



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique

Université Amar Thelidji Laghouat
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE DE MASTER

DOMINE: Science et technologies

FILIERE: Génie des procédés

OPTION: Génie des procédés des matériaux

Présenté par : BOUAZZARA Chaima
SIAFA Sondos Sirin

THEME

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

Soutenue le : 29 /06/2025

Jury de soutenance :

NOM ET PRENOM	GRADE	QUALITE
Dr.DJEDID Mebrouk	Professeur	Président
Dr. BOUARAR Fahima	Docteure	Examinatrice
Dr. CHABIRA Salem Fouad	Professeur	Rapporteur

Promotion: JUIN 2025

اهداء

أهدي ثمرة جهدي المتواضع وتخرجي هذا إلى:

نور دربي وسر نجاحي وفخري الأبدي: والدي العزيز
الذي كان وما زال الداعم الأول في كل خطواتي

إلى تلك الإنسانية العظيمة التي لطالما تمننت أن تقرّ عينها برؤيتي في هذا اليوم... أمي الحبيبة،
مصدر الحب والدعاء والصبر

إلى فقيد قلبي، أخي الحبيب ياسين
الذي وافته المنية وأنا على مشارف تخرجي
رحمه الله وغفر له، وأسكنه فسيح جناته وجعل قبره روضة من رياض الجنة

إلى عزوتي وسندي في هذه الحياة: إخوتي وأخواتي

إلى رفيقة دربي سندس التي كافحت بجانبني وسارت معي خطوة بخطوة في طريق العلم، بكل صدق ومحبة

إلى رفيقات السنين وصاحبات الشدائد: عائشة وآلاء

إلى كل من أنار لي دربي بعلمه وتوجيهه
أساتذتي الأفاضل، وأخص بالذكر أستاذي القدير الدكتور شبيرة سالم
خالص الشكر والتقدير لعلمكم، وتوجيهاتكم، وحرصكم الدائم.

شيماء

Dédicace

Je dédie ce travail :

Tout d'abord, à mon père,

aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le respect et le dévouement que je vous ai toujours portés.

À ma chère mère,

qui m'a toujours soutenue et encouragée avec tendresse, générosité et amour, tout au long de mon parcours vers le savoir.

À mes chers frères : Siradj, Mounibe et Anas

pour leur aide précieuse, leur patience et leur soutien inconditionnel.

À mes amies : Chaima, Aicha, Alaa et Wiame,

pour leur présence, leur écoute et leur complicité tout au long de ces années.

J'adresse également cette dédicace à tous les enseignants et enseignantes du département de Génie des Procédés, pour leur accompagnement et la richesse de leurs enseignements.

Sondous

Remerciements

Avant toute chose, nous remercions Allah, le Tout-Puissant, le Très Miséricordieux, pour nous avoir accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail.

Ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire du Génie des Procédés de l'Université Amar Telidji de Laghouat.

Nous exprimons toute notre reconnaissance à l'équipe du laboratoire pour leur accueil, leur encadrement technique, ainsi que les moyens matériels et scientifiques mis à notre disposition. Leur appui a été essentiel à la concrétisation de ce projet.

Nos remerciements les plus sincères s'adressent à notre encadrant, Pr. CHABIRA Salem, pour sa confiance, sa disponibilité et ses conseils précieux tout au long de ce travail. Son expertise et son accompagnement ont été d'une grande richesse.

Nous remercions également les membres du jury, Pr. DJEDID Mebrouk, Président, et Dr. BOUARAR Fahima , Examinatrice, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour l'intérêt qu'ils lui ont porté.

Nos pensées reconnaissantes vont aussi à l'ensemble des enseignants et personnels administratifs de l'Université de Laghouat, pour la qualité de leur encadrement et leur appui durant toutes nos années de formation.

Enfin, nous adressons nos plus profonds remerciements à nos familles, nos camarades et toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de ce travail.

Merci pour votre soutien, votre confiance et vos encouragements constants.

À toutes et à tous, un grand merci.

Sommaire

Remerciements	5
Chapitre I : Etude Bibliographique	3
1. Les pollutions solides générées par les polymères d'origine fossile	4
2. Les Bio-polymères	5
3. L'Amidon	7
3.1. Définition et utilisation de l'amidon.....	7
3.2. Différents types d'amidons.....	8
3.3. Structure chimique et composition de l'amidon.....	9
3.4. Propriété hygrothermique de l'amidon.....	10
4. Les plastifiants (eau, glycérol).....	12
4.1. Définition de Plastifiant.....	12
4.1.1. Glycerol (propane-1, 2,3-triol).....	12
4.1.2. Eau H ₂ O.....	13
4.2. Pourquoi utiliser les plastifiants.....	14
Chapitre II : Matériel et Méthodes	17
1. Partie expérimentale :	18
1.1. Introduction :	18
1.2. Matériel et Méthode	18
1.2.1. Procédure Réactionnelle.....	18
1.2.2. Méthode et moyen	24
2. Méthode de caractérisation :	27
2.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis).....	27
2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):.....	28
Chapitre III : Résultats et Discussions	30
1. Introduction :	31
2. Analyse par spectroscopie UV-visible :	33
2.1. Film A:	33
2.2. Films AF et AF5(effet de la concentration en eau):.....	34
2.3. Films AF6 , AF7 et AF8 , effet de l'acide (chlorhydrique et citrique et de la soude caustique):	35
2.4. Films AF5bis, AF11 et AF12 (formulation optimisées) et effet des acides et de la base:	37
2.5. Films AF13 et AF14 (formulations optimisés et réduction de la quantité d'eau d'acide et de base) :	39
2.6. Films AF15 ,AF16, AF17 et AF18 (formulations optimisées et ajout de gélatine ou d'agar):	41
3. Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR:.....	44
3.1. Présentation du Spectre IR de Échantillon A:	45

3.2. Présentation des Spectres IR des Échantillons AF et AF5:.....	46
3.3. Présentation du Spectre IR de Échantillon AF6:.....	47
3.4. Présentation des Spectres IR des Échantillons AF5bis ,AF11 et AF12:.....	48
3.5. Présentation des Spectres IR des Échantillons AF13 et AF14:.....	49
3.6. Présentation des Spectres IR des Échantillons AF15 , AF16, AF17 et AF18:	50
3.6.1. Distinction entre les films à base de Gélatine (AF15 et AF18) et d'Agar-Agar (AF16 et AF17)	50
3.6.2. Influence de la quantité d'eau sur les films à base d'Agar-Agar (AF16 et AF17).....	51
3.6.3. Influence de la quantité d'eau sur les films à base de Gélatine (AF15 et AF18).....	51
Conclusion général.....	53
Références Bibliographiques.....	55
Résumé :	59
Résumé	

Liste des tableaux

Chapitre III

Tab. III. 1: Formulation et état du mélange après séchage.....	<u>21</u>
Tab .III. 2: Attributions des principales bandes d'absorption infrarouge (FTIR) observées dans les films à base d'amidon.....	<u>43</u>

Liste des figures

Chapitre I

Fig. I. 1: Différents types de déchets plastiques dans divers environnements.	5
Fig. I. 2: Différentes sources de biopolymères (maïs, canne à sucre, fécula de pomme de terre, algues) et des exemples de produits fabriqués à partir de biopolymères (emballages compostables, sacs biodégradables).	6
Fig. I. 3: Micrographies électroniques à balayage de grains d'amidon de (a) maïs, (b) avoine, (c) pomme de terre, (d) riz, (e) tapioca et (f) blé.[6].	7
Fig. I. 4: Représentation simplifiée de la structure moléculaire de l'amylose et de l'amylopectine, les deux principaux composants de l'amidon.	11
Fig. I. 5: Observation par microscope optique des grains d'amidon de pomme de terre avant et après absorption d'eau	13
Fig. I. 6: la transformation de l'amidon à travers un traitement hydro-thermique.	13
Fig. I. 7: La formule chimique développée du glycérol (propane-1, 2,3-triol)	15
Fig. I. 8: Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire	17

Chapitre II

Fig. II. 1: les étapes principales de l'extraction de l'amidon de la pomme de terre (lavage, râpage, séparation, séchage).....	10
Fig. II. 2: Les étapes de préparation des films bio-polymères à base d'amidon de pomme de terre	23
Fig. II. 3: Échantillons de films d'amidon de pomme de terre : Après séchage et démoulage	24
Fig. II. 4: Schéma du principe du spectrophotomètre UV-visible.	29
Fig. II. 5: Schéma du principe du spectrophotomètre (FTIR)	30

Chapitre III

Fig III. 1: Spectre d'Absorption UV-Visible du film A.....	33
Fig III. 2: Spectre d'Absorption UV-Visible des films AF et AF5	34
Fig III. 3: Spectre d'Absorption UV-Visible du film AF6	35
Fig III. 4: Spectre d'Absorption UV-Visible des films AF5bis, AF11 et AF12.....	37
Fig III. 5: Citrate de sodium pouvant se former en présence d'acide et de NaOH	37
Fig III. 6: Spectre d'Absorption UV-Visible des films AF13 et AF14.	39
Fig III. 7: Spectre d'Absorption UV-Visible des films AF15 et AF18	41
Fig III. 8: Spectre d'Absorption UV-Visible des films AF16 et AF17	42
Fig III. 9: Spectre Infrarouge du Film A	45
Fig III. 10: Spectre Infrarouge des films AF et AF5	46

Fig III. 11: Spectre Infrarouge du Film AF6.....	47
Fig III. 12: Spectre Infrarouge des films AF5bis, AF11 et AF12	48
Fig III. 13: Spectre Infrarouge des films AF13 et AF14	49
Fig III. 14: Spectre Infrarouge des films AF15 et AF16	51
Fig III. 15: Spectre Infrarouge des films AF17 et AF18.....	52

Liste des abreviations

A: L'absorbance

HCl: L'acide chlorhydrique

IR: Infrarouge

ml: millilitre

NaOH: hydroxyde de sodium

T: Transmittance

UV: Ultra-Violet

Introduction générale

Introduction générale:

L'omniprésence des matériaux polymères dans notre vie quotidienne s'accompagne d'un défi environnemental majeur lié à l'accumulation de déchets plastiques issus de ressources fossiles. Face à cette problématique, les biopolymères et polymères biodégradables, dérivés de ressources renouvelables, représentent une alternative durable et prometteuse.

Parmi ces derniers, l'amidon qui est un polysaccharide naturel abondant, renouvelable et biodégradable, est particulièrement intéressant pour remplacer certains polymères synthétiques. Cependant, ses limitations intrinsèques, telles que sa sensibilité à l'humidité, sa faible résistance mécanique et sa processabilité limitée, restreignent son utilisation à l'état natif.

Pour améliorer les propriétés de l'amidon et étendre ses applications, diverses stratégies de modification et de formulation sont explorées. L'élaboration de films souples à base de fécula de pomme de terre thermoplastique est une voie prometteuse. Outre l'utilisation courante de plastifiants comme l'eau et le glycérol pour améliorer la flexibilité et la processabilité de ces films, ce travail explore également l'intérêt de l'incorporation d'agents gélifiants tels que (l'agar-agar, et la gélatine végétale) et l'application de traitements chimiques (par HCl, NaOH et l'acide citrique) pour renforcer significativement la résistance mécanique et les propriétés globales de ces biomatériaux. Une compréhension approfondie des interactions entre l'amidon et ces additifs est essentielle pour optimiser les performances des films.

Dans ce contexte, ce mémoire est axé sur l'élaboration et la caractérisation de ces films.

Aussi l'objectif de ce travail vise à :

- Élaborer des films d'amidon de pomme de terre thermoplastique en variant les plastifiants (glycérol, eau) et en intégrant des agents gélifiants (agar-agar, gélatine).
- Caractériser leur composition chimique et interactions moléculaires par FTIR, en évaluant l'impact des concentrations en eau, des gélifiants et des traitements chimiques (HCl, NaOH, acide citrique).
- Analyser l'influence des traitements chimiques sur la structure et les propriétés des films, en mettant en évidence les modifications induites.
- Discuter des implications structurales de ces variations de formulation et de traitement sur le potentiel d'application des films, notamment pour l'amélioration de la résistance mécanique.

Pour atteindre ces objectifs, ce mémoire a été structuré comme suit :

Chapitre I : Étude bibliographique sur la problématique de la pollution plastique, l'intérêt des biopolymères, les propriétés de l'amidon, le rôle des plastifiants, des gélifiants et des modifications chimiques de l'amidon.

Chapitre II : Ce chapitre est consacré aux méthodes expérimentales : matériaux et méthodes de préparation des films (thermoplastification, incorporation des gélifiants, traitements chimiques), et techniques de caractérisation (FTIR, UV-Visible , etc.).

Chapitre III : Dans cette section nous présentons nos résultats accompagnés de discussions et ce pour montrer l'influence des paramètres liés à la préparation des films sur leur propriétés. Cette démarche étant possible grâce à l'utilisation des différentes méthodes de caractérisations.

Enfin nous terminons notre rédaction par une conclusion générale dans laquelle nous faisons une synthèse de nos résultats. Nous présentons également des recommandations en vue de la continuité de ces travaux et ce pour une amélioration constante de la qualité et des performance de ces films qui pourraient faire l'objet d'une exploitation industrielle.

Finalement nous souhaitons que cette modeste contribution permettra une meilleur compréhension des moyens à mettre en oeuvre pour l'élaboration et la caractérisation des films d'amidon de pomme de terre thermoplastique, ouvrant potentiellement la voie à de nouvelles applications pour ce biopolymère renouvelable et éco-responsable.

Chapitre I :

Etude Bibliographique

1. Les pollutions solides générées par les polymères d'origine fossile

Les pollutions solides engendrées par l'accumulation de polymères d'origine fossile constituent un défi environnemental majeur à l'échelle planétaire. Les matériaux plastiques, résultant de l'association de polymères synthétiques ou naturels et d'une variété d'additifs, ont connu une expansion considérable depuis les années 1950, leur omniprésence industrielle étant justifiée par des propriétés intrinsèques avantageuses telles que la légèreté, la durabilité et un faible coût de production. Cependant, cette production massive, couplée à des stratégies de gestion des déchets souvent inadéquates, a conduit à une accumulation substantielle de déchets plastiques dans divers compartiments de l'environnement. L'état des lieux révèle qu'une fraction minime des déchets plastiques produits depuis les années 1950 a été soumise à des processus de valorisation de matière (moins de 2 % recyclés) ou d'énergétique (moins de 6 % incinérés) [1]. Il en découle qu'une proportion alarmante, estimée à environ 92 % soit 5 milliards de tonnes, a été reléguée en décharges ou dispersée dans les écosystèmes naturels. La faible susceptibilité à la dégradation de la majorité des polymères synthétiques entraîne leur persistance et leur accumulation progressive sous forme de débris, incluant les micro-plastiques (conventionnellement définis entre 1 μm et 5 mm [2]). La [Figure 1.1](#) illustre un exemple de fragmentation d'un macro-déchet plastique, témoignant du processus de formation de ces microparticules dans l'environnement.

Cette pollution par les plastiques est omniprésente, affectant aussi bien les milieux continentaux (sols, hydro-systèmes dulçaquicoles) que marins (océans, mers, zones littorales). Bien que les dynamiques de dispersion et d'impact diffèrent selon le milieu, un continuum terre-mer essentiel souligne l'origine majoritairement continentale des plastiques retrouvés en mer. La présente étude propose un état des lieux exhaustif de la pollution par les plastiques dans ces deux grands compartiments environnementaux, et s'attachera à examiner les enjeux environnementaux cruciaux qui en découlent, notamment en termes d'impacts écologiques et sanitaires. Enfin, des éléments de réponse visant à atténuer cette pollution, qui nuit considérablement à la durabilité et à l'image des matériaux plastiques, seront explorés.



Fig. I. 1: Différents types de déchets plastiques dans divers environnements.

2. Les Bio-polymères

L'intérêt croissant porté aux polymères biodégradables s'inscrit dans un contexte global de prise de conscience des limites des ressources pétrolières et des défis environnementaux liés à la gestion des déchets plastiques conventionnels. Face à ces enjeux, la valorisation de la biomasse émerge comme une voie prometteuse pour répondre aux besoins du marché des matériaux, notamment dans le domaine des composites. Deux approches principales sont actuellement explorées : l'utilisation de la biomasse en tant que source de monomères pour la synthèse chimique de polymères, et son incorporation directe comme charge renforçante au sein de matrices polymères. [3]

Fondamentalement, la biodégradabilité d'un matériau polymère se définit par sa capacité à subir une décomposition complète par l'action de micro-organismes (bactéries, champignons, protozoaires) présents dans un environnement donné, aboutissant à la formation de dioxyde de carbone et/ou de méthane, d'eau et de biomasse résiduelle. Ce processus complexe est influencé par une interaction de facteurs intrinsèques au matériau et extrinsèques à l'environnement. Parmi les paramètres environnementaux clés, on retrouve les conditions physico-chimiques telles que la température, la teneur en eau et le pH, ainsi que les caractéristiques micro-biologiques du milieu, incluant la présence et le taux de colonisation microbienne à la surface du matériau.

Au niveau du polymère lui-même, sa structure et ses propriétés jouent un rôle déterminant dans sa susceptibilité à la biodégradation. Des facteurs tels que le degré de polymérisation, le caractère hydrophile ou hydrophobe, la porosité, la cristallinité et la présence

de doubles liaisons influencent significativement l'accessibilité des chaînes polymères aux enzymes microbiennes. De plus, le procédé de fabrication et les conditions de mise en forme du matériau peuvent indirectement impacter sa biodégradabilité en modulant sa cristallinité, sa composition, son interaction avec l'eau et son épaisseur.

Dans le contexte spécifique des matériaux composites, l'attention se porte particulièrement sur les bio-polymères capables de se dégrader sur une échelle de temps pertinente (quelques années) tout en présentant des performances mécaniques adéquates pour des applications techniques, étant donné leur rôle prédominant en tant que matrice dans la majorité des formulations. La conception de ces bio-composites repose sur l'utilisation de polymères issus de sources naturelles (intrinsèquement biodégradables), de polymères synthétiques conçus pour être sensibles à l'activité microbienne, ou d'assemblages hybrides combinant les avantages des deux approches. L'étude approfondie de ces bio-polymères et de leur intégration dans des matrices

composites représente un champ de recherche crucial pour le développement de matériaux plus durables et respectueux de l'environnement [4].



Fig. I. 2: Différentes sources de biopolymères (maïs, canne à sucre, féculé de pomme de terre, algues) et des exemples de produits fabriqués à partir de biopolymères (emballages compostables, sacs biodégradables).

3. L'Amidon

Introduction

L'amidon, un polysaccharide de réserve majeur chez les plantes supérieures, joue un rôle fondamental dans l'alimentation humaine et possède de nombreuses applications industrielles. Cette section explorera la définition, les utilisations, les différents types, les méthodes d'extraction à partir de la pomme de terre, la structure chimique, la composition et les propriétés hygrothermiques de l'amidon, en se penchant particulièrement sur ses transitions thermiques à l'état granulaire.

3.1. Définition et utilisation de l'amidon

L'amidon est un polymère glucidique complexe, constitué d'unités de D-glucose liées par des liaisons glycosidiques α -(1→4) et α -(1→6) [5]. Il est synthétisé et stocké sous forme de granules semi-cristallins (particules d'amidon) dans les amyloplastes des cellules végétales, notamment dans les graines (céréales, légumineuses) et les tubercules (pomme de terre, manioc)

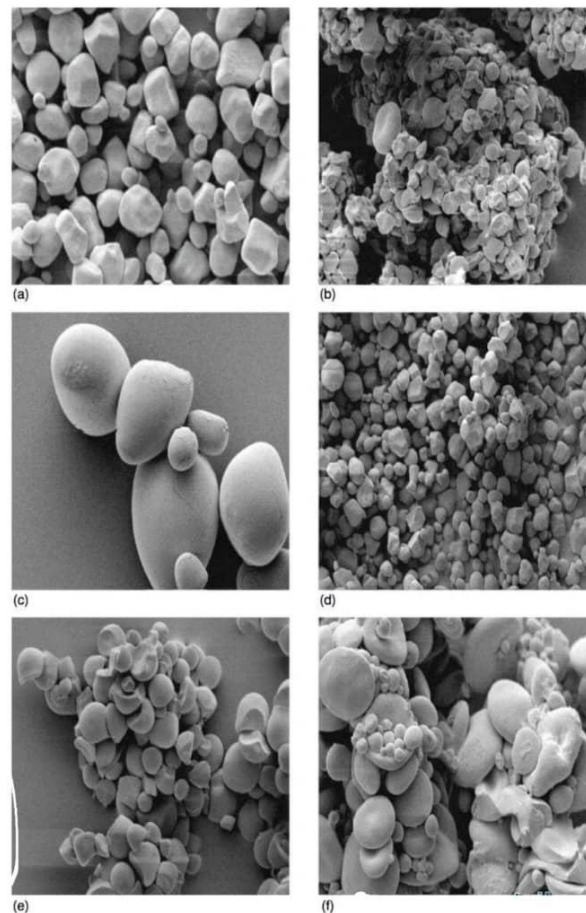


Fig. I. 3: Micrographies électroniques à balayage de grains d'amidon de (a) maïs, (b) avoine, (c) pomme de terre, (d) riz, (e) tapioca et (f) blé.[6]

• Utilisations de l'amidon :

L'amidon, en raison de son abondance, de son faible coût et de ses propriétés fonctionnelles variées, trouve de nombreuses applications dans divers secteurs :

- Alimentation humaine : Source principale de glucides dans de nombreux régimes alimentaires, consommé directement (pomme de terre, riz, maïs) ou transformé en ingrédients (épaississants, stabilisants, agents de texture dans les sauces, les desserts, les produits de boulangerie) [7].
- Industrie papetière : Utilisé comme agent de collage pour améliorer la résistance et la qualité de la surface du papier [8].
- Industrie textile : Employé pour l'apprêtage des fils et des tissus, leur conférant rigidité et facilitant le tissage[9].
- Production d'adhésifs : L'amidon modifié est un composant de nombreux adhésifs, notamment pour le carton et le papier[10].
- Industrie pharmaceutique : Utilisé comme excipient dans les comprimés (diluant, liant, désintégrant) et pour la fabrication de capsules[11].
- Production de bioplastiques : L'amidon est une matière première renouvelable pour la fabrication de polymères biodégradables, contribuant à la réduction de la dépendance aux plastiques d'origine pétrolière[12].
- Production d'éthanol : L'amidon est hydrolysé en sucres fermentescibles qui sont ensuite convertis en éthanol par fermentation microbienne[13].

3.2. Différents types d'amidons

On distingue principalement les amidons en fonction de leur origine botanique et de leur état (natif ou modifié) [14]:

1. Amidon natif : Amidon extrait directement de la plante par lavage et séchage, sans modification chimique ou physique importante. Les principaux types d'amidons natifs sont :

- Amidon de céréales : Maïs, blé, riz, sorgho.
- Féculé de tubercules et racines : Pomme de terre, manioc (tapioca), arrow-root, patate douce.
- Amidon de légumineuses : Pois, haricot.
- Amidon de fruits : Châtaigne

2. Amidon modifié : Amidon natif ayant subi des traitements physiques (prégélatinisation), chimiques (oxydation, estérification, étherification, réticulation) ou enzymatiques pour modifier ses propriétés (texture, viscosité, stabilité, etc.) et l'adapter à des applications spécifiques dans l'industrie alimentaire et non alimentaire. On distingue différents types d'amidons modifiés comme les amidons oxydés (E1404), les phosphates d'amidon (E1410, E1412, E1413), les éthers d'hydroxypropyle d'amidon, etc.

3. Amidon prégélatinisé : Amidon qui a été cuit et séché, le rendant soluble dans l'eau froide.

La composition en amylose et amylopectine varie également selon l'origine de l'amidon, ce qui influence ses propriétés (pouvoir épaississant, gélifiant, texture). Par exemple, l'amidon de maïs est riche en amylose et gélifie fortement après cuisson et refroidissement, tandis que l'amidon de pomme de terre a un pouvoir de gonflement très élevé.

3.3. Structure chimique et composition de l'amidon

L'amidon est un mélange de deux types de polymères de glucose :

- Amylose : Molécule linéaire constituée d'unités de D-glucose liées par des liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$. Elle représente généralement 15 à 30% de l'amidon. Les chaînes d'amylose peuvent s'enrouler en une structure hélicoïdale.
- Amylopectine : Molécule ramifiée constituée d'unités de D-glucose liées principalement par des liaisons $\alpha(1\rightarrow4)$, mais avec des ramifications formées par des liaisons $\alpha(1\rightarrow6)$ tous les 20 à 30 résidus de glucose. Elle constitue la majorité de l'amidon (70 à 85%). Sa structure ramifiée l'empêche de former des hélices aussi facilement que l'amylose.

La formule chimique générale de l'amidon est $(C_6H_{10}O_5)_n$, où n représente le degré de polymérisation (le nombre d'unités de glucose), qui varie considérablement (de quelques centaines à plusieurs milliers).

Outre l'amylose et l'amylopectine, l'amidon peut contenir en faibles quantités d'autres composants mineurs tels que des lipides, des protéines et des minéraux, dont la proportion varie en fonction de l'origine botanique et du procédé d'extraction.

La structure des grains d'amidon est semi-cristalline, avec des régions cristallines principalement formées par l'amylopectine et des régions amorphes où l'amylose est plus concentrée. [16]

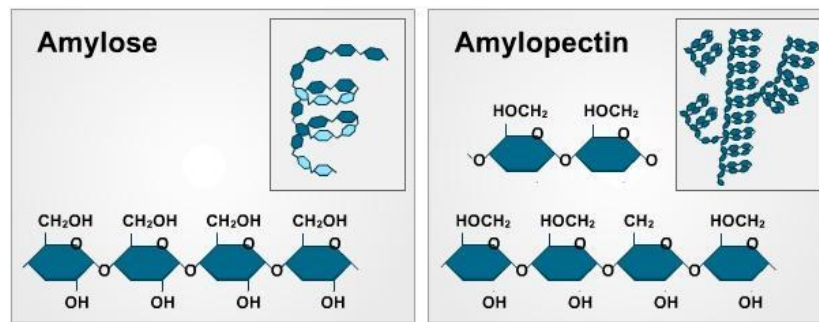


Fig. I. 4: Représentation simplifiée de la structure moléculaire de l'amylose et de l'amylopectine, les deux principaux composants de l'amidon.

3.4. Propriété hygrothermique de l'amidon

L'amidon est un matériau hygroscopique, ce qui signifie qu'il a la capacité d'absorber et de désorber l'humidité de son environnement. Cette interaction avec l'eau a un impact significatif sur ses propriétés physiques et thermiques. La teneur en eau de l'amidon influence sa masse, sa dimension, sa texture et ses transitions thermiques [17].

L'isotherme de sorption d'eau décrit la relation entre la teneur en eau à l'équilibre de l'amidon et l'activité de l'eau (ou l'humidité relative) à une température donnée. Cette relation est non linéaire et est influencée par la structure poreuse de l'amidon et les interactions entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyle des polymères d'amidon [18].

La gélatinisation est un processus thermique crucial pour l'amidon en présence d'eau. Lorsqu'une suspension d'amidon dans l'eau est chauffée au-delà d'une certaine température (température de gélatinisation), les granules d'amidon absorbent l'eau, gonflent de manière irréversible, perdent leur structure cristalline et leur biréfringence, et la suspension devient visqueuse [19]. La température et l'étendue de la gélatinisation sont influencées par le type d'amidon, la concentration, le pH et la présence d'autres solutés.

• Transitions thermiques de l'amidon granulaire

L'étude des transitions thermiques de l'amidon est cruciale pour comprendre son comportement lors de diverses transformations et applications industrielles (cuisson, extrusion, fabrication de films). La gélatinisation, transition endothermique majeure, se manifeste par un pic sur l'analyse DSC, représentant l'absorption d'énergie nécessaire à la rupture des liaisons hydrogène et au gonflement des granules d'amidon. Les températures caractéristiques de ce processus sont [20]:

- T (Onset Temperature) : Début de la gélatinisation.

- T (Peak Temperature) : Vitesse maximale de gélatinisation.
- T (Conclusion Temperature) : Fin de la gélatinisation.
- ΔH (Enthalpy of Gelatinization) : Énergie absorbée, liée au degré de désorganisation cristalline de l'amidon.

Dans la figure I.6 Nous reportons la transformation de l'amidon lors de sa transformation hydrothermique. Ce schéma permet de rendre compte du gonflement des grains tel que nous l'avons observé lors de la préparation de nos films sur la figure I.5 où le grain (a) de poudre est bien distinct alors qu'après sa transformation il apparaît bien plus grand avec des contours moins bien défini.

Dans certains amidons, une transition amylose-lipide peut être observée à des températures plus élevées, correspondant à la dissociation du complexe amylose

lipide. Au-delà de 200°C, l'amidon subit une décomposition thermique (pyrolyse) avec perte de masse et libération de composés volatils [21].

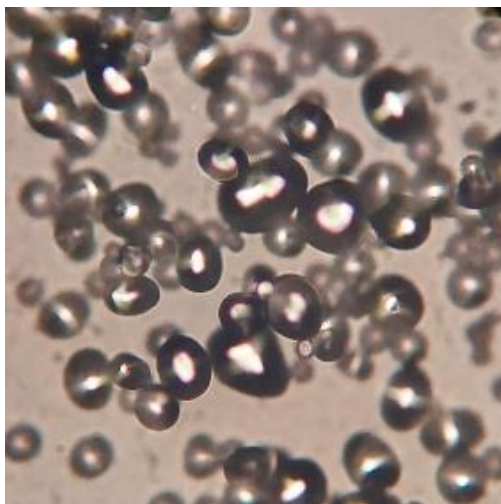
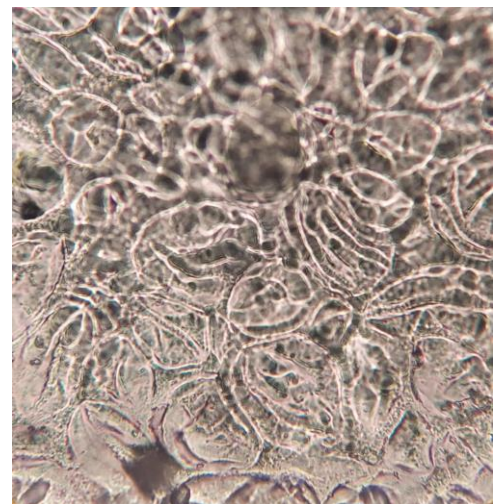
**(a)****(b)**

Fig. I. 5: Observation par microscope optique des grains d'amidon de pomme de terre avant et après absorption d'eau : **(a)** Avant absorption : Image montrant les granules. **(b)** Après absorption: Une image montrant les mêmes granules qui ont gonflé et changé de forme

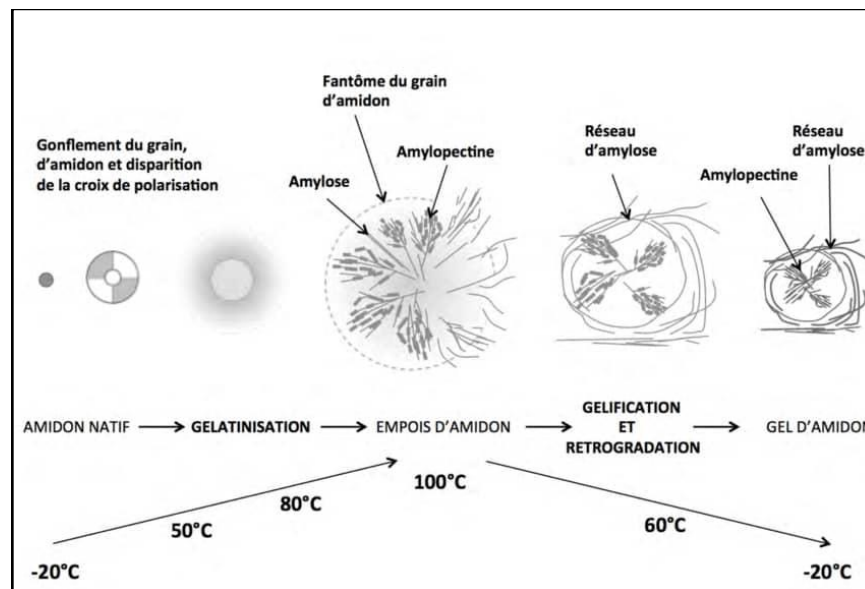


Fig. I. 6: la transformation de l'amidon à travers un traitement hydro-thermique.

4. Les plastifiants (eau, glycérol)

Les plastifiants constituent une classe d'additifs essentiels dans la science des matériaux, particulièrement pour les polymères. Leur incorporation permet de moduler significativement les propriétés physico-mécaniques des matrices polymères, en conférant une flexibilité et une processabilité accrues. Cette section se focalisera sur deux plastifiants courants et aux mécanismes d'action distincts : le glycérol (propane-1,2,3-triol) et l'eau (H₂O).

4.1. Définition de Plastifiant

Les plastifiants sont définis comme des substances de faible masse moléculaire qui, incorporées à une matrice polymère, augmentent sa plasticité et réduisent sa viscosité [22]. Leur efficacité repose sur leur capacité à diminuer les forces d'attraction intermoléculaires entre les chaînes polymères, augmentant ainsi leur mobilité segmentaire [23].

4.1.1. Glycerol (propane-1, 2,3-triol)

Le glycérol, de formule chimique CH₂OH-CHOH-CH₂OH, est un trialcool caractérisé par sa structure polymères. Ses multiples groupements hydroxyle (-OH) lui confèrent des propriétés physico-chimiques spécifiques qui expliquent son action plastifiante.[24].

Mécanisme d'action et propriétés en tant que plastifiant :

- Hygroscopicité et interactions polaires : La présence de trois groupes hydroxyle confère au glycérol une forte polarité et une importante capacité à former des liaisons hydrogène avec les

chaînes polymères polaires et avec les molécules d'eau environnantes. Cette hygroscopicité lui permet de retenir l'humidité au sein du matériau, contribuant à maintenir sa flexibilité [25].

- Faible volatilité : Comparé à certains plastifiants de plus faible masse moléculaire, le glycérol présente une tension de vapeur relativement basse, ce qui limite son évaporation et assure un effet plastifiant plus durable dans le temps [26]
- Biocompatibilité et non-toxicité : Ces caractéristiques rendent le glycérol particulièrement pertinent pour des applications sensibles telles que l'emballage alimentaire actif, les formulations pharmaceutiques (excipient) et les produits cosmétiques (humectant et émoullient) [27]

Applications du glycérol comme plastifiant :

Le glycérol est largement utilisé pour améliorer les propriétés de divers matériaux :

- Films et emballages alimentaires : Il augmente la flexibilité, la résistance à la déchirure et l'extensibilité des films à base de biopolymères (amidon, cellulose) et de polymères synthétiques (polyéthylène) [28]
- Bioplastiques : L'incorporation de glycérol dans les formulations de bioplastiques permet de surmonter leur fragilité inhérente, élargissant ainsi leurs domaines d'application
- Secteur pharmaceutique et cosmétique : Il est utilisé comme plastifiant dans les revêtements de comprimés pour faciliter leur ingestion et dans les formulations topiques pour améliorer l'étalement et l'hydratation de la peau [29]

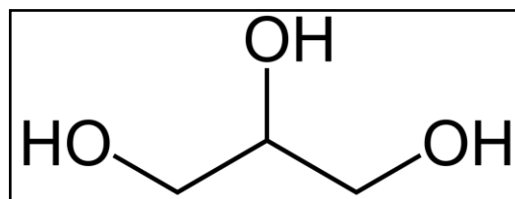


Fig. I. 7: La formule chimique développée du glycérol (propane-1, 2,3-triol)

4.1.2. Eau H₂O

L'eau, de formule chimique H₂O, est un plastifiant ubiquitaire, particulièrement important dans les systèmes biologiques et les matériaux hygroscopiques. Son action plastifiante, bien que souvent transitoire en raison de sa volatilité, est significative.[30]

Mécanisme d'action et propriétés en tant que plastifiant :

- Réduction des forces cohésives : Les molécules d'eau, en s'insérant entre les chaînes polymères grâce à leur polarité et leur capacité à former des liaisons hydrogène, diminuent les interactions directes entre ces chaînes.[31]

- Augmentation de la mobilité moléculaire : Cette diminution des forces intermoléculaires abaisse la température de transition vitreuse (T_g) du matériau, permettant aux chaînes polymères de se mouvoir plus aisément, ce qui se traduit par une augmentation de la souplesse et une diminution de la rigidité.[32]

- Rôle de l'eau comme plastifiant dans divers contextes :

. Matériaux naturels : L'eau est un plastifiant essentiel pour maintenir la flexibilité des biopolymères naturels tels que la cellulose dans le bois, le collagène dans le cuir et les protéines dans les fibres naturelles [33] Les variations de la teneur en eau affectent directement leurs propriétés mécaniques.

Transformation des polymères : Dans certaines techniques de mise en forme des polymères, l'ajout contrôlé d'eau peut faciliter l'extrusion ou le moulage en réduisant la viscosité du matériau.[34]

Science alimentaire : La teneur en eau est un facteur critique déterminant la texture des aliments. La perte d'eau entraîne un durcissement (rétrogradation de l'amidon dans le pain), tandis qu'une teneur en eau élevée confère une texture plus molle.[35]. Limitation due à la volatilité : Contrairement aux plastifiants non volatils, l'effet plastifiant de l'eau est fortement dépendant des conditions environnementales (humidité relative, température). La perte d'eau par évaporation conduit au retour progressif à l'état rigide initial du matériau.[36] Pour cette raison, l'eau est souvent utilisée en combinaison avec d'autres plastifiants moins volatils pour obtenir une plastification stable et durable.

4.2. Pourquoi utiliser les plastifiants

L'incorporation de plastifiants dans les matériaux, principalement les polymères, est une stratégie fondamentale pour adapter leurs propriétés et élargir leurs domaines d'application [37] Les principales raisons motivant leur utilisation sont les suivantes :

- Amélioration de la flexibilité et de la ductilité : Les plastifiants réduisent la rigidité et augmentent la souplesse des matériaux, leur permettant de se déformer sous contrainte sans fracture. Cette propriété est essentielle pour des applications telles que les films d'emballage, les câbles, les tuyaux et les revêtements flexibles [38]

- Facilitation de la processabilité : En abaissant la température de transition vitreuse (T_g) et la viscosité à l'état fondu, les plastifiants réduisent l'énergie nécessaire pour la transformation des polymères par des techniques telles que l'extrusion, le moulage par injection et le calandrage. Cela se traduit par une diminution des coûts de production et une amélioration de la productivité [39]
- Augmentation de l'allongement à la rupture et de la résistance aux chocs : Les matériaux plastifiés peuvent supporter des déformations plus importantes avant de se rompre, ce qui améliore leur résistance aux impacts et aux contraintes mécaniques, augmentant ainsi leur durabilité [40]
- Amélioration de la résistance au craquage et à la fissuration : La flexibilité accrue conférée par les plastifiants permet de mieux distribuer les contraintes au sein du matériau, réduisant ainsi la probabilité d'initiation et de propagation des fissures [41]
- Modification de la texture et des propriétés de surface : Dans certaines applications, les plastifiants peuvent être utilisés pour modifier la sensation tactile des produits (par exemple, les élastomères thermoplastiques) ou pour améliorer l'étalement de revêtements (например, peinture, adhésifs).[42]
- Permettre l'utilisation de polymères intrinsèquement rigides : Certains polymères aux propriétés intrinsèques intéressantes (par exemple, haute résistance mécanique) peuvent être trop rigides pour certaines applications sans l'ajout de plastifiants pour moduler leur flexibilité [43]
- Optimisation des coûts : Dans certains cas, l'ajout de plastifiants peut permettre d'utiliser une quantité moindre de polymère pour atteindre un volume donné ou pour obtenir les propriétés souhaitées, ce qui peut avoir un impact économique favorable [44]

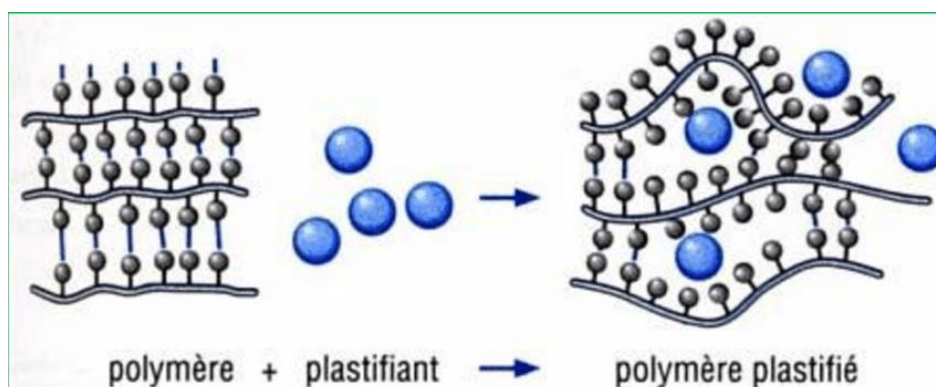


Fig. I. 8: Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire .

En conclusion, l'utilisation de plastifiants, qu'il s'agisse de molécules simples comme l'eau ou de composés organiques plus complexes comme le glycérol, représente une stratégie essentielle pour la conception et l'optimisation des matériaux polymères. Leur capacité à modifier les interactions intermoléculaires et la mobilité des chaînes macromoléculaires permet d'adapter les propriétés des matériaux à une vaste gamme d'applications industrielles et de consommation. Le choix du plastifiant approprié dépendra des spécificités du polymère, des exigences de l'application finale et des considérations environnementales et toxicologiques.

Chapitre II :
Matériel et Méthodes

1. Partie expérimentale :

1.1. Introduction :

Ce chapitre détaille le protocole expérimental rigoureux mis en œuvre pour atteindre les objectifs de cette étude. Nous présenterons en premier lieu les substances et les réactifs soigneusement sélectionnés pour la formulation des films bio-polymères à base d'amidon de pomme de terre, ainsi que la technique de moulage employée pour leur préparation.

Afin d'évaluer l'influence de la concentration des différents constituants (amidon, glycérol et potentiellement NaOH, HCl, acide citrique $C_6H_8O_7$) sur les propriétés des films obtenus, nous avons recouru à diverses techniques de caractérisation. Les détails concernant le matériel spécifique utilisé, les procédures de préparation et les précautions de sécurité adoptées lors de la manipulation des réactifs seront également exposés dans les sections suivantes.

1.2. Matériel et Méthode

1.2.1. Procédure Réactionnelle

- **Comment extraire l'amidon de la pomme de terre**

L'extraction de l'amidon de la pomme de terre (fécule de pomme de terre) est un processus qui implique les étapes suivantes :

1. Préparation des pommes de terre : Les pommes de terre sont lavées et pelées.
2. Broyage/Râpage : Les pommes de terre sont réduites en pulpe fine par râpage ou broyage. Cette étape permet de libérer les grains d'amidon (amyloplastés) contenus dans les cellules végétales.
3. Séparation de l'amidon : La pulpe est mélangée avec de l'eau. L'amidon, étant insoluble dans l'eau froide, se sépare par décantation ou centrifugation. On utilise souvent des tamis ou des filtres pour éliminer les fibres et autres résidus végétaux. Des rinçages successifs avec de l'eau permettent d'améliorer la pureté de l'amidon.
4. Décantation et lavage : On laisse reposer le mélange pour que l'amidon se dépose au fond du récipient. L'eau surnageante contenant les impuretés est éliminée. L'amidon est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau propre pour éliminer les dernières impuretés (protéines, sucres solubles).
5. Séchage : L'amidon humide est étalé en fine couche et séché à l'air ou dans un séchoir à basse température pour éviter la dégradation de l'amidon. Une fois sec, il se présente sous forme d'une poudre blanche : la fécule de pomme de terre. [15]

		
<p>1. Nettoyage et épluchage des pommes de terre.</p>	<p>2. Râpage des pommes de terre.</p>	<p>3. rempage des pommes de terre râpées dans l'eau.</p>
		
<p>4. Laisser l'amidon se déposer.</p>	<p>5. Filtrage du mélange de pommes de terre pour séparer l'amidon à l'aide d'une passoire.</p>	<p>6. Laisser le mélange reposer quelques minutes pour que l'amidon se dépose.</p>
		
<p>7. Élimination de l'eau supérieure, puis ajout d'eau à l'amidon déposé, agitation et nouveau dépôt.</p>	<p>8. Élimination de l'eau supérieure après des dépôts répétés, laissant l'amidon au fond.</p>	<p>9. Lavage répété de l'amidon : (ajout d'eau et nouvelle agitation de l'amidon déposé).</p>
		

10. Répétition du processus de lavage jusqu'à obtention d'une eau claire au-dessus et d'un amidon blanc déposé.	11. Séparation de l'eau claire après le dépôt et placement de l'amidon sur une surface plane.	12. Placement de l'amidon dans un tissu propre et séchage à l'air libre pendant deux jours.
---	---	---

Fig. II. 1: les étapes principales de l'extraction de l'amidon de la pomme de terre (lavage, râpage, séparation, séchage).

La préparation des films bio-polymères à base d'amidon de pomme de terre a été réalisée selon un protocole méthodique et rigoureux, dont les étapes sont détaillées ci-dessous afin d'assurer la transparence et la reproductibilité des résultats obtenus dans cette étude.

1. Sélection et Préparation des Constituants Polymères et des Additifs :

- Matrice Bio-polymère: La matrice bio-polymère utilisée pour la préparation des films était l'amidon de pomme de terre.
- Modificateurs et Plastifiant: Conformément aux objectifs spécifiques de cette recherche, du glycérol a été incorporé à la matrice d'amidon de pomme de terre en tant qu'agent plastifiant. De plus, pour certains échantillons, des modificateurs tels que l'hydroxyde de sodium (NaOH), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide citrique ont été ajoutés afin de modifier les propriétés des films. Le rôle et la concentration de chaque composant et additif ont été déterminés en fonction des propriétés ciblées pour les films. Les concentrations spécifiques pour chaque formulation sont détaillées dans le Tableau III.1.
- Solvant: Le solvant privilégié pour la dissolution/dispersion de l'amidon est l'eau distillée. Cependant, l'eau, au même titre que le glycérol, est également un plastifiant. Le choix de l'eau comme solvant repose sur sa bio-compatibilité. Sa capacité à solubiliser l'amidon sous chauffage en fait un produit de choix. En effet, l'eau est à la fois respectueuse de l'environnement et permet de travailler en toute sécurité (risque d'enflammer ou d'explosion).

2. Élaboration des Solutions/Dispersion Polymères :

- Préparation de la Solution d'Amidon: Des solutions mères d'amidon de pomme de terre ont été préparées à différentes concentrations molaires (M), comme indiqué dans le Tableau III.1. La quantité appropriée d'amidon a été dispersée dans l'eau distillée sous agitation magnétique à une vitesse de 800 tours par minute et à une température de 80°C pendant une durée de 5 à 15 minutes, jusqu'à l'obtention d'une solution macroscopiquement homogène et exempte de grumeaux ou de particules non dispersées.

La durée précise de chauffage et d'agitation a été ajustée en fonction de la concentration d'amidon utilisée pour assurer une dissolution complète (début de gélification).

- Incorporation du Glycérol et des Additifs : Pour un volume d'eau donné, nous avons ajouté l'amidon et le glycérol, et le mélange a été mis à chauffer sous agitation continue. Pour les formulations avec l'acide (HCl ou acide citrique), ces derniers ont été ajoutés avec les composants de base dès le début de l'expérimentation. Pour les formulations auxquelles nous avons ajouté la soude caustique (NaOH), cette dernière est rajoutée après la gélification et l'agitation est maintenue jusqu'à une parfaite homogénéisation de la solution. Les formulations avec les différents composants et additifs sont reportées au Tableau III.1. L'ordre d'ajout des additifs et du glycérol pouvant varier selon la formulation, nous les avons classés en différentes familles dans le Tableau III.1.
- 3. Formation de film par coulée :** Un volume déterminé d'une solution mesuré de manière précise est versé manuellement sur un support en verre propres comme illustré dans la **figure II.1**. Les formulations peuvent contenir indifféremment une quantités d'amidon, de glycérol, d'acides (HCl et/ou acide citrique), du NaOH, de la gélatine ou de l'agar.
- 4. Séchage contrôlé des films :**
- Conditions de séchage: Les films coulés ont été séchés à l'air ambiant pendant une durée variable selon l'échantillon. Les échantillons contenant de l'acide on nécessités un temps de séchage beaucoup plus long, contrairement aux échantillons ne contenant pas d'acide, qui ne prenaient pas plus de 24 heures pour sécher.
 - Nous avons augmenté la résistance mécanique de certains films en ajoutant de l'acide chlorhydrique de l'acide citrique , de la gélatine et de l'agar à la formulation.
- 5. Récupération et conservation du film :**
- Séparation du film: Les films séchés ont été délicatement détachés des supports en verre.
 - Conditions de stockage: Les films préparés ont été stockés à température ambiante à l'abri de la poussière et la lumière pour éviter leur altération avant une caractérisation spectroscopique et microscopique.

		
<p>1. Pesée et mesure des composants du film</p>	<p>2. Chauffage et agitation du mélange</p>	<p>3. Ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) pendant la gélification</p>
		
<p>4. Coulage de la solution de film sur une plaque de verre plat</p>	<p>5. Étalage de la solution sur la plaque de verre afin d'obtenir une épaisseur uniforme</p>	<p>6. Démoulage du film de la plaque de verre</p>

Fig. II. 2: Les étapes de préparation des films bio-polymères à base d'amidon de pomme de terre



Fig. II. 3: Échantillons de films d'amidon de pomme de terre : Après séchage et démoulage

1.2.2. Méthode et moyen

1. Protocole de préparation

Le protocole de préparation des films bio-polymères à base d'amidon de pomme de terre a suivi les étapes rigoureuses décrites Fig. II.1(Comment extraire l'amidon de la pomme de terre).

En résumé, il comprenait la dissolution de l'amidon, l'incorporation du glycérol et des améliorants (pour certaines formulations), la mise en forme par coulage et le séchage à l'air ambiant. Les détails précis de chaque étape sont fournis dans la section précédente.

1. Préparation des films

La préparation des films a été réalisée en variant les concentrations d'amidon et de glycérol, ainsi qu'en incorporant, pour certaines formulations, d'autres composants (NaOH, HCl, acide citrique) à différentes concentrations, telles qu'indiquées dans le Tableau III.1. La Figure II.2 illustre l'aspect visuel des différents films obtenus. Les étapes de préparation ont été conduites avec précision pour assurer l'homogénéité et la qualité des échantillons.

Solutions et Réactifs :

Les réactifs suivants ont été utilisés pour la réalisation des expériences :

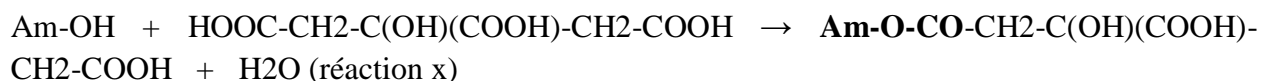
- ▶ **Amidon de pomme de terre** : Préparé au laboratoire selon le protocole détaillé Fig. II.1
- ▶ **Glycérol (C₃H₈O₃)** : “Acros Organics, 99%”.
- ▶ **Eau distillée (H₂O)** : Obtenue par distillation en laboratoire à l'aide d'un appareil "Gesellschaft fur".
- ▶ **Acide chlorhydrique (HCl)** : Il est utilisé pour hydrolyser les matières premières, catalyser certaines réactions, contrôler le pH et modifier chimiquement les composants naturels afin de faciliter leur transformation. Des solutions d'acide chlorhydrique à une concentration de 1 M ont été préparées en diluant la quantité appropriée dans de l'eau distillée. La manipulation de l'acide chlorhydrique concentré et des solutions concentrées a été effectuée avec les mêmes précautions de sécurité que pour les autres produits chimiques corrosifs, notamment le port d'équipements de protection individuelle appropriés et le travail sous hotte aspirante.
- ▶ **Hydroxyde de sodium (NaOH)** : “Scharlau”. Il est Utilisé pour neutraliser les acides, modifier le polymère ou faciliter son extraction et sa purification.. Les solutions de NaOH ont été préparées à la concentration de 1M en dissolvant la quantité appropriée dans de l'eau distillée. La manipulation de la soude solide et des solutions concentrées a été effectuée avec les mêmes précautions de sécurité que pour les autres produits chimiques corrosifs, notamment le port d'EPI appropriés et le travail sous hotte aspirante.

- ▶ **Acide citrique (C₆H₈O₇)** : "Riedel-de Haen". Utilisé pour renforcer le bio-polymère. Les solutions d'acide citrique ont été préparées à la concentration de 1M en dissolvant la quantité appropriée dans de l'eau distillée. La manipulation de l'acide citrique a été effectuée avec le port d'EPI appropriés, notamment des gants et des lunettes de sécurité.
- ▶ **L'agar-agar** : est un polysaccharide (glucide complexe) extrait de certaines espèces d'algues rouges, principalement des genres *Gelidium* et *Gracilaria*. Largement utilisé comme agent gélifiant, épaississant et stabilisant en cuisine et en laboratoire, il possède les propriétés principales suivantes :
 - **Gélifiant puissant** : Son pouvoir gélifiant est nettement supérieur à celui de la gélatine animale, une petite quantité suffisant pour gélifier un volume important de liquide.
 - **Végétal et naturel** : C'est une alternative végétarienne et végane à la gélatine.
 - **Thermoréversible** : Les gels d'agar-agar peuvent être chauffés et refroidis sans perdre leur capacité à gélifier (fusion vers 85°C, gélification entre 32 et 40°C).
 - Neutre en goût et en odeur : Il n'altère pas les saveurs des préparations.
 - Riche en fibres : Composé à environ 80% de fibres alimentaires, il peut favoriser la satiété et réguler le transit intestinal.
 - Peu calorique : Il est faible en calories.
 - Dans le contexte des films à base d'amidon, l'incorporation d'agar-agar peut améliorer la résistance mécanique, les propriétés barrière (contre les gaz et l'humidité) et la texture (rendant le film potentiellement plus ferme ou moins collant). L'utilisation et la quantité d'agar-agar dépendent des propriétés recherchées pour le film final.
- ▶ **Gélatines végétales** : sont généralement des polysaccharides (glucides complexes) extraits de plantes ou d'algues. Voici les principales substances utilisées comme "gélatine végétale" :
 - Agar-agar
 - Carraghénanes
 - Pectine
 - Gomme de guar et gomme de caroube
 - Konjac (Glucomannane)

Pour préparer des bio-polymères à base d'amidon avec des liaisons fortes impliquant les groupes OH de l'amidon, nous avons suggéré d'ajouter des composants qui réagissent chimiquement avec ces groupes hydroxyle pour former des liaisons covalentes. Voici quelques exemples de types de réactions et de composants que nous pouvons utiliser avec les équations de réaction, en mettant l'accent sur la réaction du groupe hydroxyle (OH-) de l'amidon (Am-OH) avec les différents composants pour former des liaisons fortes:

1. Réaction avec l'acide citrique :

En supposant la réaction d'un groupe carboxyle de l'acide citrique avec un groupe hydroxyle de l'amidon:



Étant donné que l'acide citrique possède trois groupes carboxyle, une molécule peut réagir avec trois chaînes d'amidon différentes, entraînant une réticulation. L'acide citrique a été choisi spécifiquement pour son application dans cette recherche en raison de sa disponibilité dans notre laboratoire.

2. Réaction avec le Trimétaphosphate de sodium (STMP) :

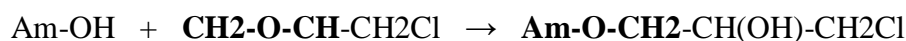
La réaction d'un groupe hydroxyle avec un groupe phosphate du STMP peut être représentée de manière simplifiée (en omettant les ions sodium et en illustrant la liaison formée):



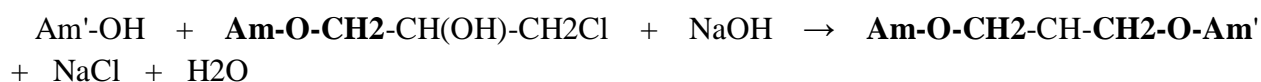
Ceci est une équation très simplifiée pour illustrer le principe de la liaison. En réalité, la réaction est plus complexe et implique l'ouverture du cycle phosphate et la formation de liaisons phosphate entre les chaînes d'amidon.

3. Réaction avec l'Épichlorhydrine :

Première étape : ouverture du cycle époxyde par un groupe hydroxyle de l'amidon :



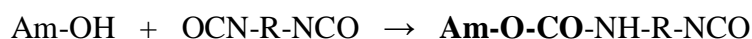
Deuxième étape : réaction du groupe hydroxyle formé avec un autre groupe hydroxyle de l'amidon pour former un pont éther :



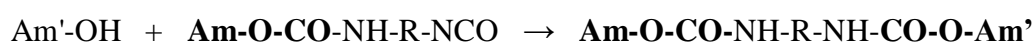
4. Réaction avec le Diisocyanate :

En utilisant un diisocyanate général OCN-R-NCO :

Première étape : formation d'une liaison uréthane avec un groupe hydroxyle de l'amidon :

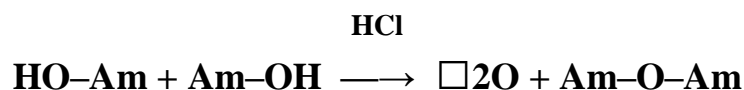


Deuxième étape : réaction du groupe isocyanate restant avec un groupe hydroxyle d'une autre chaîne d'amidon :



6. Réaction avec le HCl :

En supposant l'hydrolyse d'une liaison glycosidique de l'amidon par le HCl en milieu aqueux :



Étant donné que l'amidon est un polysaccharide composé de longues chaînes de glucose reliées par des liaisons O-glycosidiques, l'ajout d'acide chlorhydrique provoque la coupure partielle de ces liaisons, entraînant une dépolymérisation. Cette hydrolyse acide augmente la quantité de groupes hydroxyles libres à l'extrémité des chaînes, ce qui peut influencer la structure, la solubilité et la réactivité chimique du film. Le HCl a été utilisé ici comme catalyseur d'hydrolyse en raison de son efficacité et de sa disponibilité au laboratoire [45].

Matériel utilisé:

- Agitateur magnétique chauffant (**NEUATION**), Barreau magnétique
- Balance analytique (**Adventure pro**).
- Plaque de verre (**75cm × 35 cm**).
- Bêchers, éprouvettes graduées, Cristallisoirs, entonnoirs, verre de montre, thermomètre
- spatule, pissette.

Précautions de Sécurité et Gestion des Risques: Manipulation des Produits Chimiques Corrosifs .L'utilisation de produits chimiques corrosifs tels que l'acide chlorhydrique (HCl) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) a nécessité l'observation rigoureuse des mesures de sécurité standard du laboratoire. Les précautions appliquées lors de la manipulation de ces produits, ainsi que pour l'acide citrique, sont détaillées ci-dessous :

- Manipulation sécurisée.
- Équipements de protection individuelle (EPI).
- Travail sous hotte aspirante.
- Gestion des déchets chimiques.
- Formation et procédures d'urgence.

2. Méthode de caractérisation :

Afin d'approfondir l'étude des films plastiques à base d'amidon de pomme de terre, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre. Cette section expose les principes fondamentaux et l'application de la spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

2.1. Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV-Vis)

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) est une technique spectroscopique qui exploite l'absorption de la lumière par les molécules dans les régions ultraviolette (UV) et visible du spectre électromagnétique. Cette technique fournit des informations précieuses sur la structure électronique des substances, leurs interactions avec la lumière et leur concentration dans les solutions. Afin de compléter l'analyse des films, des mesures de spectroscopie UV-Vis

ont été réalisées, les spectres d'absorption ayant été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis mono-faisceau “SHIMADZU UV-1280”, fabriqué et entretenu par la compagnie Mecasys (Corée). Cet instrument est équipé d'une source lumineuse double (lampe halogène au tungstène pour le visible et lampe au deutérium pour l'ultraviolet), couvrant un domaine spectral étendu de 190 à 1100 nm. Le principe de base de la spectroscopie UV-Vis repose sur l'excitation des électrons des molécules lors de l'absorption de photons de lumière UV ou visible, induisant des transitions électroniques entre les niveaux d'énergie moléculaires. L'énergie absorbée correspond à la différence d'énergie entre les états électronique fondamental et excité, et seules les photons avec des énergies spécifiques peuvent être absorbés, la longueur d'onde de la lumière absorbée étant inversement proportionnelle à l'énergie du photon ($E = hc/\lambda$). Le spectre d'absorption UV-Vis représente l'absorbance ou la transmittance de la lumière en fonction de la longueur d'onde, les pics d'absorption correspondant aux longueurs d'onde absorbées et les vallées aux longueurs d'onde transmises, la position et l'intensité des pics étant caractéristiques de la structure électronique et de la concentration de la molécule. La loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon lc$) établit une relation quantitative entre l'absorbance (A) d'une solution et la concentration (c) de la substance absorbante, permettant de déterminer la concentration d'une substance inconnue à partir d'une courbe d'étalonnage. Cette méthode analytique, non destructive et relativement rapide, constitue un apport significatif à la caractérisation des matériaux, l'instrumentation couramment utilisée étant le spectrophotomètre mono-faisceau (schéma de principe illustré dans la référence [46]

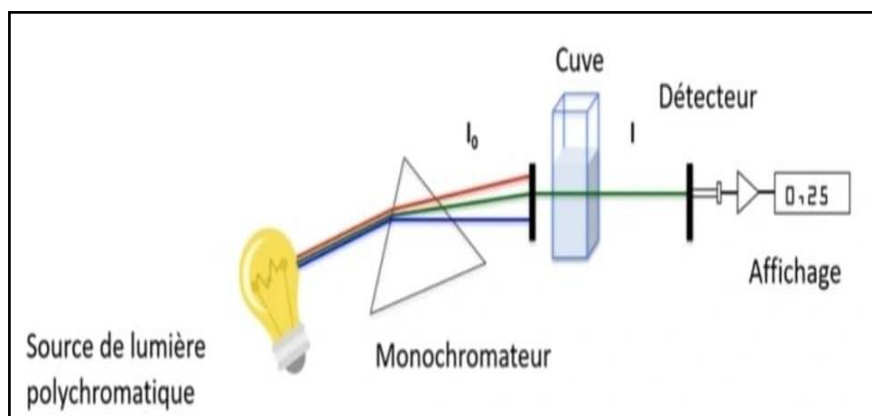


Fig. II. 4: Schéma du principe du spectrophotomètre UV-visible.

2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

L'analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), également désignée sous l'acronyme IRTF, constitue une technique spectroscopique puissante

et largement utilisée pour l'étude des matériaux à l'état solide, liquide ou gazeux. Son principe repose sur la mesure de la quantité de rayonnement infrarouge absorbée par un échantillon en fonction du nombre d'ondes (typiquement de 4000 à 400 cm^{-1} dans le mode transmission utilisé pour cette étude, avec une résolution optique de 4 cm^{-1} et 32 répétitions de balayage, comme décrit dans la Partie Expérimentale, Chapitre II).

Contrairement aux méthodes destructives, la spectroscopie FTIR permet une caractérisation non altérante des analyse , fournissant des informations cruciales sur leur composition chimique et leur structure moléculaire. La matière à analyser, sous forme de film dans le contexte de cette recherche, est soumise à un faisceau de rayonnement infrarouge. Les ondes émises par la source sont modulées par un interféromètre (souvent un interféromètre de Michelson, comme illustré à la Figure II.5) et transformées sous forme d'interférogramme avant d'être analysées par un détecteur. La transformation de Fourier de cet interférogramme permet d'obtenir le spectre infrarouge, représentant l'absorbance ou la transmittance en fonction du nombre d'ondes. Le spectrophotomètre infrarouge utilisé dans cette étude est le **Spectrum Two ATR de Perkin Elmer**, équipé d'un accessoire de Réflexion Totale Atténuée (ATR) pour l'analyse des surfaces.

La spectroscopie FTIR trouve de nombreuses applications, notamment pour :

- Déterminer la nature d'un polymère ou d'un additif.
- Caractériser un dépôt ou une pollution.
- Étudier l'évolution d'un matériau au cours du temps (oxydation, migration, changement d'état...) [47].

Dans le cadre de ce travail, la spectroscopie FTIR est particulièrement pertinente pour déterminer les fonctions organiques constitutives des films polymères et évaluer l'impact éventuel de la concentration de leurs constituants sur les liaisons moléculaires présentes. L'analyse des bandes d'absorption caractéristiques permet d'identifier les groupes fonctionnels

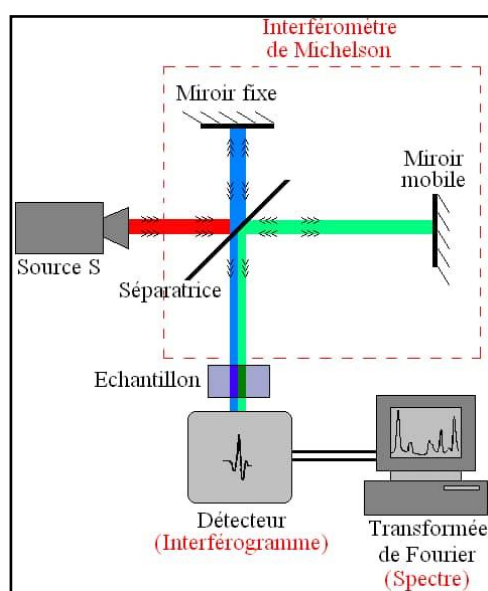


Fig. II. 5: Schéma du principe du spectrophotomètre (FTIR) présents et de fournir des informations sur la structure chimique des films étudiés.

Chapitre III :

Résultats et

Discussions

1. Introduction :

Ce chapitre présente et analyse les résultats obtenus suite à la confection et aux caractérisations des films polymères élaborés. Notre démarche visait à optimiser la formulation en équilibrant la consommation des constituants avec l'obtention de propriétés macroscopiques adéquates.

Les résultats expérimentales, issues des caractérisations physico-chimiques des films (notamment par spectroscopie UV-Vis et FTIR, dont la méthodologie est détaillée au Chapitre II), seront exposées de manière structurée. Chaque section de résultats fera l'objet d'une discussion approfondie, visant à interpréter les données, à établir des corrélations claires entre les différentes

concentrations des constituants entrant dans les formulations (telles que la quantité d'eau et la présence d'agar ou de gélatine) et les propriétés des films, ainsi qu'à élucider les mécanismes sous-jacents.

L'objectif principal est d'évaluer le potentiel de ces films comme alternative aux matériaux plastiques d'origine fossile, en considérant à la fois leurs performances et leur impact environnemental. Les défis rencontrés et les perspectives découlant de cette analyse seront également discutés, contribuant ainsi à l'avancement de cette problématique d'intérêt sociétal.

Tab. III. 1: Formulation et état du mélange après séchage

Formules	Amidon (g)	Glycérol (ml)	Eau (ml)	Hcl (ml)	Acide citrique (ml)	NaOH (ml)	Agar (mg)	Gélatine (mg)	Etat
A	1	0.8	30	0	0	0	0	0	Transparent, assez fin
AF	2.5	2	25	0	0	0	0	0	Plus lisse, transparent, plus grossier, sans bulles d'air, épaisseur plus homogène.
AF5	2.5	2	35	0	0	0	0	0	Transparent, un peu grossier, ne se déchire pas facilement, contient quelques petites bulles d'air.
AF6	2	2	40	0	0	0	0	0	Transparent, froissé, se déchire facilement, contient un petit nombre de bulles d'air.
AF7	2	2	40	1	0	1	0	0	Néant
AF8	2	2	40	0	1	1	0	0	Néant

Formules	Amidon (g)	Glycérol (ml)	Eau (ml)	HCl (ml)	Acide citrique (ml)	NaOH (ml)	Agar (mg)	Gélatine (mg)	Etat
AF5 _{bis} Reference	2,5	2	35	0	0	0	0	0	Très froissé, difficile à démouler, transparent, ne se déchire pas facilement.(reference)
AF11	2,5	2	35	1	0	1	0	0	Très froissé, difficile à démouler, ne se déchire pas facilement.
AF12	2,5	2	35	0	1	1	0	0	Transparent, lisse, non froissé, sans bulles d'air, démoulage plutôt difficile, ne se déchire pas facilement.
AF13	2,5	2	30	0	0,5	0,5	0	0	Transparent, non froissé, lisse, démoulage plus facile, sans bulles d'air, se déchire assez facilement.
AF14	2,5	2	30	0,5	0	0,5	0	0	Transparent, lisse, facile à démouler, souple, ne se déchire pas facilement, plat et non froissé.
AF15	2,5	2	30	0	0	0	0	0,25	Epais, résistant, avec bulles d'air
AF16	2,5	2	30	0	0	0	0,25	0	Epais, résistant, avec bulles d'air
AF17	2,5	2	40	0	0	0	0,25	0	Fin, plutôt dur, sans bulles d'air
AF18	2,5	2	40	0	0	0	0	0,25	Assez épais, peu de bulles d'air

AF15 : Film biopolymère à base d'amidon de pomme de terre et gélatine

Lors de la préparation d'un film biopolymère à base d'amidon de pomme de terre et de gélatine, le mélange initialement introduit dans une boîte de Petri de 8 cm de diamètre a subi un retrait significatif après séchage, résultant en un film final d'un diamètre de 6 cm. De plus, le film obtenu présente un aspect rigide et des bulles d'air ont été observées.

AF16 : Film biopolymère à base d'amidon de pomme de terre et d'agar-agar

Lors de la préparation d'un film biopolymère à base d'amidon de pomme de terre et d'agar-agar, le mélange initialement introduit dans une boîte de Petri de 8 cm de diamètre a subi un retrait significatif après séchage, résultant en un film final d'un diamètre de 6 cm. De plus, le film obtenu présente un aspect souple et des bulles d'air ont été observées.

AF17 : Effet de l'ajout d'eau et de l'augmentation du temps de préparation sur le rétrécissement et les propriétés du film biopolymère à base d'amidon de pomme de terre et d'agar-agar

Lors de la préparation du film biopolymère à base d'amidon de pomme de terre et d'agar-agar, une quantité supplémentaire d'eau (10 ml) et un temps de préparation accru (+2 min) ont été appliqués. Le mélange, initialement introduit dans une boîte de Petri de 8 cm de diamètre, a montré un retrait important mais moins sévère par rapport aux échantillons précédents après séchage, résultant en un film final d'un diamètre de 7,5 cm. Le film obtenu présente un aspect fin et l'absence de bulles d'air.

AF18 : Effet de l'ajout d'eau et de l'augmentation du temps de préparation sur le rétrécissement et les propriétés du film biopolymère à base d'amidon de pomme de terre et gélatine

Lors de la préparation du film biopolymère à base d'amidon de pomme de terre et gélatine, une quantité supplémentaire d'eau (10 ml) et un temps de préparation accru (+2 min) ont été appliqués. Le mélange, initialement introduit dans une boîte de Petri de 8 cm de diamètre, a montré un retrait important mais moins sévère par rapport aux échantillons précédents après séchage, résultant en un film final d'un diamètre de 6,5 cm. Le film obtenu présente un aspect homogène et l'absence de bulles d'air.

2. Analyse par spectroscopie UV-visible :

2.1. Film A:

L'échantillon A est une formulation de départ basé sur une expérience antérieure [48] qui nous a permis d'améliorer nos formulations à venir dans cette étude.

Le spectre d'absorption UV-Visible du film A (Figure III.1) révèle une faible absorbance dans la région 300-800 nm, avec une absorbance maximale mesurée à 800 nm de 1.057 A. Cette faible absorbance sur l'ensemble du spectre visible et proche UV confirme la nature transparente du film A, en accord avec les observations visuelles (Figure II.2). L'absence de pics d'absorption distincts dans cette plage de longueurs d'onde suggère que les composants principaux du film, à savoir l'amidon (1 g), le glycérol (0.8 ml) et l'eau (30 ml), ne possèdent pas de chromophores absorbant fortement la lumière dans cette région.

La transparence du film A, mise en évidence par sa faible absorbance, est une caractéristique pertinente pour des applications potentielles telles que l'emballage, où la clarté du matériau est souvent une exigence essentielle pour la visibilité du produit. La faible concentration en amidon (1 g) utilisée dans la formulation du film A contribue à cette transparence. L'amidon, en solution aqueuse et après séchage pour former un film, est généralement transparent dans le visible et le

proche UV, à moins de former des structures agrégées ou d'avoir une surface très rugueuse qui induirait une diffusion significative de la lumière.

Le glycérol, agissant comme plastifiant dans la formulation, favorise la formation d'un film souple et potentiellement plus homogène, ce qui peut également contribuer à réduire la diffusion de la lumière et maintenir une faible absorbance. L'eau, en tant que solvant, permet la dispersion des composants et s'évapore lors du séchage, laissant une matrice principalement composée d'amidon et de glycérol.

Bien que l'absorbance soit globalement faible, la valeur maximale de 1.057 A à 800 nm indique une certaine perte de transmission de la lumière. Cette perte pourrait être due à une légère diffusion de la lumière à la surface du film, à de faibles imperfections microstructurales, ou à une légère absorption intrinsèque des composants aux extrémités de la plage spectrale analysée.

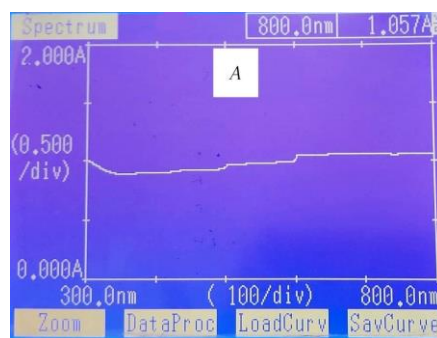


Fig III. 1: Spectre d'Absorption UV-Visible du film A

Conclusion:

Le spectre UV-Visible du film A confirme sa nature transparente, caractérisée par une faible absorbance dans la région 300-800 nm et l'absence de pics d'absorption significatifs. Cette transparence est cohérente avec la composition du film, principalement constituée d'amidon et de glycérol en solution aqueuse. La faible concentration en amidon contribue à cette propriété optique recherchée pour des applications d'emballage. L'absorbance résiduelle observée pourrait être attribuée à une légère diffusion de la lumière due à la microstructure du film. Ces résultats suggèrent que la formulation du film A permet d'obtenir un matériau potentiellement adapté aux applications nécessitant une bonne transparence visuelle.

2.2. Films AF et AF5(effet de la concentration en eau):

Les spectres UV-Vis des films AF et AF5 (**Figure III.2**) révèlent des tendances d'absorption globalement similaires dans la région 300-800 nm, ce qui est attendu étant donné leur composition identique en amidon (2,5 g) et en glycérol (2 ml). L'absorption relativement faible dans cette gamme de longueurs d'onde indique une transparence générale des films, cohérente avec la nature intrinsèquement faible de l'absorption de l'amidon et du glycérol dans la lumière visible et proche UV. Cependant, l'observation importante réside dans la différence d'absorption globale entre les deux films. Le film AF5 a une teneur en eau plus élevée lors de la formulation (35 ml contre 25 ml pour AF) et montre une absorption significativement plus élevée sur

l'ensemble du spectre mesuré (Figure III.2). À 800 nm, l'absorbance du film AF5 est de 1,235 A, tandis que l'absorbance du film AF est estimée à environ 0.65 A

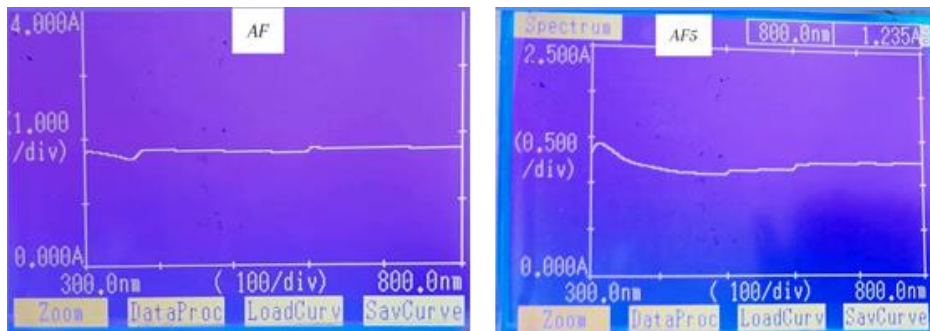


Fig III. 2: Spectre d'Absorption UV-Visible des films AF et AF5

Conclusion Comparative :

L'analyse comparative des spectres d'absorption UV-Vis des films AF et AF5 révèle une influence significative de la teneur en eau initiale sur les propriétés optiques des films à base d'amidon et de glycérol. Bien que les deux formulations partagent les mêmes quantités d'amidon et de glycérol, le film AF5, préparé avec une quantité d'eau plus importante, présente une absorbance globalement plus élevée sur l'ensemble du spectre UV-Vis mesuré par rapport au film AF. Cette différence d'absorbance, particulièrement notable à 800 nm où l'absorbance d'AF5 est nettement supérieure à celle d'AF, suggère que la quantité d'eau lors de la formulation induit des modifications dans la structure ou la composition du film final qui affectent sa capacité à transmettre la lumière. Ces modifications pourraient inclure des variations de la rugosité de surface, l'incorporation de microbulles d'air, ou des changements dans l'organisation des composants polymères. Par conséquent, la teneur en eau apparaît comme un paramètre critique dans le contrôle des propriétés optiques des films à base d'amidon et de glycérol, et son optimisation est essentielle pour des applications où la transparence est une exigence clé.

2.3. Films AF6 , AF7 et AF8 , effet de l'acide (chlorhydrique et citrique et de la soude caustique):

Le spectre UV-Vis du film AF6 (Figure III.3) révèle une tendance d'absorption globalement faible dans la région 300-800 nm. L'absorbance mesurée à 800 nm est de 1.765 A. La courbe spectrale ne présente pas de pics d'absorption distincts, ce qui suggère que les composants principaux du film, l'amidon (2.5 g) et le glycérol (2 ml), n'absorbent pas fortement la lumière dans cette gamme de longueurs d'onde. Cette faible absorbance indique une transparence générale du film dans le visible et le proche UV. Cependant, l'absorbance non nulle observée peut être attribuée à la diffusion de la lumière due à la microstructure du film, telle que la rugosité de la surface ou la présence de bulles d'air, comme indiqué dans la description du film AF5 ("Transparent, froissé, se déchire facilement, contient un petit nombre de bulles d'air" - Tableau III.1).

La comparaison des Échantillons AF6, AF7 et AF8 met en évidence l'influence de l'ajout des acides et de base.

Les échantillons AF6, AF7 et AF8 partagent les mêmes quantités d'amidon (2.5 g), de glycérol (2 ml) et d'eau (40 ml). La principale différence réside dans l'ajout d'HCl et de NaOH à AF7, et d'acide citrique et de NaOH à AF8.

- Film AF6 : Spectre UV-Vis exploitable avec une faible absorbance (1.765 A à 800 nm), indiquant un film formé avec une certaine transparence, malgré des défauts macroscopiques.
- Films AF7 et AF8 : "Néant" (Tableau III.1), signifiant qu'aucun film solide exploitable n'a pu être formé. Par conséquent, aucun spectre UV-Vis n'a pu être obtenu pour ces échantillons.

L'absence de films pour AF7 et AF8, contrairement à AF6, suggère que l'ajout d'HCl en présence de NaOH (pour AF7) et d'acide citrique en présence de NaOH (pour AF8) perturbe fondamentalement le processus de formation du film à partir de l'amidon et du glycérol en solution aqueuse. Cette perturbation est probablement due à des réactions chimiques induites par le changement de pH :

- Hydrolyse de l'amidon: Les ions H^+ provenant de HCl et de l'acide citrique peuvent catalyser l'hydrolyse des longues chaînes d'amidon, réduisant leur capacité à former un réseau polymère cohésif.
- Modification de la structure de l'amidon par le pH: L'ajout de NaOH crée un environnement alcalin qui peut également altérer la structure de l'amidon, affectant sa capacité à former un film stable.
- Formation de sels: La réaction de neutralisation entre l'acide et la base produit des sels (NaCl pour AF7, citrate de sodium pour AF8) qui peuvent interférer avec les interactions intermoléculaires nécessaires à la formation du film. En comparaison, la formulation AF6, sans ajout d'acide ou de base, a permis la formation d'un film, bien que sa qualité ne soit pas optimale (froissé, bulles d'air), comme en témoigne son spectre UV-Vis.

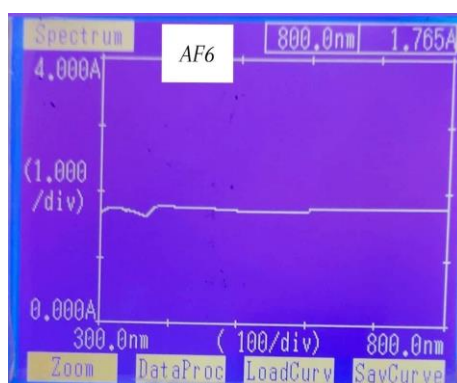


Fig III. 3: Spectre d'Absorption UV-Visible du film AF6

Conclusion Comparative :

L'analyse du spectre UV-Vis du film AF6 révèle une transparence générale, avec une absorbance modérée probablement due à la diffusion de la lumière causée par des défauts macroscopiques. La comparaison avec les tentatives de formation des films AF7 et AF8 met en évidence l'impact significatif de l'ajout d'acides (HCl et acide citrique) en présence de NaOH sur la capacité à former des films à base d'amidon et de glycérol. L'absence de films pour AF7 et AF8 indique que l'altération du pH induite par ces additifs perturbe les réactions chimiques et les interactions moléculaires essentielles à la structuration du matériau. Ces résultats soulignent l'importance d'un contrôle précis du pH lors de la préparation de films d'amidon pour garantir leur formation et des propriétés optiques mesurables.

2.4. Films AF5bis, AF11 et AF12 (formulation optimisées) et effet des acides et de la base:

Ces trois formulations ont été réalisées à la suite des formulations précédentes qui nous ont permis d'optimiser les concentrations des constituants de bases (amidon, glycérol et eau)

L'Analyse Comparative des Spectres UV-Vis des Films AF5bis, AF11 et AF12 :avec des concentrations optimisées en constituants de base permet également de voir l'Influence combinée des acides et de la base.

Les spectres d'absorption UV-Vis des films AF5bis, AF11 et AF12 (Figure III.4) révèlent des différences significatives dans l'amplitude de l'absorbance dans la région 300-800 nm, malgré des quantités identiques d'amidon (2.5 g), de glycérol (2 ml) et d'eau (35 ml) dans leurs formulations. La principale variation entre ces échantillons réside dans la présence et le type d'additifs acides et basiques :

- Film AF5bis : Contient uniquement de l'amidon, du glycérol et de l'eau. Son spectre présente une absorbance relativement faible sur toute la plage mesurée, avec une absorbance à 800 nm d'environ 1.423 A. L'état du film est décrit comme "Très froissé, difficile à démouler, transparent, ne se déchire pas facilement" (Tableau III.2). La faible absorbance suggère une transparence modérée, bien que l'état froissé puisse induire une certaine diffusion de la lumière.
- Film AF11 : Contient en plus 1 ml de HCl et 1 ml de NaOH. Son spectre montre une absorbance significativement plus élevée que celle d'AF5bis sur l'ensemble de la plage, avec une absorbance à 800 nm d'environ 1.724 A. L'état du film est décrit comme "Très froissé, difficile à démouler, ne se déchire pas facilement" (similaire à AF5bis). L'augmentation de l'absorbance suggère que l'ajout combiné d'acide et de base a modifié les propriétés optiques du film.
- Film AF12 : Contient en plus 1 ml d'acide citrique et 1 ml de NaOH. Son spectre présente également une absorbance plus élevée que celle d'AF5bis, mais l'absorbance globale semble légèrement inférieure à celle d'AF11, avec une absorbance à 800 nm d'environ 1.685 A. L'état du film est décrit comme "Transparent, lisse, non froissé, sans bulles d'air, démoulage plutôt difficile, ne se déchire pas facilement". La surface lisse pourrait contribuer à une diffusion de la lumière légèrement inférieure par rapport aux films froissés.

Analyse Comparative et Influence des Additifs :

La comparaison des spectres révèle clairement que l'ajout combiné d'acide et de base augmente l'absorbance des films d'amidon et de glycérol. Ceci suggère que la présence d'ions H^+ et OH^- , même après leur réaction partielle pour former des sels, induit des changements dans la structure du film qui affectent sa transmission de la lumière. Ces changements pourraient être attribués à plusieurs facteurs :

- Altération de la structure de l'amidon : L'environnement acide ou basique transitoire lors de la préparation du film pourrait avoir modifié la structure de l'amidon (par une hydrolyse partielle ou une gélatinisation altérée), entraînant une diffusion de la lumière plus importante dans le film final.
- Incorporation et distribution des sels formés : La formation de NaCl (dans AF11) et de citrate de sodium Fig. III. 5 (dans AF12) et leur distribution au sein de la matrice du film peuvent créer des hétérogénéités qui diffusent la lumière, augmentant ainsi l'absorbance apparente.
- Différences de microstructure de surface : Bien que AF5bis et AF11 soient décrits comme "très froissés", la différence d'absorbance suggère que la composition chimique a un impact plus important sur les propriétés optiques que la seule morphologie de surface. La surface lisse d'AF12 pourrait contribuer à une absorbance légèrement inférieure à celle d'AF11.
- Influence du type d'acide : La légère différence d'absorbance observée entre AF11 (HCl) et AF12 (acide citrique) suggère que le type d'acide utilisé, même en présence de NaOH, peut influencer l'intensité de l'absorption UV. L'acide citrique, étant un acide faible et polyprotique, pourrait interagir différemment avec l'amidon ou influencer la formation du sel de sodium résultant d'une manière qui affecte les propriétés optiques finales du film.

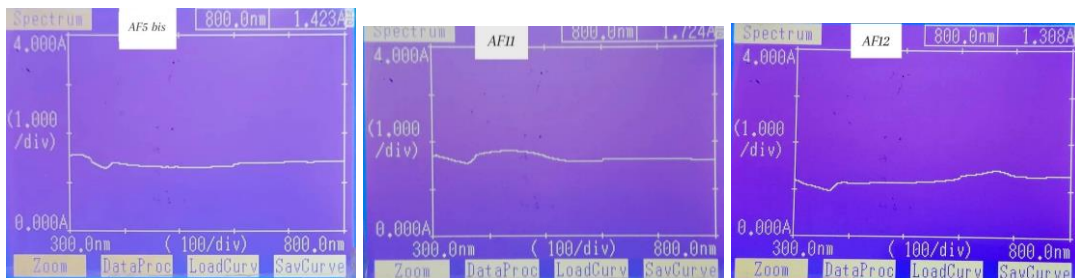


Fig III. 4: Spectre d'Absorption UV-Visible des films AF5bis, AF11 et AF12

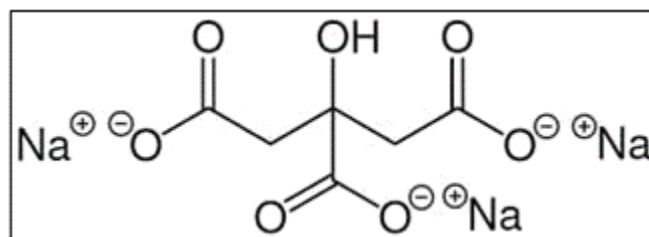


Fig III. 5: Citrate de sodium pouvant se former en présence d'acide et de NaOH

Conclusion Comparative :

L'analyse comparative des spectres UV-Vis des films AF5bis, AF11 et AF12 démontre clairement que l'ajout combiné d'acide (HCl ou acide citrique) et de NaOH augmente significativement l'absorbance des films à base d'amidon et de glycérol. Cet effet est plus prononcé que pour le film AF5bis, qui ne contient pas ces additifs. La légère différence d'absorbance entre AF11 et AF12 suggère que le type d'acide utilisé peut également moduler les propriétés optiques du film résultant. Ces résultats soulignent l'importance cruciale de la composition, en particulier la présence et le type d'additifs, dans la détermination des propriétés optiques des films à base d'amidon. L'altération de la structure de l'amidon et l'incorporation des sels formés sont des facteurs probables contribuant à l'augmentation de l'absorbance observée.

2.5. Films AF13 et AF14 (formulations optimisés et réduction de la quantité d'eau d'acide et de base) :**Analyse Comparative des Spectres UV-Vis des Films AF13 et AF14 : Influence du Type d'Acide en Présence de NaOH**

Les spectres d'absorption UV-Vis des films AF13 et AF14 (Figure III.6) révèlent des tendances d'absorption similaires dans la région 300-800 nm, caractérisées par une faible absorbance globale. Cependant, une différence significative est observée dans l'intensité de l'absorption entre les deux films. Les deux formulations partagent les mêmes quantités d'amidon (2.5 g), de glycérol (2 ml), d'eau (30 ml) et de NaOH (0.5 ml). La principale différence réside dans le type d'acide ajouté :

- Film AF13 : Contient 0.5 ml d'acide citrique en plus des composants de base et du NaOH. Son spectre présente une absorbance plus élevée, avec une absorbance à 800 nm d'environ 1.422 A. L'état du film est décrit comme "Transparent, non froissé, lisse, démoulage plus facile, sans bulles d'air, se déchire assez facilement" (Tableau III.2).
- Film AF14 : Contient 0.5 ml de HCl au lieu de l'acide citrique. Son spectre montre une absorbance légèrement inférieure à celle d'AF13, avec une absorbance à 800 nm d'environ 1.216 A. L'état du film est décrit comme "Transparent, lisse, facile à démouler, souple, ne se déchire pas facilement, plat et non froissé".

Analyse Comparative et Influence du Type d'Acide :

La comparaison des spectres indique clairement que le type d'acide utilisé en présence de NaOH a une influence notable sur les propriétés optiques des films résultants. Le film AF13, contenant de l'acide citrique, présente une absorbance plus élevée que le film AF14, contenant du HCl. Cette différence suggère que l'acide citrique et l'HCl, en raison de leurs structures et forces acides différentes, interagissent probablement différemment avec l'amidon, le glycérol et l'eau dans un environnement basique (du fait de la présence de NaOH). Ces interactions distinctes peuvent modifier la microstructure du film et, par conséquent, son absorption de la lumière.

Les différences potentielles dans les interactions pourraient inclure :

- Différences de pH local : Bien que la quantité de NaOH soit la même, la force différente des acides (HCl est un acide fort, l'acide citrique est un acide faible et polyprotique) pourrait entraîner des pH locaux légèrement différents au sein de la solution avant séchage, affectant la structure de l'amidon de manière distincte.
- Formation de sels différents : L'acide citrique et l'HCl réagissent avec le NaOH pour former des sels différents (citrate de sodium et chlorure de sodium). Ces sels pourraient s'incorporer différemment dans la matrice du film, entraînant des hétérogénéités de taille et de distribution variables, ce qui affecterait la diffusion de la lumière.
- Interactions spécifiques avec les polymères : Les groupements carboxyles supplémentaires présents dans l'acide citrique par rapport à l'HCl pourraient établir des interactions spécifiques avec les chaînes d'amidon et de glycérol, modifiant la compacité et la morphologie du film final.
- État des films : Bien que les deux films soient décrits comme "transparents" et "lisses", les légères différences dans leur facilité de démoulage et leur souplesse pourraient refléter des différences subtiles dans leur microstructure, contribuant aux variations d'absorbance.

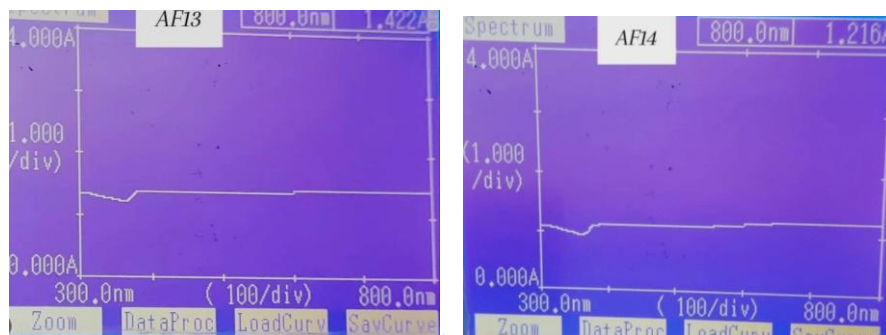


Fig III. 6: Spectre d'Absorption UV-Visible des films AF13 et AF14.

Conclusion Comparative :

L'analyse comparative des spectres UV-Vis des films AF13 et AF14 révèle que le type d'acide utilisé en présence de NaOH a un impact significatif sur l'intensité de l'absorption UV des films à base d'amidon et de glycérol. Le film contenant de l'acide citrique (AF13) présente une absorbance plus élevée que le film contenant du HCl (AF14). Cette différence suggère que la nature spécifique de l'acide influence les interactions chimiques et physiques au sein de la formulation, entraînant des différences dans la microstructure du film final et, par conséquent, dans ses propriétés optiques. Il est crucial de considérer l'impact spécifique de chaque acide pour optimiser les propriétés optiques des films à base d'amidon pour des applications ciblées.

2.6. Films AF15 ,AF16, AF17 et AF18 (formulations optimisées et ajout de gélatine ou d'agar):

Analyse Comparative des Spectres UV-Vis des Films AF15 et AF18 :

Influence de la Teneur en eau et ajout de gélatine. Les spectres d'absorption UV-Vis des films AF15 et AF18 (Figure III.6) révèlent des tendances d'absorption similaires dans la région 300-800 nm, mais avec une différence notable dans l'intensité de l'absorption. Les deux formulations partagent les mêmes quantités d'amidon (2.5 g), de glycérol (2 ml) et de gélatine (0.25 mg). La principale différence réside dans la quantité d'eau utilisée :

* Film AF15 : Préparé avec 30 ml d'eau. Son spectre présente une absorbance plus faible, avec une absorbance à 800 nm d'environ 1.234 A. L'état du film est décrit comme "Épais, résistant, avec bulles d'air" (Tableau III.2).

* Film AF18 : Préparé avec 40 ml d'eau. Son spectre montre une absorbance plus élevée, avec une absorbance à 800 nm d'environ 1.542 A. L'état du film est décrit comme "Assez épais, peu de bulles d'air" (Tableau III.1).

Analyse Comparative et Influence de la Teneur en Eau :

La comparaison des spectres indique clairement que la quantité d'eau utilisée lors de la formulation a une influence significative sur l'absorbance des films contenant de la gélatine, de l'amidon et du glycérol. Le film AF18, préparé avec une plus grande quantité d'eau (40 ml), présente une absorbance plus élevée que le film AF15 (30 ml d'eau).

Cette observation suggère que l'augmentation de la quantité d'eau, en tant que solvant et potentiellement plastifiant, peut influencer la structure du film et l'interaction des chromophores (présents dans l'amidon, le glycérol et la gélatine) avec le rayonnement incident. Les mécanismes potentiels incluent :

- **Gonflement et organisation des polymères :** Une plus grande quantité d'eau peut entraîner un gonflement plus important des polymères (amidon et gélatine) en solution. Lors du séchage, la manière dont ces polymères se réorganisent pour former le film solide peut être affectée par la quantité d'eau initiale, influençant la compacité et l'homogénéité du film. Une structure moins homogène pourrait entraîner une diffusion de la lumière accrue et donc une absorbance apparente plus élevée.
- **Distribution de la gélatine :** La quantité d'eau peut affecter la solubilité et la distribution de la gélatine au sein de la matrice d'amidon et de glycérol. Une distribution différente de la gélatine, qui possède des groupements potentiellement absorbants dans l'UV, pourrait contribuer à la différence d'absorbance observée dans le spectre UV-Vis.
- **Formation de bulles d'air :** Bien que les deux films contiennent des bulles d'air, la différence dans leur quantité ("avec bulles d'air" pour AF15 et "peu de bulles d'air" pour AF18) pourrait également jouer un rôle dans la diffusion de la lumière. Cependant, l'analyse textuelle suggère que l'augmentation de l'eau est le facteur déterminant de la différence d'absorption observée. L'augmentation de l'eau pourrait théoriquement augmenter la diffusion et donc l'absorbance

apparente. Cependant, les données spectrales indiquent clairement une absorbance inférieure pour cet échantillon (AF15) préparé avec moins d'eau.

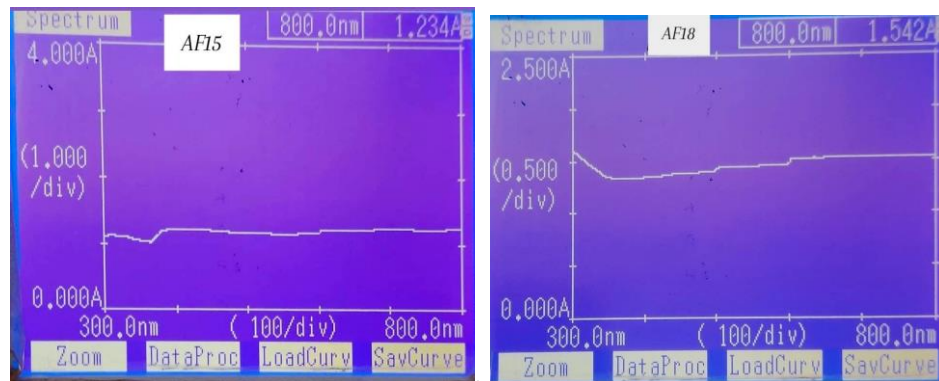


Fig III. 7: Spectre d'Absorption UV-Visible des films AF15 et AF18

Conclusion Comparative :

L'analyse comparative des spectres UV-Vis des films AF15 et AF18 révèle que l'augmentation de la quantité d'eau utilisée lors de la formulation (de 30 ml pour AF15 à 40 ml pour AF18) entraîne une augmentation significative de l'absorbance dans la région 300-800 nm, malgré des quantités identiques d'amidon, de glycérol et de gélatine. Cette observation suggère que la teneur en eau est un paramètre critique qui influence la microstructure et potentiellement l'interaction des composants du film avec la lumière. L'augmentation de l'eau pourrait affecter le gonflement et l'organisation des polymères lors du séchage, conduisant à une absorbance plus élevée. La principale différence compositionnelle entre ces deux films réside dans la quantité d'eau utilisée, ce qui semble être le facteur dominant de la différence d'absorption observée.

Analyse Comparative des Spectres UV-Vis des Films AF16 et AF17 :

Influence de la Teneur en Eau en Présence d'Agar

Les spectres d'absorption UV-Vis des films AF16 et AF17 (Figure III.7) révèlent des tendances d'absorption similaires dans la région 300-800 nm, mais avec une différence notable dans l'intensité de l'absorption. Les deux formulations partagent les mêmes quantités d'amidon (2.5 g), de glycérol (2 ml) et d'agar (0.25 mg). La principale différence réside dans la quantité d'eau utilisée :

- Film AF16 : Préparé avec 30 ml d'eau. Son spectre présente une absorbance plus élevée, avec une absorbance à 800 nm d'environ 1.565 A. L'état du film est décrit comme "Épais, résistant, avec bulles d'air" (Tableau III.1).
- Film AF17 : Préparé avec 40 ml d'eau. Son spectre montre une absorbance plus faible, avec une absorbance à 800 nm d'environ 1.245 A. L'état du film est décrit comme "Fin, plutôt dur, sans bulles d'air" (Tableau III.1).

Analyse Comparative et Influence de la Teneur en Eau :

Contrairement à l'observation pour les films contenant de la gélatine (AF15 et AF18), ici, l'augmentation de la quantité d'eau (de 30 ml pour AF16 à 40 ml pour AF17) est associée à une diminution de l'absorbance globale. Le film AF17, préparé avec plus d'eau, est plus transparent (absorbe moins de lumière) que le film AF16.

Cette observation suggère que l'influence de la teneur en eau sur les propriétés optiques des films peut dépendre de la présence et de la nature des autres composants (ici, l'agar au lieu de la gélatine). Les mécanismes potentiels pour cette différence incluent :

- Solubilité et organisation de l'agar : L'agar a des propriétés de solubilité et de gélification différentes de celles de la gélatine. La quantité d'eau peut affecter la manière dont l'agar se dissout et s'organise au sein de la matrice d'amidon et de glycérol lors du séchage, ce qui peut influencer l'homogénéité et la diffusion de la lumière à travers le film. Une plus grande quantité d'eau pourrait favoriser une meilleure dispersion de l'agar, conduisant à un film plus homogène et moins diffusant.
- Épaisseur du film : Le Tableau III.1 indique que le film AF17 est "Fin" tandis que le film AF16 est "Épais". Un film plus fin aura généralement un trajet optique plus court pour la lumière, ce qui peut se traduire par une absorbance plus faible, toutes choses égales par ailleurs. La quantité d'eau utilisée lors de la formulation peut influencer l'épaisseur finale du film après séchage.
- Présence de bulles d'air : Le film AF16 est décrit comme contenant "avec bulles d'air", tandis que AF17 est "sans bulles d'air". La présence de bulles d'air dans AF16 pourrait significativement augmenter la diffusion de la lumière, contribuant à son absorbance plus élevée. La plus grande quantité d'eau dans AF17 pourrait avoir favorisé un meilleur dégazage pendant la préparation, résultant en moins de bulles d'air et donc une absorbance plus faible.

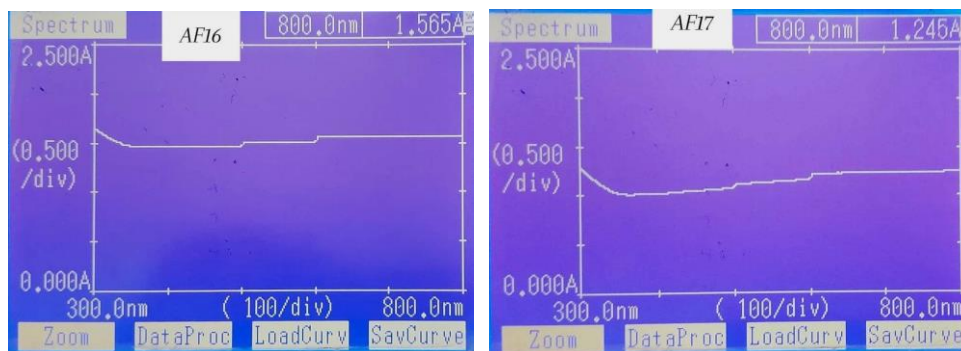


Fig III. 8: Spectre d'Absorption UV-Visible des films AF16 et AF17

Conclusion Comparative :

L'analyse comparative des spectres UV-Vis des films AF16 et AF17 révèle que l'augmentation de la quantité d'eau utilisée lors de la formulation (de 30 ml pour AF16 à 40 ml pour AF17) entraîne une diminution de l'absorbance dans la région 300-800 nm en présence d'agar. Ce résultat contraste avec l'effet observé pour les films contenant de la gélatine, soulignant l'interaction complexe entre la teneur en eau et les autres composants du film sur les propriétés optiques. La diminution de l'absorbance pour le film préparé avec plus d'eau pourrait être attribuée à une meilleure organisation de l'agar, à une épaisseur de film plus faible et à l'absence de bulles d'air, réduisant la diffusion de la lumière.

3. Analyse par spectroscopie infrarouge FTIR:

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique puissante pour caractériser la composition chimique et la structure moléculaire des matériaux. Elle repose sur l'absorption sélective de la lumière infrarouge par les liaisons chimiques, entraînant des vibrations moléculaires à des fréquences spécifiques. Le spectre IR obtenu représente la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon en fonction du nombre d'onde cm^{-1} , et permet d'identifier les groupements fonctionnels présents.

Le Tableau III.2 récapitule les principales bandes d'absorption IR observées dans les films étudiés, ainsi que leur attribution et leurs implications. Ce tableau servira de référence pour les analyses détaillées qui suivent.

Tab III. 2: Attributions des principales bandes d'absorption infrarouge (FTIR) observées dans les films à base d'amidon.

Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution principale de la vibration	Groupements Fonctionnels Associés	Implications et Notes pour ces films
3700-3000	Vibration d'élongation O-H	Hydroxyle (-OH) de l'eau, du glycérol, des polysaccharides (amidon, agar-agar), et des protéines (gélatine).	Indique la présence d'humidité et de composés hydroxylés. La largeur et l'intensité reflètent l'étendue des liaisons hydrogène.
3000-2800	Vibrations d'élongation C-H	C-H aliphatiques (du glycérol, de l'amidon, des gélifiants)	Généralement faibles pour ces films, sauf si des composés hydrocarbonés sont ajoutés.
1650-1600	Vibration de déformation H-O-H / Amide I	Eau, groupements carbonyle des protéines (gélatine)	Principalement l'eau résiduelle. Pour les films à base de gélatine, ce pic est également un indicateur de la bande Amide I.

Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution principale de la vibration	Groupements Fonctionnels Associés	Implications et Notes pour ces films
1540	Vibration de déformation N-H / Amide II	Amide II (protéines)	Caractéristique des films contenant de la gélatine (protéine). Absent ou très faible dans les films sans gélatine.
1200-900	Vibrations d'élongation C-O, C-C, C-O-H (empreinte digitale)	Polysaccharides (amidon, agar-agar), glycérol	Région complexe et caractéristique de la structure polymérique. Les modifications dans cette zone indiquent des changements dans la structure des chaînes polysaccharidiques ou l'incorporation de nouveaux polymères.
850	Vibrations de saccharides	Anhydrides (amidon)	Spécifique à la structure cyclique de l'amidon et d'autres polysaccharides.

3.1. Présentation du Spectre IR de Échantillon A:

L'analyse du spectre IR du film A (Figure III.8) révèle des informations clés sur sa composition et ses interactions moléculaires. Une bande large et intense dans la région 3700-3000 cm^{-1} est caractéristique des vibrations O-H (voir Tableau III.2), indiquant une forte concentration de groupements hydroxyle provenant de l'eau, du glycérol et de l'amidon. Sa largeur significative témoigne de la formation étendue de liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires, soulignant le caractère hydrophile du matériau. L'absence de bandes nettes entre 3000 et 2800 cm^{-1} (vibrations C-H aliphatiques) suggère une faible présence de ces groupements ou un masquage. De faibles absorptions sont observées entre 2500 et 2000 cm^{-1} , non attribuables à des groupements fonctionnels majeurs. La bande à environ 1650 cm^{-1} est principalement attribuée à la vibration de déformation angulaire de l'eau (H-O-H). Enfin, des pics caractéristiques dans la région 1200-900 cm^{-1} confirment la présence d'un polysaccharide tel que l'amidon, ainsi que du glycérol (voir Tableau III.2).

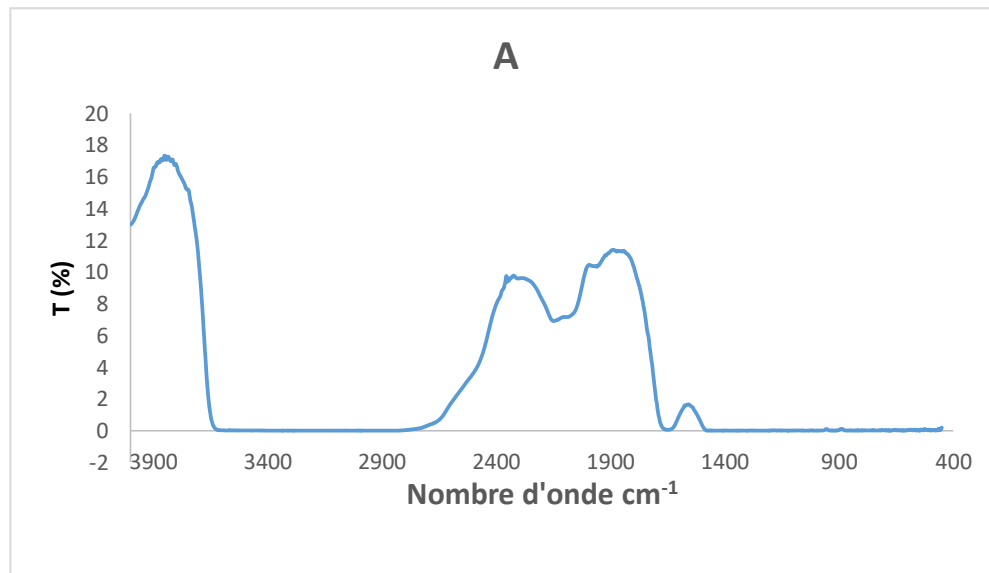


Fig III. 9: Spectre Infrarouge du Film A

L'analyse du spectre IR du film A est cohérent avec une composition à base d'amidon, de glycérol et d'eau. La prédominance de la bande O-H confirme la nature fortement hydrophile du matériau.

3.2. Présentation des Spectres IR des Échantillons AF et AF5:

La comparaison des spectres IR des films AF (rouge) et AF5 (bleu) (Figure III.9) révèle des similitudes globales dans leur composition chimique de base, mais des différences notables dans l'intensité des bandes, suggérant des variations de la microstructure du matériaux. Dans la région $3700-3000\text{ cm}^{-1}$, le film AF présente une bande O-H significativement plus intense que AF5. Cela suggère une plus grande concentration de groupements O-H libres ou impliqués dans des liaisons hydrogène pour AF, potentiellement due à une teneur en eau résiduelle plus élevée ou à un degré moindre d'interactions intermoléculaires. La présence de deux bandes d'intensité moyenne non spécifiques dans la région $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ pourrait indiquer différentes configurations de l'organisation des chaînes moléculaires des films. La bande de déformation angulaire de l'eau (autour de 1650 cm^{-1}) est également légèrement plus prononcée pour AF, corroborant l'hypothèse d'une teneur en eau plus élevée ou d'une plus grande disponibilité de liaisons hydrogène. Enfin, la similarité des profils d'absorption dans la région $1200-900\text{ cm}^{-1}$ confirme une composition de base similaire en termes de liaisons C-O, C-C et C-O-H.

Les variations des spectres IR des échantillons AF et AF5 en particulier l'intensité plus élevée des bandes d'absorptions des groupements O-H et H-O-H dans le spectre du film AF, indiquent des différences dans l'environnement des groupements hydroxyle et potentiellement

dans la microstructure des films, suggérant une plus grande hydrophilie ou teneur en eau résiduelle pour AF.

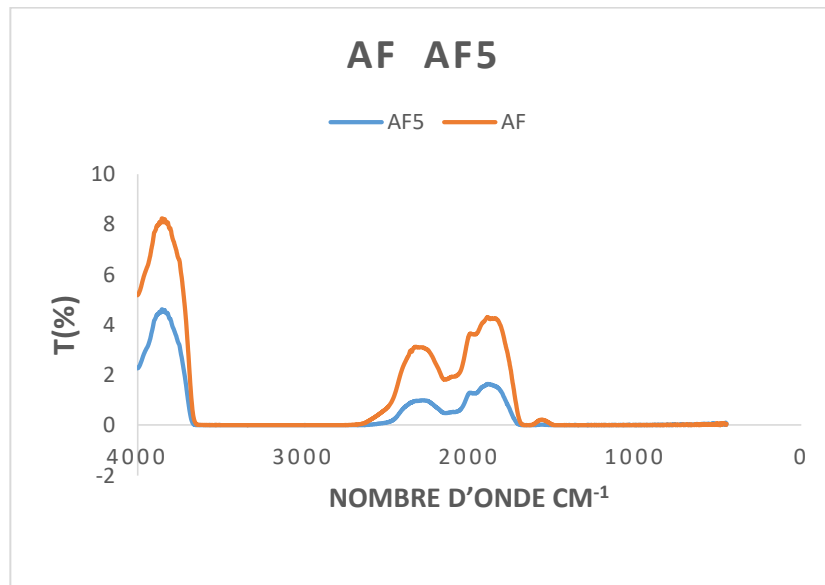


Fig III. 10: Spectre Infrarouge des films AF et AF5

3.3. Présentation du Spectre IR de Échantillon AF6:

Le film AF6, a été préparé avec une dose inférieure en amidon et avec un peu plus d'eau que la formule AF 5 précédente. L'analyse du spectre IR du film AF 6 (Figure III.10) permet de voir l'influence de ces concentrations sur l'interactions des composants présents. Les principales régions d'absorption et leurs attributions sont discutées ci-dessous. Le spectre infrarouge du film est dominé par une bande O-H très large et intense ($3700-3000\text{ cm}^{-1}$), reflétant une forte hydratation liée à la plus grande quantité d'eau utilisée lors de sa préparation. La largeur de cette bande indique également une forte présence de liaisons hydrogène. Une bande d'intensité moyenne à $1650-1600\text{ cm}^{-1}$ confirme la rétention d'une quantité significative d'eau résiduelle (vibration H-O-H). Deux pics de faible intensité sont visibles entre 2400 et 1800 cm^{-1} , mais ne sont pas attribuables à des groupements fonctionnels majeurs. Enfin, des bandes distinctes dans la région $1200-900\text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des vibrations de l'amidon, confirmant sa présence en tant que composant structural majeur.

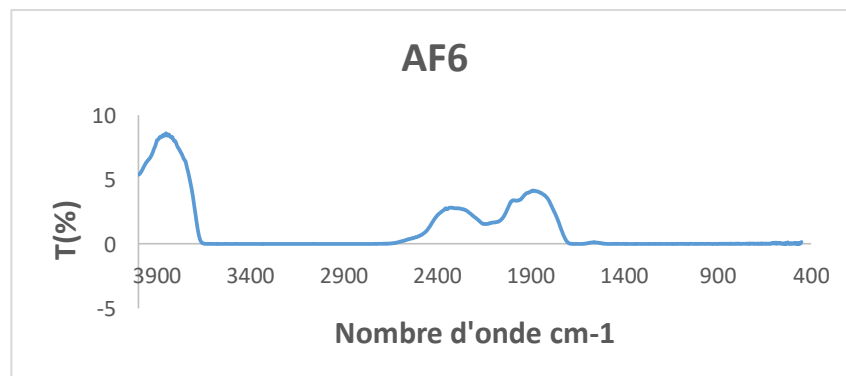


Fig III. 11: Spectre Infrarouge du Film AF6

Le film AF6 en raison de la plus grande concentration en eau présente une plus forte hydratation mise en évidence par des liaisons hydrogènes plus importantes. L'ajout d'une plus grande quantité d'eau dans cette formulation n'a pas suffi à améliorer l'aspect du film. Dans ce qui précède la variation des différents composants nous a permis de sélectionner la concentration optimale des trois composants de base correspondant à la formulation AF5. Dans ce qui suit sur la base de cette formulation optimale nous avons essayé d'introduire d'autres composants tels que l'acide chlorhydrique et la soude caustique.

3.4. Présentation des Spectres IR des Échantillons AF5bis, AF11 et AF12:

Le film AF5bis retenu ici comme référence puisque que nous l'avons reformulé d'où l'appellation bis car fort a été de constater que ce film bien qu'identique au film original (AF5) présente quelques différences dans son aspect extérieur, le spectre IR est cependant identique. Pour vérifier l'effet de l'acide sur l'amélioration éventuelle du film une quantité d'HCl et de NaOH a été ajoutée à la formulation AF11. De même pour AF12 une quantité de NaOH a été ajoutée ainsi qu'une quantité d'acide citrique,

L'analyse FTIR comparative des films (Fig. III.12) AF5bis (film de référence, courbe en vert), AF11 (traité au HCl et au NaOH, courbe en rouge) et AF12 (traité par acide citrique, bleu) permet d'évaluer l'impact des traitements chimiques sur leur structure. Le pic O-H ($3300-3500\text{ cm}^{-1}$) est le plus élevé pour AF5bis, indiquant une plus grande concentration de groupements hydroxyle libres. AF11 et AF12 montrent des pics O-H significativement plus faibles, ce qui est cohérent avec l'hydrolyse partielle ou la modification structurale subie par AF11. Mais elle serait à attribuer à la consommation des groupements OH pour former des liaisons esters dans AF12. La tendance de la quantité de groupements OH libres est donc : $\text{AF5bis} > \text{AF12} > \text{AF11}$. Les pics C-H à 2900 cm^{-1} sont quasi identiques pour les trois échantillons, confirmant des quantités équivalentes de glycérol et d'amidon, et l'absence d'altération significative des liaisons C-H.

La région $1700-1500\text{ cm}^{-1}$ est particulièrement révélatrice : AF12 présente un pic marqué à environ $1720-1730\text{ cm}^{-1}$, prouvant la formation de liaisons esters (C=O) et de réticulations induites par l'acide citrique conformément au mécanisme réactionnel décrit au (chapitre II 1.2.2.2 (Réaction avec l'acide citrique))

AF11 montre de légers changements dans cette région, suggérant une hydrolyse ou modification sans formation significative de C=O, tandis que AF5bis, non traité, présente peu de modifications. En supposant que pour AF 11 et AF 5bis des réactions de réticulation seraient possibles. Dans la région d'empreinte digitale ($1200-900\text{ cm}^{-1}$), AF12 montre une légère

modification, cohérente avec l'altération de l'environnement vibrationnel des liaisons C-O de l'amidon due à la présence de réticulations. AF11 présente un changement modéré, indiquant un réarrangement ou une modification partielle de la structure moléculaire de l'amidon due à l'ajout d'HCl, tandis que AF5bis conserve le profil typique de l'amidon natif.

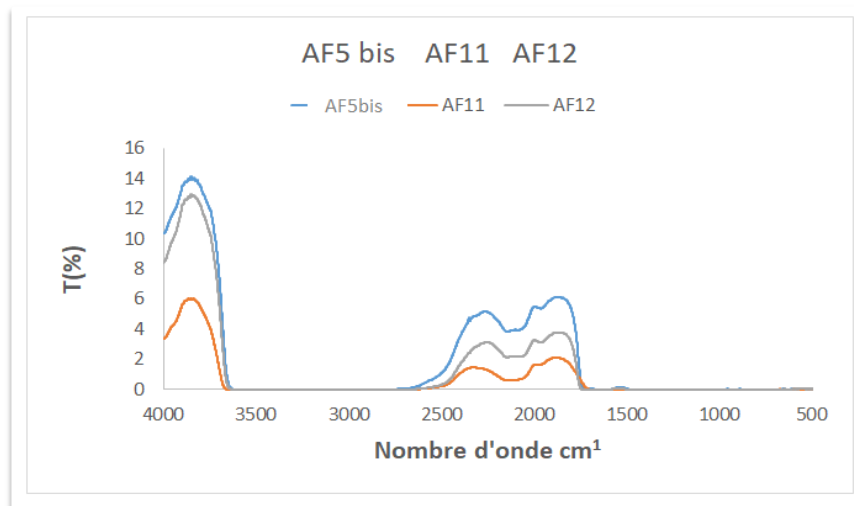


Fig III. 12: Spectre Infrarouge des films AF5bis, AF11 et AF12

L'analyse FTIR démontre des différences structurales des trois formulations significatives selon le traitement chimique. AF5bis conserve sa structure d'amidon natif puisque non traité. Cependant le traitement avec HCl et NaOH (AF11) induit une modification relativement modérée, réduisant la concentration en OH libres. Le traitement à l'acide citrique (AF12) conduit à des réactions d'estérification et à la formation de réticulations, confirmées par l'apparition d'un pic intense des liaisons esters et une réduction de la concentration en OH libres, formant un réseau polymérique. L'acide citrique apparaît donc comme un agent de réticulation plus efficace que le système HCl/NaOH pour ces films.

3.5. Présentation des Spectres IR des Échantillons AF13 et AF14:

Les formulations AF 13 et AF 14 ont été réalisées en se référant aux formulations juste précédentes avec une réduction de la quantité d'eau et des acides respectifs et de la base.

Une analyse comparative des spectres infrarouges (IR) des films AF13 et AF14 (Figure III.12) a été réalisée afin d'évaluer l'influence de différents agents de traitement acide sur la structure chimique de ces matériaux. Le film AF13 a été traité à l'acide citrique, tandis que le film AF14 a été traité à l'acide chlorhydrique (HCl). Les principales régions d'absorption et leurs variations entre les deux échantillons sont discutées ci-dessous :

Dans la région $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ représentative des groupements (O-H), la formulation AF14 présente des pics significativement plus intenses que ceux d'AF13. Cela suggère une plus grande concentration en groupements hydroxyles libres, cohérente avec l'hydrolyse des chaînes d'amidon par HCl qui libère des groupements OH. L'acide citrique dans AF13, en revanche, favorise les réactions de réticulations qui limitent la concentration en groupement OH libres. Dans la région $1800-1500\text{ cm}^{-1}$ significative de la présence de groupements (C=O et C=C), AF14

montre des pics marqués et plus intenses que AF13. L'hydrolyse en milieu acide provoqué par HCl dans AF14 peut entraîner l'oxydation partielle et la formation de groupements carbonyles (aldéhydes, acides carboxyliques) ou de liaisons C=C. Par contre l'utilisation de l'acide citrique dans AF13 conduit à une formation moindre de ces groupements respectifs. Enfin, les pics dans la région 1200-900 cm^{-1} (empreinte digitale des polysaccharides) sont plus nets pour AF14 que pour AF13, renforçant l'idée d'une modification chimique plus prononcée de la structure de l'amidon due à l'hydrolyse acide induite par HCl.

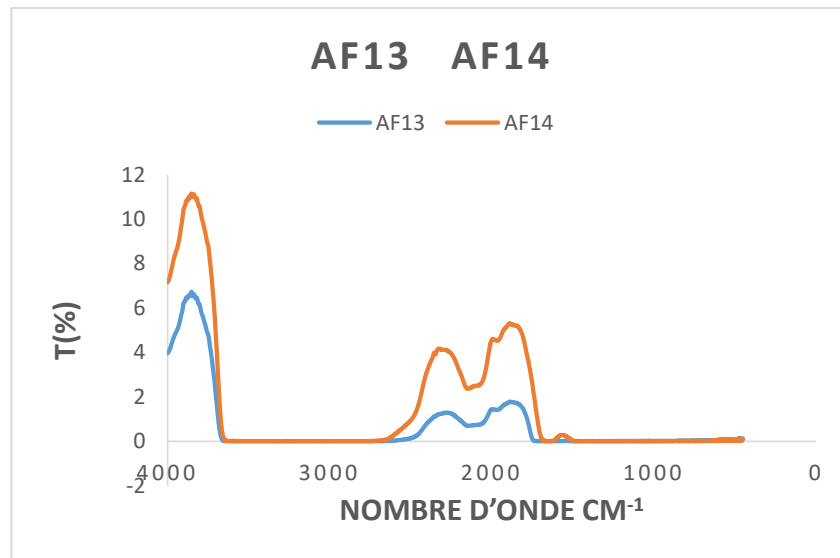


Fig III. 13: Spectre Infrarouge des films AF13 et AF14

Les spectres IR (Fig.III.13) montrent que l'acide citrique (AF13) favorise les réactions de réticulations de la matrice d'amidon, limitant ainsi l'altération des chaînes polysaccharidiques. En revanche, l'ajout d'acide chlorhydrique (AF14) agit principalement comme un agent hydrolysant, fragmentant l'amidon et augmentant la concentration des groupements OH libres et la formation de groupements carbonyles C=O et C=C. En résumé, HCl provoque une hydrolyse plus marquée, tandis que l'acide citrique semble promouvoir un réseau moléculaire tridimensionnel.

3.6. Présentation des Spectres IR des Échantillons AF15 , AF16, AF17 et AF18:

Cette analyse comparative des spectres infrarouges des films (Figure III.12) évalue l'influence de la nature de l'agent gélifiant (agar-agar ou gélatine). L'effet de la variation de la quantité d'eau dans les formulations avec l'agar et la gélatine respectivement est également vérifié.

3.6.1. Distinction entre les films à base de Gélatine (AF15 et AF18) et d'Agar-Agar (AF16 et AF17)

- Comparaison de AF17 (Agar-Agar) vs AF18 (Gélatine) (Figure III.12) : Les deux spectres présentent une bande O-H large et intense (3700-3000 cm^{-1}), typique des composés hydroxylés.

- La région 1700-1500 cm^{-1} est la plus révélatrice : AF18 (rouge, gélatine) montre clairement deux pics distincts : un pic fort et large à environ 1650~ cm^{-1} (Amide I, vibration C=O du squelette peptidique) et un pic à environ 1540~ cm^{-1} (Amide II, vibration N-H et C-N). En revanche, AF17 (bleu, agar-agar) présente uniquement une bande à environ 1650~ cm^{-1} , principalement due à la vibration de déformation angulaire de l'eau (H-O-H), sans le pic Amide II caractéristique.
- Ces bandes Amide I et II dans AF18 confirment sans équivoque la présence de la gélatine (protéine), distinguant sa nature chimique de celle des films à base d'agar-agar.
- Les profils dans la région d'empreinte digitale (1200-900 cm^{-1}) sont également différents entre AF17 et AF18, reflétant des compositions et des arrangements moléculaires distincts.
- Observation pour AF15 (Gélatine) sur Figure III.13a : Bien que non directement comparé à AF18 sur la même figure, AF15 (vert) présente également les bandes Amide I (environ 1650~ cm^{-1}) et Amide II (environ 1540~ cm^{-1}), confirmant qu'il s'agit bien d'un film à base de gélatine.

3.6.2. Influence de la quantité d'eau sur les films à base d'Agar-Agar (AF16 et AF17)

Ces échantillons (Figure III.13a) sont basés sur l'agar-agar, avec AF16 utilisant 30mL d'eau et AF17 utilisant 40mL d'eau.

- Le pic O-H (3700-3000 cm^{-1}) de AF17 (bleu) est nettement plus intense et plus **large que celui de AF16 (rouge)**. De même, la bande H-O-H (environ 1650~ cm^{-1}) est plus intense pour AF17.
- **Implication** : Cela indique que l'augmentation de la quantité d'eau de préparation se traduit par une plus grande rétention d'eau résiduelle dans le film, entraînant une plus grande proportion de groupements hydroxyle libres ou plus fortement hydratés.
- Les profils dans la région d'empreinte digitale (1200-900 cm^{-1}) sont très similaires pour AF16 et AF17, confirmant que la structure fondamentale des polysaccharides n'est pas altérée par la variation de la quantité d'eau.

3.6.3. Influence de la quantité d'eau sur les films à base de Gélatine (AF15 et AF18)

Pour ces échantillons (AF15 en vert sur Figure III.13a ; AF18 en rouge sur Figure III.13b), une comparaison directe des spectres côte à côte avec une variation claire de la quantité d'eau serait idéale. Cependant, si AF15 et AF18 représentent des films de gélatine avec des quantités d'eau différentes, on s'attendrait à des variations dans l'intensité des bandes O-H et H-O-H similaires à celles observées pour AF16 et AF17 (films à base d'agar), tout en maintenant les bandes Amide I et II caractéristiques.

Les analyses FTIR de ces échantillons mettent en évidence l'importance de l'agent gélifiant et de la teneur en eau. La présence de la gélatine (AF15, AF18) est clairement identifiée par les bandes Amide I et II, la distinguant des films à base d'agar-agar (AF16, AF17). L'augmentation de la quantité d'eau de préparation pour les films à base d'agar (AF16 vs AF17) conduit à une

rétenion d'eau accrue, se manifestant par des bandes O-H et H-O-H plus intenses, sans modifier la structure fondamentale des polysaccharides. Ces différences spectrales sont cruciales pour comprendre l'impact de la formulation sur les propriétés finales des films.

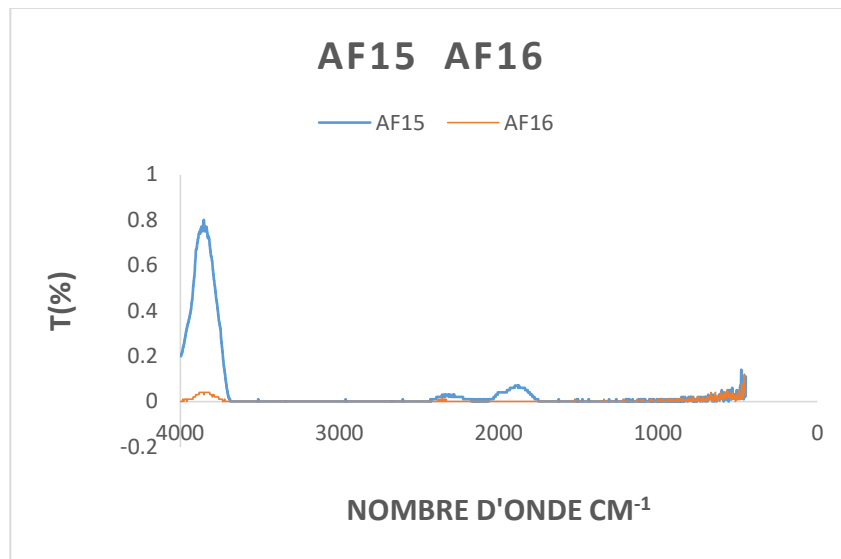


Fig III. 14: Spectre Infrarouge des films AF15 et AF16

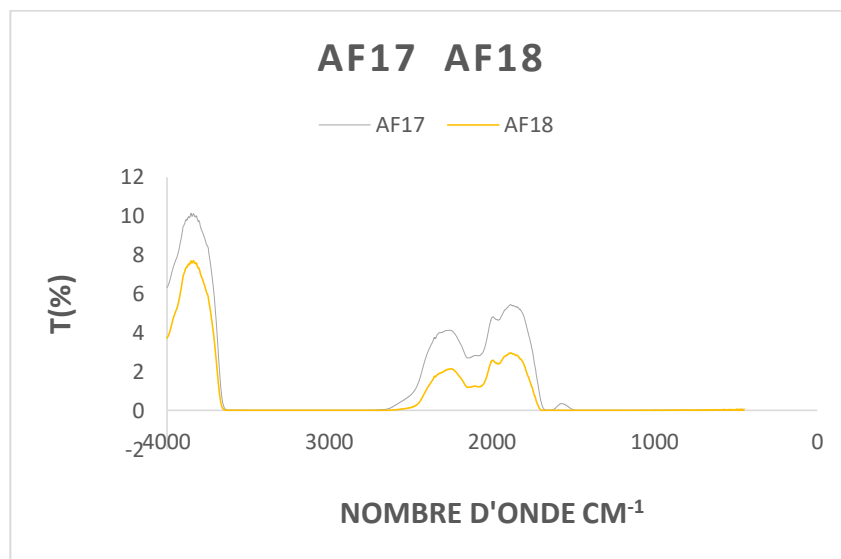


Fig III. 15: Spectre Infrarouge des films AF17 et AF18

Conclusion général

Ce travail a porté sur l'élaboration et la caractérisation de films souples à base de fécule de pomme de terre thermoplastique, en vue de proposer une alternative durable aux plastiques d'origine fossile.

L'approche adoptée a intégré :

- La plastification par l'eau et le glycérol,
- L'incorporation d'agents gélifiants (agar-agar, gélatine),
- Et l'application de traitements chimiques (HCl, NaOH, acide citrique),

Dans le but d'optimiser les propriétés mécaniques et structurales des films.

Les analyses FTIR et UV-Visible ont permis de :

- Mettre en évidence les interactions hydrogène confirmant la nature hydrophile des films,
- Identifier les bandes caractéristiques des gélifiants, notamment les bandes Amide I et II de la gélatine,
- Observer la formation d'esters sous l'effet de l'acide citrique, suggérant une meilleure stabilité dimensionnelle,
- Évaluer la transparence et l'uniformité des films.

Les formulations AF14 et AF17 se sont révélées les plus performantes, tant du point de vue structural que visuel.

Contributions:

- Mise en évidence du rôle réticulant de l'acide citrique,
- Comparaison des effets de différents gélifiants,
- Identification des formulations prometteuses (AF14 et AF17) pour des applications futures.

Perspectives :

Pour approfondir cette étude, nous recommandons :

- Des analyses mécaniques (traction, flexion) et thermiques (DSC, TGA),
- Des tests de biodégradabilité dans différents environnements,
- L'exploration de nouvelles combinaisons de concentrations,
- L'application pratique dans des domaines tels que l'emballage alimentaire ou agricole.

Ce mémoire apporte une contribution modeste à la valorisation de l'amidon de pomme de terre comme biopolymère. Les résultats obtenus confirment son potentiel pour le développement de matériaux biodégradables, et ouvrent la voie vers une économie plus circulaire et respectueuse de l'environnement.

*Références
Bibliographiques*

- [1] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci. Adv.*, vol. 7, 2017, e1700782.
- [2] A.A. Horton, A. Walton, D.J. Spurgeon, E. Lahive, C. Svendsen, "Microplastics in freshwater and terrestrial environments: evaluating the current understanding to identify the knowledge gaps and future research priorities," *Sci. Total Environ.*, vol. 586, 2017, pp. 127–141.
- [3] A. Seyni, "Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériau composite à charge dégradable produits par co-broyage," Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [4] El Hadji Boubacar Ly, "Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibre de cellulose," Thèse de doctorat, INP Grenoble, 2008.
- [5] <https://www.aquaportail.com/pictures2211/grains-amidon-cereales.jpg>
- [6] J.N. BeMiller, R.L. Whistler (Eds.), "Starch: chemistry and technology," Academic Press, 2009.
- [7] J.N. BeMiller, "Corn starch modification," In: *Corn*, AACC International Press, 2019, pp. 537–549.
- [8] S. Robert, J.S. House, "SES differentials in health by age and alternative indicators of SES," *Journal of Aging and Health*, vol. 8, no. 3, 1996, pp. 359–388.
- [9] J.P. Shenai, F. Chytil, R.A. Parker, M.T. Stahlman, "Vitamin A status and airway infection in mechanically ventilated very-low-birth-weight neonates," *Pediatric Pulmonology*, vol. 19, no. 5, 1995, pp. 256–261.
- [10] H.M. Jol, D.G. Smith, "Ground penetrating radar of northern lacustrine deltas," *Canadian Journal of Earth Sciences*, vol. 28, no. 12, 1991, pp. 1939–1947.
- [11] R.B. Delston, M.H. Kothary, K.A. Shangraw, B.D. Tall, "Isolation and characterization of a zinc-containing metalloprotease expressed by *Vibrio tubiashii*," *Canadian Journal of Microbiology*, vol. 49, no. 8, 2003, pp. 525–529.
- [12] M. Patel, C. Bastioli, L. Marini, E. Würdinger, "Life-cycle assessment of bio-based polymers and natural fiber composites," *Biopolymers Online*, vol. 10, 2005.
- [13] L.R. Lynd, C.E. Wyman, T.U. Gerngross, "Biocommodity engineering," *Biotechnology Progress*, vol. 15, no. 5, 1999, pp. 777–793.
- [14] J.L. Jane, "Starch: Structure and Function." In: *Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications*, Wiley-Blackwell, 2004.
- [15] W. Haug, H.J. Lantzsch, "Sensitive Method for the Rapid Determination of Phytate in Cereals and Cereal Products," *Journal of the Science of Food and Agriculture*, vol. 34, no. 5, 1983, pp. 1423–1426.
- [16] L. Copeland, J. Blazek, H. Salman, M.C. Tang, "Starch: A complex, multifunctional food ingredient," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 8, no. 5, 2009, pp. 520–531.
- [17] G. Licitra, T.M. Hernandez, P.J. Van Soest, "Standardization of procedures for nitrogen fractionation of ruminant feeds," *Animal Feed Science and Technology*, vol. 57, no. 4, 1996, pp. 347–358.
- [18] R.J. Lewicki, D.J. McAllister, R.J. Bies, "Trust and distrust: New relationships and realities," *Academy of Management Review*, vol. 23, no. 3, 1998, pp. 438–458.
- [19] B.D. Palmer, G.W. Rewcastle, G.J. Atwell, B.C. Baguley, W.A. Denny, "Potential antitumor agents. 54. Chromophore requirements for in vivo antitumor activity among the general class of linear tricyclic carboxamides," *Journal of Medicinal Chemistry*, vol. 31, no. 4, 1988, pp. 707–712.
- [20] N. Wang, D.E. Ingber, "Probing transmembrane mechanical coupling and cytomechanics using magnetic twisting cytometry," *Biochemistry and Cell Biology*, vol. 73, no. 7-8, 1995, pp. 327–335.

- [21] K.J. Zeleznak, R.C. Hosney, "The glass transition in starch," *Cereal Chemistry*, vol. 64, no. 2, 1987, pp. 121–124.
- [22] C.G. Biliaderis, C.M. Page, T.J. Maurice, B.O. Juliano, "Thermal characterization of rice starches: A polymeric approach to phase transitions of granular starch," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 34, no. 1, 1986, pp. 6–14.
- [23] J.A. Brydson, K.A. Bishop, **Plastics Materials**, Butterworth-Heinemann, 1999.
- [24] A.Y. Malkin, S.G. Kulichikhin, **Polymer Rheology**, Ellis Horwood, 1996.
- [25] C.M. Christensen, M.B. Horn, L. Caldera, L. Soares, "Disrupting college: How disruptive innovation can deliver quality and affordability to postsecondary education," *Innosight Institute*, 2011.
- [26] B.Q. Banker, C.S. Chester, "Infarction of thigh muscle in the diabetic patient," *Neurology*, vol. 23, no. 7, 1973, pp. 667–667.
- [27] S.F. Othmer, "History of the Othmer method: An evolving clinical model and process." In **Neurofeedback**, Academic Press, 2020, pp. 327–334.
- [28] A. Gunasekaran, E.W.T. Ngai, "Knowledge management in 21st century manufacturing," *International Journal of Production Research*, vol. 45, no. 11, 2007, pp. 2391–2418.
- [29] J.W. Rhim, A. Gennadios, A. Handa, C.L. Weller, M.A. Hanna, "Solubility, tensile, and color properties of modified soy protein isolate films," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 48, no. 10, 2000, pp. 4937–4941.
- [30] Z. Su, M. Sheets, H. Ishida, F. Li, W.H. Barry, "Saxitoxin blocks L-type ICa," *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, vol. 308, no. 1, 2004, pp. 324–329.
- [31] L.E. Nielsen, "Cross-linking–effect on physical properties of polymers," *Journal of Macromolecular Science, Part C*, vol. 3, no. 1, 1969, pp. 69–103.
- [32] J. Krauskopf, "Effect of retinal image stabilization on the appearance of heterochromatic targets," *Journal of the Optical Society of America*, vol. 53, no. 6, 1963, pp. 741–744.
- [33] J. Mark, **Physical Properties of Polymers**, Cambridge University Press, 2004.
- [34] J.A. Mengshol, M.P. Vincenti, C.I. Coon, A. Barchowsky, C.E. Brinckerhoff, "Interleukin-1 induction of collagenase 3 gene expression in chondrocytes requires p38, JNK, and NF- κ B: differential regulation of collagenase 1 and collagenase 3," *Arthritis & Rheumatism*, vol. 43, no. 4, 2000, pp. 801–811.
- [35] G. Zografi, "States of water associated with solids," *Drug Development and Industrial Pharmacy*, vol. 14, no. 14, 1988, pp. 1905–1926.
- [36] P.J. Hoftyzer, D.W. Van Krevelen, "The newtonian shear viscosity of concentrated polymer solutions," *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, vol. 56, no. 1, 1976, pp. 1–14.
- [37] L. Slade, H. Levine, D.S. Reid, "Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety," *Critical Reviews in Food Science & Nutrition*, vol. 30, no. 2-3, 1991, pp. 115–360.
- [38] J.W.S. Hearle, "The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 7, no. 4, 1963, pp. 1207–1223.
- [39] F. Harper, P.P. Harper, "Northern Canadian mayflies (Insecta; Ephemeroptera), records and descriptions," *Canadian Journal of Zoology*, vol. 59, no. 9, 1981, pp. 1784–1789.
- [40] O.R. Fennema, **Food Chemistry**, Vol. 76, CRC Press, 1996.
- [41] S.L. Kamper, O. Fennema, "Water vapor permeability of edible bilayer films," *Journal of Food Science*, vol. 49, no. 6, 1984, pp. 1478–1481.
- [42] F.W. Billmeyer, **Textbook of Polymer Science**, John Wiley & Sons, 1984.
- [43] W.S. Judd, C.S. Campbell, E.A. Kellogg, P.F. Stevens, M.J. Donoghue, **Plant Systematics: A Phylogenetic Approach**, *Ecología Mediterránea*, vol. 25, no. 2, 1999, p. 215.
- [44] J.N. BeMiller, R.L. Whistler (Eds.), **Starch: Chemistry and Technology**, Academic Press, 2009.

Références Bibliographiques

- [45] T. Expérimentales en Chimie, Anne-Sophie Bernard et al., 2012.
- [46] <https://www.zeiss.com/microscopy/fr/produits/microscopes>
- [47] <https://www.zeiss.com/microscopy/fr/produits/microscopes>
- [48] Mekaddem S., Abita K., *Élaboration d'un film souple à base de féculé de pomme de terre thermoplastique (bio-polymère)*, Mémoire de Master, Université Amar Telidji - Laghouat, Département de Génie des Procédés, 2024.

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

اللقب: بوعزارة
الاسم: شيماء
المؤطر: سالم شبيرة
اللقب: صيافة
الاسم: سندس سيرين
ملخص:

في هذا العمل، تم تحضير أفلام بوليمرية حيوية مرنة باستخدام نشاء البطاطا كمادة أساسية قابلة للتحلل، مع استخدام الغليسيرول والماء كمضافات مرنة. كما تم إدخال إضافات طبيعية مثل الجيلاتين النباتي والأغار، بالإضافة إلى تطبيق معالجات كيميائية (HCl، NaOH، وحمض الستريك) لتحسين الخصائص الميكانيكية والتركيبية للأفلام. تم استخدام تقنيات تحليل FTIR و UV-Vis لتقييم التفاعلات الكيميائية والتغيرات البنيوية. أظهرت النتائج أن المعالجات الكيميائية تؤثر بشكل كبير على تماسك الأفلام وخصائصها الفيزيائية، مما يجعلها مرشحة محتملة للتطبيق في مجالات التغليف الحيوي.

الكلمات المفتاحية: نشاء البطاطا، أغشية حيوية، الغليسيرول، FTIR، الأشعة فوق بنفسجية، حمض الستريك، HCl، NaOH، الملدنات.

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

Name: BOUAZZARA **First name:** Chaima **Directed by:**
Name: SIAFA **First name:** Sondos Sirin Pr. CHABIRA. Salem

Abstract :

In this work, flexible biopolymer films were developed using potato starch as a biodegradable base material. Glycerol and water were used as plasticizers, and natural gelling agents (vegetable gelatin, agar-agar) were incorporated. Additionally, chemical treatments with HCl, NaOH, and citric acid were applied to enhance the mechanical and structural properties of the films. FTIR and UV-Vis spectroscopy were used to evaluate chemical interactions and molecular structure. The results demonstrated that chemical modifications significantly affect film integrity and performance, suggesting their potential in sustainable packaging applications.

Key Words : Potato starch, Biopolymer films, Glycerol, FTIR, UV-Vis Citric acid, HCl, NaOH, Plasticizers.

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

Nom : BOUAZZARA **Prénom :** Chaima **Encadreur :**
Nom : SIAFA **Prénom :** Sondos Sirin Pr. CHABIRA. S.

Résumé :

Dans ce travail, des films biopolymères souples ont été élaborés à partir de féculé de pomme de terre, un polymère biodégradable naturel. Le glycérol et l'eau ont été utilisés comme plastifiants, tandis que des agents gélifiants naturels (gélatine végétale, agar-agar) et des traitements chimiques (HCl, NaOH, acide citrique) ont été appliqués pour améliorer les propriétés mécaniques des films. Les techniques FTIR et UV-Visible ont permis d'analyser les interactions moléculaires et la structure des films. Les résultats ont montré que les modifications chimiques influencent fortement la cohésion et la résistance des films, ouvrant la voie à des applications potentielles dans l'emballage écologique.

Mots clés : Amidon de pomme de terre, Films biodégradables, Glycérol, FTIR, UV-Vis , Acide citrique, HCl, NaOH, Plastifiants.