

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR**

**MEMOIRE DE FIN D'ETUDES POUR
L'OBTENTION D'UN DIPLOME DE MASTER
EN GENIE DES PROEDES**

Option: Procèdes organiques et macromoléculaire

THEME

**Polymérisation de l'acide lactique et sa
valorisation dans le lactosérum**

Présenté par :

✓ OUDJET Djamila

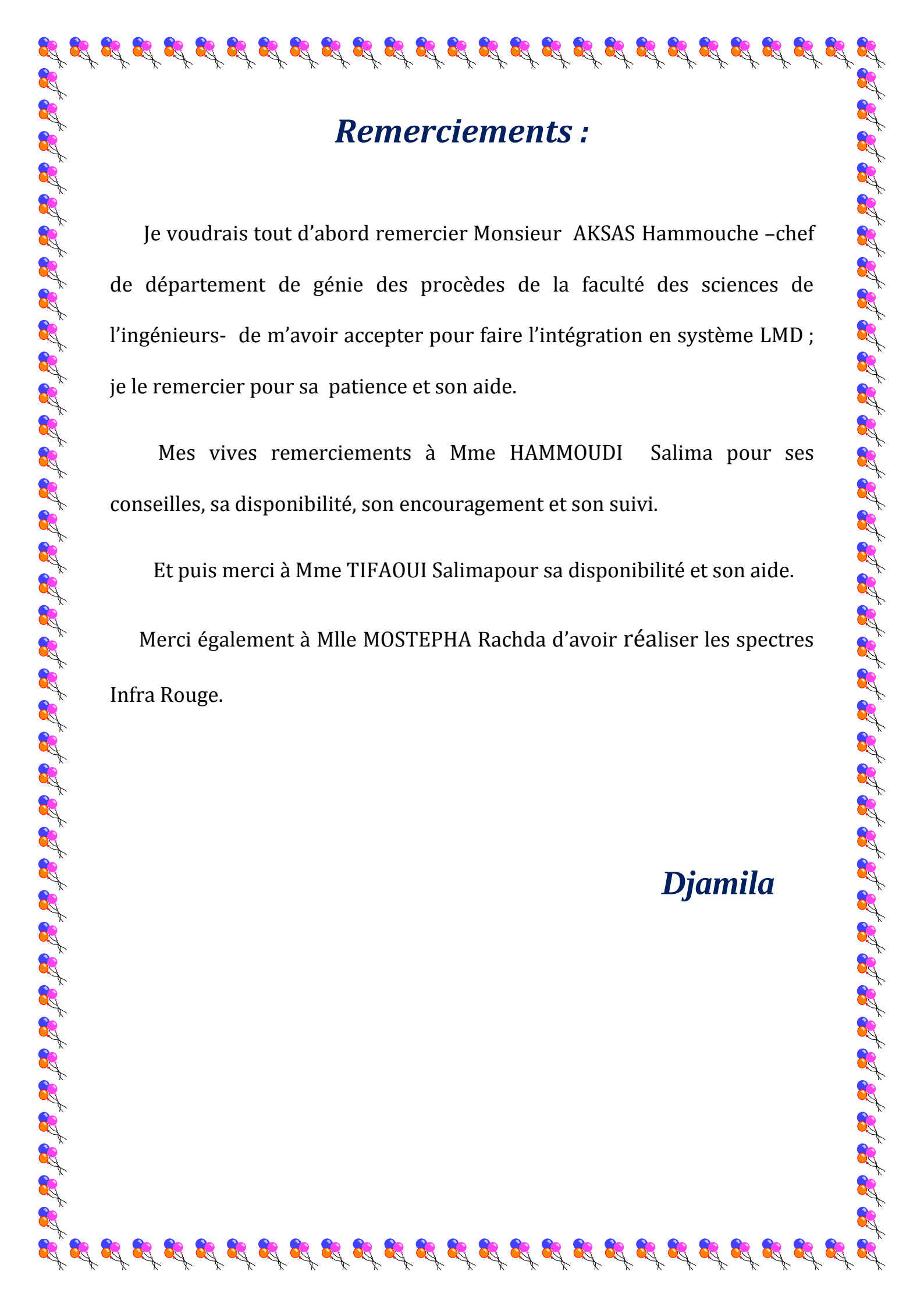
Encadreur :

Mme Hammoudi S

Promoteur :

M^r Aksas H

**Année universitaire
2016-2017**



Remerciements :

Je voudrais tout d'abord remercier Monsieur AKSAS Hammouche –chef de département de génie des procédés de la faculté des sciences de l'ingénieurs- de m'avoir accepter pour faire l'intégration en système LMD ; je le remercier pour sa patience et son aide.

Mes vives remerciements à Mme HAMMOUDI Salima pour ses conseils, sa disponibilité, son encouragement et son suivi.

Et puis merci à Mme TIFAOUI Salim pour sa disponibilité et son aide.

Merci également à Mlle MOSTEPHA Rachda d'avoir réaliser les spectres Infra Rouge.

Djamila

Introduction :

Le monde a connu un développement très important dans le secteur industriel, tandis qu'il y a toujours des risques et des conséquences néfastes sur l'environnement et la santé publique. Pour cela, les écologistes et les biologistes, les chimistes se sont intéressés depuis longtemps aux procédés et techniques qui servent à limiter la pollution engendrée par les industries.

Parmi ces dernières, l'industrie laitière est une des plus polluantes par le rejet de quantités importantes de lactosérum. De fait de sa richesse en éléments nutritifs tels que lactose, protéines solubles, vitamines hydrosolubles, matières grasses et les éléments minéraux, le lactosérum constitue un excellent milieu de culture pour les microorganismes, ce qui fait de lui un facteur de pollution redoutable (Agnes 1986).

Il affecte les structures physiques et chimiques du sol, de même, il réduit la vie aquatique en captant l'oxygène dissous (Panesar et al, 2007). En effet un litre de lactosérum présente une demande biochimique en oxygène (DBO) élevée qui varie entre 35 et 60 g/l (Goursaud, 1985). Pour diminuer le risque polluant du lactosérum, ce dernier est utilisé dans différents domaines tels que l'alimentation animale, dans le domaine de la biotechnologie afin de produire des protéines d'organismes (P.O.U), enzymes, vitamines, alcools, acides organiques tels que l'acide citrique, acide lactique, ... etc.)

Beaucoup de chercheurs se sont intéressés à produire l'acide lactique à partir de lactosérum en procédant à une fermentation lactique, car cet acide a une large application dans plusieurs secteurs tels que : alimentaires, pharmaceutique, textile et cosmétique. De même, la demande globale en acide lactique est estimée en 70 000 MT. Cette demande peut dépasser 200 000 MT en 2011 (Lin et al, 2006).

En Algérie le marché des produits laitiers de plus en plus devient important, également la quantité en lactosérum. L'ORLAC de Draa ben khedda qui produit le camembert, déverse dans les cours d'eau, en moyenne 11 m³ d'eau résiduaire dont la grande partie représente le lactosérum. Tous cela, nous a conduit à faire des essais expérimentaux sur un lactosérum produit au laboratoire pour valoriser l'acide lactique ; soit de l'extraire pur dans le but de le transformer en polymère biodégradable- l'acide poly lactique PLA, soit se forme de ses sels. Cette partie est précédée par une polymérisation de l'acide lactique pur par différentes méthodes, un travail réalisé au niveau de la faculté des hydrocarbures et de la chimie de l'université de Boumerdes. Laboratoire polymères.

SOMMAIRE :

Introduction

Partie théorique :

Chapitre I : La polycondensation homogène

I.1-Introduction :	2
I.2-caractéristiques moléculaires des polymères	3
I.3. Différents types de réactions utilisées en polycondensation	4
I.3.1. Réactions de substitution nucléophile	4
I.3.2. Réactions de condensation sur les carbonyles	4
I.3.3. les substitutions électrophiles telles que les réactions de Friedel-Crafts	5
I.3. 4. les cycloadditions de Diels-Alder	5
I.4. Les techniques de polymérisation :	5
I.4.1. Polymérisation en masse :	6
I.4.2 . Polymérisation en solution :	6
I.4.3 . Polymérisation en suspension :	6
I.4.4. Polymérisation en émulsion :	7
I.4.5. Polymérisation en phase gazeuse (+ anecdotique) :	7
I.5. Structure des polymères.....	7
I.5.1 .Polymères linéaires	8
I.5.2 Polymères ramifiées	8
I.5.3. Polymères réticulées	8
I.5.4 . Polymères amorphes et polymères cristallises.....	8
I.6. Propriétés des polymères	9
I.6.1.Une résine thermoplastique	9
I.6.2. Une résine thermodurcissable	9
I.6.3. Elastomères	9
Chapitre II :Acide poly lactique PLA.....	10
II.1. . Généralité sur les bios polymères.....	11

II.2. future des polymères bio basés	11
II.3. L'acide lactique-production biologique	12
II.4.Acide poly lactique	14
II.4.1- Propriétés.....	14
II.4.2. Le PLA, un polymère biodégradable et bioassimilable	15
II.4.3. Les applications des PLA	16
II.4.4 . Principaux acteurs sur le marché.....	17
II.4.5. Procédé de synthèse du PLA	17
II.4.5.1 Polycondensation directe de l'acide lactique.....	17
II.4.5.2.Polymérisation par ouverture de cycle du lactide L (ROP).....	17
II.4.6. Procédés industriels de fabrication du PLA	20
II.4.6. 1.Procédé sans solvant de NatureWorks	21
II.4.6. 2.Procédé de Futerro	21
II.4.6.3..Procédé avec solvant de Mitsui Toatsu	21

Chapitre III :Le lactosérum :

III. 1. Généralités	23
III.2. Les différents types de lactosérum	23
III.2.1. Le lactosérum acide.....	23
III.2.2.Le lactosérum doux	23
III.3. La composition	24
III.4. le lactosérum est un polluant?.....	25
III.5. Valorisation du lactosérum	25
III.5.1. Valorisation directe.....	25
III.5.2. Valorisation indirecte	26
III.6. la production d'acide lactique.....	26.
III.6.1. Par voie chimique.....	27.
II.6.2. Par voie enzymatique	27
III.6.3. Par fermentation	

III.7. Les procédés d'extraction de l'acide lactique :.....	29
III.7.1. Extraction liquide-liquide :.....	29
III.7.2. Dialyse et électrodialyse :.....	30
III.7.3. Cristallisation :.....	30
III.7.4. Microfiltration et ultrafiltration :.....	30
III.7.5. Osmose inverse :.....	31
III.7.6. Chromatographie :.....	31
III.7.7. Distillation	31:
III.7.8. Fluides supercritiques	32
III.8 . Le marché mondial du lactosérum :.....	32

Partie expérimentale :

I. Synthèse de l'acide poly lactique pur

I.1.Synthèse directe du PLA :.....	34
I.1.1 : polymérisation sans catalyseur :.....	34
I.1.2. polymérisation directe en présence d'un catalyseur	36
I.2. Détermination de la masse moléculaire du PLA par la méthode viscosimétrique.....	36
I.3.Synthèse indirecte du PLA	39
I.3.1 .dépolymérisation de PLA en lactide	39
I.3.2.Analyse du Lactide	40
I.3.2.1.La température de fusion.....	40
I.3.2..2. Analyse par IR.....	40
I.4.Synthèse du PLA par ouverture de cycle	43
I.4.1.Synthèse de catalyseur APTS	45
I.4.2.Réalisation de la synthèse du PLA avec le catalyseur APTS.....	46
I.4.3.Détermination de la masse molaire de PLA par la méthode viscose métrique.....	47
I.4.3.1.Mesure des différente viscosités de polymère.....	47

I.4.4.Calcul de la masse molaire moyenne	50
II. Extraction du l'acide lactique à partir de lactosérum	
II.1.Obtention de lactosérum acide	53
II.2.Concentration du lactosérum.....	54
II. Extraction de l'acide lactique par un solvant	55
II. Extraction de l'acide lactique sous forme de lactate de sodium.....	57
II.3.1.Détermination de la quantité de l'acide lactique dans le lactosérum..	58
Conclusion	
Suggestion	
Références bibliographique	
Annexe	

Partie théorique

Chapitre I :

La polycondensation homogène

I.1-Introduction :

Les polymères sont omniprésents en odontologie, que ce soit en odontologie conservatrice comme matériaux de reconstitution ou en prothèses comme matériaux d'infrastructure, cosmétiques ou à empreinte. Ils rentrent également dans la constitution de cires ou des fils de sutures. Les mécanismes d'action de ces polymères au contact des différents tissus bucco-dentaires font appel à une stratégie chimique de plus en plus élaborée pour tenter de répondre convenablement et durablement à des conditions cliniques variées

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

Le terme **macromolécule** est souvent utilisé à la place de polymère.

La **polymérisation** est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

Un **homopolymère** est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

Un **copolymère** est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides...

Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation.

Le premier type de réaction est appelé **polymérisation par étape** où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs des monomères.

Partie théorique

Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape.

Le deuxième type de réaction est appelé **polymérisation en chaîne** et résulte de la formation d'un centre actif A^* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère :



Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation $n+1$.

Une réaction de polyaddition sans libération de sous produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison ($C=C$, par exemple) ou l'ouverture d'un cycle. [1]

1. 2- Caractéristiques moléculaires des polymères :

Les macromolécules sont en général des composés polymoléculaires. Cette diversité des tailles moléculaires résulte du caractère aléatoire de la plupart des réactions de synthèse.

La masse moléculaire moyenne ainsi que la distribution des masses moléculaires influencent considérablement les caractéristiques techniques (module d'élasticité, résistance à la rupture, résistance au choc etc.) et les conditions de mise en forme des polymères.[2]

Il est donc important de caractériser avec précision la composition moléculaire des polymères.

Considérons un ensemble de macromolécules et sélectionnons celles ayant un degré de polymérisation x . Si leur nombre est égal à n_x , la masse constituée par les molécules de degré de polymérisation x est donnée par :

$$m_x = n_x M_x = n_x x M_0$$

M_x : représente la masse moléculaire de la molécule de degré de polymérisation x ;

M_0 : la masse moléculaire de l'unité structurale.

La fraction en poids w_x des macromoléculaires de masse moléculaire M_x dans le polymère est égale à :

$$w_x = \frac{n_x M_x}{\sum n_x M_x}$$

Ainsi on définit le **degré de polymérisation moyen en nombre** par :

$$\sum n_x x$$

$$X_n = \frac{\sum n_x x}{\sum n_x}$$

La **masse moléculaire moyenne en nombre** :

$$\sum n_x M_x$$

$$M_n = M_0 X_n$$

On définit également un **degré de polymérisation moyen en poids** :

$$\sum w_x x$$

$$X_w = \frac{\sum w_x x}{\sum w_x}$$

On obtient pareillement la **masse moléculaire moyenne en poids** :

$$\sum w_x M_x$$

$$M_w = X_w M_0$$

I.3. Différents types de réactions utilisées en polycondensation :

I.3.1. Réactions de substitution nucléophile :

Ce sont celles qui conduisent à la formation des polyéthers, polythioéthers, polysulfones... les réactions ont lieu en milieu polaire aprotique.

Le bisphénol (sous forme d'ion phénoxyde) est l'agent nucléophile (figure I1).

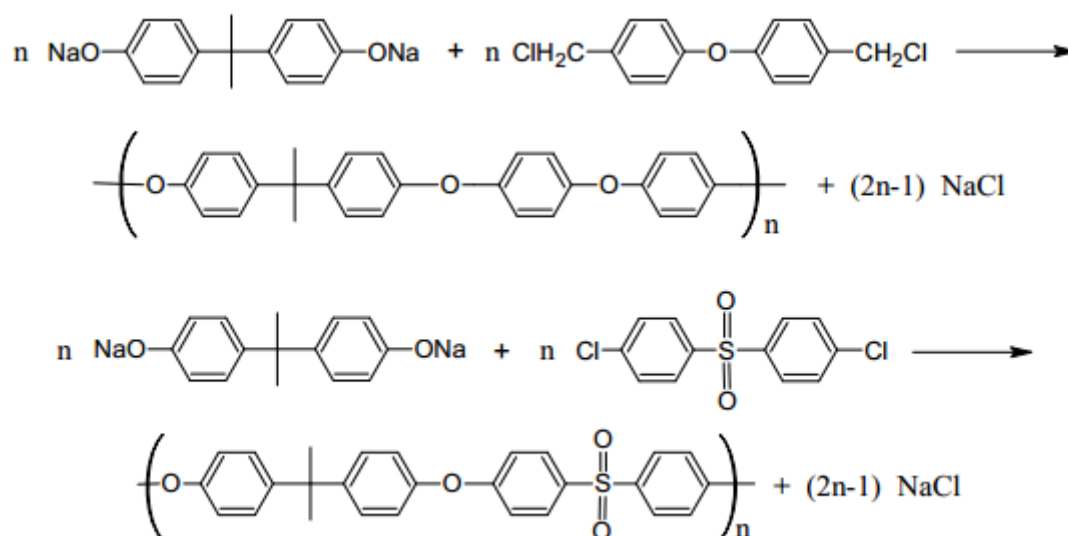


Figure I.1: synthèses de polyéthers utilisant le sel disodique du bisphénol A

I.3.2. Réactions de condensation sur les carbonyles :

Ce sont les plus importantes en polycondensation. Elles conduisent à la formation des polyesters, polyamides, polyuréthanes et polycarbonates. Il y a addition nucléophile d'un composé à hydrogène actif sur le carbone électrophile du carbonyle avec formation d'intermédiaire métastable généralement suivie d'une élimination de HX (figure I. 2).

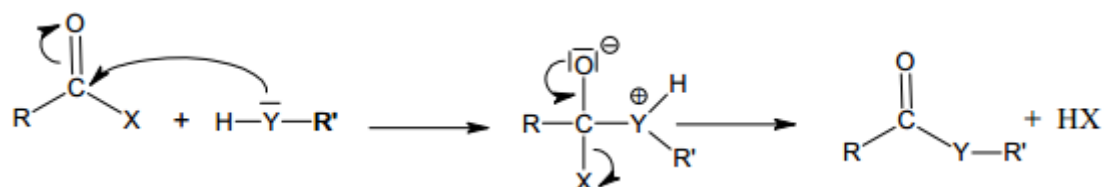


Figure I. 2 : Mécanisme de condensation sur les carbonyles de composés à hydrogène actif mis en jeu dans la synthèse des polyesters, polyamides et polycarbonates

Dans le cas des polyuréthanes, il n'y a pas d'élimination.

I.3.3. les substitutions électrophiles telles que les réactions de Friedel-Crafts :

Dans la synthèse des polybenzyles par autocondensation du chlorure de benzyle en présence d'acide de Lewis, les substitutions conduisent à l'activation en ortho et para si bien que les produits obtenus sont fortement réticulés (**figure I. 3**)

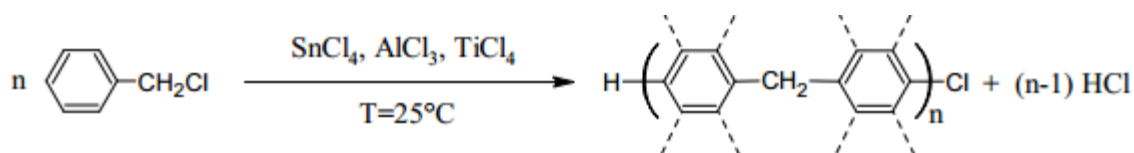


Figure I.3 : synthèse de polybenzyles par réaction de Friedel-Crafts

On peut citer aussi pour Friedel-Crafts Réaction d'acylation entre un substrat activé (le diphenyl éther) et des chlorures d'acides carboxyliques en présence de AlCl3

I.3.4. les cycloadditions de Diels-Alder :

Ces réactions sont considérées comme relevant de la polycondensation (figure I.4). Cependant, il faut souligner qu'à une certaine température, la réaction inverse, la rétro-Diels-Alder peut avoir lieu conduisant aux bisdiènes et bisdiénophiles de départ.

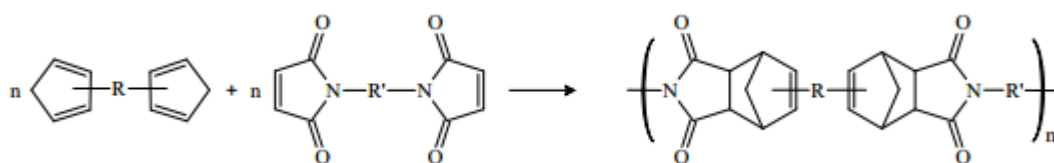


Figure I. 4 : Synthèse de polyimides par cycloaddition de Diels-Alder

I.4. Les techniques de polymérisation :

I.4.1. Polymérisation en masse :

Monomère pur auquel l'initiateur est ajouté directement (il y est donc soluble). Le polymère précipite ou non dans le milieu réactionnel. Le contrôle de la réaction est délicat :

contrôle difficile de la température. Pour contrôler T°C et degré de polymérisation on effectue la polymérisation en 2 étapes : pré polymérisation jusqu'à 30-40% de la conversion puis Polymérisation finale dans un réacteur adapté au contrôle thermique. En polycondensation, on chauffe beaucoup (200-300°C), on utilise un vide partiel pour éliminer les réactifs parasites (et déplacer l'équilibre) ou on travaille sous gaz inerte à pression atmosphérique (éviter les transferts).

I.4.2 . Polymérisation en solution :

En présence d'un solvant du monomère, dont le rôle est de contrôler la température du milieu réactionnel et donc de maîtriser la réaction chimique. Intéressant quand le solvant du monomère est non solvant du polymère (le polymère précipite pendant la polymérisation). C'est un procédé industriel utilisé quand il n'y a pas besoin d'éliminer le solvant (utilisation directe du polymère) : c'est le cas des colles et peintures. Ex. radicalaire PAN, PVAc, Esters acycliques..., Ex. polycondensation PC, PU, qq PA et PEsters à Pf élevés.

- Dissipation thermique, maîtrise de la température de réaction Quand le polymère précipite dans le solvant
- Si le polymère ne précipite pas dans le solvant, il faut le précipiter et le laver.
- Coût car solvant pur sans impureté réactives.
- Toxicité, élimination des déchets produits (solvants).
- Réaction assez lente .
- Méthode peu adaptée à l'obtention de masses moléculaires élevées.

I.4.3 . Polymérisation en suspension :

Très utilisée pour la radicalaire. Le monomère et le polymère sont insolubles dans le dispersant. Le monomère est dispersé (10-25%) dans le non solvant (comme l'eau) sous vive agitation. La taille des gouttelettes est contrôlée soigneusement par ajustement de paramètres tels que la concentration, la vitesse d'agitation, l'utilisation d'adjuvants...On peut considérer chaque gouttelette comme un milieu indépendant qui est le siège de polymérisation en masse. Compte tenu de la dispersion, les échanges thermiques entre le liquide et les parois du réacteur sont bons. En fin de réaction, le polymère est récupéré sous forme de perles lavées et séchées. Quand amorceur soluble dans dispersant (peroxydes), efficacité moindre car l'amorceur est détruit. Exemples : PVC (70% de la production), PS expansé, PMMA, PAN, PVAc, poly isoprène, PV2P

- Dissipation thermique (dispersant)
- Milieu aqueux, donc pas de solvants organiques en général

- Le polymère est récupéré facilement sous forme de granulés
- Quand amorceur soluble dans le monomère (efficacité # polymérisation en masse)
- Quand amorceur soluble dans dispersant (peroxydes) il peut être dégradé
- Polymère obtenu pas tout à fait pur : reste eau et autres agents
- Méthode peu adaptée à l'obtention de masses moléculaires élevées

I.4.4. Polymérisation en émulsion :

Par rapport à la polymérisation en suspension, la polymérisation se fait par l'intermédiaire de micelles et d'un agent émulsifiant (savon).

- Les molécules de tensioactif se rassemblent en micelles (~5 nm) et on obtient une suspension de micelles dans l'eau.
- Lorsque l'on ajoute le monomère hydrophobe, il se répartit d'une part dans les micelles (qui gonflent), et d'autre part dans l'eau où il forme de grosses gouttelettes de monomères (~ 10 μm = 10000 nm soit 2000 fois plus) qui s'entourent de molécules de tensioactifs.
- L'initiateur de la polymérisation soluble dans l'eau se décompose et produit des radicaux libres $\bullet\text{R}$, dans la phase aqueuse. Ceux-ci se localisent sur les micelles qui abaissent la tension superficielle.
- La réaction démarre sur les centres actifs et se poursuit dans les micelles. Les monomères sont transférés par diffusion à travers l'eau du réservoir que forme les gouttelettes vers les micelles, lieu de la polymérisation. La vitesse de réaction devient nulle quand tous les monomères des gouttelettes sont consommés.
 - Les vitesses de réaction sont élevées
 - Bonne maîtrise de la température de réaction
 - Le degré de polymérisation est grand, masses moléculaires élevées
 - On obtient des chaînes isolées et une émulsion stable de fines particules qui peuvent être utilisées en l'état ou coagulées.
- Le polymère peut être difficile à séparer du tensioactif

I.4.5. Polymérisation en phase gazeuse (+ anecdotique) :

Le monomère est introduit en phase gazeuse sur un catalyseur solide finement divisé.

Les particules de catalyseur sont en suspension dans le courant gazeux. Il se produit alors des réactions comme dans la polymérisation en masse. Cette méthode utilisée pour le PP et le PEHD a permis des réductions d'investissements intéressants.

- Baisse des coûts

I.5. Structure des polymères :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés.

I.5.1 .Polymères linéaires :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

I.5.2 Polymères ramifiées :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

I.5.3. Polymères réticulées :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.

I.5.4. Polymères amorphes et polymères cristallins :

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon désordonnée dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide, sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.

Les polymères présentent des caractéristiques mécaniques propres. Ils présentent un comportement vitreux lorsqu'ils sont amorphes, des caractéristiques de fibres lorsqu'ils sont cristallisés mais également un comportement viscoélastique .

Ces différents états dépendent principalement de la nature chimique du polymère et de la température. La nature chimique des macromolécules est liée à leur origine qui est soit naturelle, soit synthétique.

Leur structure, leur masse moléculaire, leur caractère linéaire ramifié ou non, réticulé ou non déterminent fortement leurs propriétés physico-chimiques. Le paradoxe des macromolécules est que des chaînes très différentes par leur composition chimique peuvent avoir des propriétés physiques analogues. Certains polyesters ou silicones présentent des propriétés viscoélastiques analogues à certains hydrocarbures insaturés. À l'inverse, des polymères à chaînes chimiquement identiques peuvent avoir des propriétés physiques totalement différentes. Un même composé peut être hautement élastique ou complètement amorphe en fonction de la température et de l'arrangement macromoléculaire. [1]

I.6. Propriétés des polymères :

Dans le cadre des résines constituées de macromolécules pour réaliser des matières plastiques, deux types de comportement très différents sont décrits en fonction de la nature et de la structure des polymères les constituant :

I.6.1. Une résine thermoplastique :

Est constituée de chaînes linéaires ou ramifiées à liaisons covalentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals et hydrogène par exemple. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur d'où le terme «thermoplastique ».

I.6.2. Une résine thermodurcissable :

est constituée de chaînes linéaires réticulées entre-elles. Les chaînes sont liées dans l'espace par des liaisons fortes de type covalent. Nous sommes donc en présence d'un réseau tridimensionnel insoluble et infusible.

I.6.3. Elastomères :

Ce sont des matériaux amorphes, mais avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires, ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la vulcanisation. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très souple et très déformable, car le taux de réticulation est faible. Au delà de leur T_g , les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation réversible qui peut dépasser 1000%. Les pontages assurent la mémoire de l'état Initial. [4]

Chapitre II :

Acide poly lactique PLA

II.1. Généralité sur les bios polymères :

Les bio polymères regroupent suivant les définitions CEN à la fois les macromolécules bio basées, les macromolécules biodégradables et les macromolécules biocompatibles. Les polymères bios basés, comme catégorie importante des produits bio basés, sont des molécules issues partiellement ou totalement de la biomasse. Ils proviennent donc en tout ou en partie de matières premières renouvelables.

Les polymères bio basés ne sont pas nécessairement biodégradables, de même que les polymères issus de ressources fossiles ne sont pas nécessairement non biodégradables. Le tableau 1 montre comment toutes les combinaisons de renouvelabilité et de biodégradabilité peuvent se rencontrer pour les bio polymères.

Origine du matériau	Biodégradabilité	Exemple
Renouvelable	Biodégradable	Polyhydroxyalkanoates (PHA) ; PLA, amidon
Non renouvelable	Biodégradable	Polycaprolactone (polyester aliphatique)
Renouvelable	Non biodégradable	Polyéthylène à base végétale
Non renouvelable	Non biodégradable	Polyétheréthercétone (PEEK ; biocompatible)

Tableau I.1 Notions de renouvelabilité et de biodégradabilité pour les biopolymères (sur la base d'un document CEN -1FprCEN/TR 15932 Plastics – Recommendations for terminology and characterisation of bioplastics)

II.2. future des polymères bio basés :

Les consommations de plastiques biobasés en 2010 et 2020 par type d'application ont été estimées récemment par le groupe EU-RRM (Matières premières renouvelables) de l'ERRMA. Deux scénarios de croissance ont été considérés : avec et sans mesures de soutien de la part de l'Union européenne. Ces estimations ont été préparées dans le cadre de la rédaction d'un Partenariat Privé Public (PPP) « Construire la bio-économie 2020 » qui s'inscrit dans « Innovation Union », une initiative de la stratégie Europe 2020 (Tableau 2).

Tableau I. 2 : Consommation de plastiques biobasés par type d'application en 2008/2009 et prévisions pour 2020

Type d'application	Exemples de polymère	Consommation UE 2008/2009 (t)	Sans mesure de soutien de l'UE Consommation UE 2020 (t)	Avec mesures de soutien de l'UE Consommation UE 2020 (t)
Applications jetables/durée de vie courte	PLA, PHA, Mélanges à base d'amidon, cellulosiques	110 000	310 000	1 280 000
Applications durables	- Polymères techniques	50 000	142 000	370 000
	- PLA modifié, cellulosiques	50 000	142 000	370 000
	- PE, PP, PVC, PET... (2012)	50 000	175 000	530 000
Total		260 000	769 000	2 555 000

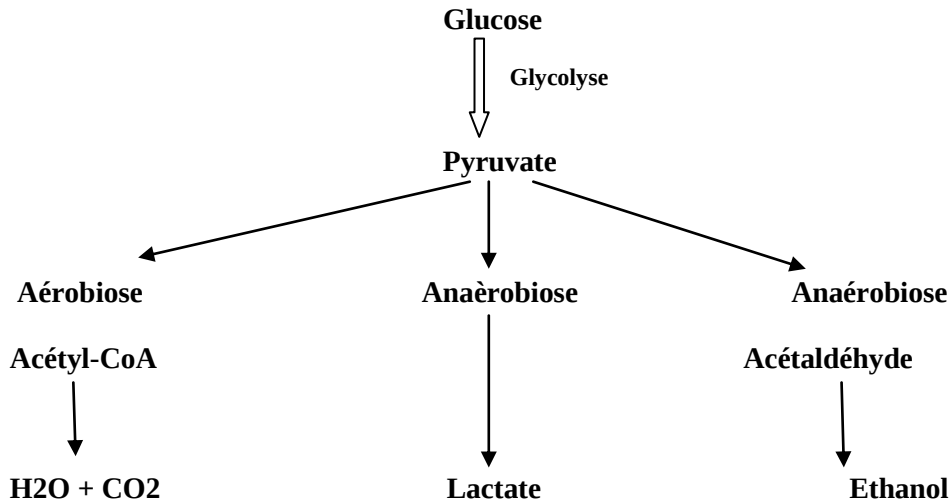
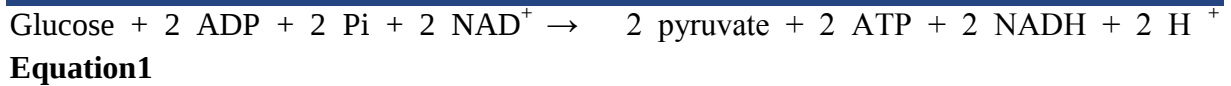
Les données du **Tableau I. 2** montrent que l'absence ou la présence de mesures de soutien adéquates de l'UE exerce une influence considérable sur le volume de polymères biobasés en particulier pour les applications jetables ou de courte durée de vie. [5]

Globalement, selon la société Smithers Rapra, les polymères biobasés représentent un faible sous-secteur de l'industrie beaucoup plus large des polymères. En 2021, la demande globale en polymères biobasés devrait croître à 6 millions de tonnes, soit une croissance annuelle d'environ 20 % et une croissance en 5 ans d'environ un facteur 3. Suivant le nova-Institut, la capacité mondiale de production de polymères biobasés triplera entre 2013 à 2020.¹⁷ Le PET biobasé, issu du bioéthanol de la canne à sucre, devrait connaître le développement de capacité de production le plus important. C'est un polymère biobasé « drop in », c.-à-d. qui est chimiquement identique à ses homologues pétrochimiques mais dérivés de la biomasse. C'est le cas de PE, PP. Les polymères qui devraient connaître la croissance la plus importante après le PET sont aussi des polymères de synthèse « drop in » [6]

II.3. L'acide lactique-production biologique :

Quand une molécule de glucose entre dans la cellule pour y fournir de l'énergie, elle subit une série de réactions appelées glycolyse ; Le processus, qui ne nécessite pas d'oxygène, consiste à diviser la molécule de glucose en 2 molécules de pyruvate ($\text{CH}_3\text{-CO-COO-}$) en générant aussi 2 molécules d'ATP et 2 molécules de NADH (Equation 1) :

Partie théorique

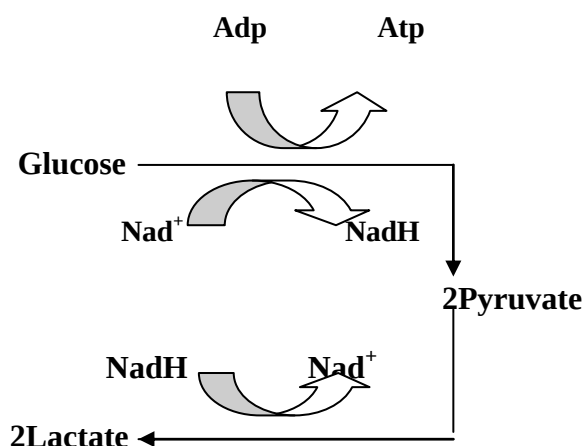


La fermentation lactique est un procédé par lequel le glucose, d'autres sucres à 6 carbones, des disaccharides tels que le sucrose et le lactose, et l'amidon sont convertis en lactate avec libération d'énergie au profit du métabolisme cellulaire. C'est une réaction de fermentation anaérobie qui se produit dans certaines bactéries et dans des cellules animales comme les cellules musculaires (Equation 2). Il existe plusieurs grands types de fermentation bactérienne qui produisent l'acide lactique : dans le vin, les produits laitiers, l'ensilage, ...etc

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2 \text{ ADP} + 2 \text{ Pi} \rightarrow 2 \text{ C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + 2 \text{ ATP}$$

Equation 2

La fermentation lactique part de glucose et produit de l'acide lactique sans générer d'émissions de CO₂ (**Figure II.1**) :



La fermentation lactique est le type le plus simple de fermentation (essentiellement, c'est une réaction d'oxydoréduction). Le nicotinamide adénine dinucléotide (NADH) issu de la glycolyse donne ses électrons supplémentaires aux molécules de pyruvate formées en régénérant le NAD⁺, qui est à nouveau disponible pour la glycolyse. La réduction du pyruvate

donne l'acide lactique. Dans la fermentation lactique, le pyruvate sert comme accepteur d'électron final pour former l'acide lactique. Cette fermentation est réalisée par de nombreuses bactéries. La voie fermentaire conduit à 99,5 % d'acide L-lactique et 0,5 % d'acide D-lactique. Les lactates déshydrogénases (LDH) catalysent la conversion du pyruvate en lactate. Ce sont des enzymes présentes dans une grande diversité d'organismes, aussi bien végétaux qu'animaux . [6]

II.4.Acide poly lactique :

II.4.1- Propriétés :

Le PLA est un polyester aliphatique, de structure normalement linéaire, biodégradable et thermoplastique. Il possède aussi des propriétés particulières de biocompatibilité.

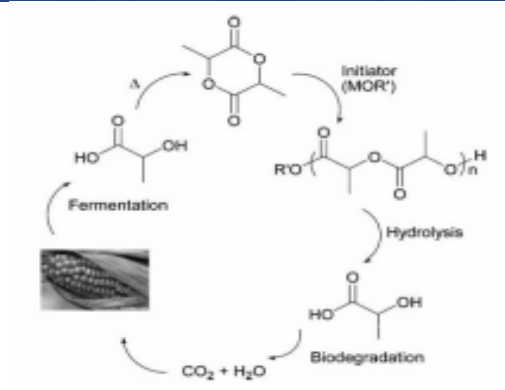
Le PLA se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie. Cependant, comme tous les polyesters, le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité et de la température. Afin de garder les propriétés intrinsèques du matériau, en particulier en termes de propriétés mécaniques, il est recommandé comme pour le PET (polyéthylène téréphtalate) de sécher le polymère avant utilisation.

En raison de la nature chirale de l'acide lactique ,plusieurs formes de PLA existent : le poly-L-lactide (PLLA) est le produit résultant de la polymérisation du L-lactide. Le PLLA a une cristallinité d'environ 37 %, une température de transition vitreuse (Tg) entre 60 et 65 °C, une température de fusion entre 173 et 178 °C et un module d'élasticité compris entre 2,7 et 16 GPa. Le PLA présente les propriétés applicatives suivantes :

- une rigidité importante ;
- de très bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance ;
- de bonnes propriétés barrière aux graisses, aux huiles et aux arômes ;
- un niveau de perméabilité à la vapeur d'eau intermédiaire qui permet d'avoir un niveau de respirabilité qui peut être utilisé dans l'emballage des légumes prêts à consommer ;
- des propriétés de barrière aux gaz (O₂, CO₂) qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion ;
- une tension superficielle permettant une impression facile [5]

II.4.2. Le PLA, un polymère biodégradable et bioassimilable :

Le PLA, en plus d'être un polymère issu de ressources renouvelables est également un polymère biodégradable (Fig1.). C'est-à-dire que dans un temps limité, le polymère peut être dégradé en oligomères ou CO₂ et eau, par action de l'eau, de radicaux ou bien d'enzymes...



FigI.2. Cycle de vie de PLA

Le PLA est de plus compostable. C'est-à-dire qu'en présence de microorganismes, dans des conditions d'humidité et de températures adéquates (définies par des normes internationales), le polymère est en partie dégradé (généralement à plus de 60% en moins de six mois). La non toxicité du compost obtenu est démontrée par la culture de plantes ou l'élevage de petits animaux dans le mélange obtenu.

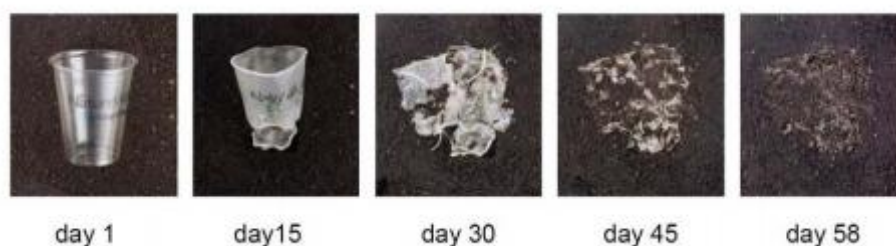


Figure II.3 : Dégradation d'un gobelet en PLA dans un compost

Cette propriété de compostabilité a motivé la mise au point de gobelets jetables en PLA :

après 2 mois dans un compost industriel (et non un compost ménager), les verres sont quasiment dégradés (**Fig.II.3**). Natureworks et Sant'Anna ont également tiré profit de ces avantages en fabriquant une bouteille d'eau entièrement en PLA. L'emballage reste intact pendant six mois, puis se déforme ensuite légèrement sans que ces propriétés ne soient pour autant altérées. [7]

La bouteille ne se dégrade que lorsqu'elle est placée dans un compost industriel (**Fig II.4**).

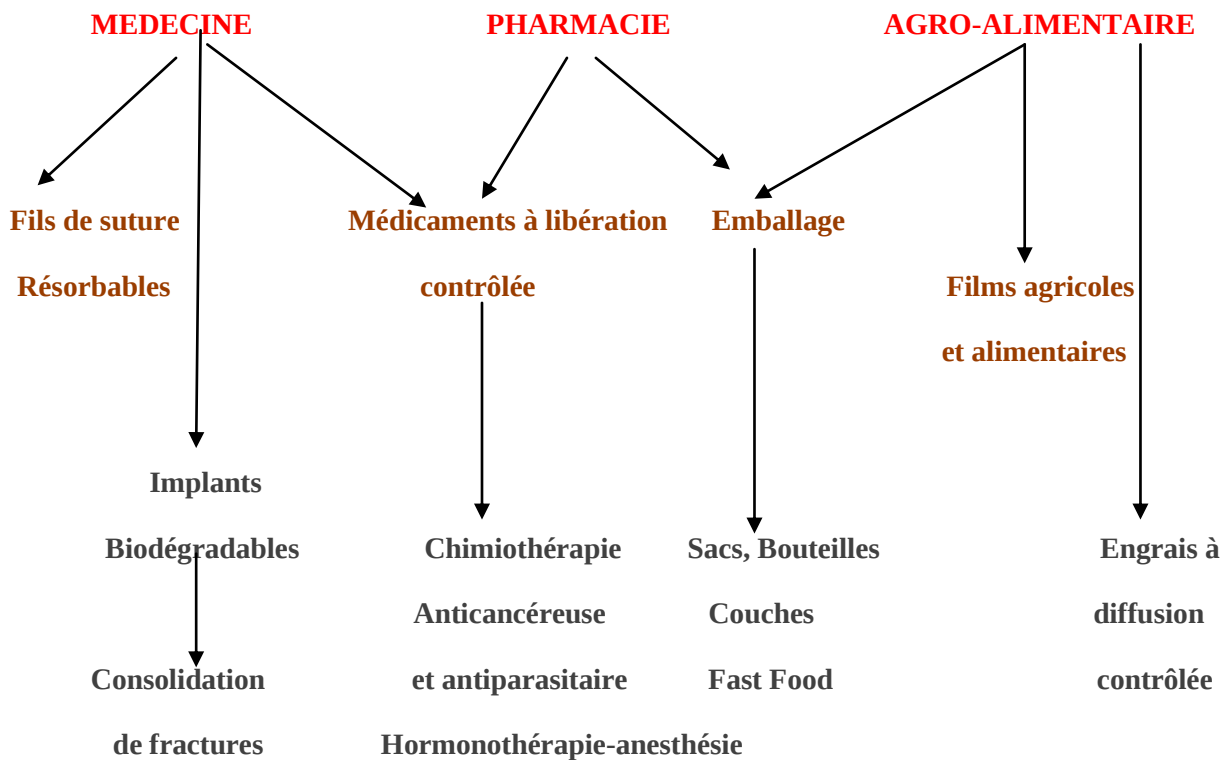


Bouteille PLA produite par Natureworks et utilisée comme emballage par Sant'Anna en Italie

II.4.3. Les applications des PLA :

Les avantages des PLA sont indéniables : ils sont faciles à réaliser, possèdent des propriétés très variées et ont donc un champ d'application très large (FigII 5); ils ont également l'avantage d'être totalement biodégradables et renouvelables (Daridon.,1996). Les applications qui sont développées couramment sont les fils de sutures résorbables et les médicaments à effet retard. En général, ce sont des applications à haute valeur ajoutée, compte tenu du prix encore élevé de ce polymère (120 F95/Kg). Les trois principaux secteurs concernés dans un avenir proche sont: la médecine, la pharmacologie et l'agro-alimentaire. Les applications les plus spectaculaires sont les implants biodégradables (clous de consolidation de fracture remplaçant les broches) et des implants nerveux qui après un accident pourraient réduire le nombre de para et tétraplégiques par insertion dans la moelle épinière. Pour la pharmacie, réalisation de couches et de médicaments à effet retard Pour l'agro-alimentaire, développement de films étirables, bouteilles et couverts pour la restauration rapide.[8]

FigureII.5 : Applications potentielles des polymères d'acide lactique ou PLA.



II.4.4 . Principaux acteurs sur le marché :

Quelques sociétés importantes présentes sur le marché du PLA sont reprises au Tableau

TableauII. 3. Sociétés présentes sur le marché du PLA [5]

Société	Pays	Produit
Nature Works (filiale de Cargill)	Etats-Unis	PLA
Mitsui Toatsu	Japon	PLA
Futerra (BE, joint venture entre Galactec et Tota)	Belgique	Au stade de l'unité de démonstration de PLA
PURAC Biomaterials	Pays-Bas	PLA
Uhde Inventa-Fischer	Allemagne	PLA
De Sadeleir (DS Fibres)	Belgique	Transformation duPLA
Huhtamaki	Finlande	Transformation du PLA
Hisun Biomaterials	China	PLA

II.4.5. Procédé de synthèse du PLA :

II.4.5.1 Polycondensation directe de l'acide lactique :

La polycondensation directe alternative de l'acide lactique L par élimination d'eau a été moins étudiée, une technologie clé pour le succès de cette méthode est la polycondensation en milieu fondu/solide, par laquelle un PLLA de haut poids moléculaire et un PLA à stéréoblocs peuvent être produits à moindre coût. Les matériaux de PLA stéréo-complexés et les copolymères de PLA comprenant différentes chaînes macromoléculaires peuvent aussi être synthétisés en vue de performances supérieures. Le poids moléculaire, les groupes terminaux, la composition et fonctionnalités du copolymère peuvent être contrôlées pour des applications plus étendues de PLA.

II.4.5.2.Polymérisation par ouverture de cycle du lactide L (ROP) :

A. Introduction :

Parmi les polymères biobasés développés jusqu'à présent, le PLA occupe une place d'avant-garde.

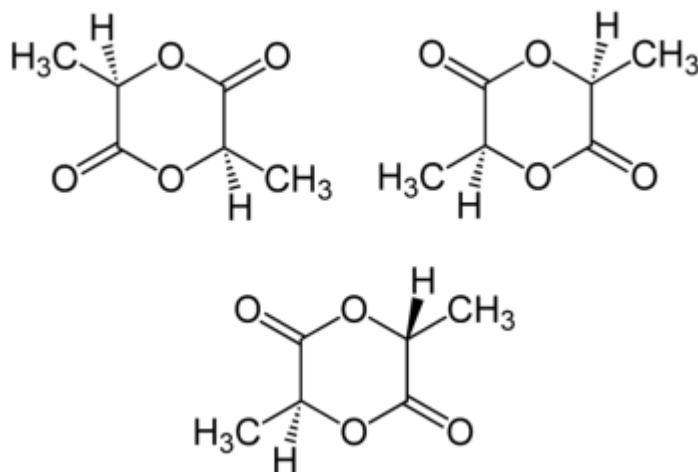
Le PLLA (acide polylactique L) obtenu à partir de l'acide lactique L d'origine naturelle est généralement produit et utilisé à une échelle industrielle. Deux routes synthétiques menant au PLLA sont connues :

- > polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide (ROP, polymérisation durant laquelle un monomère cyclique conduit à une unité monomère qui est acyclique ou contient moins de cycles que le monomère),
- > polycondensation directe de l'acide lactique L.

B. Molécule de lactide :

Le lactide est le diester cyclique de l'acide lactique. Il est le monomère qui permet de synthétiser le PLA par ROP.

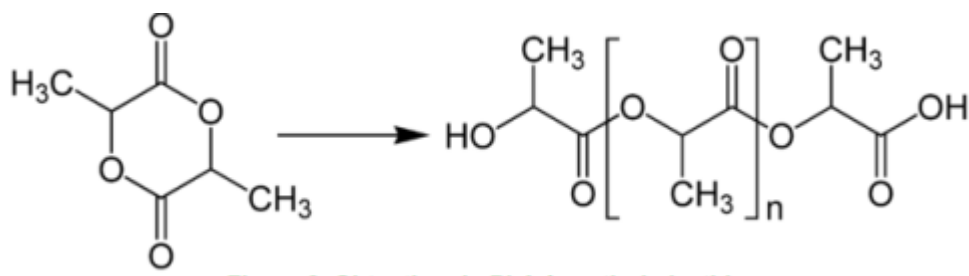
Le lactide, étant issu de l'acide lactique qui possède deux formes stéréoisomériques existe sous trois formes stéréoisomériques : la forme L-lactide, la forme D-lactide et la forme méso-lactide (FigureII.6).



FigureII. 6. A gauche : D-lactide (2 acides D-lactiques), A droite : L-lactide (2 acides L-lactiques ; et en bas : méso-lactide (1 acide L-lactique et 1 acide D-lactique).

Le lactide est obtenu en deux étapes de synthèse : oligomérisation de l'acide lactique suivie d'une cyclisation. On obtient de manière préférentielle du L-lactide si l'acide de départ est l'acide L-lactique et du D-lactide si l'acide de départ est l'acide D-lactique. Une étape de purification est nécessaire pour obtenir un niveau de pureté suffisant pour permettre la polymérisation du lactide en PLA. Par distillation ou recristallisation, on peut purifier les lactides

Dans la méthode par ouverture de cycle du lactide (FigureII.7), plusieurs mécanismes ont été mis en évidence. Parmi ceux-ci, la polymérisation en masse du monomère lactide-L en présence d'octoate d'étain est favorisée.



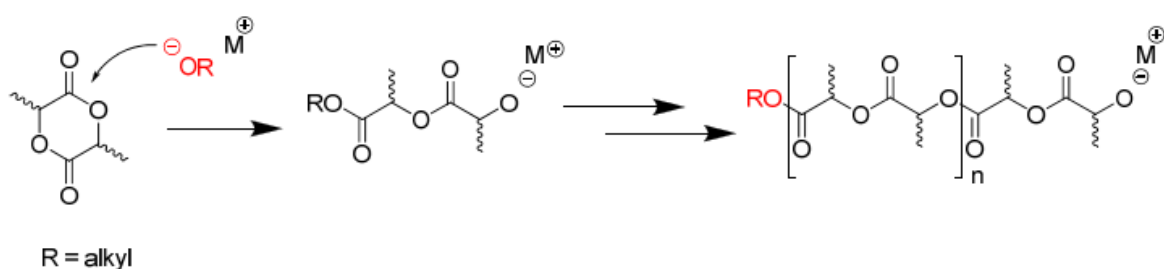
FigureII.7 Obtention du PLA à partir du lactide.

La polymérisation par ouverture de cycle est la plus commode pour contrôler le poids moléculaire du PLLA et atteindre un polymère de haut poids moléculaire ($M_w > 10^6$). NatureWorks et d'autres fabricants de PLLA utilisent de cette méthode par ouverture de cycle pour leur production.

C. Différents mécanismes de ROP du lactide :

La ROP du lactide peut s'effectuer de plusieurs manières :

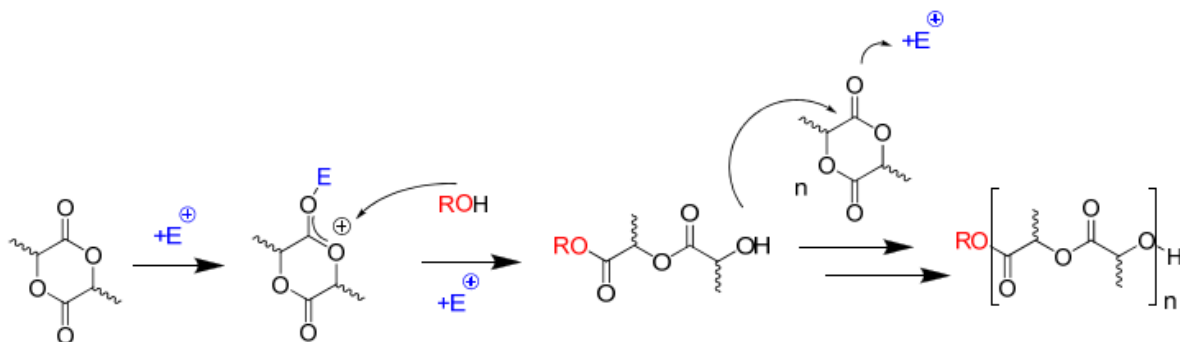
- **Polymérisation anionique (FigII.8)**



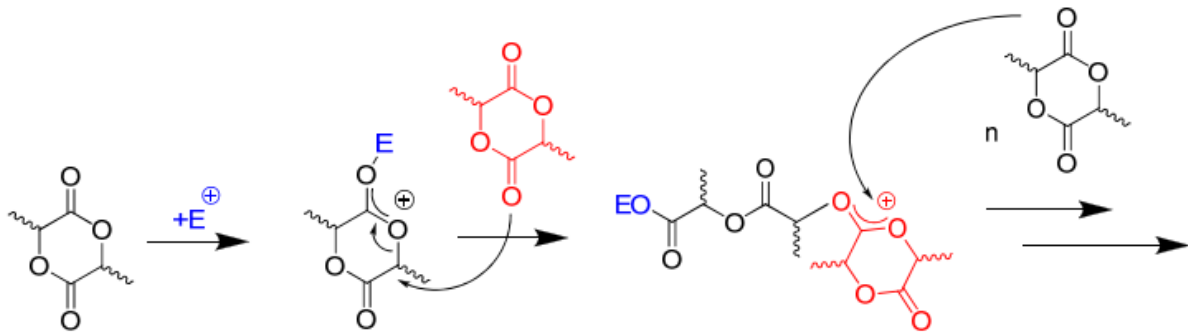
FigII.8 :ROP anionique du rac- lactide .

- **Polymérisation cationique (Fig II.9)**

- a) **Activation électrophile du monomère :**



- b) **Mécanisme de (bout de chaîne activé) :**



R alkyl, E^+ = acide de Bronsted ou acide de Lewis

Fig .II.9 :ROP cationique du rac –lactide

- **Polymérisation nucléophile (Fig II.10)**

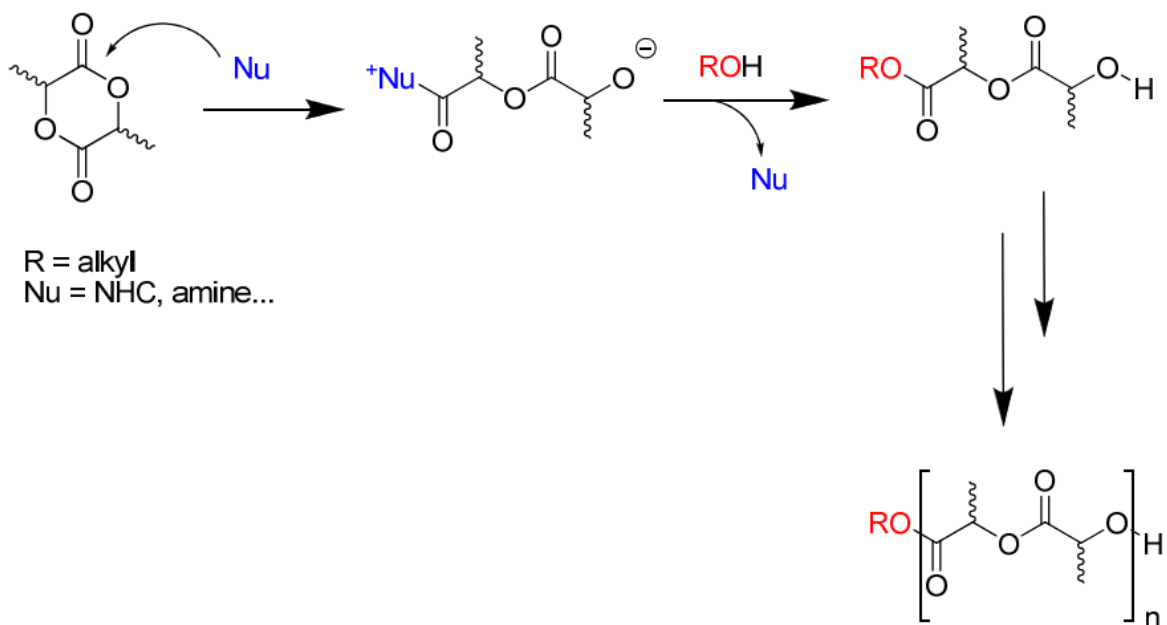


Fig ROP nucléophile du rac- lactide

On peut citer aussi :

- **Polymérisation par un mécanisme dit de (monomère activé) :**
- **La polymérisation par coordination / insertion : [8]**

II.4.6. Procédés industriels de fabrication du PLA :

II.4.6. 1.Procédé sans solvant de NatureWorks :

NatureWorks, filiale de Cargill et principal producteur de PLA au niveau mondial, utilise un procédé sans solvant (comme la plupart des procédés d'obtention du polymère) et un procédé de distillation pour obtenir différents types de polymère. La première étape du procédé consiste à produire à partir d'acide lactique le dimère cyclique, qui existe sous trois formes

isomériques, le D-lactide, le L-lactide et le méso-lactide. La seconde étape du procédé consiste en une polymérisation par ouverture de cycle du lactide. Ce mécanisme permet de produire un PLA de masse moléculaire contrôlée. La production du dimère cyclique permet de définir l'architecture moléculaire du produit final. En contrôlant le temps de séjour, la température ainsi que le type et la concentration de l'amorceur, il est possible de contrôler le rapport et la séquence des isomères D- et L- dans le polymère final.

II.4.6. 2. Procédé de Futerro :

La technologie utilisée par Futerro, coentreprise entre Galactia et Total, permet de synthétiser des lactides d'une grande pureté énantiométrique. Via Galactia, Futerro a accès à de l'acide lactique L mais aussi de l'acide lactique D. Futerro dispose donc de D lactide de même que du L lactide, traditionnellement utilisé comme précurseur du PLA. La disponibilité de ces deux monomères permet à Futerro d'offrir une large gamme de PLA : PLLA, PDLA, copolymère de lactide L et D, stéréo-complexes de PLA.

II.4.6.3. Procédé avec solvant de Mitsui Toatsu :

Mitsui Toatsu emploie un procédé avec solvant pour obtenir un PLA de masse moléculaire élevée par condensation directe en utilisant une distillation azeotropique pour éliminer l'eau de condensation de manière continue. Le produit commercial est le Lacea. **[6]**

Chapitre III : Le lactosérum

III. 1. Généralités :

Le lactosérum, encore appelé sérum ou petit-lait, est un sous produit liquide de la fromagerie et de la caséinerie.

IL provient essentiellement de la séparation de la fraction du lait lors de la précipitation, ou floculation, de la caséine ou caillé.

Le lactosérum représente 50% de la matière sèche issue du lait. C'est un produit "noble", au même titre que le fromage. L'évolution des industries fromagères conduit à une production de plus en plus importante de lactosérum .

La production est considérable puisqu'elle correspond en moyenne, à neuf fois le tonnage des fromages fabriqués. En moyenne, on peut considérer qu'il faut 10 litres de lait pour fabriquer 1kg de fromage de type "pâte pressée" (St Paulin, Gruyère) et 9litres de lactosérum sont récupérés [1] .

III.2. Les différents types de lactosérum :

Deux types de lactosérums sont distingués selon que leur acidité est supérieure ou inférieure à pH=5.

III.2.1. Le lactosérum acide :

Est la fraction liquide résultant de la fabrication des fromages à coagulation lactique très marquée, pour lesquels le caillage a lieu sans emprésurage. IL s'agit des pâtes fraîches et des pâtes molles.

III.2.2.Le lactosérum doux :

Est la fraction liquide résultant de la fabrication de fromage à Coagulation lactique peu marquée et collectée au stade du moulage et du premier égouttage. IL s'agit des pâtes pressées et des pâtes cuites (SYLACT, 1991).[10]

Les lactosérums acides ont une composition trop variable pour que des teneurs moyennes en divers constituants aient une signification. Ils renferment moins de lactose et plus de sels que les sérums doux (VEISSEYRE, 1975) . **Le tableau III.1** ci-contre, nous donne les compositions moyennes des deux types de lactosérums produits en fromagerie.

Partie théorique

Composition (%)	Lactosérum Doux	Lactosérum Acide
pH	6.3	4.5
Eau	93	93.5
Lactose	4.77	4.71
Matières gras	0.07	0.03
protéines	0.87	0.75
Acide lactique	0,15	0.55
cendres	0.53	0.69
calcium	0.05	0.13
Sodium	0.07	0.06
potassium	0.13	0.15
phosphore	0.06	0.09

Tableau III.1 : Compositions moyennes des deux types de lactosérums produits en fromagerie

D'après ce tableau on constate que les lactosérums sont riches en lactose et potassium, dans le lactosérum acide une partie du lactose a été transformé en acide lactique ; les lactosérums doux sont pauvres en calcium (reste dans le caillé pour participer à la coagulation des protéines, alors que les lactosérums acides sont riches en calcium (Morr et al, 1993) [11]

III.3. La composition :

En industries fromagères, la plus grande partie de l'eau contenue dans le lait se retrouve dans le lactosérum et avec elle, toutes les substances solubles: le lactose, les protéines solubles et des peptides, les sels minéraux solubles (lactates, chlorures ...) et les matières grasses.

Les protéines présentes sont les matières azotées ne précipitant pas; elles représentent 20% des protéines du lait; ce sont les albumines (75%), les globulines (10%) et divers autres

(15%). Pour un litre de lactosérum en sortie d'usine, 66g de matières sèches sont récupérés soit: 49g de lactose (69-75%), 8g de protéines solubles (10-13%), 5g de cendres (5-8%) et 4g de matières grasses (4-7%) .

Le lactosérum est un aliment intéressant non seulement par la présence du lactose, mais aussi par la teneur en protéines riches en acides aminés indispensables (lysine et tryptophane) et par la présence de nombreuses vitamines du groupe B (thiamine, acide pantothénique, riboflavine...) . [10]

III.4. le lactosérum est un polluant?

Le lactosérum est riche en matières organiques (protéines, lactose, ...), le lactosérum est aussi relativement concentré en phosphore. Lorsqu'il est rejeté dans un environnement donné (sol, lac, rivière, ...) il représente un apport massif de nutriments. Ces nutriments provoquent une multiplication massive, rapide des micro-organismes (bactéries, micro-algues notamment) Dans le cas d'une masse d'eau faiblement renouvelée(lac par exemple) cette multiplication conduit à la consommation du dioxygène, diminue la quantité de lumière atteignant le fond et provoque ainsi une mort des organismes qui, en se décomposant, renforcent l'anaérobiose du milieu. Au final l'écosystème s'appauvrit permettant la seule survie d'organismes anaérobies dans des couches relativement profondes.

III.5. Valorisation du lactosérum :

III.5.1. Valorisation directe :

Considéré comme polluant lorsqu'il est rejeté dans les cours d'eau et les égouts, le déversement du sérum doit être nécessairement précédé d'une épuration très coûteuse.

IL faut savoir que 50 000 litres de sérum seraient équivalents à la pollution d'une ville de 25000 habitants. La DBO (Demande Biochimique en Oxygène) d'un litre de sérum se situe entre 30 et 45g/l et nécessite donc l'oxygène de 4500 litres d'eau non polluée.

Une opération d'épuration vise à éliminer le lactose et les protéines, c'est-à-dire les constituants nutritifs les plus précieux. Au lieu de les détruire, le lactosérum est valorisé en l'additionnant à l'alimentation animale ou humaine.

Les possibilités d'utilisation du lactosérum dans l'alimentation humaine sont très variées comme dans la panification, la confiserie, la chocolaterie, les sauces, les condiments ou les

boissons. Toutefois, la teneur relativement élevée en sels ainsi que la dilution excessive des constituants rendent nécessaires certains traitements pour mieux adapter la composition du produit aux diverses utilisations industrielles.

La mise en valeur du lactosérum passe par la séparation de ces différents constituants utilisant des techniques diverses et variées (concentration, dessiccation, extraction des protéines et du lactose par filtration précipitation).

Il est possible également de fabriquer des boissons rafraîchissantes et nutritives à partir de lactosérum déprotéinisé ou fermentées en présence de jus de raisin.

III.5.2. Valorisation indirecte :

Actuellement, les techniques les plus avancées visent à valoriser ce lactosérum par biotransformation. Grâce au lactose, il est possible de produire des solvants, des vitamines, des polysaccharides, du méthane, des enzymes, des acides aminés et organiques et de nombreux autres composés.

L'ensemble des procédés de fermentation du lactosérum montre que le système de production d'acide lactique est l'un des plus avantageux.

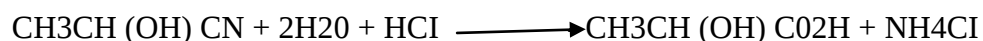
Les aspects techniques et économiques font parfois défaut pour qu'une telle application à l'échelle industrielle soit réalisable. Les techniques utilisées sont parfois limitées et demandent un plus grand développement pour qu'un procédé soit rentable. L'utilisation d'acide lactique est réservée principalement aux secteurs chimiques et alimentaires et sa demande connaît une croissance modérée.

III.6. la production d'acide lactique :

L'acide lactique fut identifié pour la première fois en 1847 par BLONDEAU comme produit de la fermentation bactérienne et mis en évidence pour la première fois dans du lait par SCHEELE en 1870. C'est en 1881 que commença aux USA la production industrielle de cet acide. Treize ans plus tard, cette production atteint 5t/an et est destinée aux industries du cuivre et du textile (VICK ROY, 1985).

III.6.1. Par voie chimique :

La synthèse chimique de l'acide lactique a débuté en 1963 au Japon et aux USA. Elle présente l'intérêt d'utiliser des coproduits de l'industrie chimique, mais surtout de produire de l'acide lactique très thermostable et incolore, indispensable à la synthèse des dérivés de l'acide lactique tel que le stérol-2-lactate. (VICK ROY, 1985) . Alors que de nombreux procédés de synthèse chimique existent (VANNESS, 1981), le principal consiste en une hydrolyse du lactonitrile, obtenu à partir de l'acétaldéhyde, par l'acide chlorhydrique.



MONTGOMERY (1952) avait, à l'époque, proposé un système d'hydrolyse alcaline de mélasses ou encore l'oxydation du propylène par l'acide nitrique. Ce dernier procédé a été mis en œuvre par la société RHONE-POULENC, mais il a été rapidement stoppé pour des raisons de sécurité (VICK ROY, 1985).

II.6.2. Par voie enzymatique :

Il a été découvert deux types de 2-haloacide déshydrogénases bactériennes, qui diffèrent dans leur stéréospécificité (MOTOSUGI et coll., 1984) . Elles catalysent la déhalogénéation des acides 2-halo-balkaniques tel que l'acide 2-halo-propionique avec inversion de la configuration. Ainsi, il est possible de produire deux énantiomères de l'acide lactique à partir de l'acide 2-chloropropionique par l'action de ces enzymes. Ces dernières sont obtenues par fermentation de *Pseudomonas*.



Forme isomère D(-)

Forme isomère L(+)

Figure : Les deux formes isomériques de l'acide lactique

Les réactions (1) et (2) sont catalysées par ces enzymes respectivement:



La L-2-halo-acide déhalogénase agit spécialement sur l'isomère L de l'acide 2-chloropropionique. Alors que la DL-2-halo-acide déhalogénase catalyse la déhalogénéation des deux énantiomères de l'acide sans distinction avec inversion de configuration. Cette procédure

enzymatique est unique dans la formation de produits optiquement actifs et de plus la matière de départ, l'acide-2-halo-propionique racémique, est produit à bon marché en industrie chimique.

III.6.3. Par fermentation :

III.6.3.1. Les microorganismes utilisés :

Les microorganismes généralement utilisés pour la production d'acide lactique sont des bactéries homofermentaires (ne produisant qu'un seul isomère optique de l'acide lactique). Les qualités recherchées chez ces bactéries sont la rapidité de fermentation, la faible production de coproduits, la résistance à l'acide lactique et des besoins nutritionnels aussi faibles que possible. Les souches pouvant se développer à faible pH (5 à 7) et haute température (40°C) sont particulièrement intéressantes, car dans ces conditions, les risques de contaminations sont réduits. La plupart des bactéries répondant à ces critères appartiennent aux genres streptocoques et lactobacilles.

Les lactobacilles sont les microorganismes les plus fréquemment utilisés pour la production d'acide lactique. Ils ont une résistance à l'acide lactique supérieure à celle des streptocoques mais ont par contre des exigences nutritionnelles plus importantes

D'autres utilisent les mutations génétiques pour augmenter la production d'acide lactique. C'est le cas de *Lactobacillus delbrueckii* qui produit jusqu'à 117 g/l d'acide lactique contre 67g/l pour la souche sauvage de départ.

D'autres auteurs préfèrent opter pour une co-culture bactérie-levure de *Lactobacillus helveticus* ou *Lactobacillus casei* plus *Saccharomyces florentinus* ou bien par exemple *Lactobacillus plantarum* et *Saccharomyces cerevisiae* [10]

III.6.3.2. Les milieux de culture :

La sélection d'une souche dépend de l'hydrate de carbone choisi pour la fermentation. *L. delbrueckii* et *L. casei* sont généralement cultivés sur des milieux complexes à base de glucose, tandis que *Streptococcus cremoris* est essentiellement cultivé sur lactose .

Le perméat de lactosérum constitue un bon milieu complexe à base de lactose pour la production d'acide lactique. *L. helveticus* et *L. bulgaricus* sont plus souvent cultivés sur ce milieu. ainsi que AESCHLIMANN et VON STOCKAR (1990), montrent que la complémentation du perméat de lactosérum avec de l'extrait de levure permet d'améliorer la croissance et la production d'acide lactique.

A l'échelle industrielle, les sucres de canne et de betterave bien qu'onéreux, sont souvent utilisés. Les celluloses et les mélasses sont plus rarement employées, car elles compliquent les étapes de purification.

Récemment, un brevet de RHONE-POULENC (SCHNEIDER et LAMONERIE, 1989) mentionne l'utilisation d'amidon comme matière première. Dans ce procédé, l'amidon est hydrolysé par des enzymes amylolytiques saccharifiantes durant la fermentation lactique fournissant ainsi aux cellules un substrat carboné assimilable. Dernièrement, d'autres travaux utilisent le même procédé à la fois une enzyme (α -amylase) et une bactérie (*L. amylovorus*) pour produire de l'acide lactique (CHENG et coll., 1991).

III.6.3.4. Les procédés industriels de production d'acide lactique:

Le procédé industriel de production d'acide lactique le plus répandu consiste en une fermentation discontinue de *L. delbrueckii* (INSKEEP et coll., 1952). La température est comprise entre 45 et 60⁰ C, le pH est maintenu entre 5 et 6,5, grâce à du carbonate de calcium ajouté initialement en excès. Pour une concentration initiale en glucose de 150g/l, la fermentation dure 1 à 2 jours. La productivité atteinte est comprise entre 1 et 3g/1.h. Les rendements de conversion du glucose en acide lactique et en biomasse sont respectivement de 90% et moins de 15%. En fin de fermentation, la concentration résiduelle en glucose est de l'ordre de 1g/l.

III.7. Les procédés d'extraction de l'acide lactique :

Le procédé de séparation et d'extraction doit tenir compte des caractéristiques biologiques, techniques et des facteurs économiques. Les techniques utilisées ne sont pas les mêmes en fonction de la pureté, de la nature du produit et surtout du coût de revient du produit sur le marché (DAMERV AL, 1992).

Les techniques d'extraction sont fort nombreuses, mais en réalité, très peu sont réellement compétitives. Les huit techniques les plus utilisées sont:

Très souvent l'extraction et la purification nécessitent plusieurs de ces techniques couplées.

III.7.1. Extraction liquide-liquide :

Cette technique est souvent utilisée pour la purification de molécules chimiques ou biomolécules (GERSON, 1988).

Les acides organiques, ayant plus d'affinité pour la phase aqueuse que pour la phase organique, sont facilement séparés du reste du milieu. Par exemple, l'huile de paraffine est utilisée avec des substances qui augmentent le pouvoir d'extraction (comme le kérosène ou l'alanine 336) Le problème majeur de ce procédé est que le solvant est toxique pour les microorganismes.

Certains auteurs ont dévié le problème en travaillant avec des cellules immobilisées ou un système à deux phase.

D'autres ont choisi d'utiliser des cellules immobilisées avec l'extraction liquide-liquide pour récupérer l'acide lactique (CHAUDHURI et PYLE, 1993; SIRMAN et coll., 1991).

Enfin des résines de polymères solides (Bonopore) peuvent également augmenter l'efficacité d'extraction, mais augmentent aussi la toxicité sur les cellules libres .

En résumé, l'extraction liquide-liquide est couramment utilisée pour la séparation de l'acide lactique, elle est souvent efficace et peu coûteuse, mais son extrapolation au stade industriel est difficile, le passage en mode continu est compliqué du fait de la toxicité du solvant sur les cellules.

III.7.2. Dialyse et électrodialyse :

il est possible de séparer l'acide lactique (ou son sel) du milieu de culture par dialyse (gradient de concentration) et par électrodialyse (avec des membranes anioniques et cationiques, séparation par la charge et la taille de la molécule).

Cette dernière technique de séparation en fonction de la charge . Elle permet de récupérer l'acide en continu et donc de diminuer ses effets inhibiteurs (NOMURA et coll., 1991).

Cette technique est associée à d'autres en raison de la diminution rapide du flux membranaire causée par le colmatage par la biomasse et les protéines. Ainsi, une ultrafiltration préalable du milieu de fermentation est nécessaire . Cette méthode d'extraction est facilement réalisable en continu.

L'extraction de l'acide par dialyse a peu d'intérêt, car le lactose passe en même temps que l'acide et la productivité est très faible, ce qui nécessite d'avoir une surface considérable de membrane .

Actuellement, l'électrodialyse coûte cher pour l'extraction de l'acide lactique. Les rendements de bioconversion sont faibles et le passage au stade pilote s'avère difficile.

III.7.3. Cristallisation :

Le lactate de calcium a la propriété de cristalliser à faible température (entre 0°C et 50°C selon sa concentration). De ce fait, il est possible d'extraire le sel d'acide organique du reste du milieu en abaissant progressivement la température (INSKEEP, 1952).

C'est de loin, le système le moins coûteux actuellement. La société CCA Purac, qui est le leader européen pour la production de l'acide lactique par fermentation, semble utiliser cette technique pour récupérer le lactate de calcium à 180 g/l en fin de fermentation.

III.7.4. Microfiltration et ultrafiltration :

Ces procédés interviennent généralement au début de l'extraction de l'acide lactique. Cela permet l'élimination ou le recyclage de la biomasse et la séparation du produit du milieu de fermentation .

Mais l'extraction-purification de l'acide lactique nécessite d'autres étapes, l'ultrafiltration seule ne peut suffire. La microfiltration est souvent couplée avec l'électrodialyse ce qui améliore l'efficacité. Cette technique est très souvent rencontrée dans les recherches et dans les procédés industriels pour des produits à très haute valeur ajoutée (produits pharmaceutiques).

L'ultrafiltration utilisée pour l'extraction de l'acide lactique semble être trop coûteuse actuellement.

III.7.5. Osmose inverse :

L'ensemble de recherches d'extraction de l'acide lactique par osmose inverse présente de nombreux inconvénients. Par exemple, la séparation lactose/acide lactique est faible (80% de réjection du lactose sur le jus de fermentation). Quant au procédé, il nécessite plus de 40 bars de pression, d'où une installation coûteuse et une impossibilité de travailler en continu. Les pressions qui sont appliquées, ont pour conséquence d'éclater les cellules. De plus, les protéines et les cellules colmatent rapidement la membrane de l'osmose inverse d'où une diminution du flux. Encore une fois, le couplage avec l'ultrafiltration est nécessaire afin d'éliminer cellules et protéines libres du jus de fermentation, ce qui augmente de façon exorbitante le coût de ce système d'extraction.

III.7.6. Chromatographie :

Les techniques chromatographiques sont moins rencontrées dans les procédés de purification de l'acide lactique. Mais là encore, elles ne peuvent être utilisées seules et généralement interviennent en dernier lieu dans le processus. La plupart du temps, il s'agit de chromatographie ionique basse pression.

Certains chercheurs montrent qu'il est possible de séparer l'acide lactique en continu par chromatographie couplée avec de l'électrodialyse (YEH et coll., 1989).

D'autres auteurs ont montré qu'il était possible d'utiliser cette technique seule pour extraire l'acide lactique en continu à condition que la composition du milieu soit simple. En général, les techniques chromatographiques sont efficaces, mais difficiles d'utilisation industrielle, d'une part à cause de la complexité des milieux de départ et d'autre part à cause de la lenteur du procédé lui-même.

III.7.7. Distillation :

L'acide L(+) lactique est difficilement distillable (point d'ébullition à 122°C). Une estérification, au préalable, avec un alcool donne un méthyle ou éthyl-lactate et seulement ensuite la distillation est réalisée (point d'ébullition respectivement à 58 et 69°C). Cette technique est relativement simple à mettre en oeuvre et peu coûteuse comparée à celles décrites auparavant.

Mais comme à chaque fois, la distillation ne peut être utilisée seule. Cristallisation et distillation sont couplées pour l'obtention d'acide lactique optiquement pur. Un brevet de Du Pont de Nemours allie ces deux méthodes avec un réel succès.

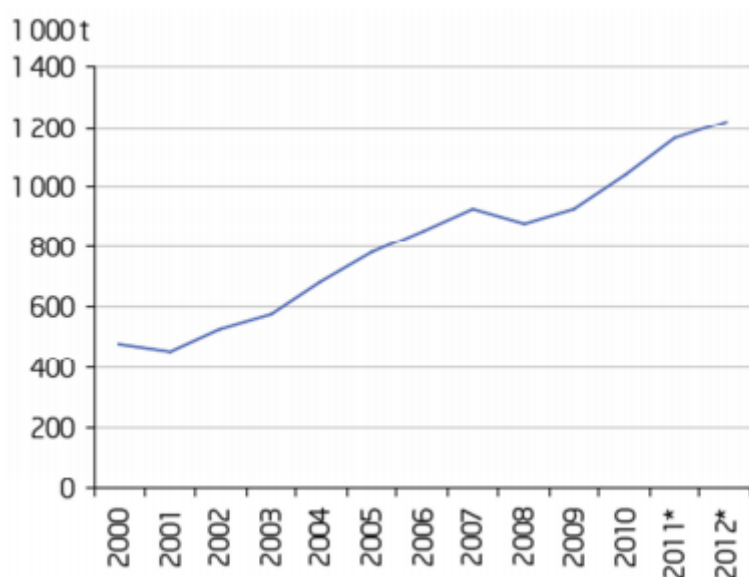
Il est vrai que la distillation est actuellement bien maîtrisée, les coûts d'utilisation sont relativement faibles, ce qui en fait une technique économiquement viable pour la production d'acide lactique.

III.7.8. Fluides supercritiques :

Il est possible actuellement d'extraire des biomolécules avec du dioxyde de carbone sous pression ou autres solvants dans des conditions supercritiques . Comme pour l'acide lactique, l'acide citrique est séparé de l'isocitrate ou d'un milieu par extraction au dioxyde de carbone dans des conditions supercritiques (DAMERVA, 1992). mais l'extrapolation industrielle sera difficile à cause des hautes pressions en CO₂. [10]

III.8 . Le marché mondial du lactosérum :

Autrefois sous-produit valorisé uniquement sous forme liquide en alimentation animale (porcherie), le lactosérum est devenu un ingrédient laitier à part entière toujours utilisé en alimentation animale (aliments pour veaux, bovins, porcins, volailles) mais aussi en alimentation humaine (poudre infantile, chocolaterie, plats préparés...). Ainsi, en Europe, près de 70% du lactosérum disponible est encore utilisé en alimentation animale et 20% pour la fabrication de lait infantile. [12]



Tonnage (en milliers de tonnes) des exportations mondiales de lactosérum en poudre

*Estimation FranceAgriMer Source : FranceAgriMer d'après FAO

Partie expérimentale

Partie Expérimentale

Introduction :

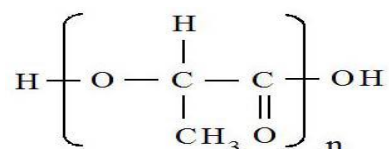
La partie pratique est constituée de deux parties, la première consiste à synthétiser le polymère, Acide Polylactique, appelé PLA à partir de l'acide lactique pur qui sera pris comme référence.

La deuxième partie consistera surtout à l'extraction de l'acide lactique du lactosérum acide qui est un rejet des industries laitières.

I. Synthèse de l'acide poly lactique pur :

I.1. Synthèse directe du PLA :

Les molécules d'acide lactique sont capables, dans certaines conditions, de réagir par polycondensation homogène en acide polylactique (PLA), dont la structure est :



La polymérisation directe de l'acide lactique se déroulera en premier lieu sans catalyseur et en second lieu avec catalyseur.

I.1.1 . polymérisation sans catalyseur :

La matière première utilisé est l'acide lactique pur d=1.4.

Le PLA est un polymère chiral contenant des carbones asymétriques. Deux isomères, l'acide (L)-lactique et (D)-lactique sont utilisés dans la synthèse du PLA. La présence de ces centres stéréo-isomères conduit à deux types de structures : iso tactique et syndiotactique. Le polymère iso tactique possède ces substituant du même côté du plan de symétrie tandis qu'un polymère syndiotactique possède ces substituants alternés l'un par rapport à l'autre du plan. La chaîne stéréochimique du PLA influence fortement les propriétés physiques et mécaniques du matériau.

Les propriétés thermiques du PLA peut être soit amorphe, soit semi-cristallin selon sa structure stéréochimique. La polymérisation racémique du DLLA et du LLA conduit à la formation d'un PDLLA amorphe.

Les polymères contenant exclusivement l'acide (L)-lactique (PLLA), soit l'acide (D)-lactique (PDLA) sont semi-cristallins avec une T_g d'environ de 60°C et une T_f de 175°C.

Mode opératoire

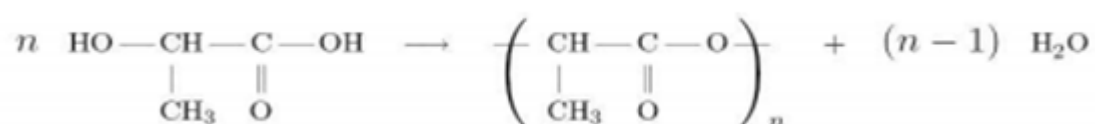
Introduire environ 10ml de l'acide lactique pur (densité d=1.24) dans un ballon à tri cols muni d'un piège à eau pour capter l'eau et empêcher la réaction inverse ; il est liée

Partie Expérimentale

directement à un réfrigérant pour la condensation des vapeurs d'eau, un thermomètre pour fixer la température qui ne doit pas dépasser 120°C ,et un agitateur électrique . Le dispositif expérimental est présenté dans la **figure 1**.



Fig I.1 : Montage de la polymérisation sans catalyseur



la polymérisation de l'acide lactique se fait par la réaction de l'alcool sur l'acide carboxylique, formant un sous-produit, l'eau. La réaction a lieu en trois étapes :

- Distillation de l'eau résiduelle contenue dans l'acide lactique
- Réaction d'estérification et formation d'oligomère de PLA
- Polycondensation sous atmosphère inerte à pression réduite afin d'éliminer le sous-produit formé, l'eau, favorisant les transferts de chaînes (réaction de transestérification) conduisant à des polymères de faibles masses molaire.

On réalise l'expérience pendant 30 h , à une température comprise entre 110 et 120° C .

Partie Expérimentale

La réaction est très lente, au fur et à mesure, on remarque que la formation d'eau est rapide en premier temps et diminue considérablement par la suite, la viscosité du mélange réactionnel augmente, ce qui signifie que le polymère s'est formé.

Après plusieurs semaines le polymère ainsi formé a gardé la même consistance et même rigidité et a un aspect résineux ,

Conclusion : on peut dire qu'il est stable.

I.1.2. polymérisation directe en présence d'un catalyseur :

Pour réaliser cette synthèse, il est nécessaire de travailler à température de 110°C en présence d'un catalyseur, l'acide sulfurique concentré.

Mode opératoire :

Introduire environ 10 ml (12,4g) d'acide lactique pur dans un bécher. Ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique. Chauffer en portant progressivement la température à 110°C. Agiter régulièrement pendant 30 min. Laisser refroidir. Le mélange se solidifie, il est transparent. On a le polymère.

On fait l'analyse par IR ;le spectre en ANNEXE sous le nom PLA .1

I.2. Détermination de la masse moléculaire du PLA par la méthode de l'avancement de la réaction:

On détermine la masse moléculaire de ce polymère synthétisé, par la méthode d'avancement de la réaction en se basant sur la quantité initiale d'acide lactique et la quantité restante, La différence nous donne la quantité qui a réagit.

Mode opératoire :

On prend un échantillon de polymère d'une masse $g = 0,6$ g et on fait dissoudre avec un mélange alcool- benzène (50-50)% , ensuite on titre avec une solution de KOH à 0,5N en présence de phénolphtaléine .Le virage vers le rose donne le volume de titrage $V = 2,7$ ml.

La quantité d'acide non réagi dans l'échantillon est donné par la relation :

$$Q\% = \frac{V \times T_R}{g} \quad T_R = \frac{N(KOH) \times Meq}{1000}$$

T_R : titre relatif

Meq : masse équivalente de l'acide lactique

Partie Expérimentale

$$T_R = \frac{0,5 \times 90}{1000} = 0,045 \text{ g/ml} \quad Q\% = 0,2025 \%$$

Dans la masse $g = 8,7 \text{ g}$ de polymère :

$$N = \frac{8,7 \times 0,2025}{100} = 0.0176 \text{ g}$$

L'avancement de la réaction est donné par :

$$P = \frac{N_0 - N}{N_0} = \frac{12,4 - 0,0176}{12,4} = 0,998.$$

N_0 : quantité d'acide lactique initiale

N : quantité d'acide lactique non réagi (restant).

$$\text{Le degré de polymérisation } D_p = \frac{1}{1 - P} = 500$$

$D_p = 500$, M de l'acide lactique = 90

La masse molaire de polymère = $36018 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{Le rendement } \eta = \frac{\text{Masse expérimental}}{\text{Masse théorique}}$$

$$M_{\text{thé}} = 9.92 \quad \eta = 0.87$$

Partie Expérimentale

500*90 $\longrightarrow$ 36018

12.4 $\longrightarrow$ $M_{\text{thé}}$

Le rendement $\eta=87\%$

Remarque :

Après quelque jours on remarque que le PLA qui était d'une consistance solide, devient de plus en plus pâteux, sa rigidité diminue ; selon la recherche bibliographique la polymérisation directe de l'acide lactique avec catalyseur ne tend pas vers des polymères utiles industriellement. En effet, chaque réaction de polymérisation génère une molécule d'eau qui réagit avec les groupements esters du polymère et dégrade la chaîne polymérique formée en de toutes petites unités polymériques. On observe alors un PLA de faible masse moléculaire. De plus, comme pour toutes polymérisations par étape, il y a un mauvais contrôle de la masse moléculaire.[Polymérisation du lactide par des catalyseurs β -diketiminates de zinc et de magnésium Par Frédéric Drouin Université de Montréal Août 2010]

Détermination de la masse moléculaire du PLA après 10 jours :

On procède de la même façon que la dernière fois pour déterminer la masse moléculaire :

Volume de KOH : $V=20\text{ ml}$

Titre relative : $T_R=0.045\text{g/ml}$

Quantité d'acide lactique non réagi dans 0.6g d'échantillon : $Q=1.5\%$

Degré d'avancement : $P=0.98$

Degré de polymérisation : $D_P=100$

La masse moléculaire moyenne de polymère après 10 jours est de:

$M=7218\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

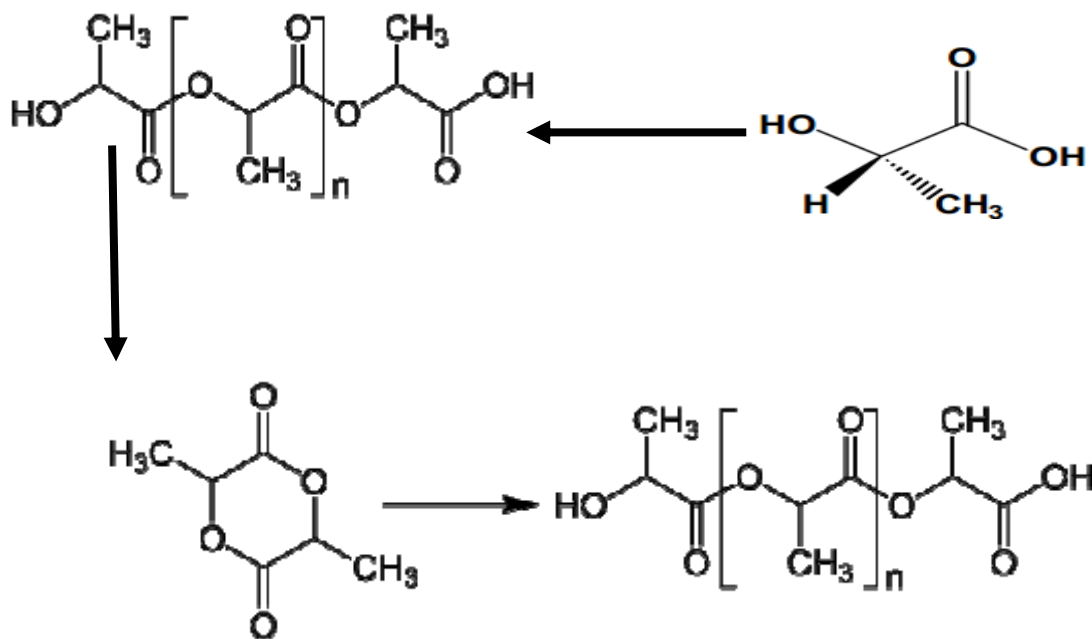
Conclusion :

Cela confirme que le polymère est instable.

Partie Expérimentale

Afin de remédier à cette instabilité du PLA ainsi synthétisé, on le dépolymérise en oligomères et ensuite en lactide.

Le lactide entre ensuite dans un cycle catalytique et le PLA est produit via une polymérisation par ouverture de cycle. Il est alors possible d'augmenter considérablement la masse moléculaire du PLA.



FigureI. 2 :Cycle de Polymérisation ACIDE LACTIQUE –PLA-LACTIDE -PLA

I.3-Synthèse indirecte du PLA :

I.3.1 .dépolymérisation de PLA en lactide :

par dépolymérisation du PLA obtenue par la synthèse directe on obtient des oligomères puis le lactides qui est un dimère cyclique.

C'est la méthode la plus utilisée industriellement, elle produit du PLA de hautes masses molaires. La synthèse se passe en trois étapes :

-Polycondensation : Formation d'oligomère de PLA

Partie Expérimentale

-Formation du lactide par dépolymérisation des oligomères de PLA

-Polymérisation du PLA par ouverture de cycle du lactide (ROP).

Le lactide est obtenue par hydrolyse du PLA , en milieu acide , à une température de 100°C pendant 1h. Après filtration on obtient le lactide de couleur blanc de formule chimique :



I.3.2.Analyse du Lactide :

I.3.2.1.La température de fusion :

La température de fusion du lactide a été déterminé par un fusiomètre (appareil de mesure de la température de fusion, **(voire annexe)**) :

$$T_f = 114^\circ\text{C}$$

Ce qui correspond à la température de fusion théorique.

I.3.2.2.Analyse par IR :

Ayant un spectre I.R de référence du lactide ,on réalise une analyse spectrale à l'aide d'un FTIR de marque bruker du lactide synthétisé (en ANNEXE sous le nom lactide dépolymérisation de PLA),du PLA qui a servis à la dépolymérisation et de l'acide lactique pur (voire ANNEXE le FTIR.)

I..3.2.2.1-Analyse du spectre Infra-Rouge de l'acide lactique :

La spectroscopie Infra-Rouge (IR) est une méthode d'analyse qui permet de déterminer les groupes chimiques présents dans une molécule. L'échantillon est traversé par un balayage de rayonnement Infra-Rouge dont l'énergie peut être absorbée par la molécule. Certains rayonnements sont absorbés pendant que d'autres sont transmis.

Un spectre IR indique la transmittance T (inverse de l'absorbance) exprimée en pourcentage, en fonction du nombre d'onde σ (inverse de la longueur d'onde) exprimée en cm^{-1} . Une transmittance de 100 % signifie qu'il n'y a pas d'absorption ;

Un spectre IR présente deux parties :

- « **L'empreinte digitale** » de 800 cm^{-1} à 1200 cm^{-1} : cette zone comporte de nombreux pics d'absorption difficile à interpréter. Seules 2 molécules parfaitement identiques peuvent avoir la même empreinte digitale.

Partie Expérimentale

- « La zone d'identification » de 1200 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} : cette zone comporte les bandes d'absorption caractéristiques des groupes chimiques.

Préparation des échantillons :

On a utilisés des fenêtres de KBr.

Appareillage et mesures

L'appareillage utilise est un spectromètre infrarouge a transformée de Fourier (IRTF) de type BRUKER. Le balayage s'effectue sur une longueur d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Chaque spectre représente la moyenne de 200 balayages avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Les spectres obtenus sont ensuite traités par le logiciel OPUS de BRUKER.(voire annexe)

Interprétation du spectre I.R de l'acide lactique :

Le spectre présente une bande large qui peut englober la liaison O – H (alcool) entre 3200 et 3700 cm^{-1} et la liaison O – H de l'acide carboxylique (2500 – 3200 cm^{-1}), bande fine vers 1750 cm^{-1} caractéristique de la liaison C = O, la bande C-C entre 1000 et 1250 cm^{-1} et la bande C-H entre 2800-3000 cm^{-1} .

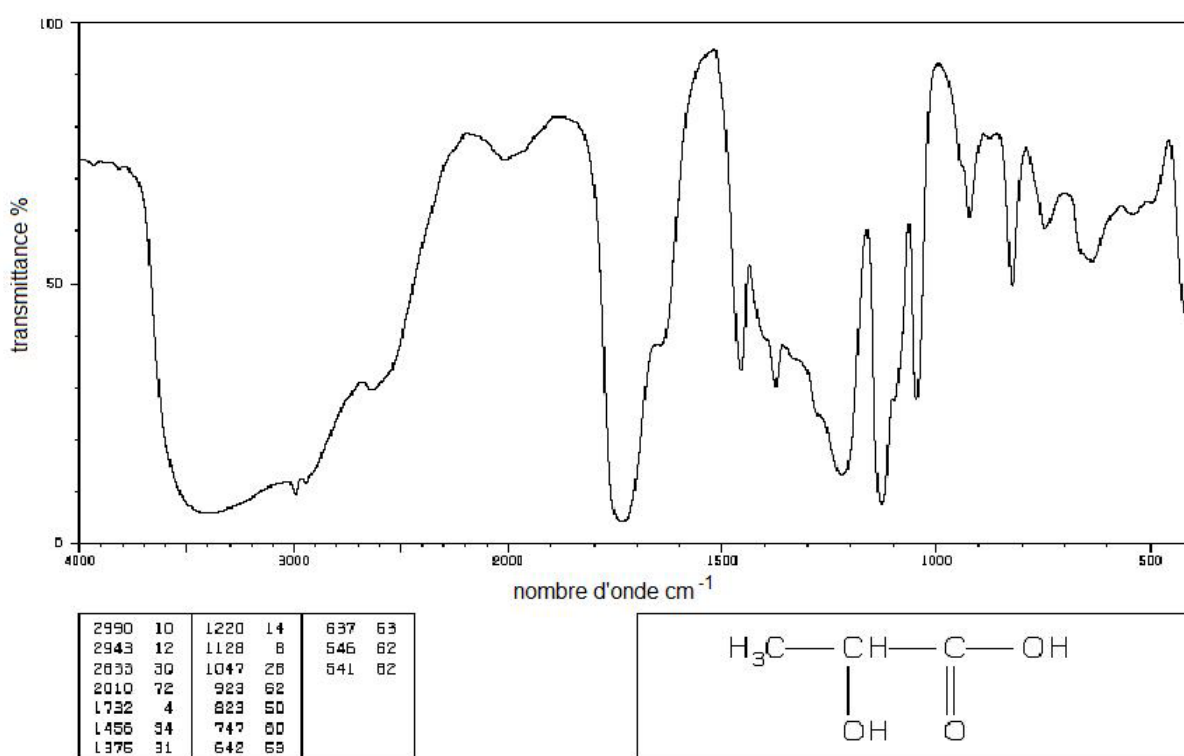


Fig I.3 Spectre théorique de l'acide lactique

Partie Expérimentale

Source : National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Christine RUELLEUX

I.3.2.2.2-Analyse du spectre Infra-Rouge de l'acide Polylactique :

Les études antérieures sur différents PLA ont permis d'établir des tableaux de référence dans lesquels se retrouvent les longueurs d'ondes et les groupements associés.

Ceci facilite l'identification des différentes bandes d'absorption. Le Tableau N° présente les différentes bandes observées pour le PLA semi cristallin en spectroscopie infrarouge.

Nous avons dans les analyses précédentes établis que le PLA qui fait l'objet de notre étude est un polymère semi cristallin. Nous pouvons de ce fait nous appuyer sur le tableau proposé par Kister pour faire une identification.

A partir du spectre infrarouge que nous avons obtenu expérimentalement, il est question d'identifier chaque pic et confirmer la nature réelle du polymère analysé. Suivant les différents groupements chimiques présents dans la molécule du PLA, le spectre infrarouge sera divisé en cinq régions.

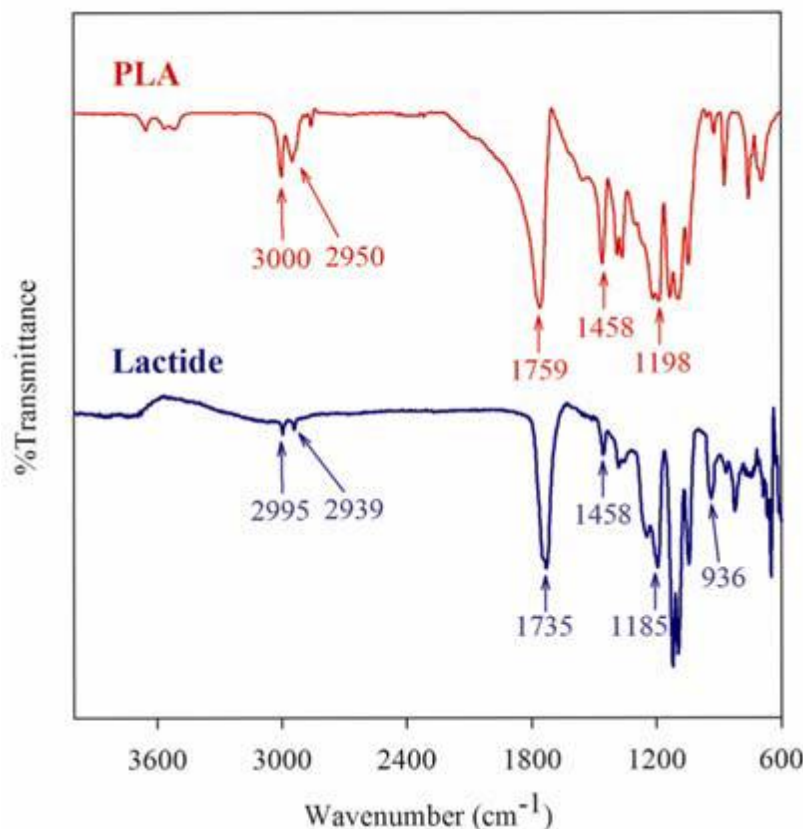
- La bande d'absorption d'intensité moyenne, apparue vers 864 cm^{-1} , correspond au signal d'élongation de la fonction alcane -C-C- .
- A $1090 - 1100\text{ cm}^{-1}$ on retrouve des bandes d'absorptions assez intenses qui, s'épaissent et qui confirment la présence de la fonction ester -C-O- qu'on retrouve également vers 1200 cm^{-1} .
- Les -C-H présents sous forme d'un mélange de vibrations de déformations symétriques et asymétriques se matérialisent par l'apparition de bandes d'absorptions prononcées dans la zone $1300 - 1452\text{ cm}^{-1}$.
- Le groupement carboxylique -C=O peut être identifié grâce à une bande d'absorption très intense présente à 1757 cm^{-1} .
- Les bandes d'absorptions à 2997 et 2950 cm^{-1} sont attribuables aux -CH- des groupements méthyles.

I.3.2.2.3-Analyse du spectre Infra-Rouge du Lactide :

Les spectres IR représentent des pics caractéristiques d'absorption du PLA et lactide à $3000-2939\text{ cm}^{-1}$ pour -CH stretching , $1759-1735\text{ cm}^{-1}$ pour -C=O stretching , 1458 cm^{-1} pour $\text{-CH}_3\text{ bending}$, et $1198-1185\text{ cm}^{-1}$ pour -C-O-C- vibration . Cependant, comme prévu, la bande d'absorption à 936 cm^{-1} pour -CO-O- cycle du lactide n'apparaît pas dans le

Partie Expérimentale

spectre IR du PLA. Cette bande est caractéristique du monomère lactide et a été utilisée pour différencier le PLA et le lactide.



FigI.4. spectre I.R. du PLA et le lactide

I.4-Synthèse du PLA par ouverture de Cycle (ROP) :

Catalyseurs utilisés dans la synthèse de PLA

En général, les catalyseurs utilisés consistent à des poudres métalliques, acides et bases de Lewis, composés organométalliques et de différents sels métalliques. Les catalyseurs organométalliques et en particulier les alkyles métalliques, les halogénures métalliques, les oxydes, les carboxylates et les alkoxydes sont très efficaces dans la synthèse d'un polymère de haut poids moléculaire. Un grand nombre de catalyseurs ont été étudiés pour la polymérisation de lactide pour de diverses applications, citant entre autres fer (Fe), $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, SnCl_4 , SnCl_2 , $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_6)_4$, lactate de zinc $[(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O}_2)\text{AlO}]_2\text{Zn}$. Des composés organiques comme les éthers couronne sont très efficaces pour la synthèse de PLA de pureté optique élevée et de haut poids moléculaire. De hauts poids moléculaires sont aussi obtenus lorsqu'un

Partie Expérimentale

initiateur de type chlorure de lithium est utilisé avec l'éthylène glycol et α -D-glucopyranoside. Certains catalyseurs comme oxyéthylméthacrylatetrialkoxyde d'aluminium, alkoxyde d'étain cyclique, Lithium et magnésium butyliques, diisopropylamide de lithium, bis(triméthyltriazacyclo hexane) peraseodymiumtriflate, yttrium (Y), et tris(isopropoxyéthoxyde) de yttrium sont trouvés très actifs dans la polymérisation de D,L-lactide dans une solution de dichloro-méthane. Des composés à base d'étain, en particulier acide Sn(II) bis-2-éthylhéxanoïque ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (figure 11), sont préférés pour la polymérisation de lactide à cause de leur solubilité dans le lactide fondu ainsi que dans les solvants organiques, activité catalytique élevée, et stabilité en cas de stockage. Le mécanisme prévu est aussi de type coordination-insertion comme le montre figure 12. Polymère de haut poids moléculaire, vitesse réactionnelle élevée, et faible degré de racémisation de polymère sont observés dans la réaction de polymérisation de lactide catalysée par ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Des conditions typiques sont à considérés dans ce type de polymérisation à savoir, température variant de 180 à 210 °C, des concentrations en ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) entre 100-1000 ppm, et un temps de 2 à 5 heures pour atteindre environ 95 % de rendement (**A. P. Gupta, 2007 ; B. Gupta, 2007**).

Le mécanisme du ROP est celui de coordination-insertion.

Mécanisme de coordination-insertion

C'est la méthode la plus étudiée pour la synthèse d'un polymère de haut poids moléculaire. Les catalyseurs utilisés dans cette méthode contient des orbitales «p» et «d» libres d'énergie avantageux (par exemple alkoxydes de Mg, Zn, Zr, Ti, Sn), ces catalyseurs possèdent une liaison covalente entre l'atome métallique et l'atome d'oxygène, et ainsi se comportent comme des acides de Lewis.

Le mécanisme de coordination-insertion peut être expliqué comme suit, d'abord, le mécanisme commence par la coordination de l'atome d'oxygène exocyclique du lactide avec l'atome métallique de l'initiateur. Cette coordination temporaire provoque l'augmentation du caractère nucléophile de la partie alkoxyde de l'initiateur ainsi que le caractère électrophile de groupement carbonyle de lactide. Ensuite, la liaison acyl-oxygène (entre le groupement carbonyle et l'atome d'oxygène exocyclique) du lactide est rompue et la chaîne de lactide produite est insérée sur la liaison acyl-oxygène de l'initiateur. La polymérisation se poursuivre pendant que les molécules de lactide sont ouvertes et insérées sur la liaison entre l'atome métallique et l'atome d'oxygène adjacente, tandis que l'autre extrémité i.e. l'alkoxyde terminale de l'initiateur devient une extrémité d'une chaîne inactif, la figure 10 présente le mécanisme de coordination-insertion. Avec cette méthode de synthèse, des polymères de haut poids moléculaire peuvent être obtenus (**A. P. Gupta, 2007**).

Partie Expérimentale

Il est également possible d'obtenir des PLA lourds par polycondensation sous certaines conditions: en milieu fondu/solide dans un système binaire de chlorure d'étain dihydraté/APTS(Acide Paratoluène Sulfonique). De façon relativement courte on peut alors synthétiser des P(L)LA de haut poids moléculaire avec de bons rendements. Cette réaction produit donc des PLA en poids comparable à ceux préparés par ROP avec d'autres types de catalyseurs.

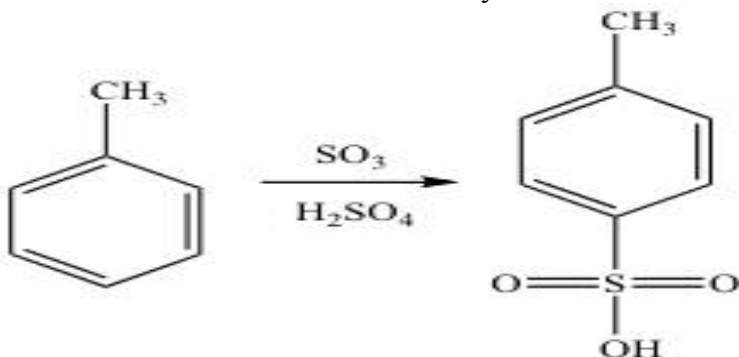
Ce système binaire est utilisé pour l'obtention du PLA par ouverture de cycle (ROP). Pour cela nécessite la synthèse du catalyseur APTS.

I.4.1.Synthèse du catalyseur APTS(l'acide paratoluène sulfonique) :

L'acide paratoluènesulfonique, ou APTS est un acide sulfonique, utilisé dans des synthèses organiques. Il est fréquemment utilisé en tant que catalyseur de la réaction d'estérification. Il est en général synthétisé par sulfonation du toluène.

C'est un très puissant acide organique.

La sulfonation directe à l'aide du trioxyde de soufre SO_3 ou de H_2SO_4 des composés aromatiques est aisée elle est utilisée pour la synthèse d'agents de surface anioniques du type alkylbenzène-sulfonates et l'obtention du toluènesulfonate, cumène-sulfonate... Elle permet aussi d'obtenir des intermédiaires de synthèse.



Toluène

Acide paratoluène sulfonique

Mode opératoire:

Dans un ballon, introduire:

Partie Expérimentale

17 ml de toluène;

12 ml d'acide sulfurique concentré.

-Surmonter d'un réfrigérant et porter à reflux pendant 45 minutes à une température comprise entre 110° et 130°C.

-Refroidir vers 70°C.

-Verser le mélange réactionnel avec précaution dans un bécher de 1l contenant 80 ml d'eau froide.

-Si il y a présence de deux phases, éliminer le toluène par décantation.

-Ajouter avec précaution et par petites fractions, 16 g de carbonate de sodium anhydre. Faire très attention aux débordements que risque d'entraîner le dégagement gazeux qui, se produit.

-Ajouter 20 g de chlorure de sodium. A l'aide d'une plaque chauffante avec agitation, chauffer le contenu du bécher aux alentours de l'ébullition jusqu'à dissolution du chlorure de sodium (éventuellement rajouter un peu d'eau).

-Refroidir dans la glace.

-Filtrer sur büchner, essorer, laver avec 15 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium.

-procédez à une recristallisation qui consiste à la mise en solution du produit dans 100 mL de solution de NaCl + traitement à chaud au noir de carbone (une spatulée de noir de C, agitation 5 min à une température proche de l'ébullition) + filtration à chaud + refroidissement du filtrat (recristallisation), filtration sur büchner, essorage, séchage.

- On peut enchaîner avec une recristallisation dans l'éthanol. (avec filtration à chaud si on s'aperçoit qu'il y a encore du NaCl non dissous)

A partir de ce catalyseur on réalise le ROP

I.4.2 Realisation de la synthese du PLA avec le catalyseur APTS :

Mode opératoire :

On met dans un ballon à un col une quantité de lactide de 1g (lactide obtenu par dépolymérisation de polymère) et le catalyseur qui est l'acide para toluène sulfonique et le chlorure d'étain , on a prit la quantité de 1% par rapport au quantité de réactif donc 0.01g Pour chaque réactif on maintien la température à 110-120°C , le chauffage est à reflux pendant 1h , on obtient le PLA ;on fait l'analyse IR .Le spectre sous le nom-produit après ROP .

Partie Expérimentale



Fig I.5 : montage pour la polymérisation du lactide

I.4.3. Détermination de la masse molaire de polymère par la méthode viscosimétrique :

I.4.3.1. Mesure des différentes viscosités de polymère :

Les viscosités de solutions de PLA de différentes concentrations préparées, allant de 0,2 à 0,5 g/dl ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre capillaire de type Ubbelohde dans un bain d'eau thermostaté à 30 °C. Le chloroforme a été utilisé comme solvant de dissolution du PLA. Les temps d'écoulement pour le chloroforme (t_0) et pour les solutions de différentes concentrations (t) ont été mesurées. Les viscosités relatives (i_r) ont été alors obtenues à partir des rapports de t_0/t , et les viscosités spécifiques (r_{sp}), qui est égale à $\ln i_r / c$, ont été tracées en fonction des concentrations préparées (c). L'intersection de la droite $r_{sp} = f(c)$ obtenue avec l'axe des ordonnées après extrapolation, nous a donné la valeur de la viscosité intrinsèque, $[\eta]$. La masse viscosimétrique de chaque polymère est donnée par l'équation de Mark - Houwink (**A. G. Andreopoulos, 1999 ; X. Kaitian, 1996**).

$$[\eta] = KM^a \quad (1)$$

où M est la masse moléculaire du polymère, K et a sont des constantes pour un système polymère-solvant à une température donnée. Dans le cas du système PLA-Chloroforme à 30 °C, les valeurs de a et K sont 0,82 et $1,29 \cdot 10^{-2}$ l/g, respectivement (**K. W. Kim, 2002**).

Partie Expérimentale

Méthode :

Viscosité d'une solution de polymère :

La dissolution d'un polymère dans un solvant augmente la viscosité de la solution. A partir de mesures de la viscosité de la solution pour différentes concentrations en polymère dissous, on peut calculer la masse molaire moyenne viscosimétrique. Elle est notée M_v qui n'est pas une valeur absolue car elle dépend du solvant utilisé et de la température.

La viscosité des solutions diluées de polymères (concentrations inférieure à 1%, pour obtenir des solutions newtoniennes), est réalisée avec un viscosimètre d'Ubbelohde. On détermine le temps d'écoulement des différentes solutions ainsi que leur densités.

On distingue :

- La viscosité cinématique ν est exprimée en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($1 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 1 \text{ centistokes}$).
- La viscosité dynamique η est exprimée en $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ($1 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 1 \text{ centipoise}$)

Viscosité cinématique : ν

Est donnée par la relation : $\nu = K \cdot t$

K constante caractérise le type de viscosimètre

T temps d'écoulement de la solution

Viscosité dynamique : η

Pour un même viscosimètre, Viscosité dynamique, elle peut se déduire de la précédente par la relation : $\eta = \nu \cdot d$. (avec d : masse volumique du liquide en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$).

On peut donc également travailler en valeur relative : $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\nu \cdot \rho}{\nu_0 \cdot \rho_0} = \frac{t \cdot \rho}{t_0 \cdot \rho_0}$

viscosité relative : $\frac{\eta}{\eta_0}$

Est déterminée en utilisant la relation : $\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t \cdot \rho}{t_0 \cdot \rho_0}$

Dans cette équation, t et t_0 se rapportent, respectivement, aux temps d'écoulement à travers le capillaire, d'un volume donné de solution et de solvant pur ; d et d_0 sont les densités de la solution et du solvant pur.

Partie Expérimentale

Le viscosimètre sera lavé à l'eau, puis séché à l'acétone entre chaque mesure.

La température est fixe

Déterminer les temps d'écoulement des solutions, en commençant par la plus diluée et terminant par la plus concentrée et ce pour un même volume de solution .

Utilisation du viscosimètre

	Description Le viscosimètre est constitué principalement par les trois parties tubulaires (1, 2 et 3), le tube capillaire (7) avec la sphère de mesure (8), la sphère des avant-coulants (9) (pour les viscosimètres selon Ubbelohde) et le vase à niveau (5). Au-dessus et au-dessous de la sphère de mesure (8), les marques annulaires M_1 et M_2 sont imprimées sur le tube (1). Ces marques définissent non seulement le débit de l'échantillon, mais aussi la pression hydrostatique moyenne h. Le tube capillaire (7) se termine dans la partie supérieure, réalisée comme calotte sphérique (6), du vase à niveau (5). Par la surface intérieure de cette calotte sphérique (6), l'échantillon s'écoule du tube capillaire (7) sous forme d'un film mince (niveau sphérique suspendu). Mode de remplissage Pour remplir le viscosimètre, incliner celui-ci d'environ 30° sur la verticale, le réservoir A' se trouvant en dessous du capillaire ; introduire ensuite suffisamment de liquide dans le tube 3 pour amener le niveau jusqu'au trait inférieur lorsque le viscosimètre est redressé. Le volume du liquide étudié sera toujours le même ! Pour faire monter le liquide dans le viscosimètre, placer un doigt sur le tube 2 et aspirer à l'aide d'une pro pipette par le tube 1 jusqu'à ce que le liquide atteigne le centre du réservoir C'. Débrancher alors la pro pipette puis retirer le doigt du tube. Mesurer le temps d'écoulement du liquide entre les repères B et C
--	--

Soit η la viscosité du solvant en l'absence de polymère dissous. Soit η_0 la viscosité de la solution contenant une concentration c de polymère dissous.

Partie Expérimentale

- *Viscosité relative* : c'est un nombre sans dimension représentant le rapport de la viscosité de la solution sur la viscosité du solvant :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_0}{\eta}$$

- *Viscosité spécifique* : (également sans dimension)

$$\eta_{spe} = \frac{\eta_0 - \eta}{\eta}$$

- *Viscosité réduite* : il s'agit du rapport de la viscosité spécifique sur la concentration en polymère dissous. La viscosité réduite a donc la dimension de l'inverse d'une concentration¹.

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

- *Viscosité intrinsèque* : notée $[\eta]$, il s'agit de la limite de la viscosité spécifique lorsque la concentration en polymère dissous tend vers zéro. La viscosité intrinsèque a également la dimension de l'inverse d'une concentration.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

- *Viscosité inhérente* : (dimension de l'inverse d'une concentration)

$$\eta_{inh} = \left(\frac{1}{c} \right) \times \ln(\eta_{rel})$$

I.4.4. Calcul de la masse molaire moyenne par la méthode viscosimétrique :

La loi de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) permet de relier la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à la masse molaire moyenne viscosimétrique M_v .

$$[\eta] = K \times M^\alpha$$

Partie Expérimentale

Il s'agit d'une relation semi-empirique. Les coefficients K et α varient avec le couple (solvant/polymère) considéré et la température de la solution. Il existe des tables donnant les valeurs de ces coefficients en fonction de ces paramètres.

La relation MHS peut être réécrite sous la forme suivante en prenant le logarithme de chacun de ces termes :

$$\ln([\eta]) = \ln(K) + \alpha \times \ln(M).$$

Cette relation linéaire permet de déterminer aisément les valeurs

des coefficients α et K . Si l'on représente $\ln([\eta])$ en fonction de $\ln(M)$, on devrait obtenir une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine $\ln(K)$.

Résultats :

A partir d'une solution mère de polymère à 1% , on prépare une série des solutions en utilisant le chloroforme comme solvant puis on mesure leurs densités à l'aide d'un pycnomètre de 10 ml et le temps d'écoulement à l'aide de viscosimètre décrit au dessus, les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau ci-dessous .

Tableau N°I. 1.

Concentration de polymère dans le chloroforme	temps d'écoulement (second)	Masse des liquides+ pycnomètres (g)	Masse volumique (g*cm ⁻¹)
0%(solvant)	8.75	29.9317	1.8057
0.3%	9.02	29.9485	1.8074
0.5%	9.05	29.9607	1.8086
0.7%	9.27	29.9729	1.8099

Avec la relation de la densité qui est donné par la relation :

$$D^{20} = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0}$$

M_0 : masse en gramme du pycnomètre vide = 11.8739 ;

M_1 : masse en gramme du pycnomètre rempli du solvant ;

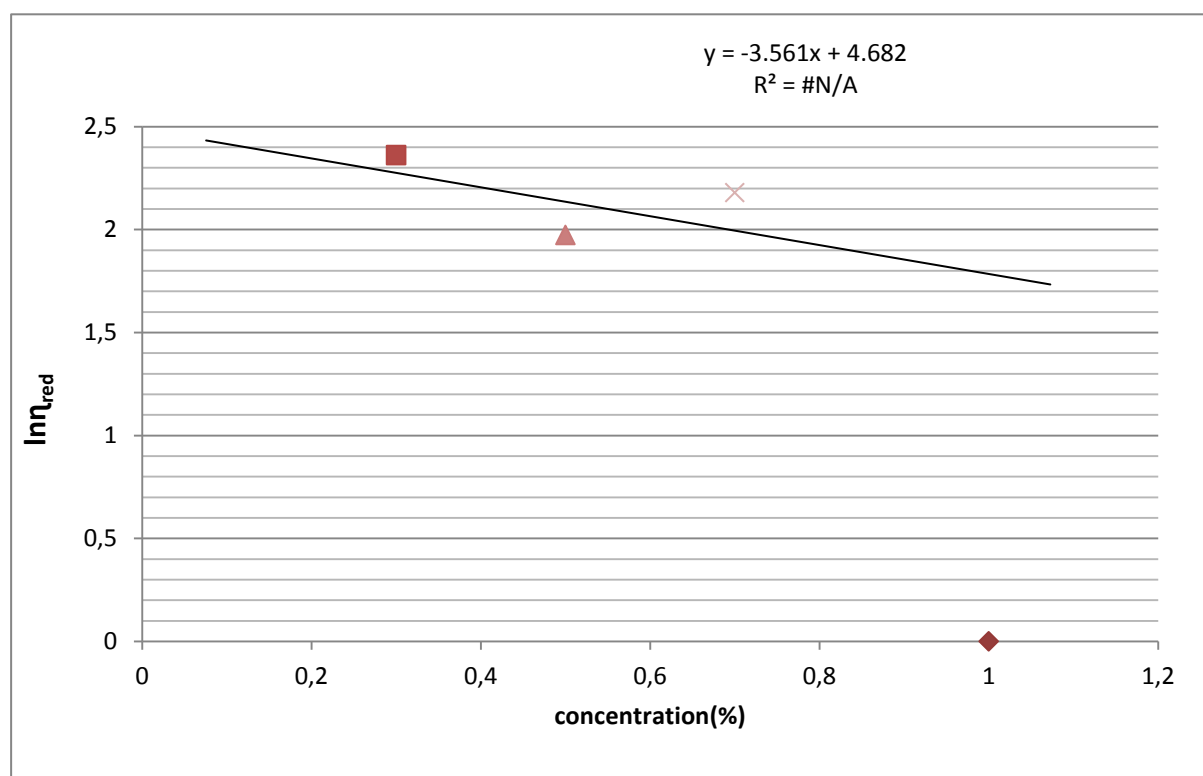
M_2 : masse en gramme du pycnomètre rempli d'un liquide.

Partie Expérimentale

Les résultats de calcul sont présentés dans le tableau ci-dessous avec $k=0.058253$ (constante du viscosimètre). **Tableau I.2**

C (%)	ν	η	d^{20}	η_{rel}	η_{sp}	η_{red}	$\ln \eta_{red}$
solvant	0.509713	0.920388	-	-	-	-	-
0.3	0.52544	0.94968	1.0009	1.031825	0.03182	10.6066	2.3614
0.5	0.527189	0.95351	1.0016	1.035986	0.035986	7.1972	1.9736
0.7	0.5400	0.977346	1.0022	1.061884	0.061884	8.84057	2.1793

A partir de tableau ,on trace le graphe $\ln \eta_{red}$ en fonction de la concentration de polymère dans le chloroforme ,on trace le graphe ci-dessous ;



Calcul de la masse molaire de polymère :

D'après l'équation : $y = -3.561x + 4.682$ forme $y=ax+b$ avec

$$b=4.682$$

Partie Expérimentale

$$\lim_{c \rightarrow 0} \ln \eta_{\text{int}} = b = 4.682$$

$$\eta_{\text{int}} = \exp b = 107.985$$

$$\eta_{\text{int}} = k * M^{\alpha} \text{ avec } \alpha = 0.82 \quad /K = 1.29 * 10^{-2} \text{ l/g}$$

$$M = \exp(\ln \eta_{\text{int}/k} / \alpha)$$

$$\text{Application numérique} \quad M = 34399.6 \text{ g/mole}$$

La masse molaire moyenne de PLA

$M = 34399.6 \text{ g/mole}$

Conclusion :

On remarque que la masse moléculaire avec ROP est élevée que avec le procédé directe, aussi il faut tenir compte de la stabilité de polymère qui est bien remarquable dans le deuxième procédé (ROP)

II-Extraction de l'acide lactique à partir du lactosérum acide :

II-1 Obtention du Lactosérum acide :

Les-lactosérums acides découlent des fabrications de pâtes fraîches, de pâtes molles (Camembert, etc.) et aussi de la fabrication de la caséine-acide.

On laisse fermenter 2 l de lait à température ambiante pendant 4 jours, deux couches sont ainsi formées, la partie inférieure représente le lactosérum, la quantité récupérée est de 1.2 l, son pH= 5.16 ;le pH est mesuré par un Ph mètre de HANNA présenté en ANNEXE

Partie Expérimentale

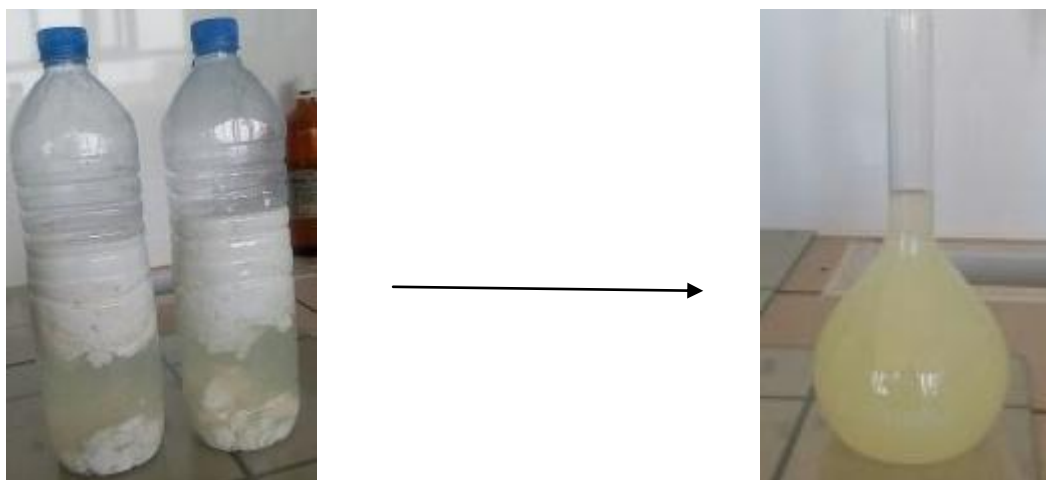


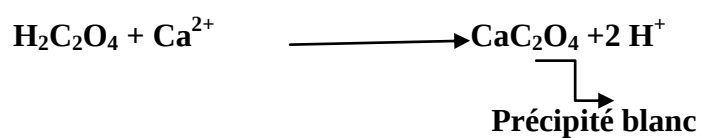
Fig II. 1fermentation du lait

II-2-Concentration du lactosérum (formation de sel) :

Dans un bécher d'un litre , on fait évaporer 1l de lactosérum au bain marie jusqu'à un volume de 300ml appelé sirop, après refroidissement on ajoute 50 ml d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) à 1N , un précipité blanc se forme c'est l'oxalate de calcium, on l'élimine par filtration.



Fig II.2 Bain marie



Partie Expérimentale

On fait encore évaporer le lactosérum démunis de calcium, jusqu'à un volume de 50 ml qui a une couleur marron, au même temps on ajoute 4ml de l'acide sulfurique .,on ajoute une quantité d'eau on chauffe dans le bain marie 30 mn, pour décolorer, puis on filtre on laisse sécher on détermine sa température de fusion .

$T_f > 300^\circ\text{C}$

Insoluble dans le chloroforme

On réalise le spectre IR (sous le nom lacto H₂SO₄)

Conclusion :

On peut dire que ce dernier est un mélange de sels d'acide lactique (lactate de Zn ; deK....) d'où il est nécessaire de réaliser une analyse par ICP-AES pour confirmer ce résultat.

Par conséquent on peut dire que l'acide lactique a été séparé du lactosérum sous forme de sels, par hydrolyse de ces sels on obtient l'acide lactique.

II-2- Extraction de l'acide lactique par un solvant :

On réalise une extraction de l'acide lactique avec un volume de 40ml d'alcool iso amylique [voir ref] pour un volume de 1700ml de lactosérum avec une agitation magnétique pendant 1h.

On obtient deux couches (organique et aqueuse) qu'on sépare avec une ampoule à décanter, la , séparation a duré 2 jours.

On récupère la couche supérieure (organique) on l'a fait sécher avec le sulfate de sodium (Na₂ SO₄).

On distille sous vide à l'aide d'un rotavapor (voir fig N°...) à une température de 50° C

Dans le laboratoire on dispose d'une pompe qui ne peut pas atteindre la pression demandée,

Par conséquent la séparation du solvant et l'acide lactique est partielle, d'où la nécessité de réaliser une courbe d'étalonnage avec des concentrations différentes d'acide lactique et l'alcool iso-amylique, en mesurant chaque fois l'indice de réfraction .

on trace la courbe $\eta^D_{20} = f(C)$.

par extrapolation on détermine la concentration de l'acide lactique extrait .

les résultats de travail est présenté dans le **tableau II .1**

Alcool iso amylique (%)	Acide lactique (%)	$\eta_{D_{20}}$
0	100	1.4205
25	75	1.4175
50	50	1.4125
75	25	1.409
100	0	1.4020

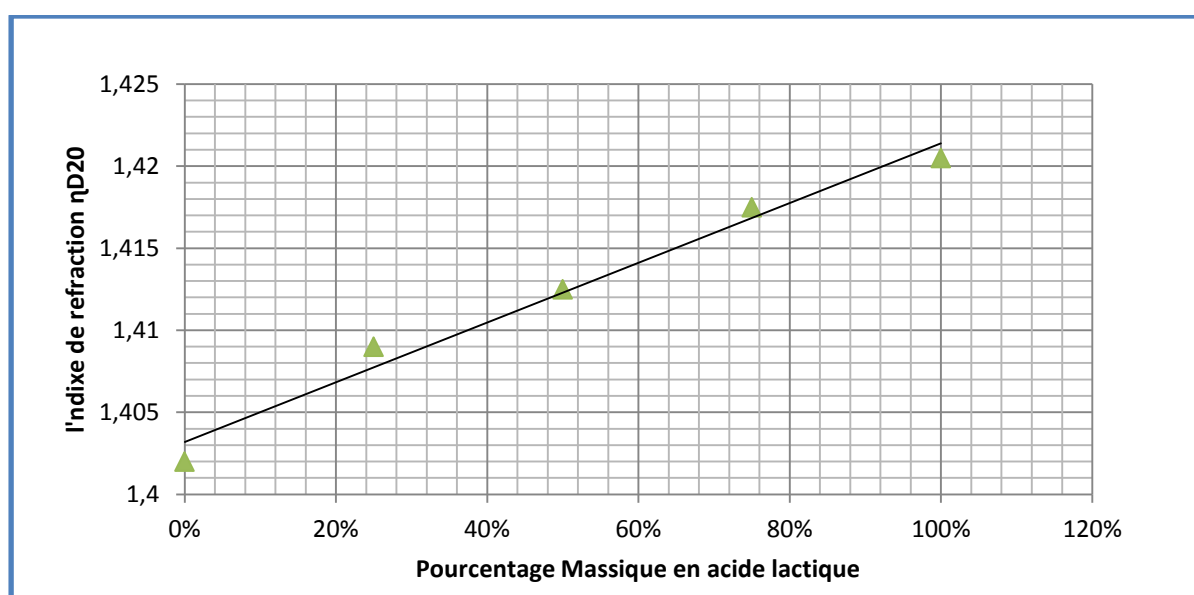
Les valeurs obtenues pour les deux couches :

Partie Expérimentale

Couche inférieure : $n = 1.3315$. (hors l'intervall)

Couche supérieure : $n = 1.4035$

L'indice de réfraction en fonction de concentration de l'acide lactique dans l'alcool iso amylique



Par projection le pourcentage correspondant au valeur de l'échantillon est 2%

Conclusion :

Remarque que la quantité de l'acide lactique extrait est petite, cela est due au pompe qui n'est pas puissante (pression de l'ordre de 300mmHg)



Fig N°II. 3 Décantation

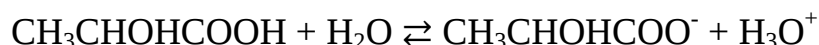


Fig II.4 Rotavapor

II-3--Extraction de l'acide lactique sous forme de lactate de sodium :

En solution, le groupe carboxyle $-\text{COOH}$ peut perdre un ion H^+ . Ainsi l'acide lactique se transforme en ion lactate : $\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$.

L'acide lactique est soluble dans l'eau et considéré comme un acide faible ($\text{pK}_a=3,90$), c'est-à-dire que la réaction de dissociation dans l'eau n'est pas totale :



On trouve donc à la fois en solution l'acide lactique et sa forme basique, l'ion lactate, en proportions variables selon le pH.

Mode opératoire

Sans évaporation excessive (2l $\longrightarrow$ 700ml), on ajoute une solution de NaOH (1.9g de NaOH dans 3.4 ml de H_2O) et on chauffe à reflux au bain marie à 110°C pendant 30 minute, le lactate de sodium se forme facilement, il est relarguer par une solution saturé de NaCl ,puis filtré et séché. Il est considéré aussi comme un sous produit du lactoserum .Il peut être utilisé dans la fabrication de savons maison (de 1 à 3%) pour un démoulage et une découpe plus faciles. Excellent agent hydratant, il améliore la qualité de la mousse et réduit le pH. On l'utilisera également dans les crèmes et lotions car c'est un humectant qui peut remplacer la glycérine avantageusement. Il est par ailleurs plus hydratant.

Partie Expérimentale

II.3.1 Détermination de la quantité d'acide lactique dans le lactosérum acide :

La masse de précipité 0.94g

Masse molaire de lactate de sodium 112.06

Masse molaire de l'acide lactique 90.06g

La quantité d'acide lactique dans 700 ml de lactosérum est de 0.755g.

Afin de terminer cette partie qui concerne l'extraction de l'acide lactique, et valorisation du lactosérum, des industries laitières Algérienne, un mémoire de Magister en Biologie option Biochimie et Microbiologie appliquées. Faculté des sciences, Département de Biologie. UMBB.a traité ce sujet dont le thème est « Essai d'optimisation de la production d'acide lactique sur lactosérum par streptococcus thermophilus » Année 2008.

II. 4. Etude Economique :

Plus un lait est frais, moins il contient d'acide lactique. La concentration en acide lactique dans un lait s'exprime en degré Dornic (°D) : 1 °D correspond à 0,1 g d'acide lactique par litre de lait. Un lait frais contient de 15 à 18 °D, il caille à 60–70 °D.

Pour 1000 l de lait on peut extraire 6 à 7 kg d'acide lactique.

Si on considère la 1ère expérience dont on a fait la polymérisation sans catalyseur, on peut calculer le rendement par rapport au lactosérum :

10 ml d'acide lactique (12.4g) produit un polymère de masse $m=10.04g$

Une règle de trois :

12.4g	→	10.4g
6000g	→	x

$X=4858.06 \text{ g}$

$X = 4.85 \text{ kg}$

Pour 1000 l de lait on obtient 4.85 Kg de polymère .

On peut faire les calculs pour le lactosérum

Si on considère 1 l de lait donne 0.8 l de lactosérum (d'après les expériences réalisées au laboratoire)

Partie Expérimentale

Donc pour 800 l de lactosérum on obtienne la même quantité de polymère 4.85

Conclusion

L'évolution des industries fromagères en Algérie conduit à une production de lactosérum de plus en plus importante.

Longtemps considéré comme un résidu encombrant, et très polluant, de nouvelles technologies permettent aujourd'hui d'en séparer les principaux constituants afin d'en tirer des produits très élaborés.

Notre étude s'est portée sur l'extraction de l'acide lactique dans le lactosérum acide qui contient 60–70 °D.

Afin de maîtriser la synthèse du polymère (PLA) à partir de l'acide lactique issue du lactosérum, on s'est basé sur la polymérisation de l'acide lactique pur, il sera utilisé comme référence.

Cette polymérisation peut être directe, en absence de catalyseur, pour une durée de 30h, nous fournis un polymère très stable.

En présence de catalyseur, la réaction se déroule en 30 min, mais il est très instable, sa masse moléculaire est basse.

Il est également possible d'obtenir des PLA par dépolymérisation du polymère préparée par la méthode directe, en lactides sous certaines conditions: en milieu fondu/solide dans un système binaire de chlorure d'étain di hydraté/APTS (Acide Para toluène Sulfonique). De façon relativement courte on peut alors synthétiser des PLA très stable, de haut poids moléculaire avec de bons rendements nommé la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), sa masse moléculaire est déterminée par la méthode viscosimétrique.

L'analyse et l'identification de ces composés (PLA et Lactide) a été réalisé par la méthode spectroscopique d'absorption moléculaire infrarouge.

Une deuxième partie est consacrée à l'extraction de l'acide lactique du lactosérum sous forme de sels, et par un solvant l'alcool iso-amyle.

D'autres méthodes d'extraction sont suggérer pour évaluer le meilleur rendement.

Suggestion :

1-Afin de compléter ce travail et de mettre en application le polymère PLA, nous suggérons de faire des analyses thermique et mécanique, pour déterminer le différent mode de transformation de ce dernier.

2-Il existe d'autres méthodes d'extraction de l'acide lactique du lactosérum, on propose aussi de les étudier afin d'aboutir à un procédé pour un meilleur rendement et à bas coûts.

On peut aussi extraire l'acide lactique du lactosérum par le Procédé de préparation de lactate deméthyle

EP 2956434 A1 (Source du texte : [WO2014125020A1](#))

Résumé

L'invention concerne un procédé de préparation de lactate de méthyle comprenant les étapes consistant à - amener un liquide aqueux comprenant de l'acide lactique, du méthanol et au moins 5 % en poids d'un sel de chlorure dissous choisi parmi le chlorure de magnésium, le chlorure de calcium et le chlorure de zinc dans des conditions de réaction, ce qui permet d'obtenir du lactate de méthyle, un agent d'extraction étant ajouté au mélange réactionnel avant, pendant et/ou après la formation de lactate de méthyle - soumettre le mélange réactionnel à une étape de séparation liquide-liquide, une phase organique comprenant le lactate de méthyle et l'agent d'extraction étant séparée d'une phase aqueuse comprenant le sel de chlorure dissous. L'agent d'extraction comprend de préférence un ou plusieurs composés choisis parmi les cétones en C5+ et les éthers en C3-C10, en particulier les cétones en C5-C8, plus particulièrement la méthylisobutylcétone. Le procédé selon l'invention permet une production efficace de lactate de méthyle et à un rendement élevé.

Numéro de publication EP2956434 A1

Type de publication Demande

Numéro de demande EP20140704774

Numéro PCT PCT/EP2014/052815

Date de publication 23 déc. 2015

Date de dépôt 13 févr. 2014

Date de priorité 14 févr. 2013

Autre référence de publication [CA2898516A1](#), 8 autre(s) »

Inventeurs [Krieken Jan Van](#), [Haan André Banier De](#), [Breugel Jan Van](#)

Déposant [Purac Biochem bv](#)

Exporter la citation [BiBTeX](#), [EndNote](#), [RefMan](#)

[Citations hors brevets](#) (1), [Classifications](#) (7), [Événements juridiques](#) (4)

Liens externes: [Espacenet](#), [Registre européen des brevets](#)

Référence bibliographiques

[1] La chimie des polymères – Foxit Reader Support des cours (Université médicale Virtuel francophone)

[2] Jean Pierre Mercier –Ernest Maréchal 1993, Caractéristiques moléculaires des polymères (livre) chimies des polymères

[3] Hatem Ben Ramdane Faculté des sciences de Tunis Département chimie Chapitre IV -2 polycondensation

[4] Cours Polymère (pdf)

[5] Jean-Luc WERTZ L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché

Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech

Document FARR-Wal – Avec le soutien de la Région Wallonne – DGO3/4 Réf .2010_xx_xx
année 2011

[6] Jean-Luc WERTZ L'amidon et le PLA , PH A, PE et PET Avec la collaboration de Cécile Heneffe (1), du Pr. Aurore Richel (2) et du Pr. Patrick Gerin (3) Novembre 2016

[7] Aurélie ALBA Thèse de doctorat de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Chimie moléculaire Thème « catalyse organique de polymérisation par ouverture de cycle

synthèse de polymères biodégradables a visée pharmacologique » Le 12 novembre 2009

[8] Thierry Payot thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de lorraine

Thème « développement d'un procédé intègre de production et d'extraction d'acide lactique par un bacille thermophile »

[9] Frédéric HILD Thèse de doctorat Thème « Synthèse de polyester et poly carbonates : polymérisation en milieu homogène en vue d'une utilisation au milieu hétérogène permettant le recyclage de l'initiateur de polymérisation » 8 novembre 2012

[10] Daniel morabito thèse doctorat thème « production de l'acide lactique par lactobacillus casé sur le lactosérum »

[11] Lachbi Samia thèse de magistère thème « Valorisation des rejets de l'industrie laitière par techniques membranaires (ultrafiltration) 2009

[12] CGBio –admission 2015 Docts pdf source France agri mer : septembre 2013 numéro 2

ANNEXE



figure : fusion mètre .



Figure :pH mètre .



Figure : appareil pour la compression des pastilles



Figure : Supports pour pastilles ; Spectrophotomètre de Fourier modèle ALPHA-T

propriétés physiques désirables et dont le prix est relativement bas. Parmi ces alcools, l'alcool isoamylique a l'avantage d'extraire de la solution aqueuse une faible quantité de sucre qui constitue l'impureté la plus fréquente dans les solutions d'acide lactique du commerce. Il a donc été décidé de procéder à un examen plus approfondi de l'extraction de l'acide lactique de ses solutions aqueuses, par l'alcool isoamylique.

Extraction de l'acide lactique par l'alcool isoamylique

Cette étude a été entreprise au moyen d'alcool isoamylique chimiquement pur ayant subi cependant un traitement complémentaire de purification par distillation dans une colonne de laboratoire. On a ainsi pu obtenir un produit bouillant entre 131,5 et 132°, présentant un indice de réfraction de 1,4085 à 15° et possédant, par conséquent, les caractéristiques physiques de l'alcool isoamylique pur [10].

Le tableau ci-dessous indique le coefficient de distribution de l'acide lactique entre l'eau et l'alcool isoamylique et l'influence, sur ce coefficient, d'un certain nombre de facteurs tels que température, concentration de l'acide dans la solution aqueuse, et présence de différents produits d'addition.

On a opéré dans certains cas, non seulement sur l'alcool distillé ou non distillé, comme il a été indiqué précédemment, mais également sur l'acide lactique chimiquement pur du commerce, ainsi que sur l'acide lactique brut et non purifié.

COEFFICIENT DE DISTRIBUTION DE L'ACIDE LACTIQUE ENTRE L'EAU ET L'ALCOOL ISOAMYLIQUE.

Cw = concentration du corps dissous dans la phase aqueuse, g/100 cm³.

Cs = concentration du corps dissous dans la phase organique, g/100 cm³.

K = Cs/Cw.

Température Degré C.	Produit d'addition	Cw	K
25		2,18 b	0,430 a
25		4,28 b	0,447
25		5,58 b	0,446 a
25		8,03 b	0,462 a

Température Degré C.	Produit d'addition	Cw	K
25		11,93 b	0,487 a
25		16,24 b	0,509 a
25		22,38 b	0,563 a
38,9		4,07 b	0,479
49,5		3,99 b	0,505
58,5		3,91 b	0,527
25	5 % HCl	1,99 b	0,545
25	5 % NaCl	4,12 b	0,480
25	20 % NaCl	3,22 b	0,686
25	5 % SO_4Na^2	4,07 b	0,462
25		4,26 c	0,442 a
25		5,64 c	0,452 a
25		8,41 c	0,470 a
25		16,51 c	0,521 a

a : alcool purifié par distillation.

b : acide lactique chimiquement pur.

c : acide lactique brut.

En utilisant ce tableau, il est possible par exemple, d'établir l'influence de la concentration sur le coefficient de distribution de l'acide lactique entre l'eau et l'alcool isoamylique, aussi bien dans le cas de l'acide lactique pur que dans le cas de l'acide lactique du commerce. Si on admet que l'impureté acide est entièrement sous forme d'acide acétique, et si on tient compte de la présence de cet acide, on constate que la courbe représentant le coefficient de distribution en fonction de la concentration est pratiquement la même, qu'il s'agisse d'acide lactique pur ou d'acide lactique du commerce.

On a également étudié avec les résultats numériques reproduits dans le tableau, la variation de la solubilité de l'alcool isoamylique dans les solutions aqueuses d'acide lactique. On constate que cette solubilité reste faible, lorsque la concentration en acide lactique reste de l'ordre de grandeur de celle des solutions d'acide brut qu'on aurait pratiquement à traiter. On peut donc admettre que la perte de solvant dans une colonne d'extraction ne serait pas importante.

Etude d'une installation industrielle de récupération de l'acide lactique

Pour qu'une installation de récupération d'un corps dissous

