

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

M^{lle} BOUZAK FATMA ZOHRA

Le 28 Octobre 2020

Thème

Elaboration et formulation de biomatériaux issus de ressources naturelles

Devant les membres de jury:

M ^{me} DJEBARRI Baya	Maitre de conférences B -UMBB	Présidente
M ^{me} GUEMMOUR Hind	Maitre de conférences B -UMBB	Promotrice
M ^{me} KHIER Nawal	Maitre de conférences B -UMBB	Examinatrice

Dédicaces

Pour **ma chère mère**, et **mon père** affectueux pour leur soutien, leur patience leur sacrifice et leur amour. Vous avez été la raison de mon compromis et de ma persévérance. J'espère être à l'image que vous vous êtes faite de moi, que dieu tout puissant vous garde, vous bénisse, vous préserve et vous procure santé et longue vie.

A ma sœur, à mes frères, à mes amis, à ma petite et grande famille pour l'amour, le respect et le courage que je suis toujours octroyé. Je vous dédie ce travail, expression de mon profonde gratitude, à mes vœux les plus sincères de bonheur et succès.

Fatima

Remerciements

Je tiens à remercier tout premièrement Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience, qu'il m'a donné durant toutes ces longues années. Ça nous fait plaisir de prendre ces quelques lignes, si peu nombreuses, afin de remercier les personnes qui nous ont soutenus durant notre mémoire.

Je remercie ma promotrice **M^{me} H. QUEMMOUR**, Maître de conférences à l'UMBB, qui a suivi de très près ce travail, pour son aide, sa patience, sa rigueur, sa disponibilité et tous les conseils qu'elle m'a prodigué durant ma préparation de ce mémoire.

J'adresse mes plus vifs remerciements aux membres du jury, à **M^{me} B. Djabbari**, Maître de conférences à l'UMBB, pour l'honneur de m'avoir fait en présidant le jury de ce mémoire.

Mes vifs remerciements à **M^{me} N. Kheir**, Maître de conférences à l'UMBB d'avoir accepté de consacrer de leur temps pour examiner ce travail, leurs critiques et suggestions contribueront à l'amélioration de ce manuscrit.

Je tiens également à remercier tous mes collègues des études pour leurs soutiens et leur motivation.

Que tous mes amis sans exception, ils sont nombreux, nous ne pouvons tous les citer mais nous ne les oublions.

Enfin, que toutes les personnes ayant contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail, soient chaleureusement remerciées.

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I

Généralité sur les polymères

I.1. Introduction	4
I.2. Les monomères	4
I.3. Les polymères	4
I.4. La polymérisation	4
I.5. Classification des polymères	4
I.5.1. Selon la constitution	5
I.5.2. Selon leur nature chimique	6
I.5.3. Selon leur origine	7
I.5.4. Selon leur structure de chaîne (dimensionnalité)	7
I.5.5. Selon leur comportement thermique	9
I.5.6. Selon leur domaine d'application	10
I.5.7. Selon leur importance économique	10
I.6. Les propriétés physiques	11
I.7. Les propriétés thermiques	11
Références bibliographiques	12

Chapitre II

Les Bioplastiques-Amidon

II.1. Les bioplastiques	13
II.2. Biodégradabilité des biopolymères	13
II.3. Structure et propriétés des bioplastiques	14
II.4. Paramètres intervenant dans la biodégradation	14
II.4.1. Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation	14
II.4.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation	14
II.5. Mécanismes de biodégradation	14
II.5.1. Première étape (détérioration du polymère, biofragmentation)	14
II.5.2. Seconde étape (bioassimilation, minéralisation)	15
II.6. Classification des bioplastiques	15

II.6.1. Bioplastiques naturels issus directement de la biomasse	16
II.6.2. Bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne	16
II.6.3. Bioplastiques issus des biotechnologies	17
II.6.4. Bioplastiques pétrochimiques biodégradables	17
II.7. Amidon.....	17
II.8. Structure et Composition chimique de l'amidon	18
II.8.1 Amylose	19
II.8.2. Amylopectine	19
II.8.3. Fraction glucidique	21
II.8.4. Fraction non glucidique	21
II.8. 5. Les lipides	22
II.8.6. Fraction minérale.....	22
II.9. Structure physique de l'amidon natif.....	23
II.10. Morphologie des grains d'amidon	23
II.11. Amidon thermoplastique	24
II.12. Structure cristalline des grains d'amidon	25
II.13. Modification structurale de l'amidon thermoplastique	26
II.13.1. En présence d'eau, avec chauffage.....	26
II.13.1.1. La gélatinisation.....	26
II.13.1.2. La rétrogradation.....	26
II.13.2. Hydrolyse des amidons	27
II.13.2.1. Hydrolyse acide.....	27
II.13.2.2. Hydrolyse enzymatique	27
II.14. Rôle et influence des agents plastifiants.....	28
II.15. Les plastifiants utilisés	29
II.15.1. L'eau	29
II.15.2. Le glycérol.....	29
II.16. Applications	29
II.16.1. Les mélanges polymères biodégradables à base d'amidon plastifié	30
Références bibliographiques	31

Chapitre III

Partie Expérimentale

III.1. Introduction	35
III.2. Les produits	35
III.2.1. Amidon	35
III.2.2. Le glycérol	37
III.2.3. Eau	38
III.3. Procédé d'extraction de l'amidon de pomme de terre	38
III.3.1. Matériel et méthode	38
III.4. Préparation des bioplastiques	41
III.5. Spectroscopie infrarouge en Réflectance Totale Atténuée FTIR / ATR	43
Références bibliographiques	44

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV.1. Introduction	45
IV.2. Extraction d'amidon de pomme de terre.....	45
IV.3. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge en réflectance totale atténuée FTIR /ATR de l'amidon	46
IV.4. Obtention des bioplastiques	50
Références bibliographiques	52

Conclusion Générale	53
----------------------------------	----

Liste des figures

Chapitre I : Généralité sur les polymères

Figure I.1. L'assemblage des monomères pour l'obtention des polymères [3].	4
Figure I.2. Représentation schématique d'un polymère linéaire.	8
Figure I.3. Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel: carbone graphite	8
Figure I.4. Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel	8

Chapitre II : Les Bioplastiques-Amidon

Figure II.1. Mécanisme de biodégradation	15
Figure II.2. Différents classes de bioplastiques biodégradables [8].	16
Figure II.3. Formule chimique du glucose	18
Figure II.4. Structure chimique de l'amylose [23]	19
Figure II.5. Structure chimique de l'amylopectine [23]	20
Figure II.6. Chaîne ramifiée de l'amylopectine [27]	21
Figure II.7. Structure d'un grain d'amidon [27]	23
Figure II.8. Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB [36]	24
Figure II.9. Schéma du mécanisme de plastification [37]	24
Figure II.10. Transformation d'amidon natif en amidon plastifié [37]	25
Figure II.11. Diagrammes de diffraction des rayons X des amidons de type A, B et C [38]	25
Figure II.12. Gélatinisation et rétrogradation de l'amidon [23]	27

Chapitre III: Partie Expérimentale

Figure III.1. Les différents types d'amidon	35
Figure III.2. Structure de l'amidon: a/ amylopectine b/ l'amylose [1]	36
Figure III.3. Formule du glycérol	37
Figure III.4. Première étape de l'extraction de l'amidon de pommes de terre	39

Figure III.5. Filtration de l'amidon.....	39
Figure III. 6. Récupération et séchage de l'amidon.....	40
Figure III.7. Poudre final d'amidon de pomme de terre	40
Figure III. 8. Les étapes de préparation d'un film plastique à base d'amidon.....	42
Figure III. 9. Récupération d'un film bioplastique à base d'amidon.....	42
Figure III. 10. Appareil de Spectroscopie infrarouge en Réflectance Totale Atténuée (ATR/FTIR).	43

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Figure IV. 1. Composition chimique de tubercule de pomme de terre [1].....	45
Figure IV. 2. Le spectre ATR/FTIR de l'amidon de pomme de terre.....	47
Figure IV. 3. Le spectre ATR/FTIR d'amidon du riz	48
Figure IV. 4. Le spectre ATR/FTIR d'amidon de maïs.	49
Figure IV. 5. Photographie des films bioplastiques à base d'amidon	51

Liste des tableaux

Chapitre II : Les Bioplastiques-Amidon

Tableau II.1 : Teneur en amylose et amylopectine pour quelques sources botaniques..	19
Tableau II.2: Composition des différents amidons exprimée en % de matière sèche [34].....	22
Tableau II. 3 : Les plastifiants communs pour un certain nombre de sources d'amidon [48].	26

Chapitre III: Partie Expérimentale

Tableau III.1 : Principales propriétés chimiques et physiques de l'amidon... ..	36
Tableau III.2 : Principales propriétés physico- chimiques du glycérol.... ..	37

Chapitre IV : Résultats et Discussions

Tableau IV. 1. Attribution des différentes bandes de vibration de l'amidon du riz.....	49
Tableau IV. 2. Attribution des différentes bandes de vibration d'amidon de maïs.....	49

Liste d'abréviation

- ❖ DP : Degré de polymérisation
- ❖ ADN : Acide désoxyribonucléique
- ❖ PE : Polyéthylène
- ❖ PVC : polychlorure de vinyle
- ❖ PS : Polystyrène
- ❖ PP : Polypropylène
- ❖ Tg : Température de transition vitreuse
- ❖ Tf : Température de fusion
- ❖ H₂O : Eau
- ❖ CO₂ : Dioxyde de méthane
- ❖ CH₄ : Méthane
- ❖ UV : Ultraviolette
- ❖ PHA : Polyhydroxyalcanoates
- ❖ PHB : polyhydroxybutyrate
- ❖ PHBV : Polyhydroxybutyrate-valérate
- ❖ PLA : Acide poly lactique
- ❖ PCL : poly (ϵ -caprolactone)
- ❖ PBSA : poly (butylène succinate adipate
- ❖ PBAT : le poly (butylène adipate téréphtalate)
- ❖ L : Longues
- ❖ μm : Micro mètre
- ❖ MEB : Microscopie électronique à balayage
- ❖ DRX : Diffractométrie de rayon X
- ❖ HCL : acide chlorhydrique
- ❖ m_i : Masse initiale
- ❖ g : Gramme
- ❖ m_f : Masse finale
- ❖ Rdt : Rendement
- ❖ ATR : Réflectance Totale Atténuée
- ❖ FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- ❖ L : Litre

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

Les biomatériaux issus de ressources naturelles et renouvelables suscitent, cette dernière décennie, un intérêt de plus en plus croissant pour des raisons aussi bien économiques qu'écologique. En effet, la diminution des ressources fossiles et le souci grandissant de la préservation de l'environnement sont à l'origine de cette tendance. Ce phénomène s'est accéléré plus récemment par la mise en place de politiques de développement durable qui visent à promouvoir des solutions plus respectueuses de l'environnement dans le domaine des énergies et des matériaux [1-6].

L'orientation actuelle de la recherche en biomatériaux indique un fort accroissement du développement de produits polymères biodégradables. Les polysaccharides sont des polymères naturels ou « biopolymères » peuvent être d'origine, végétale (cellulose, amidon) ou animale (chitine, chitosane). Dans ce contexte de la valorisation de la biomasse et du développement de nouveaux matériaux biodégradables, des études ont été conduites sur un polysaccharide très abondant sur terre « l'amidon ». On le trouve dans de nombreuses origines botaniques telles que les céréales, les tubercules et les légumineuses [7-8].

L'amidon est connu depuis fort longtemps, de par ses propriétés chimiques, physiques et nutritionnelles, l'amidon est un biopolymère qui occupe une position privilégiée dans la science des polymères. Il est considéré comme matière première pour de nombreuses industries alimentaires et non alimentaires. Actuellement, on retrouve les amidonniers de blé, de pois, de maïs et les féculiers de pomme de terre avec une production mondiale. Les amidons présentent l'avantage d'être une ressource renouvelable et biodégradable. Actuellement, l'amidon est utilisé dans la formulation de colles, l'encapsulation de produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la papeterie et les matières plastiques biodégradables, etc [9-10].

Le présent travail fait l'objet d'une préparation et formulation des bioplastiques à base d'amidon. Afin de comparer les propriétés physico-chimiques des bioplastiques, différents types d'amidon ont été choisis : l'amidon des tubercules de pommes de terre, l'amidon de maïs et l'amidon du riz. Le procédé de l'extraction d'amidon des tubercules de pommes de terre est présenté dans ce travail.

La caractérisation des produits de départ a été réalisée par spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance) FTIR/ATR.

Le présent mémoire est structuré comme suit:

Nous commençons par une introduction générale qui nous permet de définir le but de ce travail.

Ensuite, **le premier chapitre** est consacré à un rappel sur les généralités des polymères.

Le deuxième chapitre est une synthèse bibliographique consacrée aux biopolymères, et les polymères biodégradables, ainsi qu'un aperçu général sur l'amidon et ses applications dans le domaine des bioplastiques.

Dans **le troisième chapitre** seront exposées les différentes matières premières, techniques de caractérisations et méthodes expérimentales utilisées au cours du travail.

Le quatrième chapitre sera consacré à la discussion des résultats obtenue.

A la fin de ce mémoire, nous présentons une conclusion générale qui fera l'objet de toutes les conclusions.

Signalons que, la partie qui concerne l'élaboration des biomatériaux composites ainsi que les caractérisations des films bioplastiques n'ont pas été réalisés à cause de la crise sanitaire du Covid-19 qui a imposé un confinement général.

Références Bibliographiques

- [1] M. Reyne, Technologie des plastiques, Ed Hermès, Paris, **1998**.
- [2] D. Tonuk, E. Shove, L. Suchman, Making bioplastics: an investigation of material-product relationships, Thèse de doctorat, Lancaster University, **2016**.
- [3] S. A. Ashter, Introduction to Bioplastics Engineering, 1^{ère} Ed, William Andrew, **2016**.
- [4] J. Lagaron, M. López-Rubio, Nanotechnology for Bioplastics: Opportunities, Challenges and Strategies, Teoksessa Trends in Food Science and Technology, 22 (11), 611-617, **2011**
- [5] T. Iwata, Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics, Angew Chem Int Ed, 54, 3210-3215, **2015**.
- [6] Y. J. Chen, Bioplastics and Their role in Achieving Global Sustainability, Chemical and Pharmaceutical Research 6, 226-231, **2014**.
- [7] F. M. Al-Oqla, S.M. Sapuan, Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-based Polymers, 1^{ère} Ed, Elsevier, **2020**.
- [8] J. Jane, Strach, Structure and Proprietes, in Chemical and Functional Propreties of Food Sacharides, P. Tomasik Editor, CRC Press LLC, Boca Raton Fla, 81-101, **2004**.
- [9] E. Karana, Characterization of ‘Natural’ and ‘High-Quality’ Materials to Improve Perception of Bioplastics, Cleaner Production, 316-325, **2012**.
- [10] A. Buléon, P. Colonna, V. Leloup, Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales, Industrie agro-alimentaire, 515-532, **1990**.

Chapitre I

Généralité sur les polymères

Généralités sur les polymères

I.1. Introduction

Les polymères représentent une classe de matériaux les plus utilisés. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux grâce à leur faible densité, leurs propriétés très spécifiques et leur recyclage.

I.2. Les monomères

Un monomère est une substance le plus souvent organique utilisée dans la synthèse des oligomères et des polymères au cours d'une réaction d'oligomérisation ou de polymérisation [1]. Un monomère est un composé qui, par polymérisation ou par polycondensation génère une chaîne macromoléculaire [2].

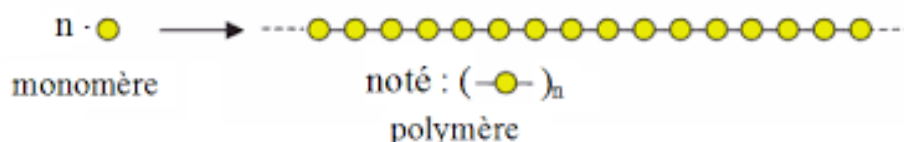
I.3. Les polymères

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs » et meros qui signifie « unité, partie ») regroupe tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liés entre eux par des liaisons primaires (liaisons covalentes). L'assemblage des monomères pour l'obtention des polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation [3].

I.4. La polymérisation

La polymérisation, qui désigne la réaction chimique de fabrication des macromolécules. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère [3].

Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.



n est appelée « degré de polymérisation » ou « indice de polymérisation ».

Figure I.1. L'assemblage des monomères pour l'obtention des polymères [3].

I.5. Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères que peuvent être classés selon divers critères:

I.5.1. Selon la constitution

Il existe deux types de polymères [4].

a/ Les homopolymères

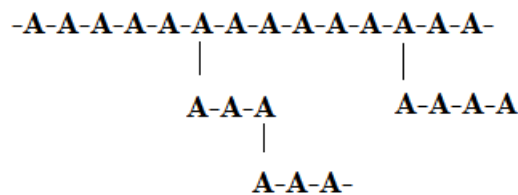
Un homopolymère est un polymère issu d'une seule espèce de monomère. Tous les motifs de répétition d'un homopolymère sont de même nature chimique.

Parmi les différents types des homopolymères, nous trouvons:

- Homopolymères linéaires:

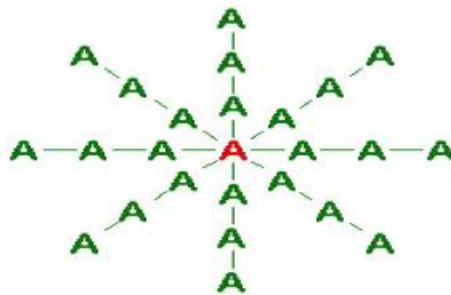


- Homopolymères branches:



- Homopolymères étoilés:

Les homopolymères étoilés sont des polymères ramifiés présentant un seul point de ramification (cœur) d'où émanent plusieurs chaînes linéaires (branches).



b/ Les copolymères

Un copolymère est un composé macromoléculaire constitué de deux ou plusieurs monomères de nature différente [4-5].

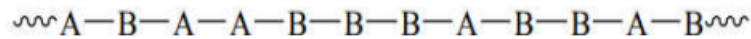
- De deux espèces de monomères (A et B) : bipolymères.
- De trois espèces de monomères (A, B et C) : tripolymères.
- Ou plus.

On distingue les sous-familles suivantes :

Selon la disposition relative des motifs A et B le long de la chaîne, on distingue:

- Copolymères statiques

Le plus souvent les motifs monomères constitutifs se trouvent répartis au hasard le long de la chaîne.



- Copolymères alternés

Mais il est possible d'obtenir des copolymères où la répartition des motifs monomères est plus régulière.

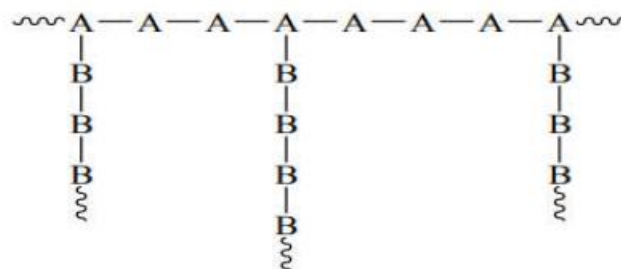


- Copolymères séquencés

Soit de copolymères séquencés linéaires (à bloc), où les motifs A et B sont groupés en séquences plus au moins longues.

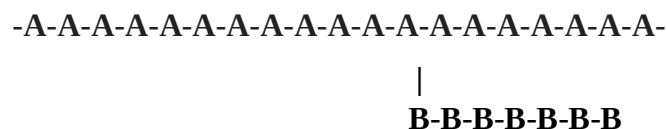


Certains copolymères qualifiés de greffés (copolymères séquencés greffés) comportent une chaîne principale correspondant à un motif monomère A, sur laquelle sont greffées des chaînes d'un second monomère B.



- Copolymères greffés

Un copolymère greffé est constitué de blocs connectés latéralement à la chaîne principale.



I .5.2. Selon leur nature chimique

Les polymères peuvent être classés en trois catégories.

a/ Polymères minéraux

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple: diamant, graphite, phosphore, soufre...ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes: (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosphonitrile) etc [6].

b/ Polymères organiques

C'est la classe la plus riche comme: les polydiènes, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyles etc.

c/ Polymères mixtes

Doués de propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ($\sim 300^{\circ}\text{C}$ - 350°C) comme les silicones [7].

I.5.3. Selon leur origine

On peut classer les polymères selon trois groupes:

a/ Polymères naturels

Ce sont des polymères d'origine animale (laine, soie) ou végétale (coton, lin, chanvre, bois). Les familles des macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines etc [8-9].

b/ Polymères artificiels (ou régénérés)

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer leurs propriétés comme par exemple; les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...) ont toujours connu une certaine importance économique.

c/ Polymères synthétiques

Totalement issus du génie de l'homme.

I.5.4. Selon leur structure de chaîne (dimensionnalité)

Les polymères peuvent être classés en trois catégories.

a/ Polymères linéaires (ou monodimensionnels)

Les polymères linéaires (ou monodimensionnels), pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères.



Figure I.2. Représentation schématique d'un polymère linéaire

b/ Polymères bidimensionnels

Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels d'épaisseur comparable à celle des molécules simples [10].

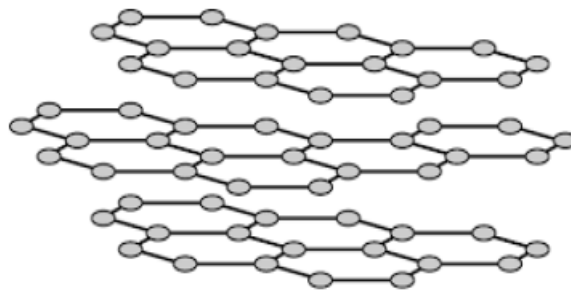


Figure I.3. Représentation schématique d'un polymère bidimensionnel: carbone graphite

c/ Polymères tridimensionnels

Polymères tridimensionnels résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou de la réticulation de chaînes de polymères. Leur dimension peut être considérée comme infinie [11].

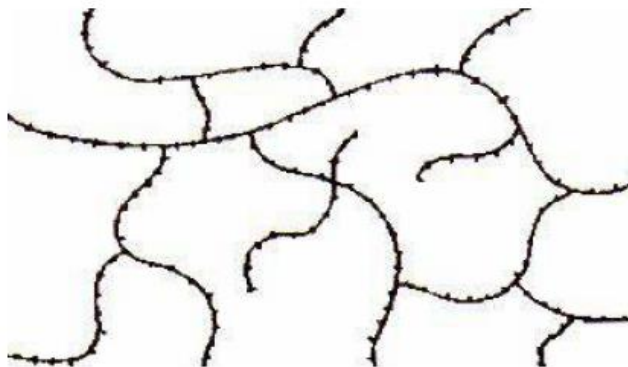


Figure I.4. Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel

I.5.5. Selon leur comportement thermique

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles:

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables,
- Les élastomères,
- Les élastomères thermoplastiques.

a/ Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des matériaux de la famille des plastiques, qui ont la propriété de se déformer lorsqu'ils sont chauffés, et de retrouver leurs propriétés physiques quand ils refroidissent tout en conservant la forme qu'on leur a donné comme le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC) ou le polystyrène (PS). Cette propriété est très intéressante pour leur mise en forme, d'autant plus que ce phénomène est totalement réversible. Ils peuvent donc être recyclés très facilement [12].

b/ Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des polymères qui prennent une forme définitive au premier refroidissement. La réversibilité de forme est impossible, car ils ne se ramollissent plus une fois moulés. Sous de trop fortes températures, ils se dégradent et brûlent (carbonisation). Les molécules de ces polymères sont organisées en de longues chaînes dans lesquelles un grand nombre de liaisons chimiques solides et tridimensionnelles ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé. La matière thermodurcissable garde toujours sa forme en raison de ces liaisons croisées et des pontages très résistants qui empêchent tout glissement entre les chaînes. Les plus connus sont les polyuréthanes, les polyesters, les phénoplastes, les aminoplastes [12].

c/ Les élastomères

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes. Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Pour que le matériau de base présente une bonne élasticité, il subit une vulcanisation. C'est un procédé de cuisson et de durcissement qui permet de créer un réseau tridimensionnel plus ou moins rigide sans supprimer la flexibilité des chaînes moléculaires [12].

d/ Les élastomères thermoplastiques

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique [12].

I .5.6. Selon leur domaine d'application

Il est difficile de proposer une classification exhaustive tant la variété des propriétés ont multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier. Il est cependant possible de regrouper les polymères en trois grandes catégories [9].

a/ Les polymères de grande diffusion (encore appelés polymères de commodité), dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes (polyéthylène, le polystyrène).

b/ Les polymères techniques ont des caractéristiques mécaniques qui leur permettent de se substituer aux matériaux traditionnels comme les polyamides.

c/ Les polymères spéciaux (ou polymères de fonction) c'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères, thermostables etc.

I.5.7. Selon leur importance économique

Pour les polymères, comme pour tous produits industriels, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix, ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux [13].

a/ Les polymères de grande diffusion: Les domaines d'utilisation des polymères sont très divers et variés, dont le volume des ventes et de productions est élevé et dont le prix est faible. On peut citer comme exemple, le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polychlorure de vinyle (PVC).

b/ Les polymères à hautes performances : On les appelle aussi polymères de fonction. Ils présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière, dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.

C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo actifs, thermostables, adhésifs, etc.

c/ **Les polymères techniques**: dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes. Ils ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques etc) pour de nombreuses applications, tels que les polyamides, les polyacétales, etc font partie de cette famille.

I.6. Les propriétés physiques

Les propriétés physiques des matériaux polymères sont une moyenne de celles des composants quand il s'agit de masse volumique [14].

a/ La masse volumique

La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.

En ce qui concerne le rapport (résistance à la traction / masse volumique), certains polymères sont supérieurs aux matériaux métalliques.

La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [14].

I.7. Les propriétés thermiques

a/ La température

La température de transition vitreuse " T_g " et la température de fusion " T_f " sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

La température de transition vitreuse est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les polymères thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement.

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique.

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi-cristallins dans un domaine même étroit de la température [15].

Références Bibliographiques

- [01] G. Odian, Principles of polymerization, Fourth Ed, John Wiley & Sons, **2004**.
- [02] A. Guyot, Polymérisation, Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés, Juin **2000**.
- [03] W. Fermas, M. Khennache, mémoire de Master, Bejaia, **2013**.
- [04] G.W. Ehrenstein et F. Montagne, Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications, Hermès, Paris, **2000**.
- [05] C. Oudet, Polymères-Structures et Propriétés-Introduction, Masson, Paris, **1994**.
- [06] S. Etienne, L. David, Introduction à la physique des polymères, Dunod, Paris, **2002**.
- [07] R. Deterre et G. Froyer, Introduction aux matériaux polymères, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, **1997**.
- [08] P. Frajman, J.M.Urbain, Chimie organique et polymères, Ed Nathan, **2007**.
- [09] M.Fontanille, Y.Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, 3^{ème}Ed Dunod, Paris, **2013**.
- [10] J. P. Mercier, E. Marechal, Traité des matériaux-Chimie des Polymères; Ed Presse Polytechnique et Universitaire Romandes, **1993**.
- [11] Y. N-Ravache, La polymérisation, les méthodes de polymérisation et applications vulgarisation: Les polymères synthétiques, **2015**.
- [12] A. F. Gourgues- Lorenzon et J. M. Haudin, Matériaux pour l'ingénieur, Presses de l'école des mines, Paris, **2006**.
- [13] J.M. Dorlot, J.P. Bailon et J. Massounave, Des Matériaux, Édition de l'école polytechnique de Montréal, **1986**.
- [14] M.Carrega,Aide-mémoire, Matières plastiques, 2^{ème}édition, Dunod, Paris, **2005**.
- [15] P. Combette et I. Ernoult, Physique des polymères: structure, fabrication, emploi & propriétés tome II, Hermann, éditeurs des Sciences et des Arts, France, **2005**.

Chapitre II

Les Bioplastiques-Amidon

Les Bioplastiques-Amidon

II.1. Les bioplastiques

Les bioplastiques peuvent être définis comme les matériaux qui sont biosourcés et/ou biodégradables [1]. Les bioplastiques sont des nouveaux matériaux, d'un grand intérêt du 21^{ème} siècle, leurs productions et leurs consommations sont en développement à travers le monde. Ces matériaux nécessitent d'être soigneusement évalués pour la gestion des déchets et de la durabilité.

Les plastiques biosourcés peuvent être fabriqués à partir de nombreuses ressources différentes telles que le maïs, le manioc, la pomme de terre, le bois, le coton, les algues, etc. Il convient de rappeler que les plastiques biosourcés ne sont pas toujours biodégradables, et les plastiques biodégradables ne sont pas toujours biosourcés [2]. Il est très important de différencier un biopolymère ou polymère biosourcé qui est issu de ressources renouvelables et un polymère biodégradable qui peut être issue d'origine pétrochimique pouvant être biodégradé.

II.2. Biodégradabilité des biopolymères

Les plastiques biodégradables sont capables de subir une décomposition et une dégradation de matières organiques par l'action des micro-organismes (bactéries, enzymes, champignons). Il s'agit d'une fragmentation avec modification chimique et perte des propriétés mécaniques. Le matériau est converti en eau H_2O , en dioxyde de carbone CO_2 , en méthane CH_4 et/ou une biomasse nouvelle et éventuellement un résidu non toxique pour l'homme et l'environnement, dans laquelle le mécanisme prédominant est l'action enzymatique des micro-organismes, qui peuvent être mesurés par des tests standardisés, dans un laps de temps spécifié, sous des conditions d'élimination disponibles [3]. Un point important à retenir est que le terme biodégradable est en lien avec la gestion de fin de vie du bioplastique [2].

En effet, un matériau biodégradable peut subir [4].

- une photodégradation : dégradation sous l'effet des rayons ultraviolets (UV).
- une dégradation chimique: il s'agit ici d'une hydrolyse, si les matériaux sont hydrosolubles et se désagrègent sous l'effet d'humidité, ou d'une oxydation dans le cas des matériaux oxodégradables qui se fragmentent par oxydation de certaines liaisons ;
- une biofragmentation dans le cas des plastiques contenant des additifs qui fragmentent le plastique en petits morceaux ;

- ou une biodégradation en présence de microorganismes.

II.3. Structure et propriétés des bioplastiques

Les bioplastiques sont influencés par certains facteurs déterminant dans la biodégradation:

- Une faible masse moléculaire du bioplastique favorise la biodégradation.
- Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau.
- Plus le taux de cristallinité du bioplastique est élevé, plus la biodégradation est lente.
- L'épaisseur du matériau intervient sur la vitesse de dégradation.

II.4. Paramètres intervenant dans la biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs [5-7].

II.4.1. Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

- de la température qui favorise l'activité bactérienne;
- de la teneur en eau qui doit être suffisante pour permettre l'action efficace des micro-organismes;
- du pH du milieu.

II.4.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation

Chaque écosystème est caractérisé par des facteurs qui lui sont propres, tels que:

- le matériau qui se dégrade plus ou moins rapidement dans le milieu (le compostage dans le sol);
- la présence de micro-organismes spécifiques dans le milieu;
- la vitesse de dégradation qui dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau.

II.5. Mécanismes de biodégradation

La biodégradation a lieu en deux étapes (figure II.1) [5].

II.5.1. Première étape (détérioration du polymère, biofragmentation)

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit, soit à une biofragmentation du produit. Dans le cas de la détérioration physico-chimique, elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique comme le broyage, chimique comme l'irradiation UV ou thermique comme la pasteurisation).

Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes, etc).

Cette première étape, très utile, a pour résultats le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes.

II.5.2. Seconde étape (bioassimilation, minéralisation)

Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules, puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz (CO_2 , CH_4 , H_2O) et d'une nouvelle biomasse.

Les deux phases et les deux types de dégradation peuvent être concomitantes dans la nature. Ces processus sont illustrés sur la figure II.1.

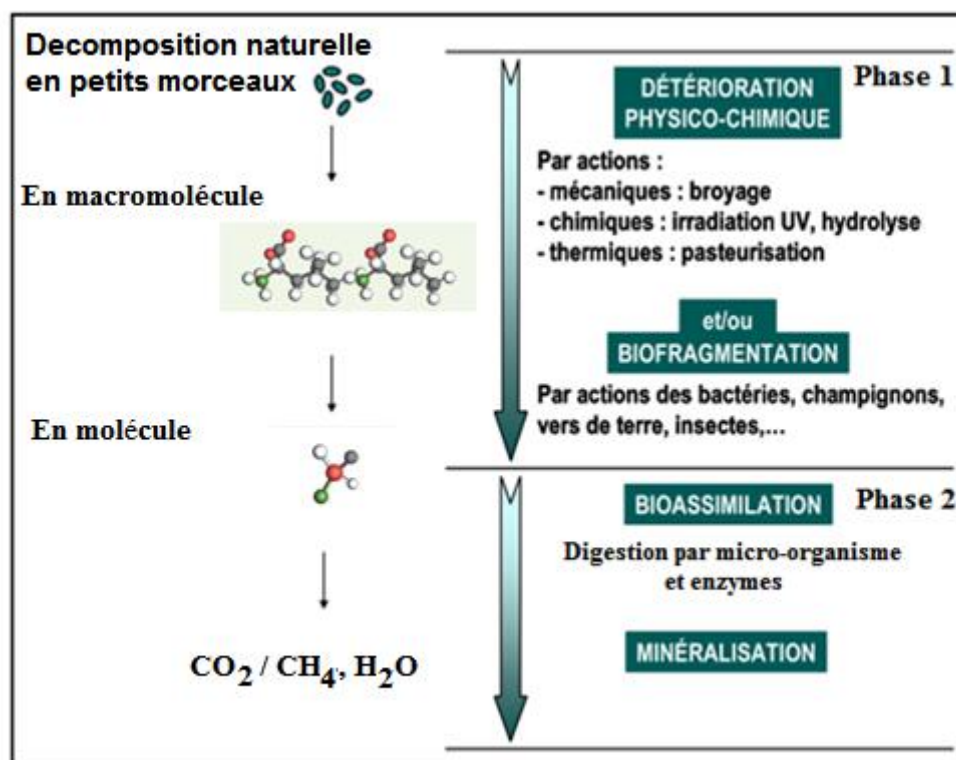


Figure II.1. Mécanisme de biodégradation.

II.6. Classification des bioplastiques

Les bioplastiques peuvent être classifiés selon leurs compositions chimiques, leurs méthodes de synthèse, leurs procédés de fabrication, leurs importances économiques ou leurs

applications. La figure II.2 ci-dessous représente les quatre groupes des plastiques biodégradables [8-10].

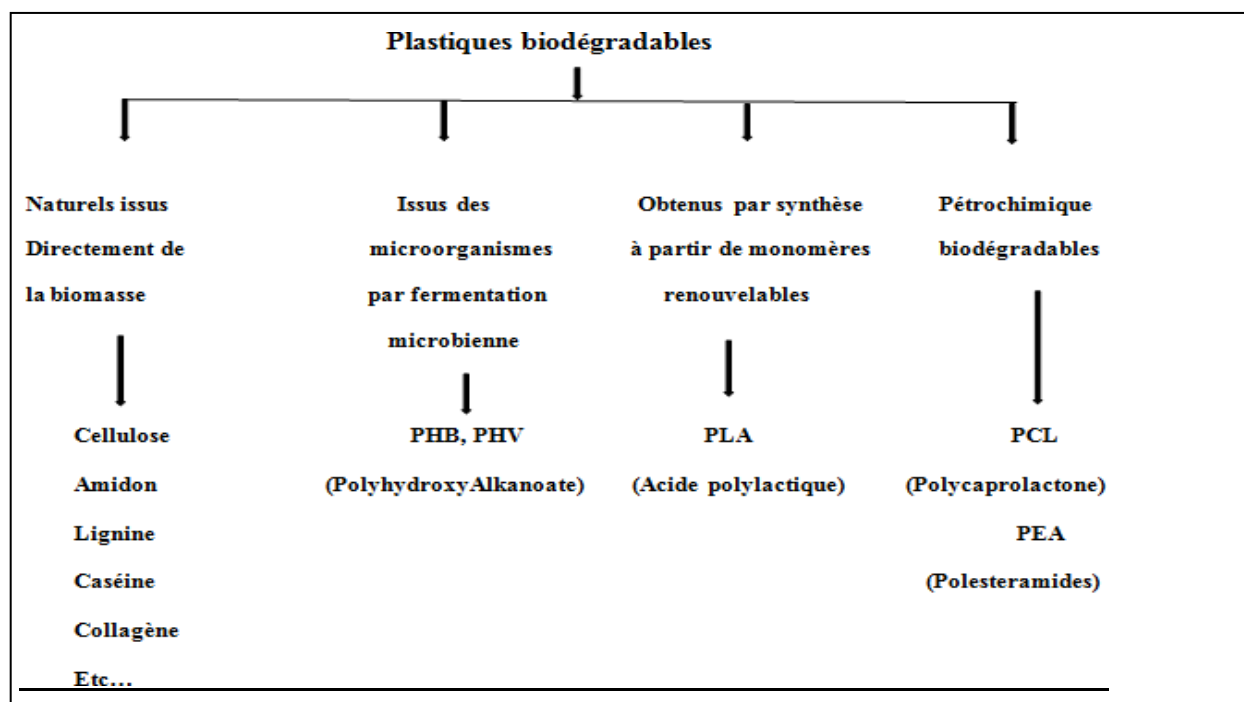


Figure II.2. Différents classes de bioplastiques biodégradables [8].

II.6.1. Bioplastiques naturels issus directement de la biomasse

Les bioplastiques naturels issus directement de la biomasse (végétaux, animaux et micro-organismes). Les polysaccharides tels que l'amidon (manioc, maïs, pomme de terre, ...), la cellulose, la lignine, le chitosan (chitine des crustacés) en constituent la famille la plus importante. Une autre famille est constituée de protéines et de lipides issus des animaux (caséine, collagène, gélatine), et de plantes (colza, tournesol, soja, gluten) [9-11].

II.6.2. Bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne

Ces polymères sont issus de la fermentation par des bactéries. Parmi ces polymères la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA), dont le polyhydroxybutyrate (PHB) et le polyhydroxybutyrate-valérate (PHBV) qui sont les plus connus. Ces polyesters proviennent du mécanisme de survie de certains microorganismes qui les conservent et les accumulent comme source d'énergie et de carbone [8].

II.6.3. Bioplastiques issus des biotechnologies

Ces biopolymères sont transformés par synthèse chimique à partir de ressources renouvelables (amidon, sucres) issus de matières premières agricoles. Le plus connu est l'acide poly lactique (PLA) provenant de la polymérisation du monomère de l'acide lactique lui-même issu de fermentation bactérienne de ressources renouvelables [12].

II.6.4. Bioplastiques pétrochimiques biodégradables

De nombreux bioplastiques biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles telles que le pétrole. Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agissait de développer des polymères combinant les bonnes propriétés d'usages des polymères conventionnels et la propriété d'être dégradée par les micro-organismes [13]. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly (ϵ -caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly (butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly (ester amide) et de polyesters aromatiques par exemple le poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT) [14].

Dans ce qui suit sera présenté une synthèse bibliographique sur l'amidon et ses applications dans le domaine des bioplastiques.

II.7. Amidon

L'amidon est un polysaccharide de formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$ d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes.

Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles telles que les céréales (30 à 70 %), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon est la principale source d'énergie dans l'alimentation animale et humaine. La moitié de la production industrielle mondiale de l'amidon est destinée à l'alimentation humaine [15-16].

Les principales sources d'amidon sont le maïs, la pomme de terre, le blé, le manioc et le riz [17]. La fabrication d'amidon commence par la séparation des constituants de la plante: l'amidon, la protéine, l'enveloppe cellulosique etc. Cette première phase fait intervenir une série d'étapes simples de séparation physique des constituants: broyage, tamisage, centrifugation etc. A noter toutefois que les procédés de fabrication sont spécifiques à chaque plante et que les outils industriels sont dédiés à une matière première (blé, maïs ou pomme de

terre). Dans un deuxième temps, l'amidon ainsi extrait sous sa forme la plus pure sera valorisé après séchage en tant qu'amidon natif ou bien sera transformé afin d'améliorer ses performances (amidons modifiés) ou sera utilisé pour la production des sirops de glucose.

L'amidon trouve des applications dans divers secteurs industriels non alimentaires, notamment dans l'industrie du papier, l'industrie pharmaceutique, cosmétique et textile [18].

II.8. Structure et Composition chimique de l'amidon

Les constituants de l'amidon sont essentiellement représentés par des glucides (98 à 99 %), et la fraction non glucidique (1 à 2 %) étant donc minoritaire [19].

L'amidon est un homopolymère du D-glucose (figure II.3). Il est formé de deux polymères de structures primaires différentes: l'amylose et l'amylopectine.

- L'amylose polymère quasi-linéaire est représenté de 5 à 30% de l'amidon.
- L'amylopectine polymère fortement ramifiée est le constituant principal de la plupart des amidons, il représente 70 à 95% de l'amidon [20].

Ces deux polymères sont constitués d'unités de glucose (conformation chaise).

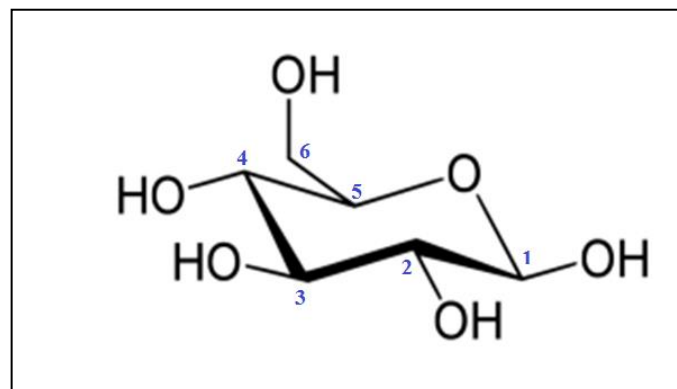


Figure II.3: Formule chimique du glucose.

Les proportions de l'amylose et l'amylopectine varient suivant leur origine botanique [21].

Le tableau II.1 présente la teneur en amylose et amylopectine dans différentes sources botaniques.

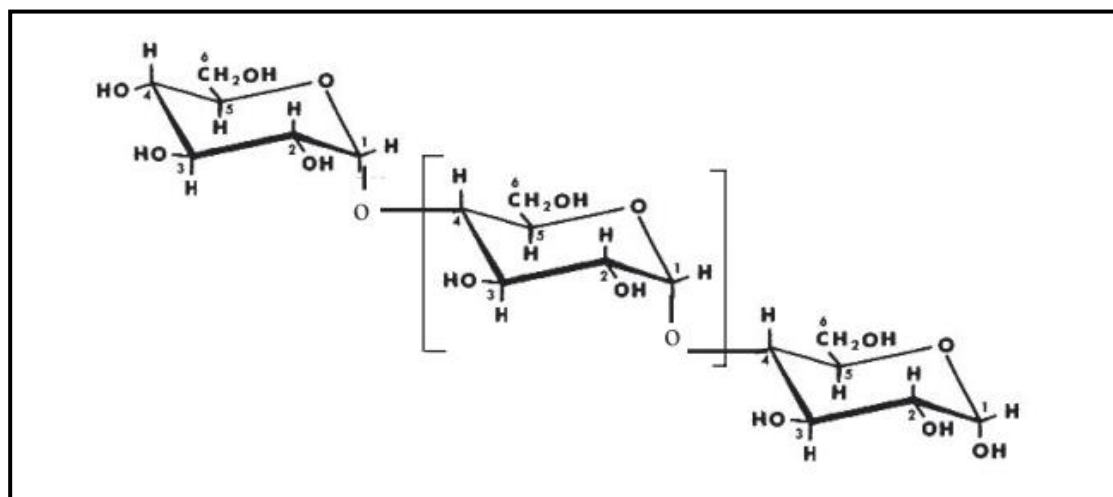
Tableau II.1. Teneur en amylose et amylopectine pour quelques sources botaniques.

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

L'amidon contient également d'autres matières non polysaccharidiques dans des proportions très faibles telles que: des lipides, des protéines et des matières minérales [22].

II.8.1 Amylose

L'amylose représente 20 à 30 % de l'amidon suivant son origine botanique. L'amylose est un polymère essentiellement linéaire constitué de monomères du glucose liés par des liaisons α (1 $\rightarrow$ 4) (Figure II. 4). Sa masse molaire moyenne est de 10^5 à 10^6 g.mol⁻¹ [23-26].

**Figure II.4 :** Structure chimique de l'amylose [23].

II.8.2 Amylopectine

L'amylopectine est beaucoup plus abondant que l'amylose, L'amylopectine constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon. L'amylopectine a la même structure que l'amylose, elles ne diffèrent sauf par le nombre de branchements α -(1-6) présents. L'amylopectine (figure II.5) est formée par de multiples courtes chaînes d'unités D-glucose reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1-6) qui lui donnent une structure

ramifiée (figure II.5). Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire, comprise entre 10^7 et 10^9 g.mol⁻¹, dépend de l'origine botanique, de la variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse [23-26].

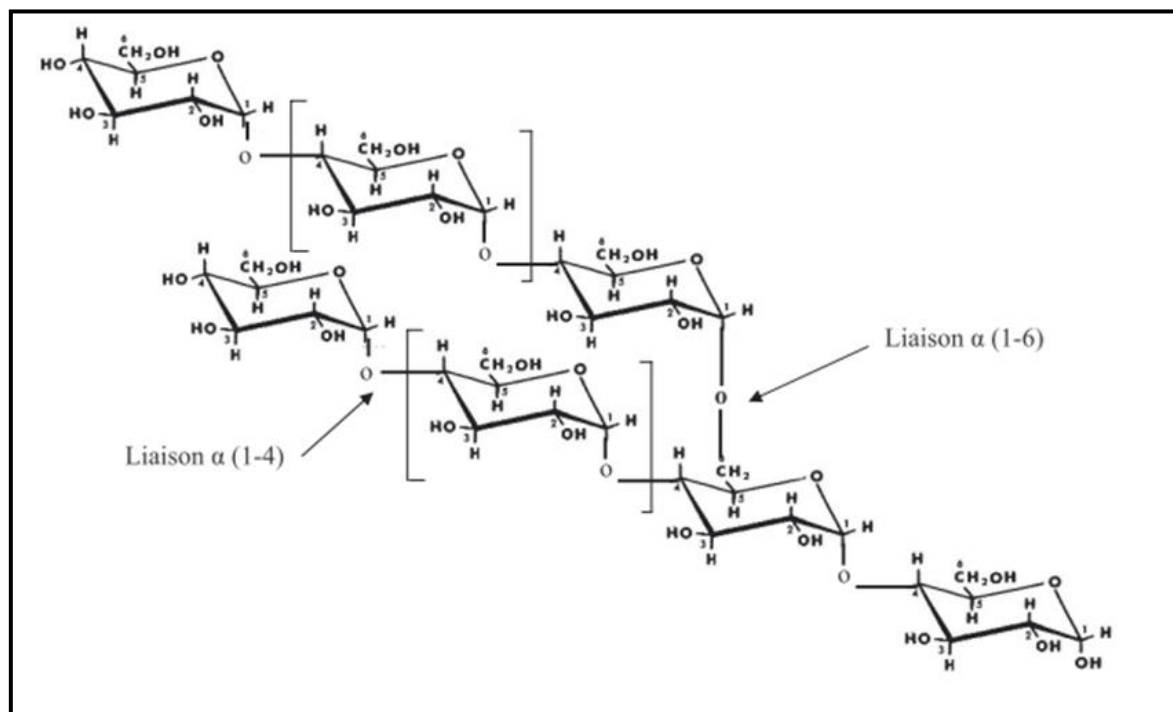


Figure II.5. Structure chimique de l'amylopectine [23].

Cette structure peut être représentée par un ensemble de grappes de chaînes courtes (S) reliées entre elles par des chaînes longues (L) comme indique la figure II.6 [27]. Les chaînes courtes de degré de polymérisation (DP) voisin de 15-20, forment les arborescences terminales. Les chaînes longues (DP 40-45) forment l'ossature de la molécule et une chaîne de DP supérieur à 60 porte l'unique extrémité réductrice de la chaîne. Les différences structurales dues à l'origine botanique portent essentiellement sur le rapport chaînes longues sur chaînes courtes: ce dernier est de l'ordre de 5 pour les amylopectines des tubercules [28], de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales [29] et de légumineuses [23-26, 30].

Les ramifications ne sont pas régulièrement arrangées mais sont regroupées dans des zones plus ou moins limitées; il en résulte la formation de sorte de grappes plus ou moins étagées et régulières [31-32]. L'organisation est alors ordonnée sous forme cristalline.

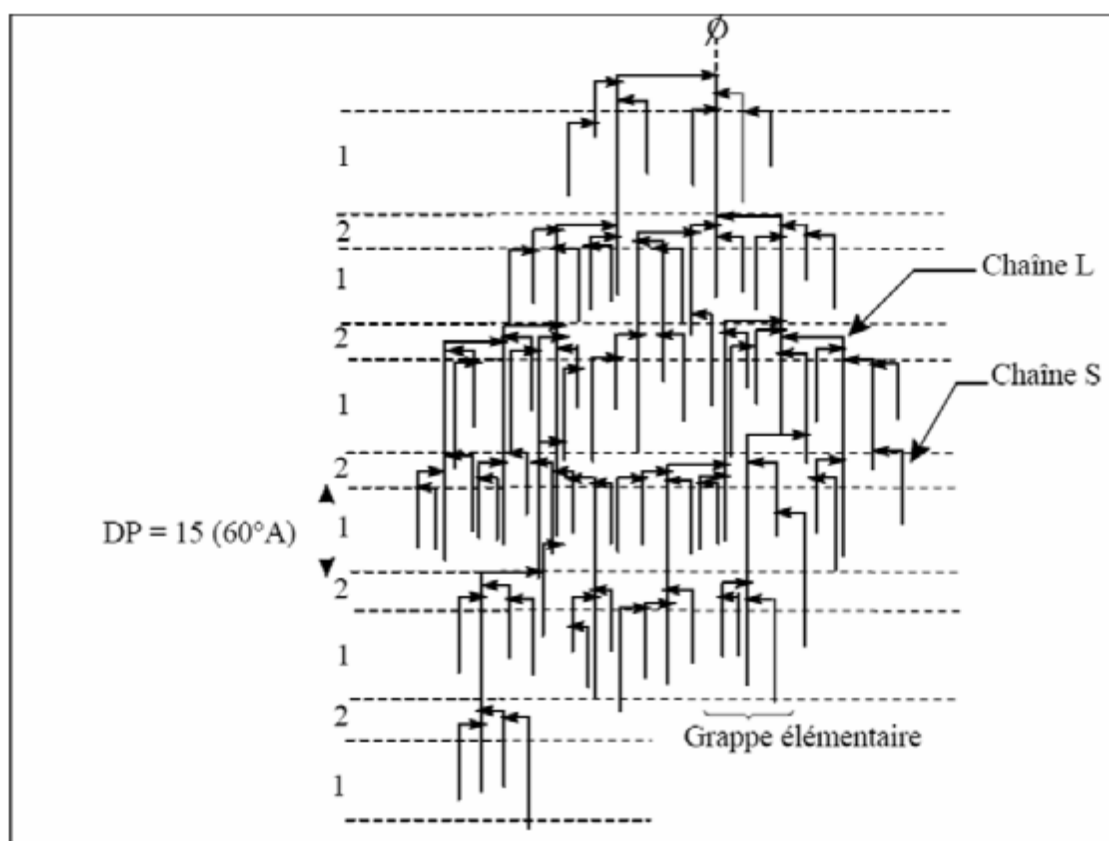


Figure II.6. Chaîne ramifiée de l'amylopectine [27].

II.8.3. Fraction glucidique

L'existence d'un matériel intermédiaire (structure intermédiaire entre celles de l'amylose et l'amylopectine) a été mise en évidence par différents auteurs. Le type et la quantité de ce matériel intermédiaire dépendent de l'origine botanique et du degré de maturité du grain d'amidon. Il semble que la teneur en matériel intermédiaire soit liée à celle en amylose. Les espèces botaniques à teneur en amylose normale (20-30%) telles que les céréales ou la pomme de terre en contiennent de faibles quantités, 5 à 7 %. Il est en revanche beaucoup plus abondant pour les amidons riches en amylose. Ces molécules correspondraient à des formes imparfaites d'amylopectine, créées par un dysfonctionnement des mécanismes de biosynthèse de l'amylopectine [33].

II.8.4. Fraction non glucidique

La fraction non glucidique représente 1 à 2 % du poids total des amidons selon l'origine botanique et le procédé d'extraction.

Tableau II.2: Composition des différents amidons exprimée en % de matière sèche [34].

Amidon	Amylose	Lipides	Protéines	Minéraux	Phosphore
Amidon standa	26-28	0,63	0,3	0,1	0,015
Mais cireux	< 1	0,23	0,1	0,1	0,003
Amylomais	52-80	1,11	0,5	0,2	0,03
Blé	26-27	0,24	0,33	0,3	0,05
Pomme de terre	19-23	0,09	0,05	0,3	0,04
Pois	33-35	0,19	0,18	0,05-0,22	0,04

II.8.5. Les lipides

Les lipides sont les constituants non glucidiques les plus importants. On distingue les lipides de surface des grains d'amidon des céréales constitués de triglycérides (facilement extractibles par des solutions eau-butanol) et les lipides internes, essentiellement mono acylés (ils nécessitent une gélatinisation pour être récupérables par des solvants polaires). Ces lipides internes sont en quantité limitée dans les amidons de tubercules ou de légumineuses, et en quantité supérieure dans les amidons de céréales (de 0,6 à 0,8 % pour le maïs et de 0,8 à 1,2 % pour le blé). Ils ont la capacité de former des complexes d'inclusion dans l'hélice d'amylose.

Cette fraction lipidique a une influence non négligeable sur les propriétés physico-chimiques de l'amidon et joue un rôle essentiel au niveau de la transformation de l'amidon [35].

II.8.6. Fraction minérale

La fraction azotée est constituée de protéines, d'enzymes, d'acides aminés et d'acides nucléiques. Cette fraction généralement trouvée en surface est abondante dans l'amidon de blé. La présence de protéines affecte principalement les propriétés rhéologiques et l'aptitude des grains d'amidon à l'hydrolyse enzymatique. A côté de l'azote, la fraction minérale est essentiellement composée de phosphore. L'amidon de pomme de terre contient une fraction importante de phosphate représentant de 0,06 à 0,1 % de la matière sèche. Ces phosphates confèrent à l'amylopectine de pomme de terre des propriétés polyélectrolytes [35].

II.9. Structure physique de l'amidon natif

Les granules d'amidon sont des particules blanches, semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante et dont la taille varie entre 2 et 100 μm . La taille et la forme des granules sont spécifiques de chaque espèce végétale. Il se présente sous la forme de grains formés de zones concentriques alternativement claires et sombres, entourant un centre plus foncé appelé « hile ». La grosseur, la forme et la structure de ces graines sont variables avec la plante dont provient l'amidon. Il n'existe donc pas un seul mais plusieurs amidons ayant des propriétés voisines, mais légèrement différentes selon leur origine (figure II.7) [27].

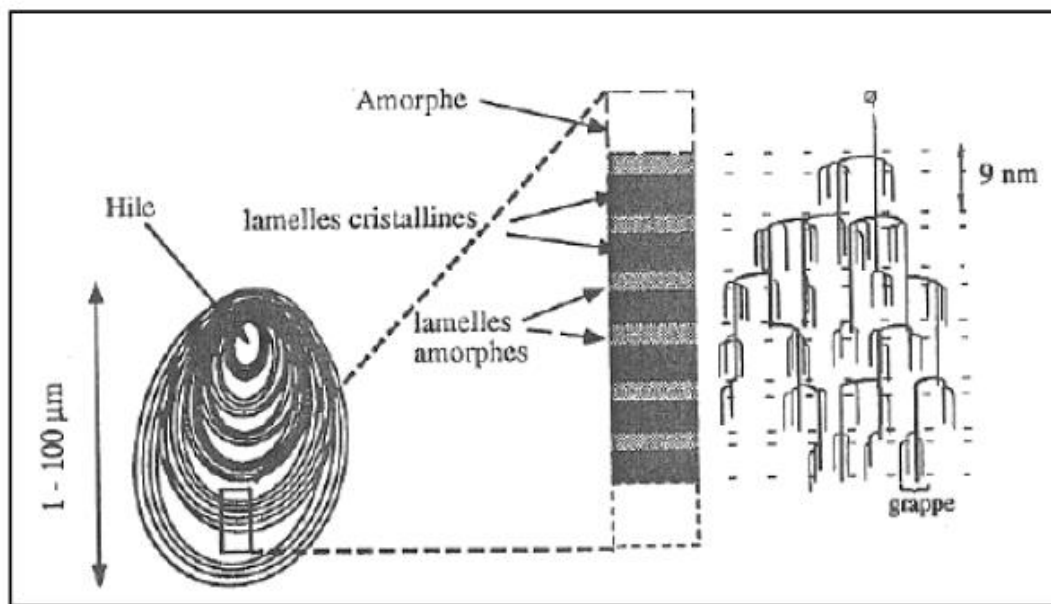


Figure II.7. Structure d'un grain d'amidon [27].

Quelle que soit l'origine botanique, le taux de cristallinité de l'amidon natif varie de 20 à 45%.

II.10. Morphologie des grains d'amidon

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire...), la composition (amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (figure II.8).

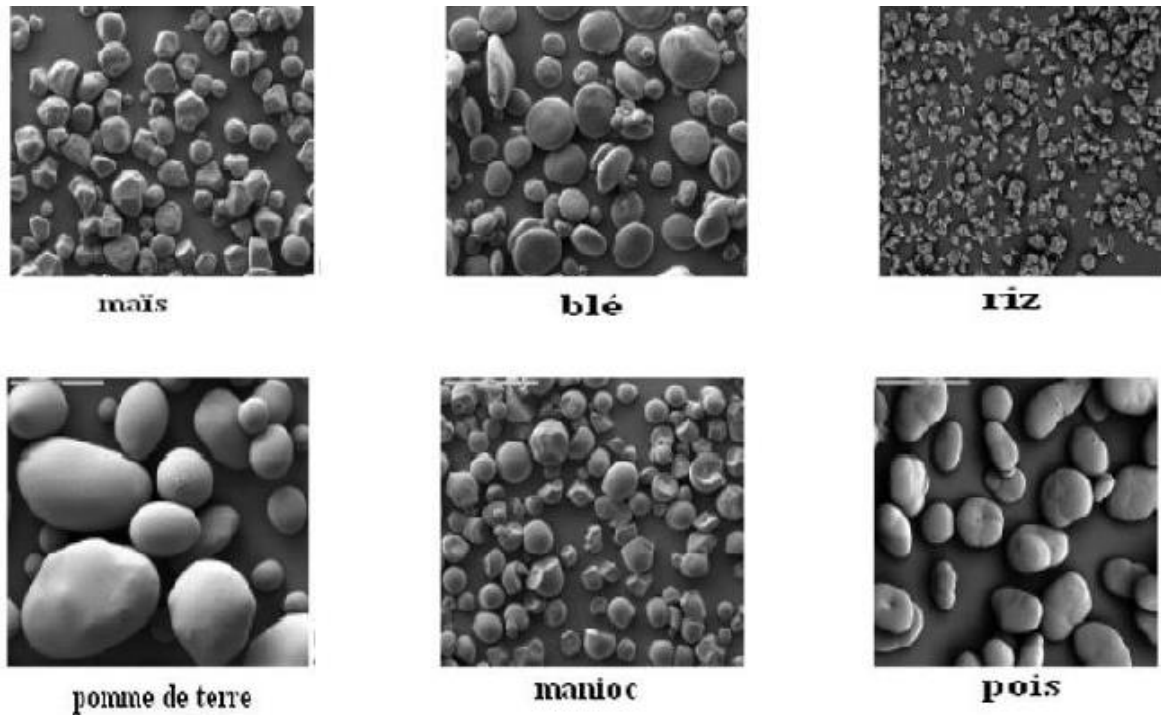


Figure II.8. Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB [36].

II.11. Amidon thermoplastique

L'amidon a des propriétés thermoplastiques qui sont obtenues en déstructurant le granule natif en présence d'eau et de plastifiants, sous contraintes thermomécaniques. Le résultat de la déstructuration est un mélange homogène d'amidon plastifié, qui peut être mis en forme à l'aide des techniques traditionnelles de plasturgie (injection, extrusion). Les plastifiants sont, en général, les polyols (glycérol, sorbitol...) ou leurs mélanges. Ils ont un point d'ébullition élevé et ne sont pas évaporés pendant le processus [37].

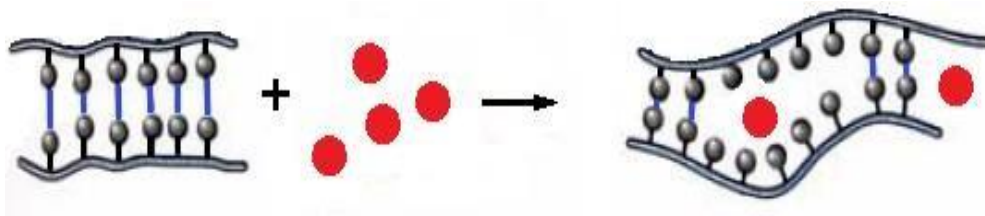


Figure II.9. Schéma du mécanisme de plastification [37].

Les plastifiants classiquement utilisés, sont généralement des molécules de faible masse molaire, ce qui permet dans le cas de l'amidon, d'obtenir ce qu'on appelle de l'amidon thermoplastique (figure II.10).

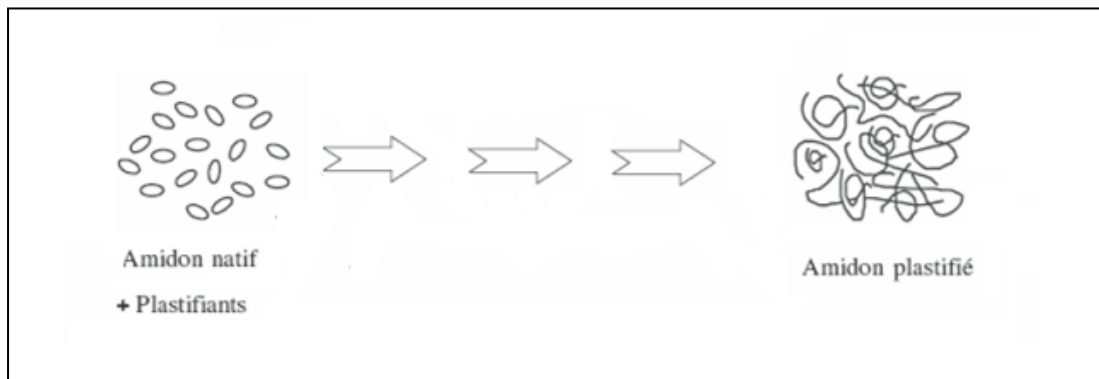


Figure II.10. Transformation d'amidon natif en amidon plastifié [37]

II.12. Structure cristalline des grains d'amidon

L'analyse par diffraction de rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin. L'amylose et les points de ramification de l'amylopectine forment les régions amorphes tandis que les courtes chaînes ramifiées de l'amylopectine forment les phases cristallines.

Les amidons natifs peuvent être classés en trois types cristallins selon leur diagramme de diffraction figure II.11:

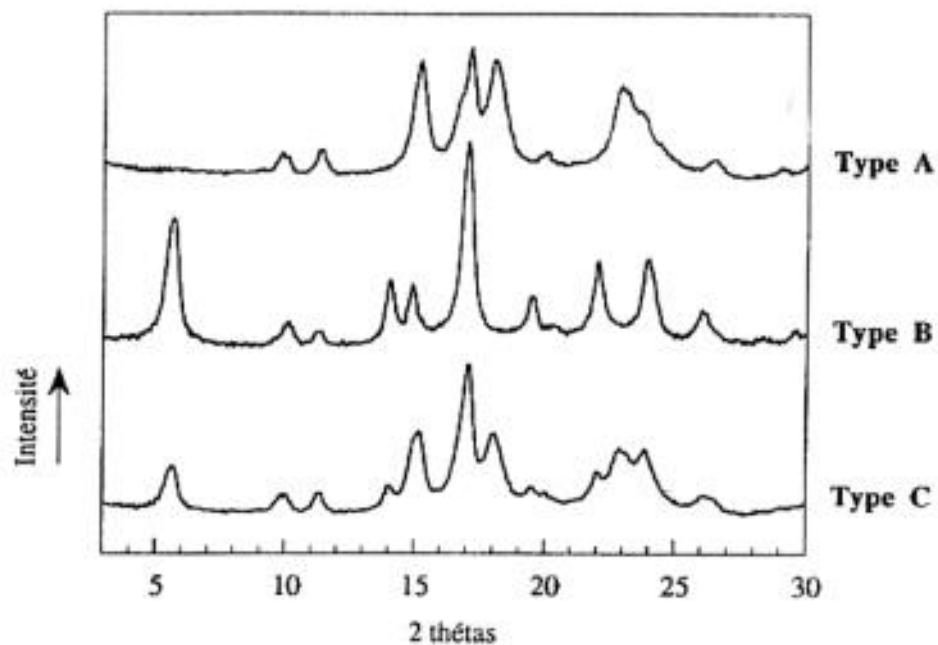


Figure II.11. Diagrammes de diffraction des rayons X des amidons de type A, B et C [38].

Le type A, caractéristique des amidons de céréales (blé, maïs, riz), est favorisé par de courtes chaînes latérales et des points de ramifications proches les uns des autres. Le type B, caractéristique des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose, sont favorisés par des longues chaînes latérales et des points de ramifications distantes les uns des autres. Le type C est caractéristique des légumineuses, mais aussi des céréales cultivées dans des conditions spécifiques de température. C'est un mélange des types A et B [38].

II.13. Modification structurale de l'amidon thermoplastique

Lors de la transformation de l'amidon, celui-ci peut subir des modifications structurales provenant de diverses origines.

II.13.1. En présence d'eau, avec chauffage

Les deux principaux phénomènes sont:

II.13.1.1. La gélatinisation

A température ambiante, l'eau pénètre plus facilement dans les régions amorphes des grains et interagit avec les molécules d'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, ce qui conduit à un léger gonflement des granules, qui est toutefois réversible [39-41]. A des températures supérieures à 60 °C et en présence d'un excès d'eau (> 60%), les grains d'amidon subissent un processus complexe: gonflement irréversible du grain dû à la rupture des liaisons hydrogène, solubilisation du contenu granulaire et perte de la structure semi-cristalline du grain d'amidon. Au cours du refroidissement, l'amidon gélatinisé forme un gel (Figure II.12) [39-41]. La gélatinisation est définie en trois étapes): la sorption (gonflement du grain), l'empesage (gélatinisation du grain) et la dispersion (solubilisation).

La gélatinisation peut également être obtenue en jouant sur la variable pression [42].

II.13.1.2. La rétrogradation

Au cours de la rétrogradation, l'amidon passe d'un état amorphe ou état désordonné dispersé et solvaté dès lors qu'il est chauffé en présence d'eau. Cependant, après cet état, les chaînes d'amylose et d'amylopectine se réorganisent en une structure ordonnée format des germes de cristallisation, autour desquels vont se développer des zones ordonnées plus étendues figure II.12 [27].

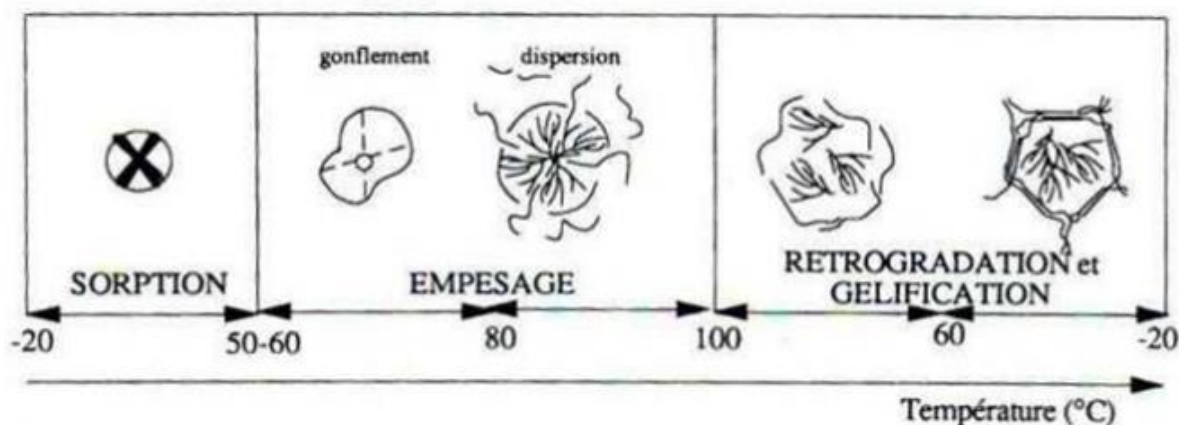


Figure II.12. Gélatinisation et rétrogradation de l'amidon [23].

II.13.2. Hydrolyse des amidons

L'hydrolyse de l'amidon peut être envisagée comme moyen d'améliorer ses propriétés fonctionnelles ou encore d'obtenir des produits à haute valeur ajoutée tels que l'amylose, les dextrines et les oligosaccharides.

II.13.2.1. Hydrolyse acide

Quand le granule d'amidon est exposé à l'action d'un acide minéral dilué à température ambiante, les propriétés de cristallinité sont maintenues. Par contre, l'exposition plus longtemps à température élevée, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine s'hydrolysent. Il a été observé que l'amylopectine, de par sa structure cristalline, est plus résistante à l'action de l'acide que l'amylose [43].

L'hydrolyse par voie acide génère dans les hydrolysats des sels qui sont généralement indésirables, nécessitant d'intégrer une étape de purification des produits. L'hydrolyse se fait habituellement par l'acide chlorhydrique HCl ou par l'acide sulfurique H₂SO₄ à température élevée. Au cours de l'hydrolyse acide, on constatait une certaine homogénéité dans les comportements de divers types d'amidon. Cette homogénéité est traduite au niveau macromoléculaire, par un seul et même effet: la concentration de la phase cristalline.

II.13.2.2. Hydrolyse enzymatique

Ce type d'hydrolyse est plus caractéristique. Les réactions peuvent être portées au degré d'hydrolyse voulu à des températures relativement plus faibles que celles utilisées pour l'hydrolyse acide. Elle permet de produire une grande variété de sucres et de mélanges de sucres [44].

II.14. Rôle et influence des agents plastifiants

Les plastifiants sont des additifs qui améliorent la plasticité ou la flexibilité des polymères. Incorporé à un plastique, il permet d'abaisser l'intervalle de ramollissement (plateau caoutchoutique), de faciliter la mise en œuvre et d'augmenter la flexibilité du matériau [45]. Les plastifiants sont des composés de faible poids moléculaire capable de s'insérer entre les chaînes de polymères et de remplacer les interactions intermoléculaires par formation des liaisons hydrogène. Cette nouvelle interaction entre le plastifiant et le polymère donne naissance à un matériau de différentes propriétés thermo-mécaniques [45].

Un plastifiant est jugé à ses qualités, essentiellement fonction de l'usage que l'on veut faire du plastique dans lequel il est incorporé. Dans tous les cas, les propriétés suivantes sont indispensables :

- Excellente compatibilité plastifiant-polymère
- Action plastifiant efficace
- Permanence raisonnable de façon à maintenir les propriétés désirées pendant la durée de vie du produit
- Stabilité suffisante (thermique, oxydative, UV, etc.) pour assurer, d'une part, une mise en œuvre sans décomposition notable du plastifiant et, d'autre part, la longévité souhaitée pour le produit plastifié.

Il existe un certain nombre de molécules susceptibles de plastifier l'amidon [46-47]. La plupart de ces molécules sont hydrophiles. Les plastifiants communs pour un certain nombre de sources d'amidon sont donnés dans le tableau II.3.

Tableau II. 3. Les plastifiants communs pour un certain nombre de sources d'amidon [48].

Source d'amidon	Plastifiant	Concentration en plastifiant (% wt)
Amidon de blé	Glycérol Sorbitol	65
Amidon de pomme terre	Glycérol-xylitol Glycérol-sorbitol Xylitol-sorbitol	40
Amidon de riz	Glycérol Polyéthylène glycol Sorbitol formamide, urée, propylène et triéthylène glycol	20- 35 3- 9 30- 45 10-30

II.15. Les plastifiants utilisés**II.15.1. L'eau**

En raison de son caractère hydrophile, l'amidon contient toujours une quantité non négligeable d'eau (>10% en masse) dans les conditions normales de température et de pression [7].

L'amidon anhydre est capable de créer des liaisons intra ou intermoléculaires. Cependant, si de l'eau est introduite, des liaisons hydrogènes s'établissent préférentiellement entre les groupes hydroxyle de l'amidon et les molécules d'eau.

L'eau devient alors de « l'eau liée » jusqu'à une teneur de 25% en masse. Pour une teneur supérieure à 30%, des molécules d'eau libre apparaissent dans le milieu.

Cependant, l'eau présente l'inconvénient de migrer hors du grain d'amidon au cours du temps, parce que, les propriétés finales de l'amidon sont altérées: il devient cassant et fragile. Pour augmenter la flexibilité des matériaux fabriqués à partir de l'amidon, d'autres plastifiants ont été étudiés (polyols, acide aminés, glucose etc) qui permettent par leur température d'ébullition plus élevée de limiter cette déplastification. Le plus couramment utilisé pour l'amidon est le glycérol [30, 37].

II.15.2. Le glycérol

Le glycérol (propan-1, 2, 3-triol) est souvent utilisé du fait de sa température d'ébullition élevée (290°C). Contenant des fonctions hydroxyles et étant de petite taille, sa mobilité et sa fixation sur les macromolécules ne sont pas trop diminuées par rapport à l'eau. Ainsi, la plastification peut avoir lieu. En effet, la mobilité des chaînes polymériques d'amidon augmente car les molécules de glycérol affaiblissent les liaisons hydrogènes interchaînes [37]. Par l'ajout du glycérol, on pourra passer d'un matériau rigide à un matériau plastique. Le glycerol rend le film plastique, transparent, totalement biodégradable et non toxique.

II.16. Applications

L'amidon est présent dans une vaste gamme de produits alimentaires et non alimentaires [22]. Par exemple pour le secteur alimentaire : le marché des confiseries et de la pâtisserie suivi par les plats préparés, les boissons et par les produits laitiers et la boulangerie. Pour les secteurs non alimentaires on les trouve par exemple dans les colles, papiers, construction, textiles, cosmétiques, produits pharmaceutiques et dans les films plastiques biodégradables.

II.16.1. Les mélanges polymères biodégradables à base d'amidon plastifié

Plusieurs auteurs ont alors montré la possibilité de transformer l'amidon natif en amidon =thermoplastique= après déstructuration et plastification. Cependant, l'amidon plastifié seul n'est pas facilement utilisable comme matériau tel quel à cause d'une trop grande sensibilité à l'eau et des propriétés mécaniques insuffisantes pour des applications telles que l'emballage. Les mélanges à base d'amidon plastifié présentent plusieurs avantages: augmentation de l'hydrophobicité, amélioration de la stabilité dimensionnelle. De plus, cette stratégie permet d'incorporer à ces mélanges une fraction d'amidon plastifié, importante sans altérer les performances. Enfin, l'intérêt principal est que l'addition de l'amidon plastifié permet de diminuer le coût de production du matériau tout en conservant un caractère biodégradable [49].

Références Bibliographiques

- [01] D.Tonuk, E.Shove, L.Suchman, Making bioplastics: an investigation of material-product relationships, Thèse de doctorat, Lancaster University, **2016**.
- [02] S. A. Ashter, Introduction to Bioplastics Engineering, 1^{ère} ed, William Andrew, **2016**.
- [03] J. H. Song, R. J. Murphy, R. Narayan, G. B. H. Davies, Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics, Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences, 364 (1526), 2127-2139, **2009**.
- [04] L.Y. El Hadji Babacar, Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, **2008**.
- [05] ADEME, Note de Synthèse I, Biodégradabilité et matériaux polymère biodégradables, **2005**.
- [06] T. Iwata, Biodegradable and bio-based polymers: Future prospects of eco-friendly plastics, Angew Chem Int Ed, 54, 3210-3215, **2015**.
- [07] H. Askanian, Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, **2011**.
- [08] R. Lapointe, Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives, Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Canada, **2012**.
- [09] D. Briassoulis, An Overview on the Mechanical Behaviour of Biodegradable Agricultural Films, Journal of Polymers and the Environment, 12, 65-81, **2004**.
- [10] R. Chandra, R. Rustgi, Biodegradable Polymers, Progress in Polymer Science, 23, 1273-1335, **1998**.
- [11] H. N. Rabetafika, M. Paquot, P. Dubois, Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, Biotechnologie, agronomie, société et environnement, 10(3), 185-196, **2006**.
- [12] V. Van Hoof et T. Geerken, Bioplastiques: Définitions, normes, possibilités d'application, impact sur l'environnement, 2012.
- [13] P. Feuilleley, G. Cesar, L. Benguigui, Y. Grohens, H. Pillin, S. Bewa, M. Jamal, Degradation of polyethylene used for agricultural purposes, J. Polym. Environ. 13: 349-355, **2005**.
- [14] L. Averous, Biodégradable et biosourcé, l'actualité chimique n° 375-376, **2014**.
- [15] P. Colonna, La chimie verte, édition Tec & Doc: Lavoisier Paris, **2005**.
- [16] E. Schwach, Etude de systèmes multi phases biodégradables à base d'amidon de

- blé plastifie relations structure- propriétés approche de la comptabilisation, Thèse de doctorat, université de Reims - Champagne Ardenne, **2004**.
- [17] J. BeMiller, R. Whistler, Starch, Chemistry and Technology. 3rd edition, Food science and technology, International series, USA, **2009**.
- [18] A. Imberty, S. Perez, A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch, Biopolymers, 27(8), 1205-1221, **1988**.
- [19] D. French, Organization of Starch Granules. In: Starch: Chemistry and Technology, 2nd Ed, R. L. Whistler, J.N. BeMiller, E. F. Paschall, Academic press, Orlando, p184-274, **1984**.
- [20] A. Stanojlovic-davidovic, physicochimie des polymères, Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles-Application à l'emballage alimentaire, Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon-Var, **2006**.
- [21] A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, International Journal of Biological Macromolecules 23, 85-112, **1998**.
- [22] R. P. Ellis, M. P. Cochrane, M. F. B. Dale, C. M. Duffus, A. Lynn, I. M. Morrison, R. D. M. Prentice, J. S. Swanston, S. A. Tiller, Starch production and industrial Use, Journal of the Science of Food and Agriculture 77, 289-311, **1998**.
- [23] A. Buléon, P. Colonna, V. Leloup, Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. Industrie agro-alimentaire, 515-532, **1990**.
- [24] B. Boursier, Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, Techniques de l'Ingénieur, F4600, **2005**.
- [25] S. Hizukuri, Y. Takeda, J. Abe, Analytical development molecular and macromolecular characterization. In: Frazier, P.J., Richmond, P. & Donald, A.M. (eds) Starch: Structure and functionnaly. Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 121-128, **1997**.
- [26] J. Jane, Strach, Structure and Proprieties, in Chemical and Functional Proprieties of Food Sacharides, P. Tomasik Editor, CRC Press LLC, Boca Raton Fla, 81-101, **2004**.
- [27] P.J. Jenkins, A.M. Donald, The influence of amylose on starch granule structure, International Journal of Biological Macromolecules, 17(6), 315-321, **1995**.
- [28] J. P. Robin, C. Mercier, R. Charbonniere, A. Guilbot, Lintnerized starches. Gel filtration and enzymatic studies of insoluble residues from prolonged acid treatment of potato starch, Cereal Chem 51:389-406, **1974**.
- [29] J.P. Robin, Comportement du grain d'amidon à l'hydrolyse acide ménagée. Etude physico-chimique et enzymatique de la fraction insoluble. Contribution à la connaissance de la structure de l'amylopectine. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, **1976**.

- [30] P. Colonna, C. Mercier, Macromolecular Structure of Wrinkled and Smooth Pea Starch Components, Carbohydrate Research, 126:233-247, **1984**.
- [31] S. Hizukuri, Polymodal distribution of the chain lengths of amylopectins, and its significance, Carbohydrate Research, 147, 342-347, **1986**.
- [32] D. J. Gallant, B. Bouchet, P. M. Baldwin, Carbohydrate Polymers 32, 177-191, **1997**.
- [33] W.Banks, C.T.Greenwood, D.D. Muir, The characterization of starch and its components. 5. Observation on the quantitative acid hydrolysis of starch and glycogen, Die Starke, 25(12), 405-408. **1973**.
- [34] E. L  veque, B. Haye, A. Belaribi, L'amidon et ses dérivés, applications Industrielles, Collection Bio Campus, Edition Scientifiques et m  dicales Elsevier SAS **2000**.
- [35] A. TARA, Modification chimique de l'amidon par extrusion r  active, Thèse de doctorat, Reims, **2005**.
- [36] S. Pérez et E. Bertoft, The molecular structures of starch components and their contribution to the architecture of starch granules: A comprehensive review, Starch-Stärke, 62, 389-420, **2010**.
- [37] K. Poutanen, P.Forsell, Modification of starch properties with plasticizer, TRIP 4, 128-132. **1996**.
- [38] H. Zobel, Molecules to granules: A comprehensive starch review, Starch/Stärke, 40 (2), 44-50, **1988**.
- [39] L. Averous, Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review, Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Reviews, C 44 (3), 231  274, **2004**.
- [40] S. A. Bahrani, Modification des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques: Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse, Thèse de doctorat, **2012**.
- [41] M. Nayouf, Etude rhéologique et structurale de la qualité texture du système amidon/kappa-carraghénane en relation avec le traitement thermomécanique. Thèse de doctorat, Nantes, France, **2003**.
- [42] H. Liu, L. Yu, K. Dean, G. Simon, E. Petinakis, L. Chen, Starch gelatinization under pressure studied by high pressure DSC, Carbohydrate Polymers 75(3): 395-400, **2009**.
- [43] W. Banks, D. D. Muir, Structure and chemistry of the starch granule, The biochemistry of plants 3, Academic Press. New York, pp 321-369, **1980**.
- [44] R.V. MacAllister, Nutritive sweeteners made from starch, Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry, 36:15-17, **1997**.
- [45] S. Ben haj, Nanoparticules d'amidon: Préparation, Pouvoir , renfor  ant et utilisation

comme agent de stabilisation, Thèse de doctorat, université de Grenoble, **2012**.

[46] X.F Ma, J.G Yu, and N. Wang, Fly ash-reinforced thermoplastic starch composites Carbohydrate Polymers, 67 (1):32-39, **2007**.

[47] A.L.D Róz, A.J.F Carvalho, A. Gandini, and A.A.S Curvelo, The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing, Carbohydrate Polymers, 63(3) : 417-424, **2006**.

[48] T.Mekonnen, P.Mussone, H. Khalil, and D. Bressler, Journal of Materials Chemistry A,1 (43) :13379-13398, **2013**.

[49] I. Tomka, Advances in Experimental Medicine and Biology, 302, 627-637, **1991**.

Chapitre III

Partie Expérimentale

Partie Expérimentale

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les produits et les procédures utilisés pour la préparation et l'élaboration des films bioplastiques à base d'amidon.

Afin d'étudier l'effet des différents types d'amidon sur les propriétés de films bioplastiques, nous avons utilisé: l'amidon de pomme de terre, l'amidon de maïs et l'amidon du riz. L'amidon des tubercules de pommes de terre a été récupéré par l'extraction.

III.2. Les produits

III.2.1. Amidon

L'amidon est une poudre blanche, nacréée, inodore, très fine, et insoluble dans l'eau (figure III.1), produisant quand elle est délayée dans l'eau et chauffée à une température proche du point d'ébullition un empois, matière plus ou moins visqueuse et translucide.



Figure III. 1. Les différents types d'amidon

L'amidon est un mélange de deux homopolymères, l'amylose et l'amylopectine appartiennent à la famille des polysaccharides de formule chimique générale $(C_6H_{10}O_5)_n$ (figure III.2).

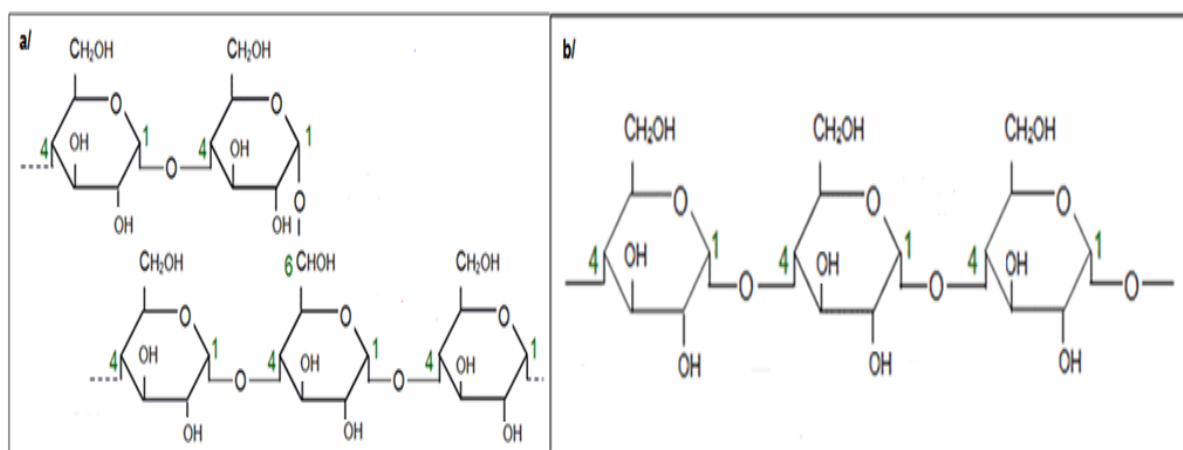


Figure III.2. Structure de l'amidon: a/ amylopectine b/ l'amylose [1].

La teneur de l'amidon en ces deux types moléculaires varie avec l'espèce végétale.

Les principales propriétés physico- chimiques de l'amidon sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Principales propriétés chimiques et physiques de l'amidon.

Propriétés chimiques	Formule brute	$(C_6H_{10}O_5)_n$
Propriétés physiques	Température de fusion	200 °C
	Solubilité	50 g.L ⁻¹ (eau, 90°C)
	Température d'auto-inflammation	400 °C

L'amidon est insoluble dans les solvants aqueux dans des conditions normales de température et de pression. Des traitements acides ou basiques sont en réalité destructeurs pour les molécules de l'amidon. Dans le cas des solvants organiques, l'amidon est soluble dans le diméthylsulfoxyde dans des conditions douces; l'ajout de sel (bromure de lithium ou chlorure de lithium) permet d'empêcher la rétrogradation de l'amylose, phénomène durant lequel les molécules d'amylose tendent à se rassembler dans des zones amorphes en suspension.

En suspension dans l'eau, on obtient du lait d'amidon, suspension instable mais qui, chauffée à 60 °C, devient visqueux et translucide, entamant le processus de gélatinisation de l'amidon qui forme un empois (colle).

Au contact d'une solution iodo-iodurée, un amidon contenant de l'amylose prendra une teinte violette par complexation des ions.

L'amidon utilisé dans ce présent travail est :

- La fécule de pomme de terre obtenue par l'extraction.
- L'amidon du maïs et l'amidon du riz (produits du commerce).

III.2.2. Le glycérol

Le glycérol ou glycérine, c'est un liquide incolore, visqueux et inodore au goût sucré, utilisé dans de nombreuses compositions pharmaceutiques.

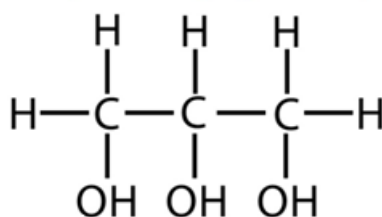


Figure III.3. Formule du glycérol

Les principales propriétés physico- chimiques du glycérol sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Principales propriétés physico- chimiques du glycérol.

Nomenclature	Glycérine, glycérol, ou 1, 2, 3-propane triol
Formule moléculaire chimique	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
Masse moléculaire	92,1 g/mol
Température d'ébullition	290 °C (se décompose au-delà de 171 °C)
Température de fusion	18,2°C
Densité	1,26 g/ml à 25 °C
Température d'auto-inflammation	393 °C
Solubilité	- Soluble dans l'eau, éthanol, acétone - Insoluble dans l'éther, benzène

De plus, le glycérol ne présente aucune propriété toxique, pour cette raison nous l'avons utilisé comme plastifiant pour la préparation des films bioplastiques, dont l'efficacité a été démontrée dans la littérature [2-4].

III.2.3. Eau

L'eau est une substance chimique de formule H_2O . Il joue le rôle de solvant pour certains composés et un milieu dispersants pour d'autres. C'est un excellent solvant relativement non-toxique, non-inflammable, bon marché et non polluant qui permet entre autre d'absorber la chaleur dégagée par les réactions.

III.3. Procédé d'extraction de l'amidon de pomme de terre

III.3.1. Matériel et méthode

a/ Matériel

- Deux récipients
- Une râpe
- Une passoire
- Un couteau
- Un économe
- Une spatule
- Une seringue ou pipette
- Une Balance SF-400 CAPACITY 7000g.

b/ Mode opératoire de l'extraction de l'amidon

Pour l'extraction de l'amidon des tubercules de pommes de terre, nous avons procédé aux étapes suivantes [5]. Premièrement, nous avons pris une quantité des tubercules de pommes de terre (4 à 5 tubercules de pommes de terre). Les tubercules de pommes de terre ont été nettoyés et épluchés. Ensuite, Nous avons pesé les tubercules de pommes de terre. La masse obtenue est de $m_i = 688$ g comme l'illustre la figure III.4.

Les tubercules de pommes de terre sont râpées jusqu'à ce qu'elles soient bien écrasées afin que les grains d'amidon se libèrent plus facilement.



Figure III.4. Première étape de l'extraction de l'amidon de pommes de terre.

Ensuite, on rajoute 1L de l'eau à la pulpe de pomme de terre et bien mélangé à l'aide d'une spatule. On fait filtrer le mélange à l'aide d'une passoire ou à travers un tissu de mousseline et laisser la solution se décanter comme illustre la figure III.5.



Figure III.5. Filtration de l'amidon.

Après quelques minutes, la poudre d'amidon a précipité au fond du récipient, la partie liquide (eau) a été enlevée à l'aide d'une pipette ou d'une seringue. Le résidu a été séché à l'air libre, durant 3 à 4 jours.



Figure III. 6. Récupération et séchage de l'amidon

Après, séchage, on obtient un produit compact, qui a été broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre fine comme l'illustre la figure III.7. La masse du produit finale a été mesurée à l'aide d'une balance. La masse finale est de $m_f = 51g$.



Figure III.7. Poudre final d'amidon de pomme de terre

c/ Calcul de rendement

Le rendement de l'amidon obtenu lors de l'extraction des tubercules de pommes de terre a été calculé selon la relation suivante:

$$\text{Rdt} = \frac{m_i}{m_f} \cdot 100\%$$

m_i : masse des tubercules de pommes de terre laver et éplucher;

m_f : masse de l'amidon obtenu par l'extraction;

Rdt : rendement de l'extraction de l'amidon de pomme de terre.

III.4. Préparation des bioplastiques

L'amidon utilisé pour la préparation des biofilms a été extrait des tubercules de pommes de terre. Quant à l'amidon de maïs et du riz, nous avons utilisé des produits du commerce.

a/ Mode opératoire

- Mettre 100 ml d'eau distillée dans un bécher de 250 ml;
- ajouter 2 ml de la glycérine (plastifiant) et agiter à l'aide d'une baguette en verre;
- ajouter ensuite progressivement 5 g de l'amidon de pomme de terre tout en continuant de remuer;
- chauffer le mélange jusqu'à ce qu'il devienne translucide. Continuer de le chauffer à feu doux tout en le remuant à l'aide d'une spatule, de façon à ce que la solution ne soit pas à l'ébullition;
- verser ensuite ce mélange (encore chaud et liquide) sur un support en verre duquel il pourra facilement se décoller en le répartissant en fine couche sur la surface;
- laisser sécher à la température ambiante environ quatre jours;
- une fois le film sec, il peut être décollé;
- Le temps de préparation des formulations (amidon + additifs) est de 15 min.

La figure III.8. présente le schéma récapitulatif de la technique de préparation d'un film bioplastique à base d'amidon de pomme de terre.

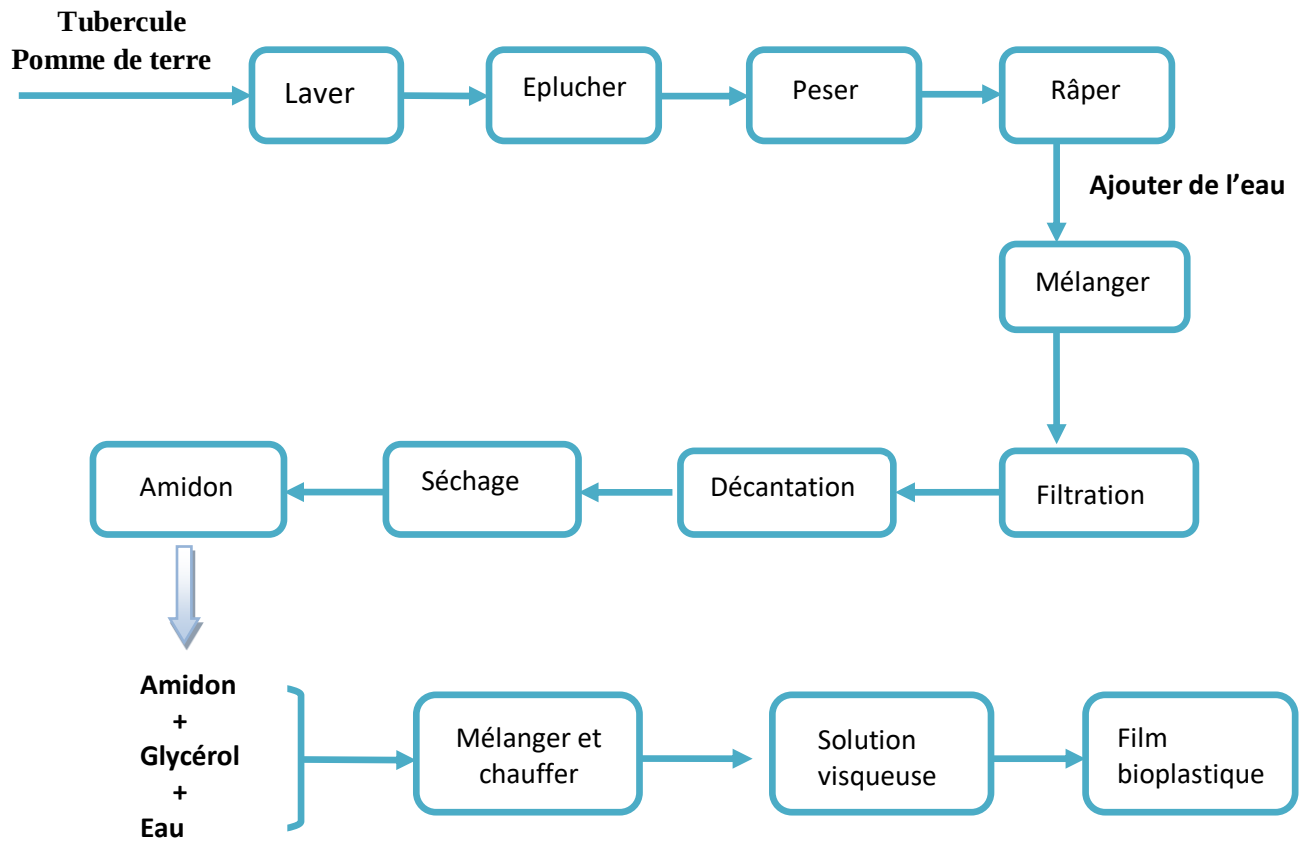


Figure III. 8. Les étapes de préparation d'un film plastique à base d'amidon

Le mélange est enfin coulé sur une plaque de verre rectangulaire, et laissé pour séchage à température ambiante pendant quatre jours à une semaine ou à 35 °C pendant 48 heures. Une fois le film sec, il pourra être décollé facilement.

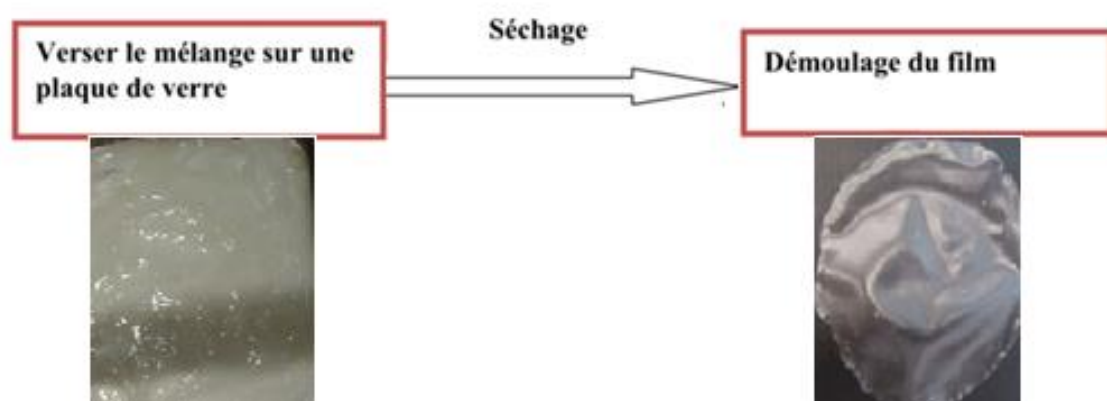


Figure III. 9. Récupération d'un film bioplastique à base d'amidon

III.5. Spectroscopie infrarouge en Réflectance Totale Atténuée FTIR / ATR

Réflectance Totale Atténuée (ATR) est une technique en spectroscopie infrarouge, ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. Elle est basée sur le principe optique de la réflectance, phénomène optique bien connu. Cette méthode ne nécessite que très peu de préparation de l'échantillon, et permet d'analyser aussi bien les liquides que les solides [6].



Figure III. 10. Appareil de Spectroscopie infrarouge en Réflectance Totale Atténuée (ATR/FTIR).

La réflectance totale atténuée comporte certains avantages par rapport aux autres techniques d'examen des échantillons, en infrarouge. Un échantillon peut être analysé directement dans leur état naturel, ne nécessitant pas de préparation préalable. L'ATR est idéal pour de nombreux échantillons, comme des échantillons épais, des échantillons très absorbants, des échantillons solides et liquides et pour les films minces. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à réflexion totale atténuée Perkin Elmer spectrumtwo (FTIR Spectrometer-UATR Two). Les spectres des échantillons ont été enregistrés à température ambiante, dans l'intervalle de longueur d'ondes de 4000 à 500 cm^{-1} .

Références Bibliographiques

- [1] A. Buléon, P. Colonna, V. Leloup, Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. Industrie agro-alimentaire, 515-532, **1990**.
- [2] V. Dias Alves, S. Mali, A. Beléia, V. M E. Grossmann, Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties, J Food Eng, 78, 941–946, **2007**.
- [3] E.M. Teixeira, A. L.Da Róz, A.J.F. Carvalho, A.A.S. Curvelo, The effect of glycerol/sugar/water and sugar/water mixtures on the plasticization of thermoplastic cassava starch, Carbohydr Polym, 69 , 619-624, **2007**.
- [4] M. Thunwall, V. Kuthanova, A. Boldizar, M. Rigdahl, Film blowing of thermoplastic starch, Carbohydr Polym, 71, 583-590, **2008**.
- [5] W. Bergthaller, W. Witt, H-P. Goldau, Potato Starch Technology, Starch/Stärke, 51, 235–242, **1999**.
- [6] J. D. Schuttlefield, V. H. Grassian, ATR–FTIR Spectroscopy in the Undergraduate Chemistry Laboratory: Part I: Fundamentals and Examples, Journal of Chemical Education, 85 ,279-281, **2008**.

Chapitre IV

Résultats et Discussions

IV.1. Introduction

Après avoir défini les étapes du procédé suivi pour l'élaboration et la préparation des films plastiques à base d'amidon ainsi que le mode opératoire. Dans le présent chapitre, nous présenterons les résultats obtenus par l'extraction des tubercules de pommes de terre, la caractérisation par spectroscopie infrarouge en réflectance totale atténuée FTIR/ATR des matières premières et les résultats de la préparation des bioplastiques.

IV.2. Extraction d'amidon de pomme de terre

Le tubercule de pomme de terre est constitué essentiellement d'une teneur de 75% d'eau, 20% d'amidon, 2,5% de protéines, 1,8% de fibres et 0,15% acide gras figure IV.1 [1].

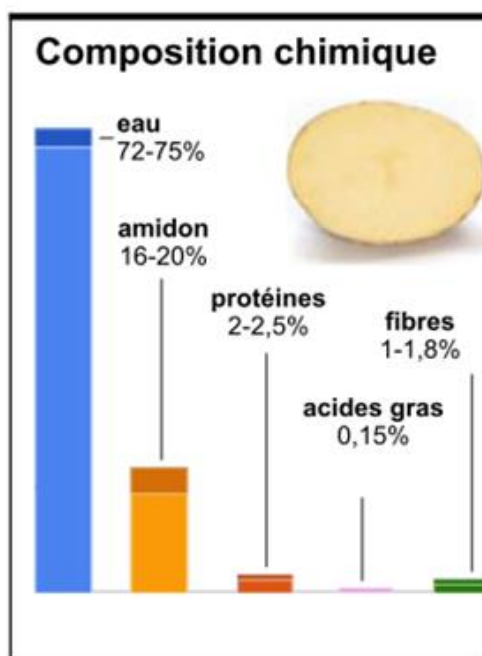


Figure IV. 1. Composition chimique de tubercule de pomme de terre [1].

Dans notre travail, nous avons procédé à l'extraction d'amidon des tubercules de pommes de terre. L'amidon extrait a été récupéré selon les différentes étapes en commençant par le lavage, en passant par le râpage, la décantation jusqu'à la récupération de l'amidon sous forme d'une poudre fine blanche.

Le calcul du rendement d'extraction d'amidon des tubercules de pommes de terre a été effectué par la relation suivante :

$$\text{Rdt} = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100\%$$

m_i : La masse des tubercules de pommes de terre laver et éplucher $m_i = 688\text{g}$

m_f : La masse d'amidon obtenu par l'extraction $m_f = 51\text{g}$

Rdt : Le rendement en pourcentage de l'amidon de pommes de terre.

$$\text{Rdt} = \frac{51}{688} \cdot 100\% = 7,41 \%$$

La quantité d'amidon obtenue d'extraction des tubercules de pommes de terre est de 7,41% en poids. D'après la bibliographie, la teneur en amidon dans les tubercules de pommes de terre est de 15-20% d'amidon [1]. Cette différence est probablement due à la perte d'amidon durant le processus de préparation. Soit l'amidon est resté dans les pelures ou perdue au cours du tamisage (dans l'eau) ou bien la différence est due à la variété de pommes de terre, très nombreuses où chacune possède des caractéristiques différentes. De toute façon, la teneur reste en adéquation avec les normes généralement retenues pour l'amidon.

D'après Kallabinski, le taux d'amidon extrait peut-être augmenté si un milieu enzymatique est utilisé [2].

IV.3. Caractérisation par Spectroscopie infrarouge en réflectance totale atténuée FTIR /ATR de l'amidon

L'analyse du spectre par spectroscopie infrarouge en réflectance totale atténuée FTIR/ATR a été effectuée afin d'identifier les principaux groupes fonctionnels de l'amidon extrait.

Le spectre ATR/FTIR de l'amidon de pomme de terre est représenté sur la figure IV.2.

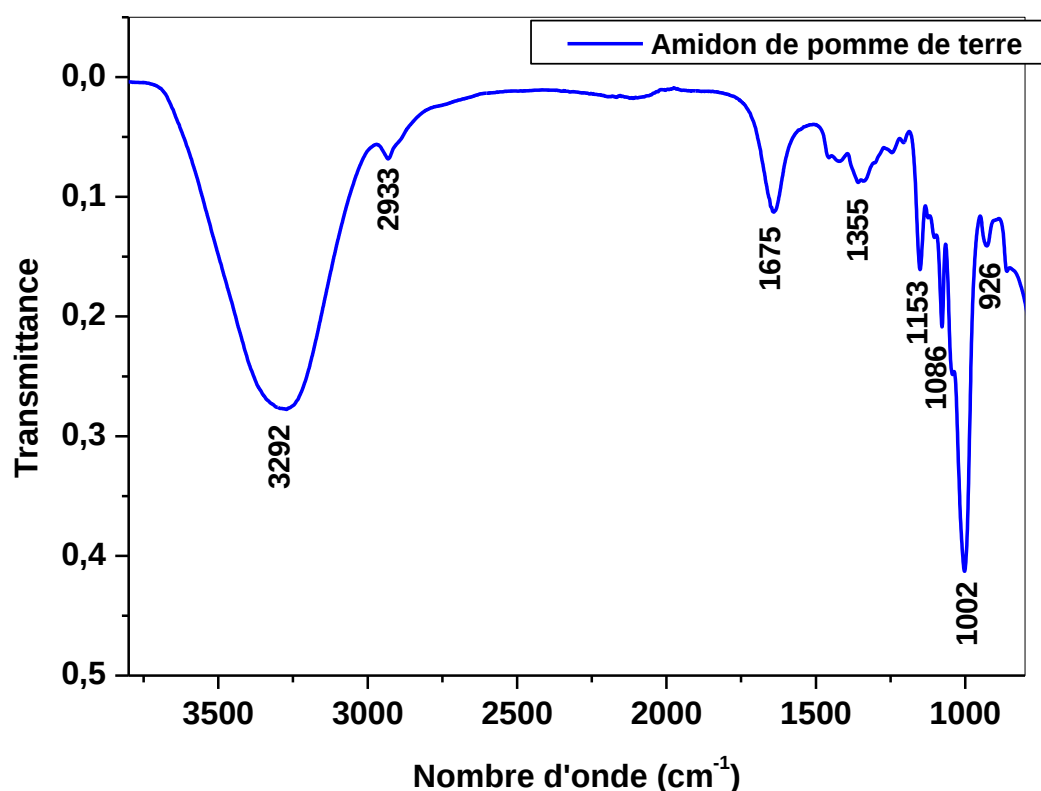


Figure IV. 2. Le spectre ATR/FTIR de l'amidon de pomme de terre.

En se basant sur les tables de données spectroscopiques [3-4], nous avons fait les attributions suivantes:

- Une large bande d'absorption observée sur le spectre autour de 3292 cm^{-1} attribuable à la vibration d'élongation de la liaison O-H lié des groupements hydroxyles;
- Une bande d'absorption observée à environ de 2933 cm^{-1} correspondant aux vibrations en mode élongations des liaisons C-H du glucose;
- L'absorption de l'eau qui existe dans l'amidon est spécifique des bandes vers 1675 cm^{-1} .
- La bande observée à environ de 1355 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de la liaison C-H et CH_2 .
- Le pic à 1086 cm^{-1} est attribué à la vibration de déformation correspond à la liaison C-O;
- Une bande apparaissant autour de 1002 cm^{-1} est une bande d'absorption de vibration de la liaison C-O-C;

- A 926 cm^{-1} apparaissant une bande d'absorption de vibration en mode de déformation correspond à la liaison C-O-H de liaisons glycosidiques, caractéristique des polysaccharides.

Le spectre ATR/FTIR d'amidon du riz est présenté sur la figure IV. 3.

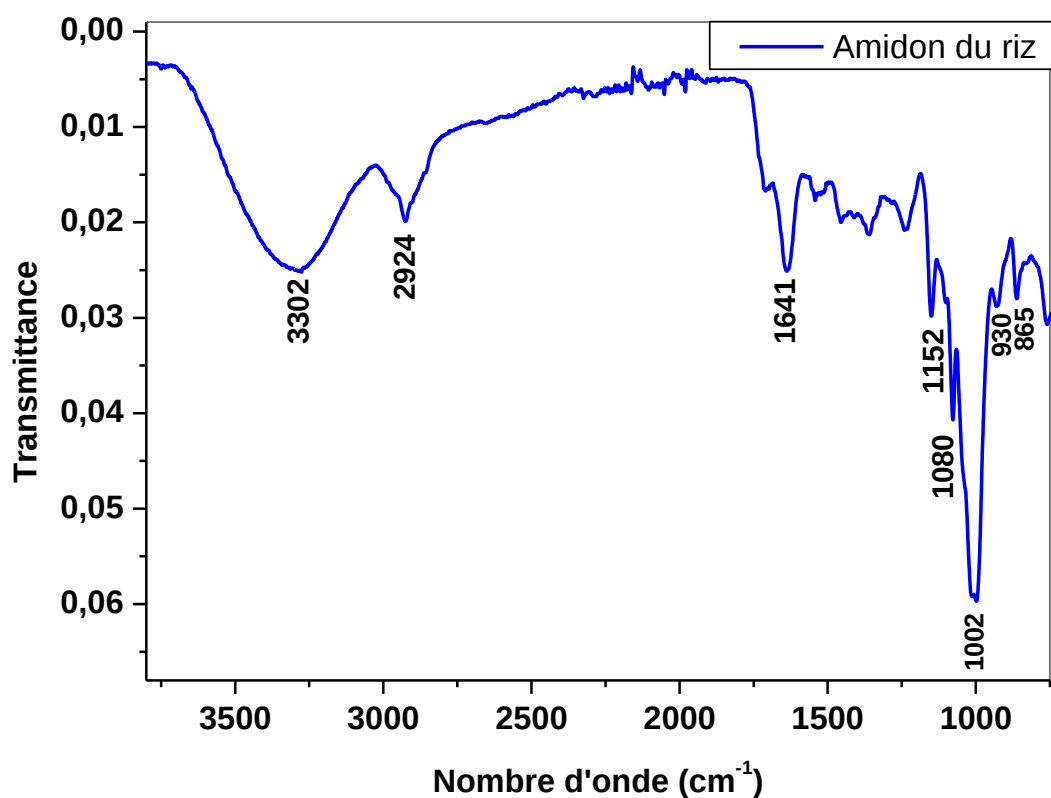


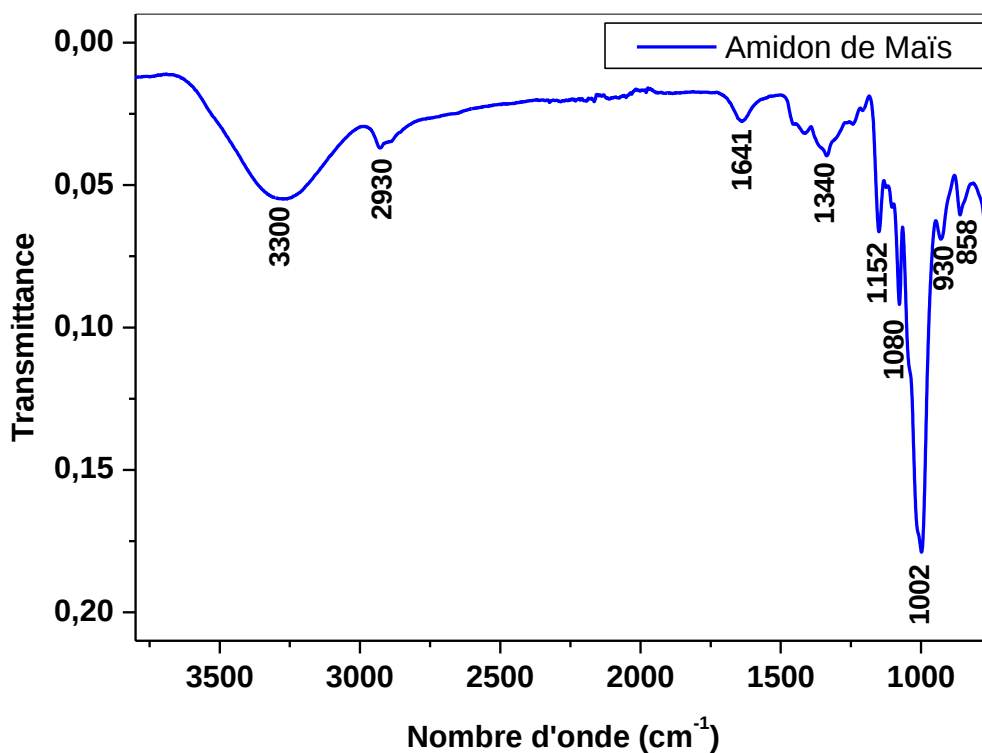
Figure IV. 3. Le spectre ATR/FTIR d'amidon du riz

Les attributions des principales bandes de vibration de l'amidon du riz observées sur le spectre ATR/FTIR sont regroupées dans le tableau IV.1.

Tableau IV. 1. Attribution des différentes bandes de vibration de l'amidon du riz.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3302	OH alcool lié	Elongation
2924	C-H	Elongation
1641	H-O-H vibration de l'eau adsorbée	Déformation
1340	C-H, CH ₂	Déformation
1152	Liaison C-O-C antisymétrique	Elongation
1080	La liaison C – O	Elongation
1002	La liaison C – O – C	Elongation
930-865	La liaison C – O-H	Elongation

La figure IV. 4. présente le spectre ATR/FTIR d'amidon de maïs.

**Figure IV. 4.** Le spectre ATR/FTIR d'amidon de maïs.

Le tableau IV. 2 regroupe les attributions principales des bandes de vibration observées sur le spectre ATR/FTIR d'amidon de maïs.

Tableau IV. 2. Attribution des différentes bandes de vibration d'amidon de maïs.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Nature
3300	OH alcool lié	Elongation
2930	C-H	Elongation
1641	H-O-H vibration de l'eau adsorbée	Déformation
1340	C-H, CH ₂	Déformation
1152	Liaison C-O-C antisymétrique	Elongation
1080	La liaison C – O	Elongation
1002	La liaison C – O – C	Elongation
930-858	La liaison C – O-H du glucose	Déformation

IV.4. Obtention des bioplastiques

Nous avons procédé à la préparation des films bioplastiques à base de différents types d'amidon: l'amidon de pomme de terre, l'amidon de maïs et l'amidon du riz. Le glycérol et l'eau sont utilisés comme des plastifiants pour la préparation des bioplastiques, dont l'efficacité a été démontrée dans de nombreux travaux [5-6]. De plus, le glycérol et l'eau n'ont aucune propriété toxique, ce qui convient à nos objectifs de biocompatibilité.

La figure IV. 5. présente les films bioplastiques obtenus avec différents types d'amidon.

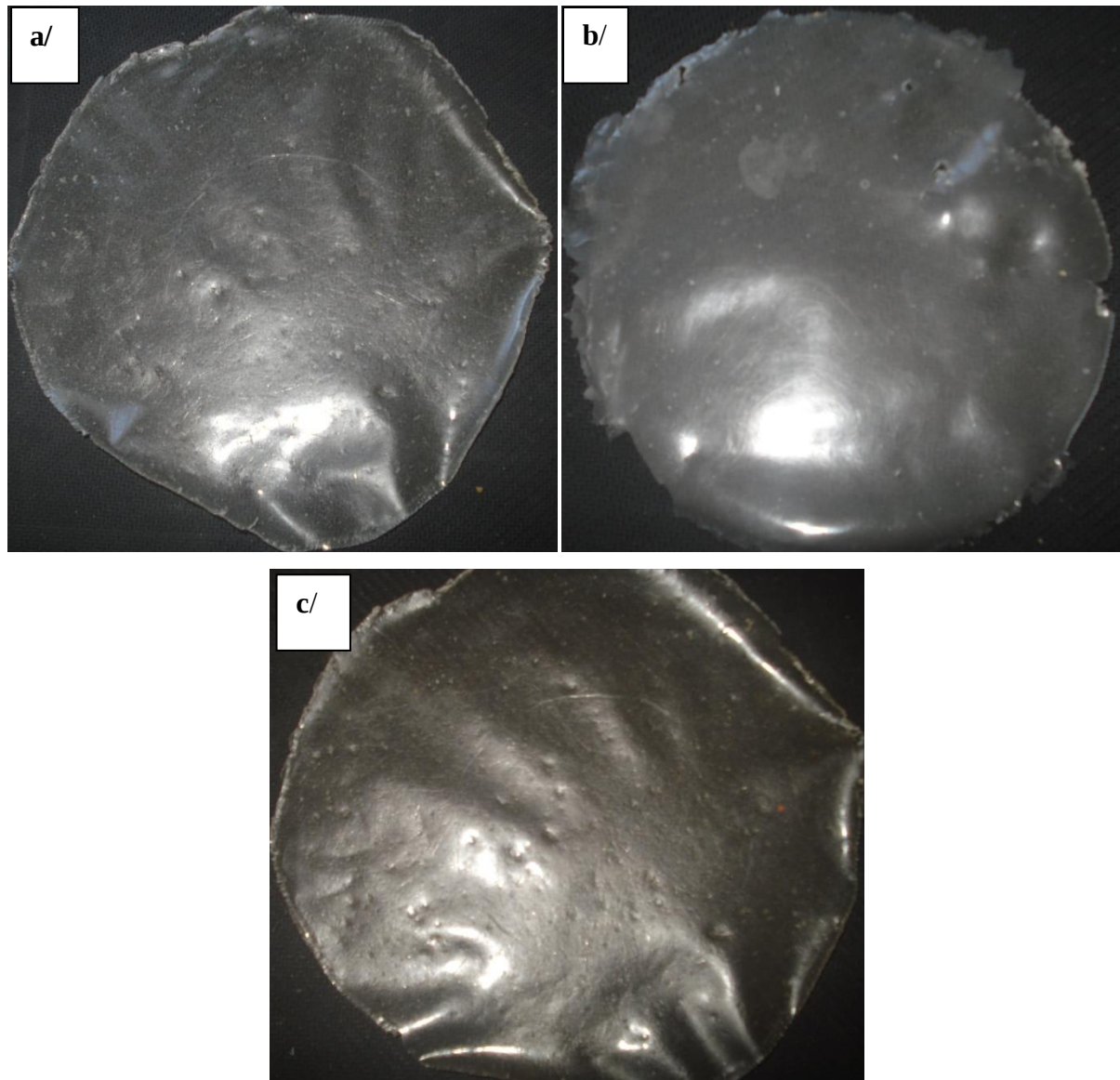


Figure IV. 5. Photographie des films bioplastiques à base d'amidon de
a/ pomme de terre, b/maïs et c/ riz

L'ajout de glycérol rend le film plastique transparent, résultat d'une transformation d'un matériau rigide (solide) à un matériau plastique. Les bioplastiques obtenus sont fins, transparents et non toxiques.

Cependant, des teneurs en glycérol inférieurs ou supérieurs conduisent à des échantillons trop fragiles ou trop collants [7]. Dans notre cas la formulation utilisée du glycérol et d'eau correspond le mieux à la préparation des bioplastiques.

Références Bibliographiques

- [1] La pomme de terre: Le tubercule - Année internationale de la pomme de terre, **2008**.
WWW.fao.org/potato-2008©FAO,2008.
- [2] J. Kallabinski, C. Balagopalan, Enzymatic Starch Extraction From Tropical Root and Tuber Crops, *Acta Horti*, 380, 83-88, **1994**.
- [3] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons **1980**.
- [4] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, fifth edition, John Wiley & sons, **1991**.
- [5] E.D.M.Teixeira, D. Pasquini, A.A.S. Curvelo, E. Corradini, M.N. Belgacem, A. Dufresne, Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch, *Carbohydrate Polymers*, 78, 422-431. **2009**.
- [6] A. Wattanakornsiri, S. Tongnunui, Sustainable green composites of thermoplastic starch and cellulose fibers, *Songklanakarin J. Sci. Technol*, 36 (2), 149-161, **2014**.
- [7] A. Wattanakornsiri, K. Pachana, S. Kaewpirom, P. Sawangwong, C. Migliaresi, Green composites of thermoplastic corn starch and recycled paper cellulose fibers, *Songklanakarin J Sci Technol*, 33(4):461–7, **2011**.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

La préparation de bioplastiques à base d'amidon est très prometteuse. En effet, l'amidon est une matière première renouvelable issue de l'agriculture.

Dans ce travail, nous avons procédé à l'extraction de l'amidon des tubercules de pommes de terre. L'amidon extrait a été récupéré selon le protocole expérimental qui consiste une série d'étapes: le lavage, l'épluchage, le mixage des pommes de terre crues en présence d'eau, tamisage, la décantation jusqu'à la récupération de l'amidon sous forme d'une poudre fine blanche. Le calcul du rendement d'extraction d'amidon des tubercules de pommes de terre a été effectué.

Les différents types d'amidon obtenus de la pomme de terre, du maïs et du riz ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance) ATR /FTIR.

Les spectres ATR/FT-IR montrent la présence des bandes de vibration caractéristiques de l'amidon. L'absorption à environ 926 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation pour le cycle pyranique du glucose présent dans l'amidon. D'autres bandes d'absorption caractéristiques sont les bandes vers 1002 , 1086 et 1153 cm^{-1} attribuées aux liaisons qui existent dans le groupement -C-O-C- du glucose.

La préparation des bioplastiques a été réalisée à base de différents types d'amidon: l'amidon des tubercules de pommes de terre, l'amidon du maïs et l'amidon du riz. Les plastifiants choisis pour la préparation des biofilms sont le glycérol et l'eau, L'ajout de glycérol rend le film plastique transparent, résultat d'une transformation d'un matériau rigide (solide) à un matériau plastique.

Les bioplastiques obtenus ont été facilement démoulés, ils sont fins, transparents et non toxiques.

En perspectives

- ✓ Il serait intéressant d'effectuer les différentes méthodes de caractérisation physico-chimiques des bioplastiques par FTIR, ATG/DTG, DSC, DRX, MEB etc;
- ✓ Plusieurs voies de recherche peuvent être approfondies pour augmenter le rendement d'amidon;
- ✓ L'étude de la biodégradation ;
- ✓ Il serait intéressant de synthétiser des nanocomposites.

Résumé

La préparation de bioplastiques à base d'amidon est très prometteuse. En effet, l'amidon est une matière première renouvelable issue de l'agriculture. L'amidon est connu depuis fort longtemps, de par ses propriétés chimiques, physiques et nutritionnelles, l'amidon est un biopolymère qui occupe une position privilégiée dans la science des polymères. Le présent travail fait l'objet d'une préparation et formulation des bioplastiques à base d'amidon. L'extraction de l'amidon des tubercules de pommes de terre a été réalisée. Afin de comparer les propriétés physico-chimiques des bioplastiques, différents types d'amidon ont été choisis : tubercule de pomme de terre, du maïs et du riz. Les différents types d'amidon ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (Attenuated Total Reflectance) ATR / FTIR. Les trois sortes d'amidon ont été utilisées pour la préparation des bioplastiques. Les bioplastiques obtenus sont fins, transparents et non toxiques.

ملخص

يُظهر تحضير اللدائن الحيوية القائمة على النشا وعدًا كبيرًا. في الواقع، النشا مادة خام متجددة يتم الحصول عليها من الزراعة. النشا معروف منذ فترة طويلة، لخصائصه الكيميائية والفيزيائية والغذائية، وهو بوليمر حيوي يحتل مكانة متميزة في علم البوليمرات. العمل الحالي هو موضوع إعداد وصياغة البلاستيك الحيوي القائم على النشا. تم إجراء استخلاص النشا من درنات البطاطس. من أجل مقارنة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبلاستيك الحيوي، تم اختيار أنواع مختلفة من النشا من درنات البطاطس والذرة والأرز. تميزت الأنواع المختلفة من النشا بالتحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء المضعف ATR / FTIR. تم استخدام جميع أنواع النشا الثلاثة في تحضير البلاستيك الحيوي. البلاستيك الحيوي الذي تم الحصول عليه جيد وشفاف وغير سام.

Abstract

The preparation of starch-based bioplastics shows great promise. Indeed, starch is a renewable raw material obtained from agriculture. Starch has been known for a very long time, for its chemical, physical and nutritional properties, starch is a biopolymer which occupies a privileged position in the science of polymers. The present work is the subject of a preparation and formulation of starch-based bioplastics. Starch extraction from potato tubers was performed. In order to compare the physicochemical properties of bioplastics, different types of starch were chosen from potato tubers, corn and rice. The different types of starch were characterized by ATR / FTIR Attenuated Total Reflectance infrared spectroscopy. All three kinds of starch have been used in the preparation of bioplastics. The bioplastics obtained are fine, transparent and non-toxic.