscopique UV ont été réalisées sur les films. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV-visible à faisceau unique de type Optizen 2120 UV, maintenue par la compagnie Mecasys (Korea). L'appareil est Equipé d'une lampe halogène au tungstène et d'une lampe au deutérium. Cet ensemble de lampe lui permet de couvrir un domaine spectral s'étalant de 190 à 1100 nm. L'appareil est connecté à un micro-ordinateur.

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein d'un échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbantes dans ce domaine spectral. Cette méthode non destructive et rapide à mettre en œuvre est d'un apport certain dans la caractérisation des matériaux. Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 190 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultraviolet (190-400 nm) et au visible (400-800 nm). L'appareil le plus utilisé est le spectrophotomètre mono-faisceau, dont le schéma de principe est présenté ci-dessous : [18]

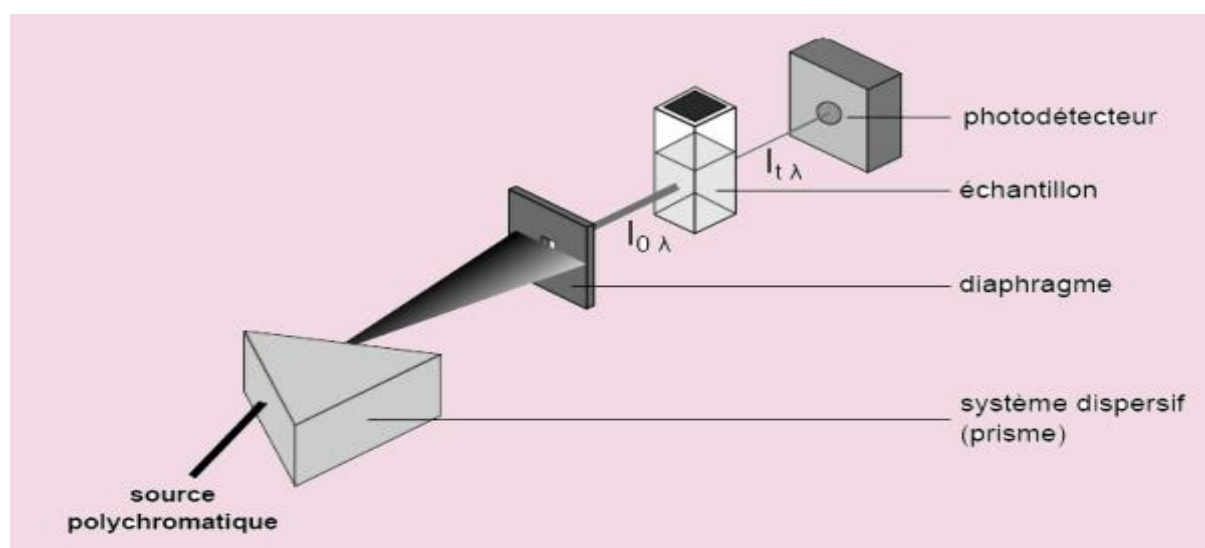


Fig. II.5 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible

II.3-Observation au microscope optique :

Le microscope optique ou microscope photonique est constitué d'un tube qui possède à ses deux extrémités des lentilles.

Le premier groupe de lentilles, dirigé vers l'objet à examiner, constitue l'objectif. Il donne une image réelle, inversée et agrandie de l'objet. Cette image n'est pas formée sur un verre dépoli, mais se trouve quelque part dans le tube optique, c'est l'image intermédiaire.

Le deuxième groupe de lentilles, dirigé vers l'œil de l'observateur, est appelé l'oculaire ; il fonctionne comme une simple loupe et grossit l'image précédente. On obtient alors l'image définitive virtuelle, plus ou moins fortement grossie et renversée de l'objet initial [19].

Le grossissement total du microscope est égal au produit du grandissement de l'objectif (un rapport de longueurs) par le grossissement de l'oculaire (un rapport angulaire) tel que nous le reportons dans le (tableau II.3).

Tableau II.3 : Détermination du grossissement total d'un microscope

Grandissement de l'objectif	Grossissement de l'oculaire	Grossissement total du microscope	Nom commun donné à l'observation
4	10	40	faible grossissement
10	10	100	faible grossissement
20	10	200	grossissement moyen
40	10	400	grossissement moyen
100	10	1000	fort grossissement

Appareil utilisé : Dans notre travail nous avons utilisé le microscope Primo-Star – Zeiss. C'est un microscope binoculaire équipé de 04 objectifs : x4, x10, x40, x100. L'oculaire avec pointeur permet un grossissement x10. L'éclairage est garanti par LED et Halogène. Il est équipé d'une Platine à mouvements croisés 75x30 avec commande à droite et porte-objet avec levier à ressort à gauche. Le tube binoculaire est incliné à 30° (fig.II.5).



Fig.II.6 : Microscope binoculaire Zeiss Primostar [19].

Chapitre III :
Résultats et discussions

I-Introduction :

Dans cette section nous décrivons les résultats obtenus tant sur le plan de la confection de films que sur leurs caractérisations.

Les travaux que nous présentons dans ce qui suit ont été réalisés en nous inspirant des travaux d'autres que nous. Nous avons pour objectif de réaliser des films avec une moindre consommation de constituants en raison de leur manque. Cette optimisation nous a permis de réaliser quelques films ayant un aspect convenable. Dans ce qui suit nous tenterons d'exposer nos résultats accompagnés de discussions afin de permettre au lecteur de comprendre les difficultés liées à cette problématique qui semble en tout état de cause prometteuse en termes de remplacement des matériaux plastiques d'origine fossile peu respectueux de notre environnement.

II- Analyse par spectroscopie infrarouge et aspect des films des différentes formulations :

II.1- Film A B et C:

Cette série a été réalisé en vue de trouver la concentration la plus adéquate en amidon en effet nous la faisons varier de 0.43 g à 1,5g. Seules les formulations avec 1 g d'amidon (film A) pour les mêmes concentrations en glycérol et en eau nous ont donné un résultat satisfaisant. Nous représentons le spectre IR du film A dans la (fig. III.1).

Dans le (tableau III.1) sont reporté les bandes d'absorption du film A et nous indiquons les fonctions qui leurs correspondent. D'une manière plus générale et cela sera valide pour le restant des autres films nous avons tenté d'identifié les bandes d'absorptions. Entre 800 et 1000 cm^{-1} apparaissent deux minimums à peine distinguable aux environs de 875 cm^{-1} et 970 cm^{-1} c'est bandes d'absorptions ont été identifié dans le polyéthylène comme correspondant au mode de vibration en balancement des groupements méthylènes (CH_2) dans une zone amorphe pour la première et dans une zone cristalline pour la seconde [20] Les groupements C-O-C fonction éther dans le cycle devrait avoir des bandes d'absorption dans la région 850-1220 cm^{-1} . Bien que difficilement observable en raison de la saturation du spectre cette large band semble tout de même quelque peu distinguable. Des minimums difficilement détectables aux environs de 1230 et 1260 cm^{-1} en effet ces bandes sont

généralement attribuées à l'étirement des liaisons C-O qui sont nombreuses dans la molécule d'amidons [21]. La position de la bande d'absorption vers 1662 cm^{-1} indique la présence probable de groupements carbonyles (C=O) mais cette dernière est également attribuée à la présence d'eau dans l'amidon [22]. Quelques minimums restent toutefois difficilement attribuables en effet les bandes qui apparaissent à 1896, 1971, 2094 et 2164 cm^{-1} bien que correctement définies sur le spectre on pourrait supposer que ce sont des vibrations de résonance des groupements C-O et/ ou CH de la molécule d'amidon. La large bande d'absorption comprise entre 2880 et 3000 cm^{-1} est généralement attribuée au groupement CH_2 provenant de la fonction alcool (méthanol lié aux cycles) [22]. Par contre certains auteurs ayant travaillé sur l'amidon de pomme de terre attribuent cette bande d'absorption aux groupements $-\text{CH}_2-$ pont méthylènes [23]. Les groupements $-\text{CH}$ lié à un carbone du cycle ayant lui-même une fonction alcool ($-\text{OH}$) sont susceptibles d'absorber dans cette région du spectre. La bande large entre 3200 et 3600 cm^{-1} correspond à la fonction OH, elle est effectivement attribuable aux fonctions alcool du méthanol et des alcools fixés sur le cycle.

Tableau III.1: Attribution des bandes IR du Film A1

Nombre d'ondes	Bande d'adsorption
3600 – 3200	O-H
3000 – 2800	C-H
1662	C =O
1231- 1000	C-O

Pour les films B et C qui sont une variante du film A puisque nous avons voulu vérifier l'effet de la concentration de l'amidon pour une concentration fixe en eau et en glycérol ces deux nuances ne nous ont pas permis d'obtenir un film ce qui nous permet de conclure que la concentration optimale en amidon est de 3,25 % pour les concentrations en eau et glycérol de cette série. En effet pour la formulation (B) où l'amidon est à hauteur de 1,40% et pour la formulation (C) où elle est de 4,87 % dans ces deux cas nous n'avons pas obtenu un film mais un amas de matière présentant une surface opaque et difforme contrairement au film A d'une grande clarté (fig.III.2).

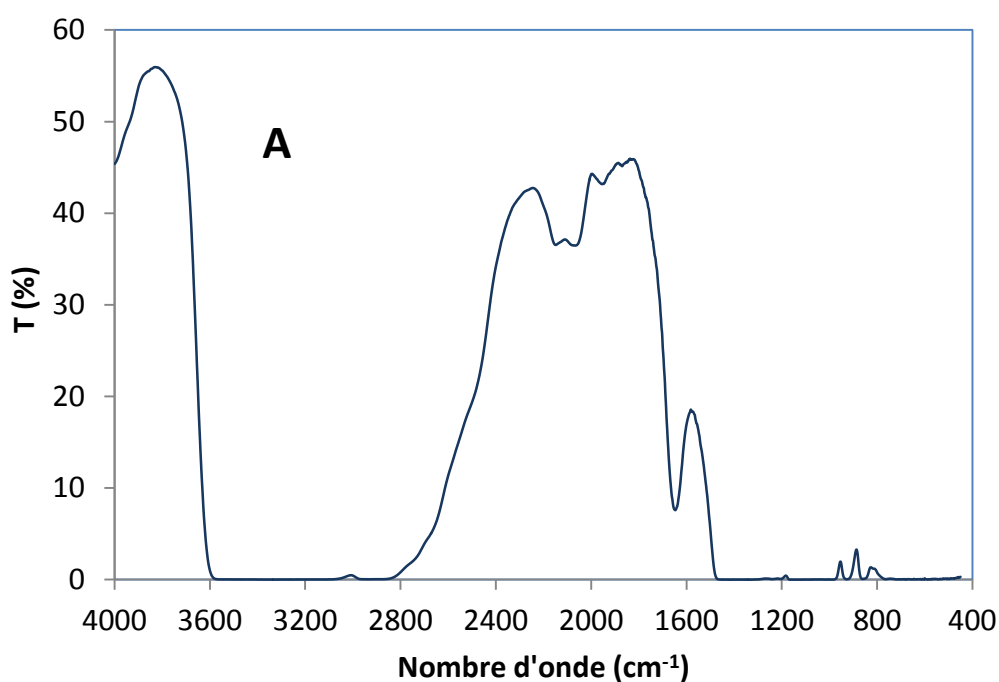


Figure III.1: Spectre IR du Film A

Une tentative de réaliser un film en y ajoutant de l'acide chlorhydrique HCl en faible quantité (film AA) et ce conformément à d'autres que nous ayant travaillé sur cette problématique ne nous a pas permis d'obtenir un film de bonne qualité comme pour les nuance B et C nous avons obtenu un amas de matière difforme.



Fig.III.2 : Surface des films (a) film A, (b) film B et (c) film C

Ce résultat nous a amené à tenter la réalisation d'un film sans acide comme pour la nuance A mais avec une concentration légèrement inférieure en eau (AB). La formulation du film (A) a été réalisée avec une concentration de 94,33% en eau. La

réduction de cette concentration à 93% formulation (AB) a eu un impact direct sur le film qui bien que transparent ce dernier était devenu indémoulable (fig.III.3).



fig.III.3 : Formulation AB film de bonne qualité mais indémoulable.

Dans le même esprit nous avons tenté de faire varier la concentration des plastifiants que sont l'eau et le glycérol et ce travers les formulations AC, AD et AE.

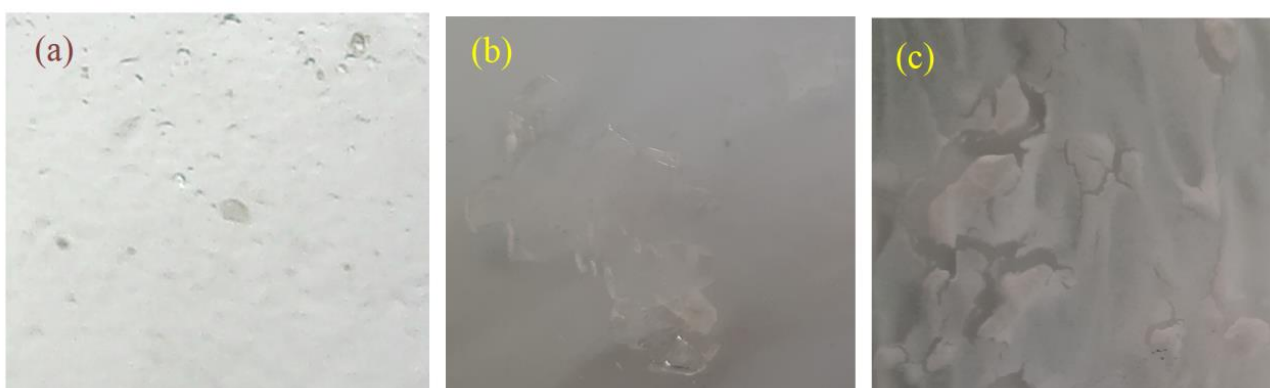


Fig. III.4 : Surface de films (a) AC, (b) AD et (c) AE

Seule la formulation AC nous a donné un résultat satisfaisant, les deux autres formules non pas permis la réalisation d'un film (fig. III.4). Aussi, sur la base de ce résultat nous avons tenté la réalisation d'une série de formulations que nous appellerons AC.

II.2- Film AC, AC 1 et AC2:

Dans ce qui suit nous reportons les résultats de la série de films AC cette dernière se distingue par une concentration fixe en glycérol.

Nous représentons les spectres IR des films AC et AC1 et AC2 dans la (fig. III.5). La différence entre ces films et les précédents et la concentration en glycérol qui est cette fois-ci inférieur à la première série puisque nous sommes passés de 0,8 ml à 0,5 ml. La formulation AC 2 étant plus riche en amidon la transmittance est plus faible que celle d'AC. En effet le film AC est constitué d'un gramme d'amidon alors que l'AC2 en contient de 1.5 g soit 50% de plus. Si nous mesurons la transmittance au maximum se situant à 3850 cm^{-1} de AC sa valeur est de 38,5% alors que celle de AC et de 27 % pour AC 2. Procédons au rapport de ces deux valeurs cela nous donne $T(\text{AC } 2)/T \text{ AC} = 0,701$. Ce qui revient à dire que la transmittance a diminué de 30% pour le film AC 2 bien que cette valeur ne soit pas directement proportionnelle à la concentration en amidon elle montre tout de même l'impact de la concentration en amidon sur la transparence du film qui a tendance à être plus absorbant en lumière avec la concentration en amidon.

Comme pour le film A1 nous retrouvons le même type de bandes d'absorptions. Les pics d'absorption précédemment visible dans l'intervalle $800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ dans le film A1 le sont beaucoup moins dans AC 2. On y retrouve cependant la bande à 1679 cm^{-1} des groupements carbonyles bien que ce dernier se soit déplacé de près 17 cm^{-1} par rapport au film A1.

Les autres bandes à $1896, 1971, 2094$ et 2164 cm^{-1} sont également présent nous résumons ces dernières et leurs attributions dans le (tableau III.2).

L'épaulement qui était visible aux environs de 3000 cm^{-1} sur le spectre du film A1 ne l'est plus dans celui d'AC2. Cet épaulement marquait la frontière entre les deux massifs qui sont à respectivement à $2860\text{-}2995\text{ cm}^{-1}$ pour le premier et $3080\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ pour le second. Dans la (figure III.6) nous reportons cette région du spectre du film A1 et nous y avons représenté les massifs à l'aide d'une simulation manuelle. En effet nous pouvons supposer que ces deux grands massifs d'absorptions doivent probablement exister dans le film AC2 mais étant donné que l'intensité des pics est moins importante la frontière entre ces deux bandes n'est plus visible.

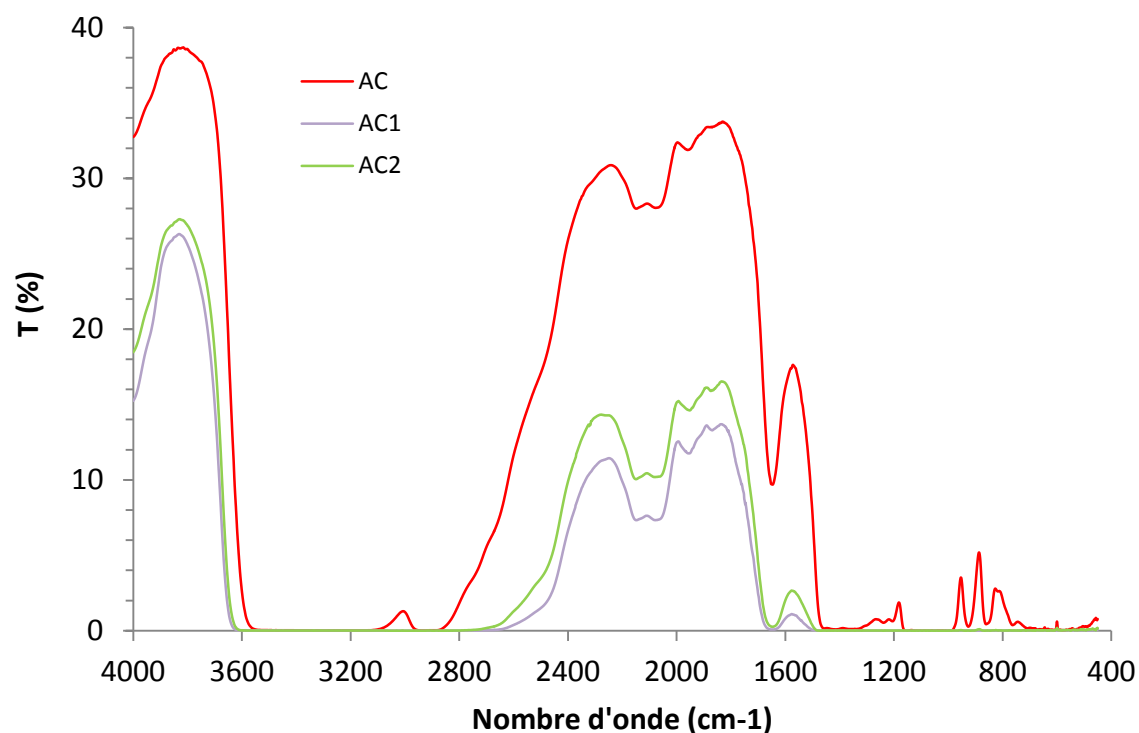


Figure III.5: Spectre IR du Film AC, AC1, AC2

Tableau III.2: Attributions des bandes IR du Film AC2

Nombre d'ondes	Bande d'adsorption
3500	O-H
2175	C-H
2148	C-H
1679	C=O

Le massif à $[2860-2995 \text{ cm}^{-1}]$ est généralement attribué à la vibration d'étirement des groupements C-H de l'amidon.

Par contre la large bande entre $[3080-3600 \text{ cm}^{-1}]$ correspond à la vibration d'étirement des groupements O-H de l'amidon mais également du glycérol ayant permis la confection des films.

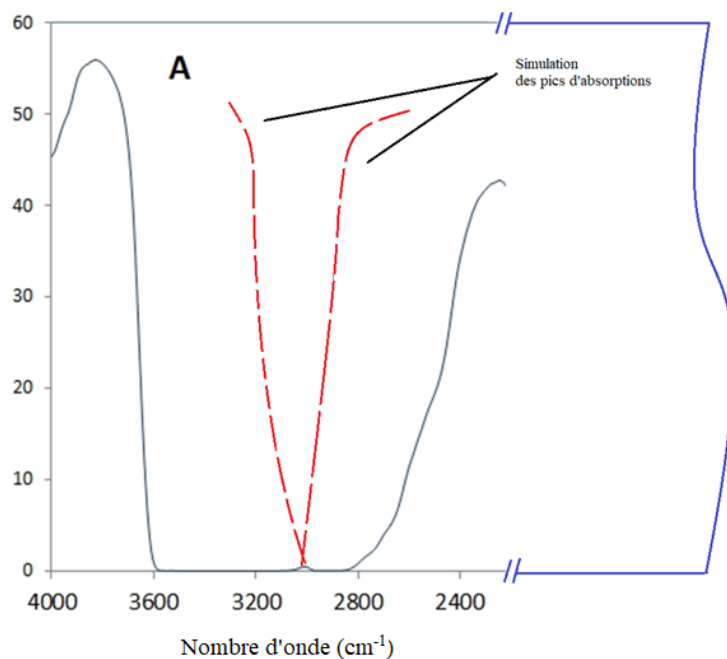


Figure III.6: Simulation des pics d'absorption des intervalles [2860-2995 cm^{-1}] et [3080-3600 cm^{-1}].

II.3- Film AF, AF1, AF2, AF5 et AF6:

Dans ce qui suit nous reportons les résultats de la série de films AF cette dernière se distingue par une concentration fixe en amidon de 2,5 g et qui reste relativement élevé par rapport à la série AC qui elle était de 1g. Nous représentons les spectres IR des films AF, AF1, AF2, AF5 et AF6 dans la (figure III.7).

La représentation graphique montre que la transmittance est fortement affecté par la concentration des constituants. Si nous prenons la valeur de la transmittance au sommet du pic à 3868 cm^{-1} pour chacun de films il nous est possible de représenter la variation de ce maximum en fonction de la concentration en eau et/ou en glycérol (fig.III.8). L'observation de ces résultats montre que pour les concentrations inférieures à 1 ml de glycérol (films AF3 et AF4) il ne nous a pas été possible de réaliser un film homogène pouvant être démoulé de la surface en verre. C'est deux formulations ce distingue également par une concentration en eau et même les plus basses de toutes les formulations. Dans la (fig.III.9) nous représentons les surfaces de ces deux films.

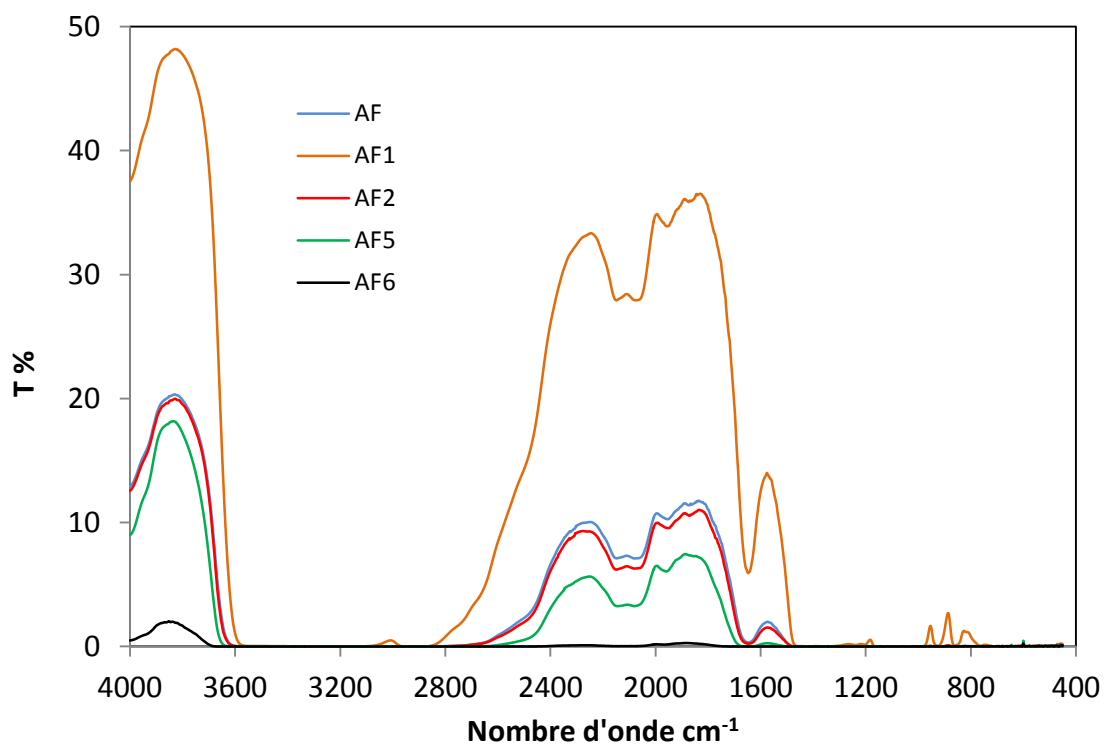


Fig. III.7 : Spectres IR des films AF, AF1, AF2, AF5 et AF6.

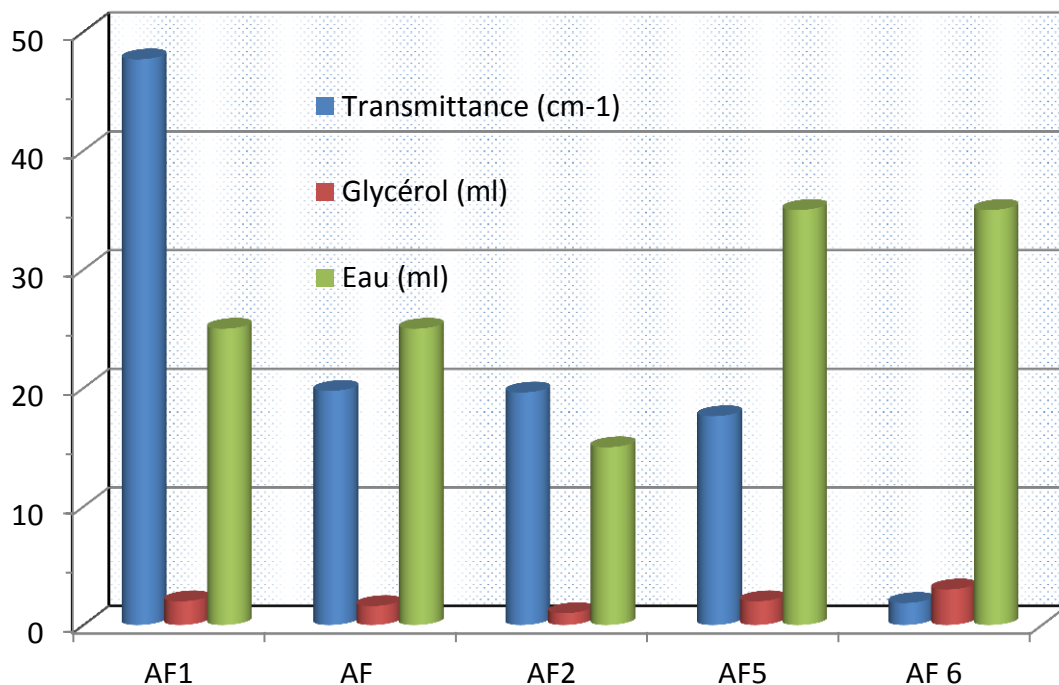


Fig. III.8 : Variation de la transmittance avec la variation de la concentration en eau et en glycérol.

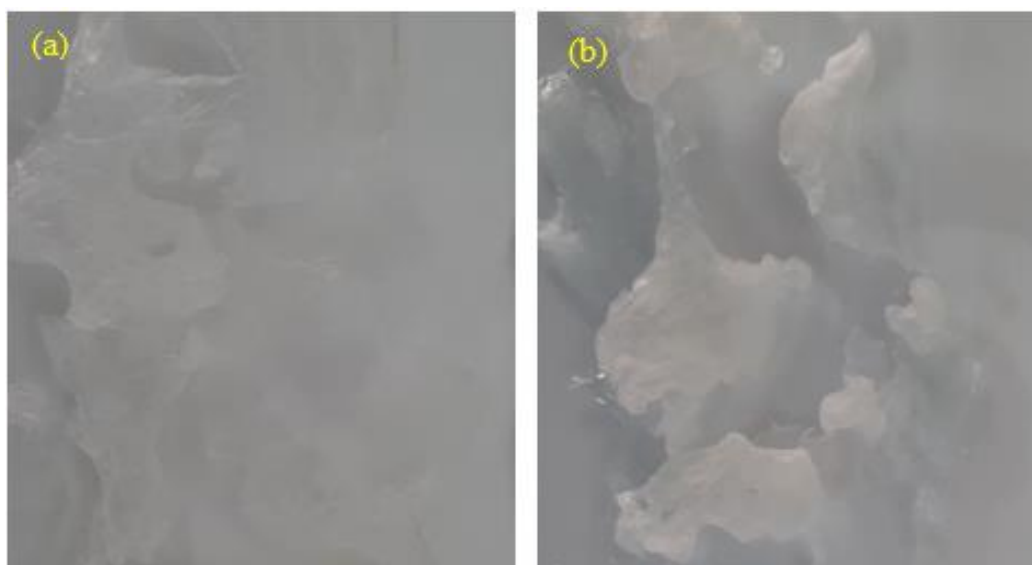


Fig. III.9 : Surface des films (a) AF3 et (b) AF4

Dans cette série de films on se rend compte que le glycérol ainsi que l'eau en plus d'être des plastifiants octroyant une certaine souplesse aux films mais ils jouent également le rôle d'agent de démoulage.

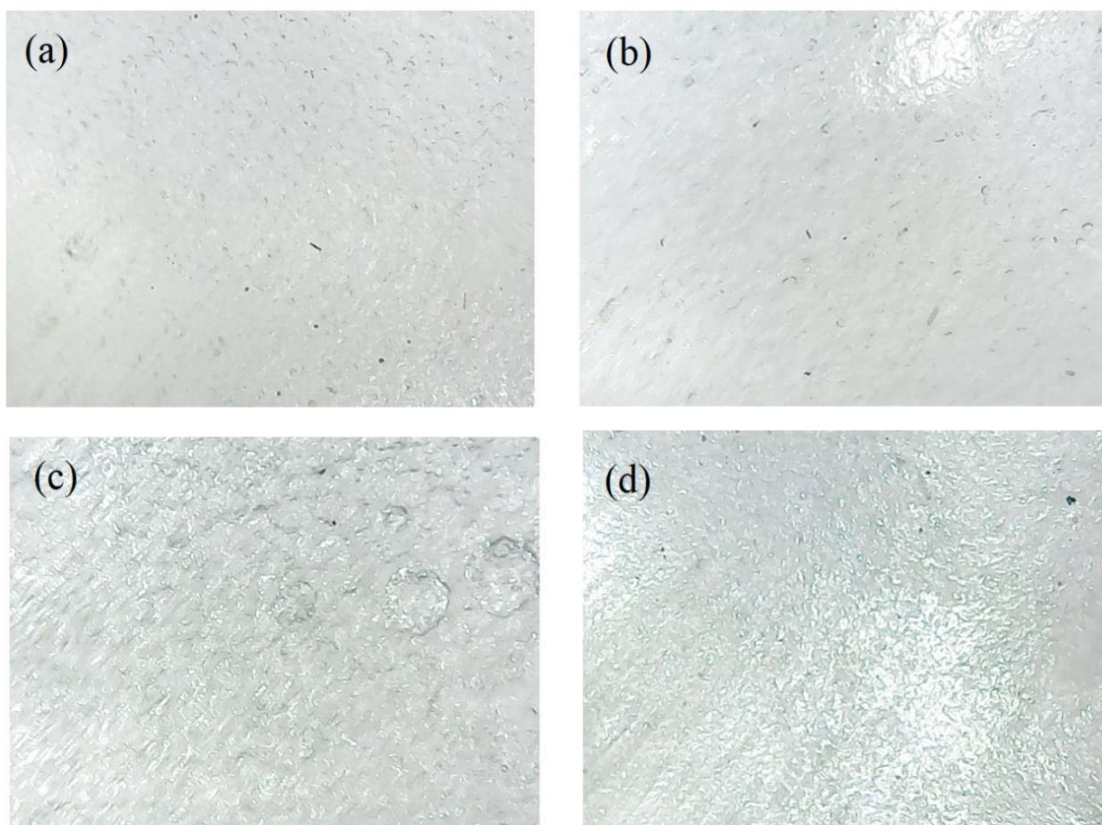


Fig.III.10 : Surface des films (a) AF (b) AF1, (c) AF2 et (d) AF5

En effet si nous observons la surface des films avec une quantité de glycérol égale ou supérieure à 1ml et un volume d'eau égale ou supérieur à 15 ml d'eau la surface des films est relativement satisfaisante (fig. III.10).

Cependant la clarté du film et sa lisseté son affecté par la concentration en eau et ou en glycérol. Les films qui présentent des surfaces avec plus de clarté sont AF1 et AF5. En effet se sont les formulations avec un volume d'eau et de glycérol supérieur à celle d'AF et AF1. Nous pourrions penser que plus la formulation est riche en eau et en glycérol meilleur sera la surface du film. Pour le vérifier nous avons réalisé la formulation AF6 qui contient 3ml de glycérol et 35 ml d'eau ces volumes sont les plus élevés de cette série. Bien que le film ait été correctement démoulé et que le film soit convenable nous pouvons constater sur le (fig.III.11) que la clarté de la surface de ce dernier est inférieur à celle des formulations AF et AF1.



Fig.III.11 : Surface du film (AF6)

II.4- Formulation sans eau:

Nous représentons le spectre IR du film sans eau dans la (figure III.12). La différence entre ce film et les précédents et l'absence d'eau dans la préparation du film. En effet cette dernière est constituée de 0.1g amidon et 4 ml de glycérol.

Le spectre de ce dernier est mieux défini que les deux précédents. Nous pouvons y relevés plusieurs pics dans les différentes régions du spectre dans le (tableau III.3) nous y résumons les plus importants. La bande à 3336 cm^{-1} est celle des groupements OH de l'amidon et du glycérol. La bande d'absorption à 2950 cm^{-1} elle est attribuable à la liaison C-H d'un carbone tétragonal ou en vibration antisymétrique. Elle est également due à la vibration d'élongation des liaisons C-H des groupes méthyles dans l'amidon [24]. La bande à 1680 cm^{-1} correspond au groupement carbonyles mais cette dernière est également attribué à la présence d'eau dans l'amidon cependant dans

cette formulation comme il n'y a pas d'eau la première attribution est plus probable. La bande à 1434 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de déformation des liaisons C-O dans l'amidon.

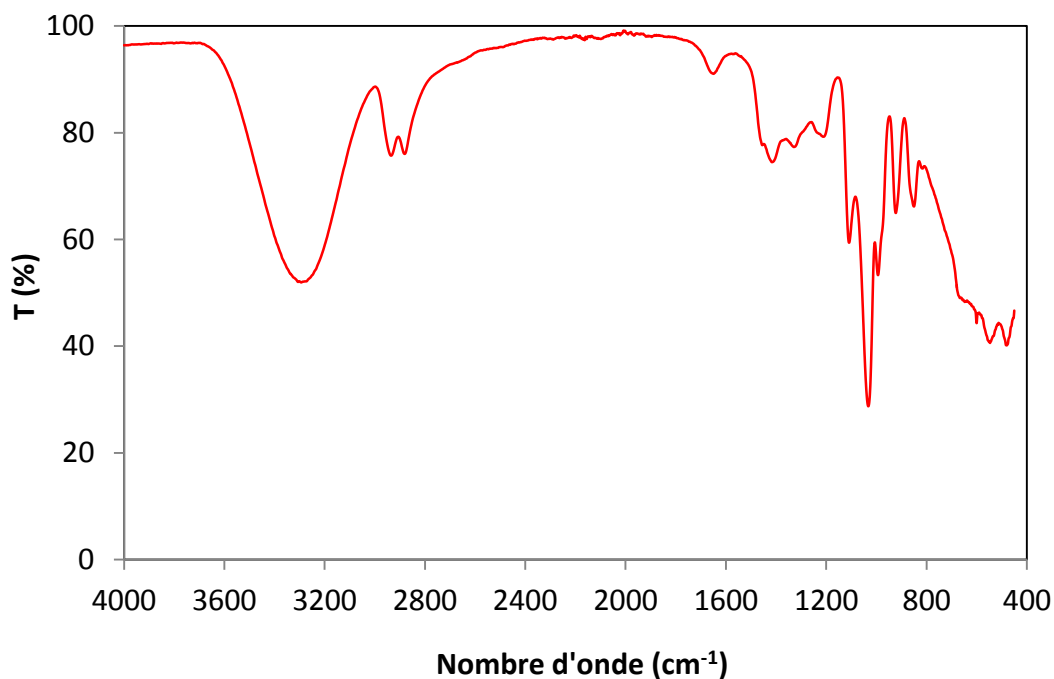


Fig. III.12 : Spectre IR du Film sans Eau

La bande à 1434 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration de déformation des liaisons C-O dans l'amidon.

Cette formulation nous a permis d'identifier un certain nombre de fonction de l'amidon dissoute dans le glycérol. Il est important de noter que cette formulation ne nous a permis pas de réaliser un film puisqu'elle est restée sous l'état liquide (fig.III.13). Mais elle fut très utile sur le plan spectroscopique car malgré son état elle nous a permis d'obtenir un spectrogramme IR avec des bandes d'absorption bien définie.

Tableau III.3: Attributions des bandes IR du film de références sans eau

Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Bande d'adsorption
3336	O-H
2950	C-H
2930	C-H (antisymétrique)
1680	C=O
1434	C-O
1250	C-O-C et C-O(H)
1115	C-O-C et C-O(H)
1038	C - O Elongation

**Fig.III.13 :** Formulation sans eau

II.5-Film sans glycérol :

Nous représentons le spectre IR du film sans eau dans la (figure III.14). La différence entre ce film et les précédents et l'absence de glycérol dans la préparation du film.

Cette formulation est constituée d'un gramme d'amidon et de 20 ml d'eau. Nous pouvons remarquer que cette formulation ne nous a pas permis d'obtenir un spectre IR bien définie. Il reste difficile de distinguer les différentes bandes d'absorptions pouvant appartenir à de quelconques fonctions. Cette formulation témoin avait pour

objectif de servir de référence et donc de permettre de distinguer les bandes d'absorptions propre aux mélange (amidon /glycérol).

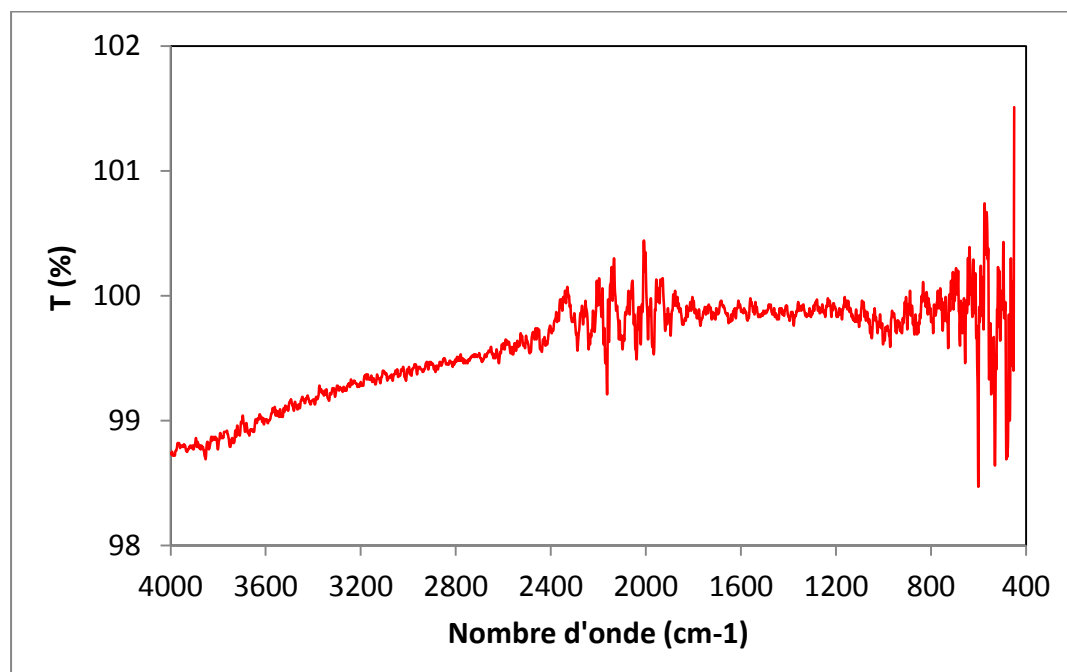


Figure III.14: Spectre IR du Film sans glycérol

III- Analyse UV :

L'analyse UV a été réalisée sur les échantillons de film qui ont réussi. Dans ce qui suit nous reportons les spectres UV de ces derniers et tentons d'interpréter au mieux les différences au niveau des spectrogrammes.

III.1-Films A, B et C :

Dans cette série comme nous l'avons indiqué dans la section précédente seul le film A avait réussi. Aussi, nous représentons son spectre UV dans la (fig. III.15).

L'absorbance maximum de ce film est de 0,346 et le début de l'absorbance est observable qu'à partir de 295 nm. Ce film est peu absorbant en raison de sa clarté et de sa transparence (fig.III.2).

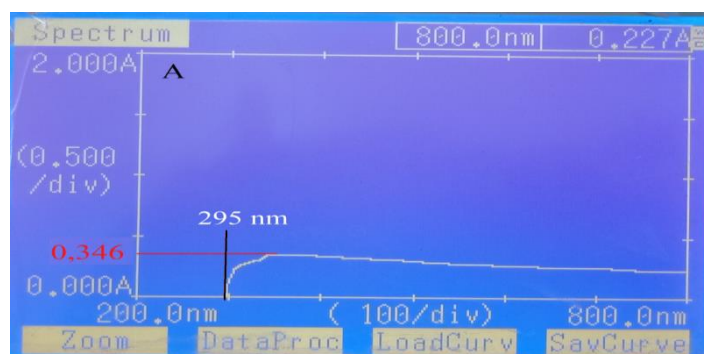


Fig.III.15: Spectre UV du film A

III.2-Films AC, AC1 et AC2 :

Dans cette série les trois formulations nous ont permis d'obtenir un film. Dans la (fig.III.16) nous représentons les spectres UV de ces derniers est comparons l'absorbance et la longueur d'onde à laquelle les films commence à absorber.

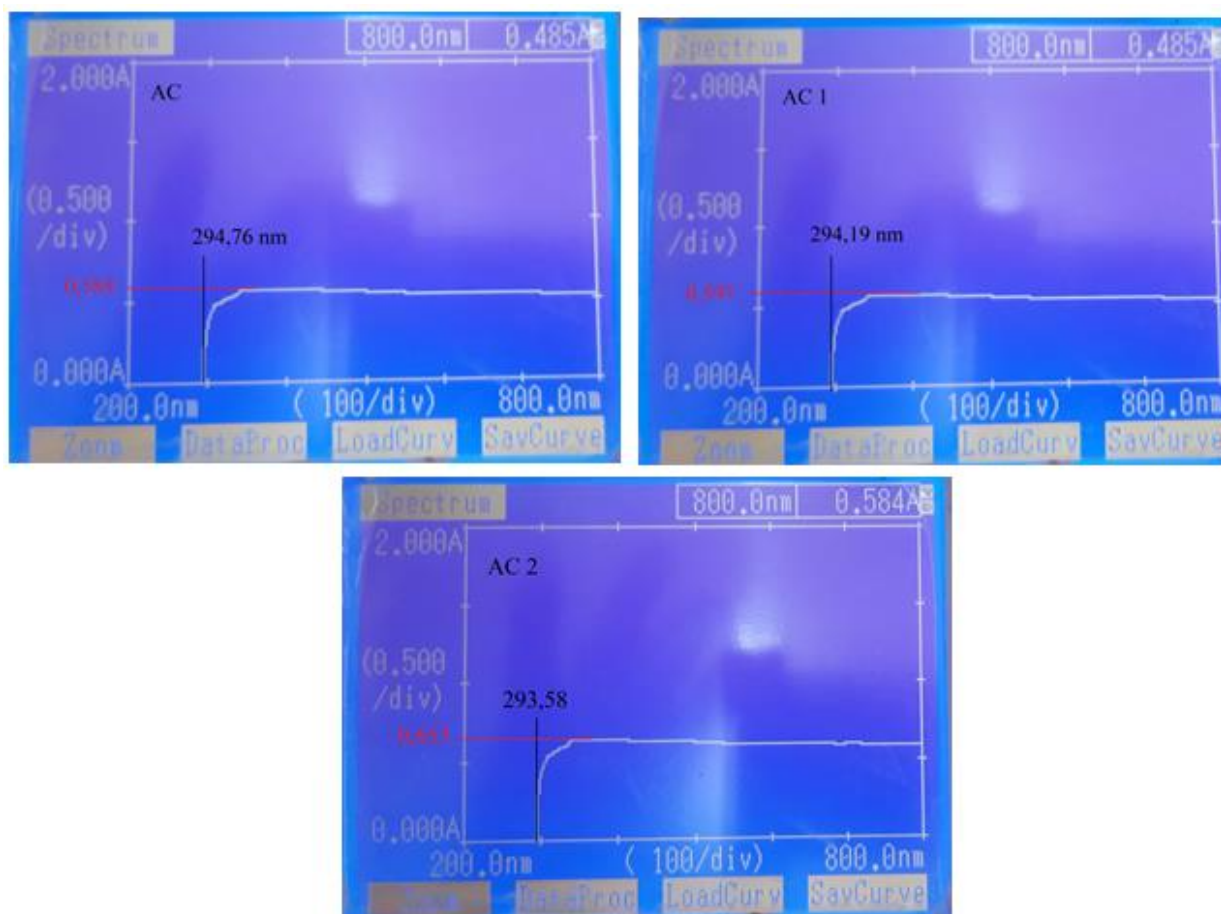


Fig. III.16 : Spectre UV des films AC, AC1 et AC2

L'observation des trois spectres permet de constater que le début de l'absorbance ne varie que très peu car les spectres UV commençant pratiquement tous à 295 nm +/- 1nm. Cette variance est pratiquement négligeable. Cependant pour l'absorbance il en va tout autrement la concentration en amidon semble affecter cette dernière. En effet le film AC et AC1 n'en contiennent qu'un gramme. Alors que le film AC2 en contient 1,5 g. Cela laisse donc supposer que la différence de l'absorbance entre le film AC2 et les deux autres formulations est bien lié à la concentration en amidon.

Par contre la légère différence de l'absorbance entre les films AC et AC1 qui ont une concentration égale en amidon et en glycérol pourrait être liée à la différence de la concentration en eau. En effet le film AC1 a été formulé avec 20 ml d'eau au lieu de

15ml pour AC. Cela laisse donc supposer qu'une plus grande concentration en eau augmente très légèrement l'absorbance. Cette observation corrobore notre analyse IR ou le film AC présente une meilleur transmittance (fig.III.5).

III.3-Films AF, AF1, AF2, AF5 et AF6:

Dans cette série les formulations AF3 et AF4 n'ont pas pu être analysé en raison de la mauvaise qualité des produits obtenus. Nous présentons donc les analyses UV des films que nous avons pu réaliser. Dans la (fig. III.17) nous présentons les spectres UV des films de la série AF.

Les films AF qui ont été formulés avec la même quantité d'amidon voient le début de leur absorbance commence aux alentours de 291 nm pour le film AF et 295,65 nm pour le film AF6. Ce paramètre est très probablement lié à la quantité de glycérol ou d'eau mais il reste difficile de trouver une tendance relative à la quantité respective de ces deux plastifiants. Cependant, les films AF5 et AF6 plaide pour un effet de l'eau qui aurait tendance à retarder le début de l'absorbance (294,67 et 295,65 nm, respectivement). Le film AF1 montre un début également relativement plus éloigné puisque l'absorbance commence à 296,4 et ce pour une quantité inférieur en eau et en glycérol.

Par contre pour ce qui est de l'intensité de l'absorbance elle semble être plus sensible à la concentration en glycérol. Pour mieux nous en rendre compte nous avons représenté l'absorbance des différentes formulations en fonction de la concentration de glycérol (fig. III.18).

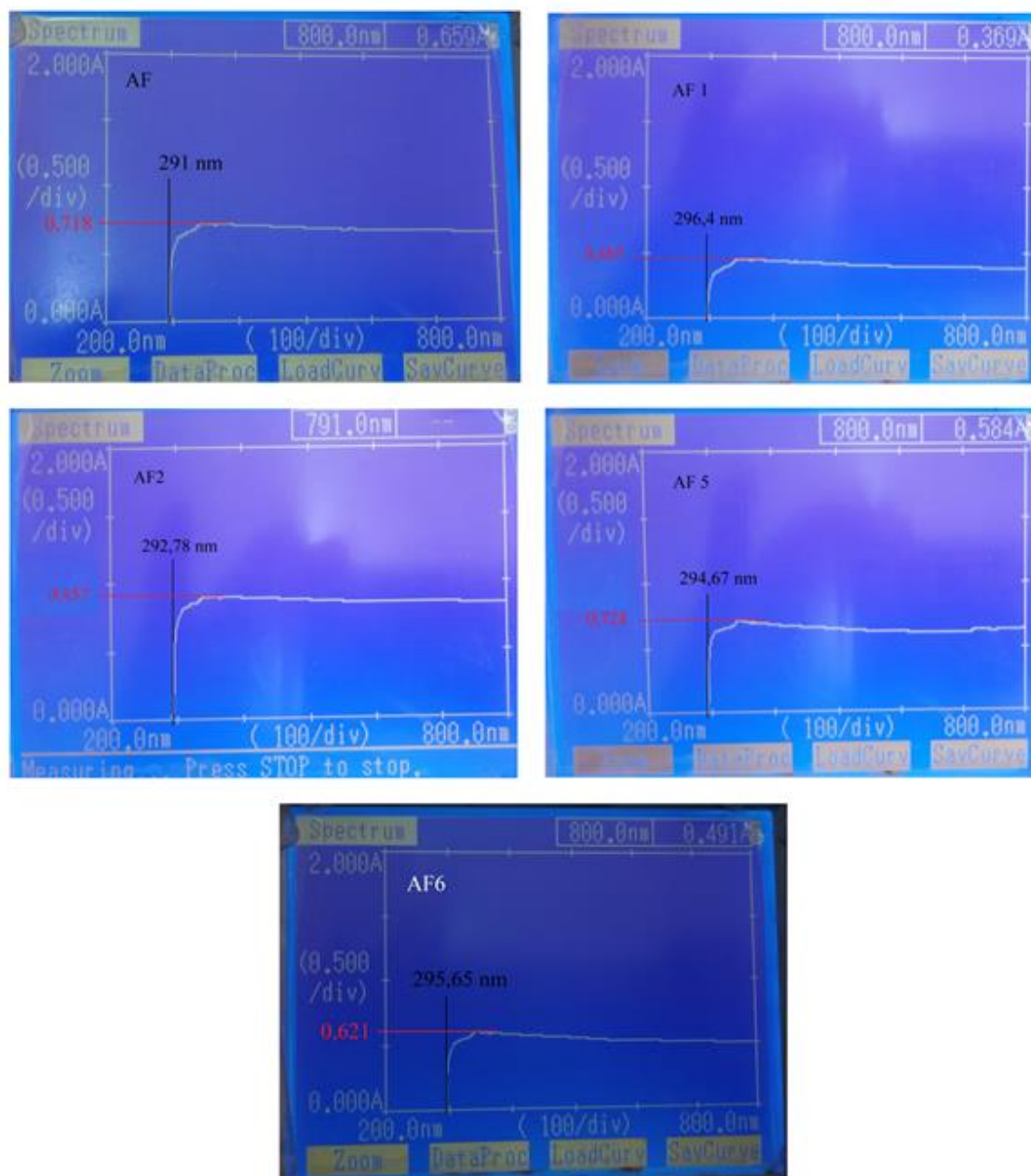


Fig. III.17 : Spectre UV des films AF, AF1, AF2, AF5 et AF6

On se rend compte que malgré une augmentation dans certain cas de l'absorbance maximum avec la quantité de glycérol il reste difficile de trouver une corrélation simple et directe entre ces deux grandeurs mais la quantité de glycérol semble plaider pour une augmentation de l'absorbance.

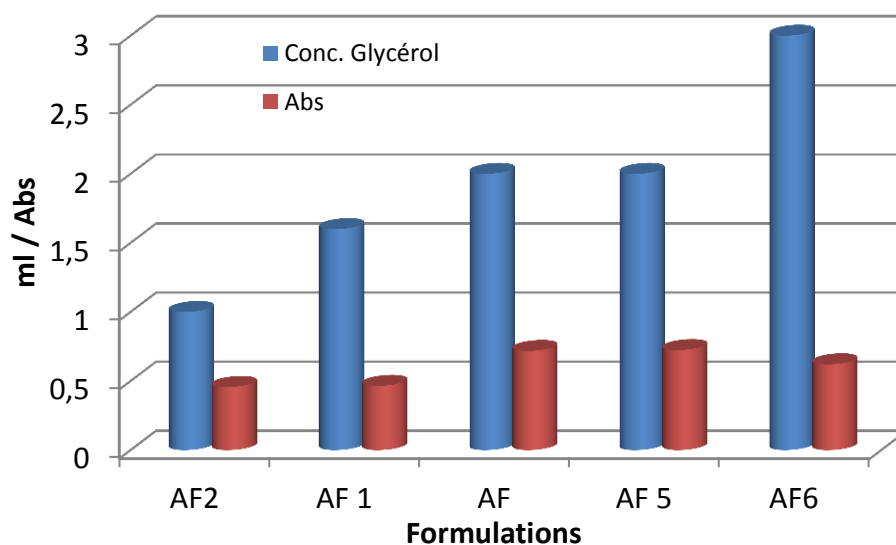


Fig. III.18 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration en glycérol

III.4-Formulation sans eau :

Cette formulation bien que pratique pour l'analyse spectroscopique IR ne nous a pas permis d'obtenir un résultat probant en analyse UV. Nous reportons le spectre UV de cette formulation où nous pouvons constater la difficulté d'interpréter ce spectrogramme dans lequel le bruit y est important surtout pour les longueurs d'onde entre 200 et 300 nm (fig.III.19).

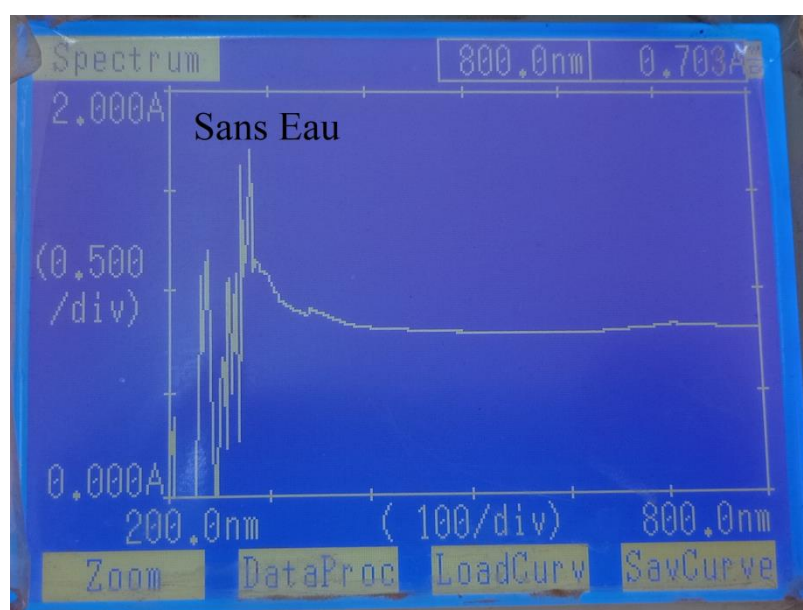


Fig.III.19 : Spectre UV de la formulation sans eau

III.5-Formulation (amidon + eau) :

De même que pour la spectroscopie IR (fig.III.14) le spectre UV ne permet pas son exploitation car ce dernier est saturé en bruit. Effectivement le spectre est constitué de maximums et de minimums compris entre 200 et 300nm. Au-delà le signal disparaît car totalement absorbant pour les longueurs d'onde supérieures.

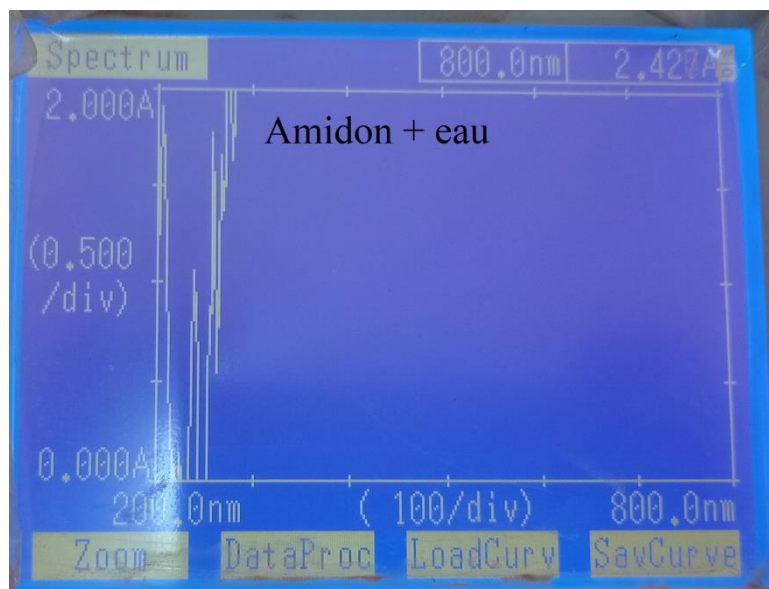


Fig.III.20 : Spectre UV de la formulation sans glycérol

Les deux derniers spectrogrammes (fig.III.19 et fig.III.20) permettent de mettre en évidence l'importance du glycérol dans la formulation des films d'amidon car ce dernier lui confère des propriétés tant d'un point de vue physique qu'optique.

CONCLUSION

Conclusion :

L'objectif de ce travail était la réalisation de films souples en amidon de pomme de terre et ce en vue du remplacement des films souples en matière plastiques d'origines fossiles.

Nous avons dans une première étape réalisée une formulation avec une concentration d'un gramme d'amidon, 0,8g de glycérol et 30ml d'eau. Cette combinaison nous a permis d'obtenir un film de qualité convenable. Donc sur la base de cette formulation initiale nous avons tenté de changer les concentrations des constituants dans l'espoir d'optimiser notre formule. Nous avons pu nous rendre compte que la variation de quelques milligrammes d'un des constituants avait des conséquences dramatiques sur la qualité du film. Dans certain cas il devenait impossible de démouler le film ou bien alors nous obtenions un amas de matière difforme et opaque. Nous avons en tout état de cause constaté que la concentration de glycérol avait un impact sur la clarté du film et sur sa souplesse. Il reste cependant difficile de déterminer la meilleure concentration en glycérol car la concentration en eau a également un impact direct sur la qualité du film. La spectroscopie UV montre clairement le rôle indispensable du glycérol dans la fabrication du film car sans ce dernier (c.à.d. une formulation uniquement avec de l'eau) les films sont impossibles à réaliser. Il reste cependant important de trouver la proportion idéal de ses deux plastifiants afin d'obtenir un film avec une clarté, une souplesse et une résistance mécanique suffisante. Une telle formulation de base pourra être le socle d'une nouvelle investigation dans laquelle l'ajout d'autres ingrédients tels que de l'acide, une base, ou des sels pourrait contribuer à l'amélioration de la qualité de ce film en bio-polymère. Cette étude ouvre donc la voie à d'autres investigations permettant le remplacement de matériaux plastiques d'origine fossile par des bio-polymères respectueux de notre environnement.

Référence :

- [1] Mutungi et coll., 2011; Ma ' Hughes et coll., 2009; Perdomo et coll., 2009; Blazek et coll., 2009; Matthew et Abham, 2007; Shujun et coll., 2006; Frost et coll., 2009; Wickramasinghe et coll., 2009; Faraky et coll., 2009.
- [2] J Arroux N. Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications, Technique de l'ingénieur, am3580, 2008.
- [3] Seyed Amir Bahrani, Médication des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques : Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse, thèse de doctorat, l'université de la rochelle ; Spécialité : Génie des Procédés.
- [4] Q. Liu, Understanding starches and their role in foods. Food carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications (1st ed), 2005: p. 309–357.
- [5] A, Sahoré Drogba, Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des tubercules et amidons d'igname (Dioscorea), R. P, 2010.
- [6] E. Schwach, Etude de systèmes multiphasés biodégradables à base d'amidon de blé plastifié», Relations structure, propriétés, Approche de la compatibilisation, 2004.
- [7] Sevenou, O., Hill, S.E., Farhat, I.A. and Mitchell, J.R. (2002), Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy. International Journal of Biological Macromolecules, 31, 79–85.
- [8] F. Dupart et D. Gallant, 'L'Amidon dans les Polymères Végétaux: Polymères Pariétaux et Alimentaire non Azotés', Ed. B. Monties, Gauthiers Willars, Paris, 1980.
- [9] S. Naima, K.Cherfi Zineb, Valorisation des épluchures de pommes de terre dans la production de bioéthanol par fermentation alcoolique, Mémoire de fin d'études de Master, Faculté de technologie, Université Yahia Fares de Médéa, 2021.
- [10] A. Ashok , R. Abhijith, C. R. Rejeesh, Material characterization of starch derived bio dégradable plastics and its mechanical property estimation Materials Today : Proceedings 5, 2018.
- [11] Déborah Le Corre, Starch Nano crystals: Preparation and Application to bio-based flexible packaging, Université de Grenoble, Mars 2012.
- [12] <https://WWW.aquaportail.com/definition-13259-plastifiant.html>

- [13] P. Cheviron. Nano structuration de films nano composites amidon/ argent et amidon/argent/ montmorillonites par procédé de ‘chimie verte ‘ : Influence des voies de génération des nanoparticules métalliques sur la structure et les propriétés de transport. Université Claude Bernard- Lyon I, 2015.
- [14] V. V. DO THI, Matériaux composites fibres naturelles/ polymère biodégradables ou non, thèse de doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [15] cieau.com/connaitre-leau/connaitre-leau/leau-cest-quoi/
- [16] F. Teyssandier, Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d’amidon. INSA de Lyon, 2011.
- [17] <https://filab.fr/nos-moyens-techniques/laboratoire-danalyses-chimiques-par-irtf-ftir/>
- [18] [https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies / introduction à la-spectroscopie uv visible](https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction%20%C3%A0%20la%20spectroscopie%20uv%20visible)
- [19] <https://www.zeiss.com/microscopy/fr/produits/microscopes-optiques/microscopes-a-champ-large/primostar-3.html>
- [20] Eman Mousa Alhajji North Carolina State University, MSE 255 Lab Report Patrick Snyder
- [21] Anna Tintin et al. Recent applications of vibrational mid-Infrared (IR) spectroscopy for studying soil components: a Review Journal of Central European Agriculture, 16 (1) p.1-22, 2015.
- [22] N. Hamidi, modification des biopolymers: caractérisation et application comme agents de dispersion des nanotubes de carbone bi-parois , mémoire de magister , université de Blida 1, p 47- 48, 2015
- [23] N. Farhouh, Plastification d’un bio-polymère à base d’amidon de pomme de terre, chap.III, Université Ibn Khaldoun, 2012.
- [24] J. Tarique, S. M. Sapuan, A. Khalina, Effect of glycerol plasticizer loading on the physical, mechanical, thermal, and barrier properties of arrowroot (Maranta arundinacea) starch biopolymers, scientific report, 11, 2021.

عنوان المذكرة: تطوير فيلم مرن باستخدام نشا البطاطا اللدائن لحرارية (البوليمر الحيوي)

المؤطر: سالم شبيرة

الإسم: سعديّة

اللقب: مقدم

الاسم: خولة

اللقب: عبيّنة

ملخص:

تتناول هذه الدراسة إنتاج الأغشية البلاستيكية الطبيعية. تم اختيار نشا البطاطس كمصفوفة بوليميرية. إن تحقيق العديد من التركيبات المعتمدة على خليط النشا مع الماء والجلسرين جعل من الممكن تقدير أفضل نسبة من كل مكون مناسب لإنتاج طبقة مرنة ذات نوعية جيدة. سمحت لنا التحليلات الفيزيائية والكيميائية لأفلامنا باستخلاص الاستنتاجات التالية. ثبت أن محاولة صنع فيلم بدون الجلسرين أو الماء شبه مستحيلة. علاوة على ذلك، فإن غياب الجلسرين في إنتاج الفيلم يؤدي إلى نتائج مثيرة. و هذا الأخير، أكثر بكثير من الماء، ضروري للغاية. إن النتائج التي تم الحصول عليها، على الرغم من أنها مرضية، إلا أنها تدعونا إلى مواصلة تحسين تركيباتنا من أجل الحصول على فيلم ذو خصائص جيدة يمكن أن يحل محل المواد البلاستيكية ذات الأصل الأحفوري

الكلمات المفتاحية: النشا، الجلسرين، FTIR، الأشعة فوق البنفسجية، البوليمر الحيوي

Memory title : Development of a flexible film using thermoplastic potato starch (bio-polymer).

Name: Mekaddem

First name: Saadia

Directed by: Pr. CHABIRA. S.

Name: Abita

First name: Khaoula

Abstract: This study deals on the production of natural plastic films. Potato starch was chosen as the polymer matrix. The realization of several formulations based on the mixture of starch with water and glycerol made it possible to estimate the best proportion of each ingredients suited for the production of a flexible film of good quality. The physico-chemical analyzes of our films allowed us to draw the following conclusions. The attempt to make a film without glycerol or water proved almost impossible. Furthermore, the absence of glycerol in the production of a film leads to dramatic results. The latter, much more than water, is absolutely essential. The results obtained, although satisfactory, invite us to continue improving our formulations in order to obtain a film with good properties that can replace plastic materials of fossil origin.

Key words: Starch, glycerol, FTIR, UV, bio-polymer

Titre du mémoire : Elaboration d'un film souple à l'aide de fécule de pomme de terre thermoplastique (bio-polymère).

Nom : Mekaddem

Prénom : Saadia

Encadreur : Pr. CHABIRA. S.

Nom : Abita

Prénom : Khaoula

Résumé : Cette étude porte sur la réalisation de films en plastique naturel. L'amidon de pomme de terre a été choisi comme matrice polymérique. La réalisation de plusieurs formulation basé sur le mélange d'amidon d'eau et de glycérol a permis de d'estimer la proportion en ingrédients respectifs la mieux adapté à la réalisation d'un film souple. Les analyses physico-chimiques de nos films nous ont permis d'émettre les conclusions suivantes. La tentative de réaliser un film sans glycérol ou sans eau ses révéle quasi impossible. De plus l'absence de glycérol dans la réalisation d'un film conduit à des résultats dramatiques. Ce dernier bien plus que l'eau s'avère absolument indispensable. Les résultats obtenus bien que satisfaisant, invite à continuer à améliorer nos formulations afin d'obtenir un film avec de bonne propriétés pouvant remplacer les matériaux plastiques d'origine fossile.

Mots clés : Amidon, glycérol, FTIR, UV, bio-polymère

Le résumé doit être rédigé en deux langues différentes au moins