

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**

**UNIVERSITÉ de M'Hamed BougaraBoumerdes**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité :GENIE DES POLYMERES**

Intitulé du mémoire

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES FILMS  
COMPOSITES A BASE D'AMIDON THERMOPLASTIQUE  
RENFORCE PAR LA LIGNINE ET LE MUCILAGE**

Présenté par :

*Benlahrech Fouad*

*ChihaouaMeriem*

Encadré par :

*Pr.Benmounah*

## **REMERCIEMENT**

***Nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères  
Au bon Dieu pour la patience et la santé qui nous ont été utiles tout  
au long de notre parcours.***

***Il nous est agréable de remercier notre promoteur Mr Benmounah  
pour nous avoir assuré l'encadrement et le temps qu'il nous a  
consacré à la réalisation de ce mémoire, pour son soutien et ses  
précieus conseils.***

***Nos remerciements s'adressent aux membres de Jury d'avoir bien  
accepté d'évaluer ce travail, et nous profitons pour leur exprimer  
toute nos considérations.***

***Enfin, on remercie profondément nos chers parents pour leur soutien  
moral et matériel durant nos études. A nos frères et sœurs, nos amis  
et nos camarades ainsi que toutes les personnes ayant contribué de  
près ou de loin à la réalisation de ce travail.***

# ***SOMMAIRE***

# SOMMAIRE

<b>Introduction generale</b> .....	i
------------------------------------	---

## **RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE.**

### **CHAPITRE I : LES FILMS COMPOSITES.**

I.1 MATIERES RENOUVELABLES.....	1
I.2 LES BIOPOLYMERES.....	2
I.3 PLASTIQUE BIOSOURCE (BIOPLASTIQUE).....	3
I.4 LES BIOPLASTIQUES BIODEGRADABLES.....	3
I.5 POLYMERES ETUDIES.....	4
I.5.1 L'AMIDON.....	4
I.5.2 LA LIGNINE.....	5
I.5.3 LE MUCILAGE.....	6
I.5.4 LE CHITOSANE.....	6
I.6 LES THERMOPLASTIQUE.....	7
I.7 AMIDON THERMOPLASTIQUE.....	7
I.7.1 PROPRIETES.....	7
I.7.2 APPLICATIONS.....	8
I.7.3 DEGRADATION.....	9
I.7.4 AVANTAGES ET INCONVENIENTS.....	9
I.8 LES PLASTIFIANTS.....	9
I.9 LES THERMOPLASTIQUE COMPOSITES.....	10
I.9.1 LES COMPOSITES.....	10
I.10 PRODUCTION ET SYNTHESE DE L'AMIDON THERMOPLASTIQUE.....	11
I.10.1 MISE EN FORME PAR VOIE SECHE.....	11
I.10.2 MISE EN FORME PAR VOIE HUMIDE.....	11
I.11 LA BIOMASSE ETUDIEE (LES DECHETS DE BANANES).....	12
I.11.1 COMPOSITION CHIMIQUE DE DECHETS DE BANANES.....	12
I.11.2 COMPOSITION LIGNOCELLULOSIQUE DE DECHETS DE BANANES.....	12
I.12 PRINCIPAUX PROCEDES D'EXTRACTION DE LA LIGNINE.....	12
I.12.1 PROCEDE ORGANOSOLV.....	13
I.13 REVETEMENT.....	14

### **CHAPITRE II : LES POLYMERES.**

II.1 INTRODUCTION.....	15
II.2 DEFINITION.....	15
II.3 LES GRANDES CLASSES DE BIOPOLYMERES ISSUS DU MONDE VEGETAL.....	15
II.4 ADSORPTION DES POLYMERES.....	17

## **CHAPITRE III :MATERIELS ET METHODES.**

OBJECTIF DE TRAVAIL.....	18
III.1 MATERIELS.....	18
III.1.1 LE SUBSTRAT (DECHET DE BANANE).....	18
III.1.2 REACTIFS.....	18
III.2 CARATERISATION DE LA BIOMASSE UTILISEE.....	19
III.2.1 TAUX D’HUMIDITE.....	19
III.2.2 TAUX DE CENDRE.....	20
III.2.3 LA TENEUR EN CELLULOSE, EN HEMICELLULOSE ET EN LIGNINE.....	20
III.2.3.1 LA TENEUR DE LA CELLULOSE ET DE L’HEMICELLULOSE.....	20
III.2.3.2 LA TENEUR EN LIGNINE PAR EXTRACTION DE KLASON.....	21
EXTRACTION DES EXTRACTIBLES AU SOXHLET.....	21
BUT.....	21
AVANTAGE DE CETTE METHODE.....	21
TRAITEMENT AVEC L’ACIDE SULFURIQUE.....	22
FILTRATION SUR VERRE FRITTE.....	22
PESAGE.....	23
III.4 EXTRACTION DE LA LIGNINE.....	23
III.5 PREPARATION DES FILMS D’AMIDON THERMOPLASTIQUE.....	25
III.6 REVETEMENT DES FILMS OBTENUS.....	27
III.7 TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE LA CARACTERISATION DES FILMS OBTENUS.....	28
III.7.1 TEST DE BIODEGRADABILITE.....	28
III.7.2 LA RESISTANCE A L’EAU.....	28
III.7.3 TAUX D’HUMIDITE DES FILMS THERMOPLASTIQUE.....	29
III.7.4 ETUDE DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE.....	29
LE TEST DE VISCOELESTICITE.....	29
III.7.5 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER FTIR.....	29
III.7.5.1 PRINCIPE DE LA TECHNIQUE INFRAROUGE FTIR.....	29
III.7.5.2 AVANTAGE DE LA FTIR.....	30
III.7.6 PROPRIETES MECANIQUE DES FILMS THERMOPLASTIQUE.....	30
L’ESSAI DE TRACTION.....	30
III.7.7 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).....	31

### **Conclusion générale.**

### **Références bibliographiques.**

***LISTE DES  
ABREVIATION***

## **LISTE DES ABREVIATION**

- **PE : Polyéthylène**
- **PS : Polystyrène**
- **TPS : Thermoplastic Strach (Amidon thermoplastique)**
- **TPS-L: Thermoplastic Strach/Lignin (Amidon thermoplastique/lignine)**
- **TPS-M: Thermoplastic Strach/Mucilage (Amidon thermoplastique/Mucilage)**
- **TPS-C: Thermoplastic Strach with coating (Amidon thermoplastique avec revêtement)**
- **TPS-L-C: THERMOPLASTIC Strach/Lignin with coating (Amidon thermoplastique/Lignine avec revêtement)**
- **TPS-M-C: Thermoplastic Strach/Mucilage with coating (Amidon thermoplastique/Mucilage avec revêtement)**
- **CIMV: Compagnie Industrielle de la matière végétale**
- **AOAC : Official methods of Analysis**
- **M1 : Mélange 1**
- **MEB : Microscopie Electronique à Balayage**
- **FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier**

***LISTE DES  
FIGURES***

## **Chapitre I**

<b>Figure I.1</b> : Cycle de vie d'un biopolymère.....	2
<b>Figure I.2</b> : Classement des plastiques biodégradables.....	3
<b>Figure I.3</b> : Structures moléculaires de l'amylopectine et de l'amylose.....	5
<b>Figure I.4</b> : Structure de la lignine.....	5
<b>Figure I.5</b> : Structure chimique - a) Chitine ; b) Chitosane.....	6
<b>Figure I.6</b> : Granules de TPS expansé et paillis.....	8
<b>Figure I.7</b> : Fourchettes et sac en TPS.....	8
<b>Figure I.8</b> : Schéma représentatif de la plastification de l'amidon par un plastifiant...10	

## **Chapitre II**

<b>Figure II.1</b> : Les voies d'obtentions des biopolymères végétaux — Production pathway of plant-based polymers.....	16
<b>Figure II.2</b> : Schéma d'adsorption d'une chaîne de polymère sur une surface.....	17

## **Chapitre III**

<b>Figure III.1</b> : Photographie du déchet de banane séché et broyé.....	18
<b>Figure III.2</b> : Le Soxhlet.....	22
<b>Figure III.3</b> : Protocole d'extraction des lignines par le procédé organosolv CIMV.....	24
<b>Figure III.4</b> : Lignine obtenue.....	25
<b>Figure III.5</b> : Schéma représentant les différentes étapes de la préparation des films thermoplastiques.....	26
<b>Figure III.6</b> : (a) : solution de Chitosane .....	27
(b) : Application de revêtement sur les films obtenus.....	27
<b>Figure III.7</b> : spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).....	30
<b>Figure III.8</b> : Machine de test de traction (ZWICK, modèle Roell Z0.1).....	31
<b>Figure III.9</b> : Microscope (JEOL/JSM-6360LV).....	32

***LISTE DES  
TABLEAUX***

## ***Chapitre I***

<b>Tableau I.1</b> : Principaux secteurs d'applications des matières plastiques.....	1
<b>Tableau I.2</b> : Composition chimique des épiluchures de bananes.....	12
<b>Tableau I.3</b> : Composition lignocellulosique des épiluchures de bananes.....	12
<b>Tableau I.4</b> : les principaux procédés d'extraction de la lignine.....	13
<b>Tableau I.5</b> : les principaux procédés organosolv et leurs systèmes solvants.....	13

## ***Chapitre II***

<b>Tableau II.1</b> : Grandes classes de biopolymères issus du monde végétal — The main classes of plant-based biopolymers.....	16
---	----

## ***Chapitre III***

<b>Tableau III.1</b> : différents types de réactifs utilisés.....	19
<b>Tableau III.2</b> : les différentes formulations réalisées.....	27

***INTRODUCTION***  
***GENERALE***

## ***INTRODUCTION GENERALE***

L'utilisation des ressources renouvelables (ressource provenant de la biomasse) dans les matériaux plastiques devient de plus en plus fréquente de nos jours. On assiste à une forte demande des marchés pour des produits plus respectueux de l'environnement.

C'est ainsi que des recherches sont menées dans plusieurs parties du monde. Des fonds colossaux sont débloqués dans ce sens pour satisfaire la demande. Des matériaux aux appellations diverses (bio composite, biodégradable, biocompatible, etc....) ont ainsi vu le jour. Vu la hausse des prix des matières plastiques issues de la pétrochimie, on assiste ces dernières années à une forte croissance de l'utilisation des matières plastiques d'origine naturelle. C'est pour cela, que les matériaux à base d'amidon ont été introduits sur le marché pour des applications dans l'emballage comme alternatif aux matériaux plastiques fossiles. Mais la plupart de ces matériaux d'origine naturelle ont des faibles propriétés mécaniques et sont sensibles à l'humidité.

L'objectif de ce travail est de préparer des films en amidon thermoplastique et essayer d'améliorer ces propriétés mécaniques et thermiques par l'incorporation des polymères naturels biodégradables comme la lignine et le mucilage.

Ce travail présente deux parties principales :

La première partie est une synthèse bibliographique dans laquelle le premier chapitre présentera des généralités sur les polymères naturels biodégradables et les bioplastiques, ce chapitre exposera et décrira les différents polymères biodégradables étudiés et la préparation des films thermoplastiques à base d'amidon. Et à la fin, ce chapitre décrira quelques procédés d'extraction de la lignine et le revêtement des films avec chitosane.

La seconde partie est une étude expérimentale consacrée à :

- La détermination du taux de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine dans la biomasse lignocellulosique étudiée.
- L'extraction de la lignine.
- La préparation des différentes formulations des films thermoplastiques à base d'amidon/lignine/mucilage.
- Application de revêtement de chitosane sur les films obtenus.
- La caractérisation de la matière première.
- La caractérisation des films obtenus.

A partir de l'interprétation des résultats expérimentaux, nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

## **I.1. Matières renouvelables :**

La matière renouvelable correspond à toute substance possédant la capacité de se renouveler naturellement. Leur utilisation est devenue une nécessité car avec l'épuisement des ressources fossiles, avec l'émission des gaz à effet de serre et l'éternel problème de la gestion des déchets, il est indispensable de trouver des solutions alternatives pour le respect de l'environnement. Ainsi, l'amélioration de la qualité de la vie quotidienne est devenue une des préoccupations majeures de la communauté scientifique internationale. C'est dans ce cadre que de nouveaux matériaux de plus en plus performants sont mis au point. Ceci a engendré l'utilisation des matières renouvelables notamment plastiques durant le premier quart du siècle dernier [1]. Ces matériaux plastiques sont requis pour de nombreuses applications telles que dans l'emballage et dans d'autres secteurs aussi variés et divers que l'aéronautique, l'automobile, les cosmétiques, etc., comme résumé dans le **Tableau I.1**.

**Tableau I.1** : Principaux secteurs d'applications des matières plastiques [1].

<b>Secteur d'application</b>	<b>%</b>
Emballage	25
Bâtiment	21
Industries électriques et électroniques	15
Colles, peintures, vernis	10
Industries automobiles	7
Ameublement	5
Agriculture	4
Articles ménagère	3
Divers	10

Dans cette étude, notre intérêt se portera sur les polymères biodégradables renouvelables, car notre démarche s'inscrit dans le cadre de mise au point des matériaux respectant le critère de développement durable.

## I.2. Les biopolymères:

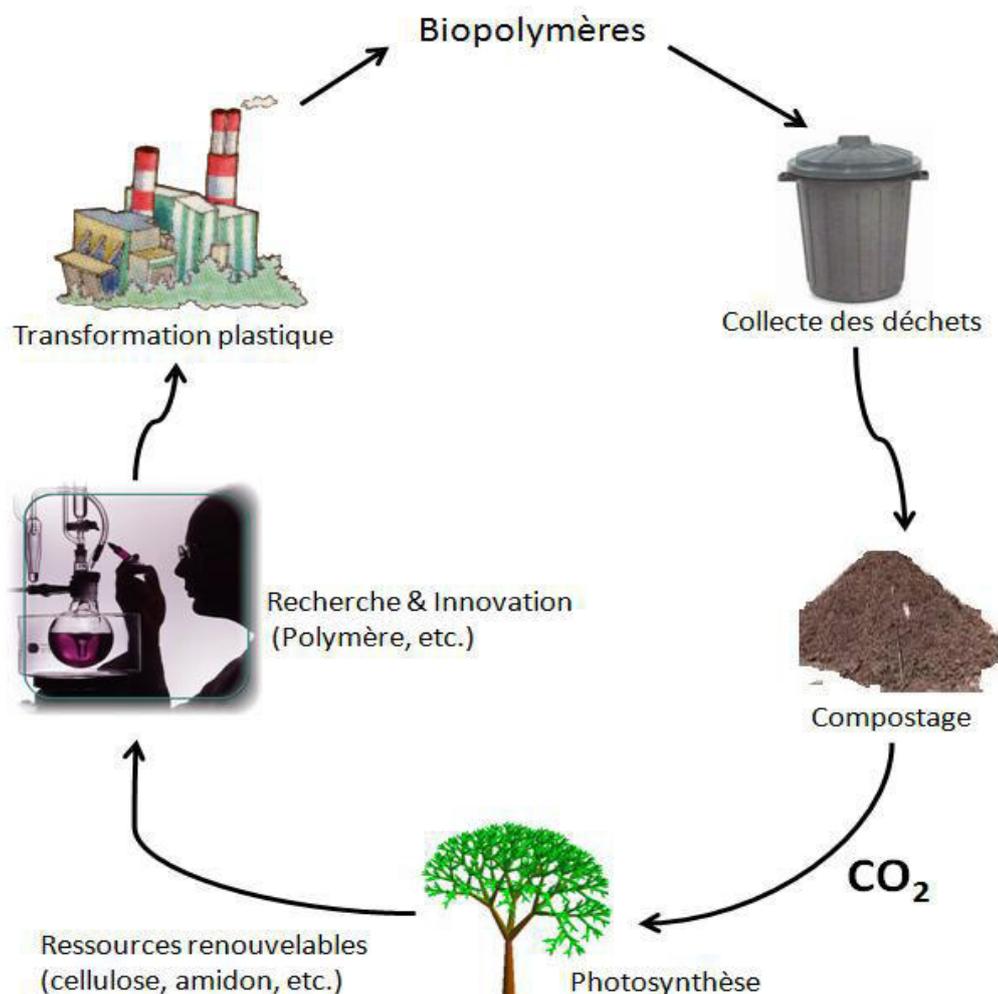
Les polymères qui intéressent l'industrie des matériaux composites sont ceux qui se dégradent en quelques années et présentent des performances mécaniques suffisantes pour des pièces techniques, puisqu'ils jouent le rôle de matrice dans la plupart des cas. L'origine des biopolymères peut différer et appartient à l'une des classes suivantes :

- végétale : amidon, cellulose, lignine, protéines végétales (zéine, gluten, etc.) ;
- animale : chitine, chitosane, protéines animales (par exemple : gélatine, caséine, etc.)
- microbienne : issus de la sécrétion de matières premières naturelles (tel le glucose, le sucrose, les acides gras) par des micro-organismes (bactéries) ;
- chimique (polymérisation ou synthétique) : polymérisation d'entités biologiques provenant de la fermentation de sucres (de betterave, de pomme de terre) tels que l'acide lactique pour donner le poly (acide lactique) PLA ; qui peut aussi être synthétisé chimiquement [2].

Les polymères issus des ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories :

- les polymères naturels ;
- les polymères d'origine bactérienne ;
- les polymères d'origine chimique ou synthétique.

Le cycle de vie d'un biopolymère peut être résumé en [2]:



**Figure I.1** : Cycle de vie d'un biopolymère[2]

### I.3. Plastique biosourcé (bioplastique) :

Les plastiques biosourcés sont des matériaux fabriqués à partir d'une matière première de source organique renouvelable [3]. Le plastique produit doit être composé en totalité ou en part significative de matières renouvelables [4]. Le terme équivalent en anglais est **biobased plastics**. Le concept de plastique biosourcé ne doit pas être confondu avec la notion de biodégradabilité, ces deux concepts n'étant pas exclusifs. En fait, un plastique biosourcé peut être biodégradable ou non, au même titre qu'un plastique pétrochimique. La source organique renouvelable peut être d'origine végétale ou animale [6].

### I.4. Les bioplastiques biodégradables :

Les bioplastiques sont des plastiques pouvant être biosourcés biodégradables [7]. La distinction entre ces deux termes est importante. L'un a trait à l'origine du matériau, tandis que l'autre a trait à sa fin de vie [8]. Un plastique biodégradable est dégradé sous l'action des microorganismes dans un court laps de temps. Celui-ci est variable, mais significativement moindre que le temps requis pour la dégradation des plastiques usuels. Pour être qualifié de biodégradable, un plastique doit satisfaire aux normes de biodégradabilité, par exemple la norme ASTM D6400, de l'American Society for Testing and Materials (ASTM), aux États-Unis et au Canada et la norme EN13432 en Europe [9]. La biodégradation est un type seulement de dégradation, la dégradation des plastiques pouvant également se faire par d'autres mécanismes, notamment l'hydrolyse, la photodégradation et la dégradation thermique. La dégradation ne doit pas être confondue avec la fragmentation, qui consiste en un mécanisme par lequel le plastique est fragmenté en plusieurs résidus très fins, mais non assimilables par les microorganismes [8].

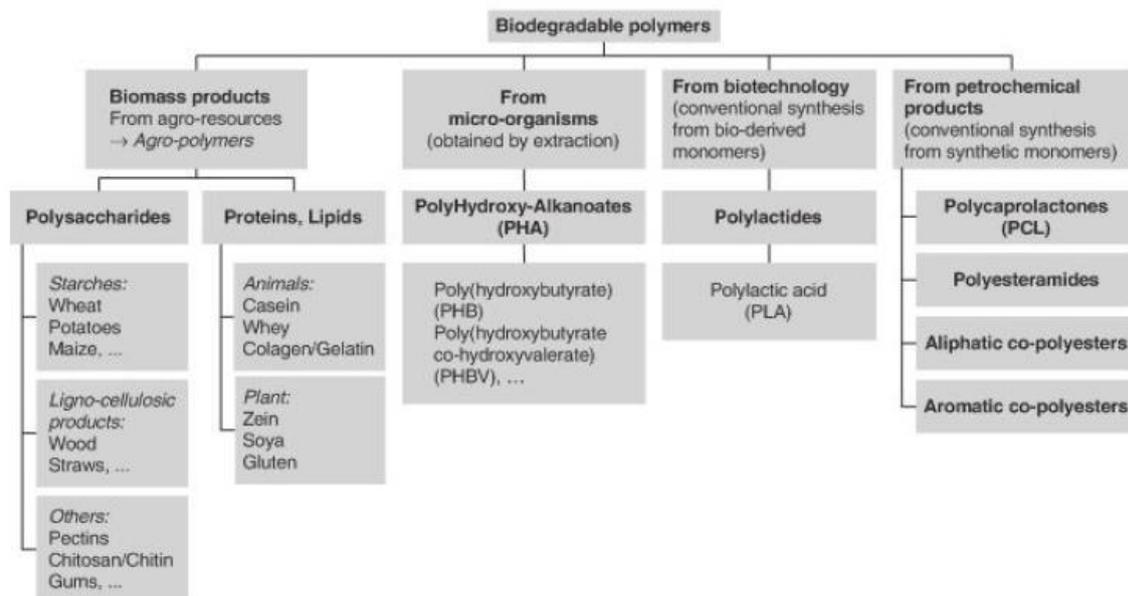


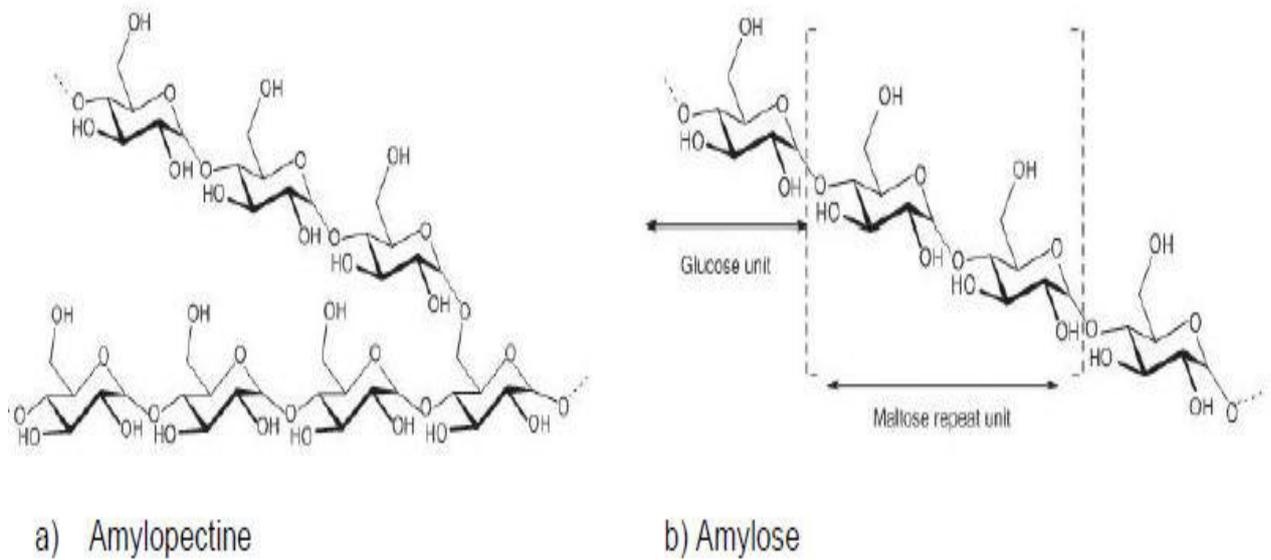
Figure I.2 : Classement des plastiques biodégradables [10].

La première catégorie de **la figure I.2** qui nous intéresse incluant les polymères provenant du détournement de ressources agricoles, regroupe les polymères naturels modifiés. Celle-ci est très diversifiée, comprenant à la fois les polysaccharides (amidon, matières lignocellulosique et autres), Ainsi, les fibres naturelles, telles que le coton, Les sucres dérivés de l'amidon du maïs, du blé ou de la pomme de terre sont également inclus dans cette catégorie. Toutes ces ressources constituent à la base des polymères d'origine végétale ou animale qui sont modifiés afin d'en élaborer des matières plastiques. Plusieurs facteurs incitent à l'utilisation de plastiques biosourcés. D'un côté, cela permet de restreindre le recours aux ressources pétrolières utilisées pour la production de plastiques pétrochimiques. En effet, l'industrie plasturgique est soumise à la volatilité des prix de ces ressources et à une certaine dépendance à celles-ci. D'un autre côté, le recours aux plastiques biosourcés permet de faire un usage alternatif des ressources agricoles et de développer le secteur biotechnologique. Par ailleurs, les producteurs et les utilisateurs de plastiques biosourcés améliorent leur image de marque. Ultimement, les plastiques biosourcés pourraient potentiellement diminuer l'impact environnemental associé à la production par rapport à des plastiques synthétiques. Enfin, les plastiques biodégradables pourraient diminuer l'impact sur les écosystèmes et faciliteraient la valorisation des déchets organiques[3].

## **I.5. Polymères étudiés :**

### **I.5.1. L'amidon**

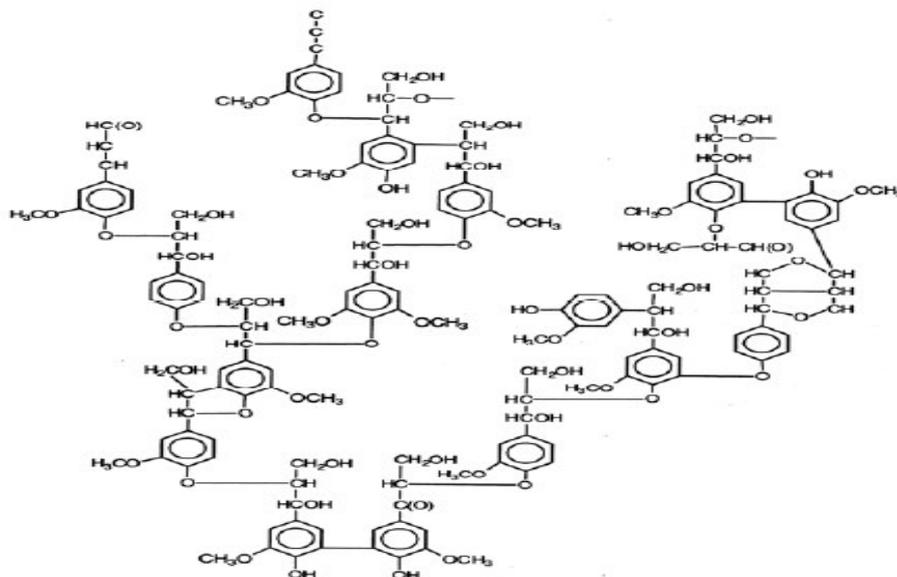
L'amidon est un polysaccharide produit par les plantes comme réserve énergétique [15]. Plusieurs plantes sont utilisées commercialement afin d'en extraire l'amidon, dépendamment de la zone climatique où elles sont cultivées [16]. La contribution du maïs à la production mondiale d'amidon est la plus importante, suivie de près par le riz et le blé. La pomme de terre, le manioc et le pois sont également utilisés afin d'en extraire l'amidon [10]. D'autres sources montrent un grand potentiel, comme la banane, qui produit de l'amidon d'excellente qualité [16]. Selon la plante utilisée, l'amidon peut se trouver dans diverses parties de la plante : endosperme, tubercule, feuille ou fruit. L'amidon est formé de deux composantes macromoléculaires : l'amylose et l'amylopectine. Après raffinage, l'amidon contient également des traces de lipides, de gluten et de phosphate pouvant perturber ses propriétés [10]. L'amidon contient généralement 70 % d'amylopectine et 30 % d'amylose. Les proportions relatives dépendent de l'espèce végétale, laquelle influence également la forme et la taille des granules d'amidon, de même que les propriétés du matériau créé à partir de celles-ci [16]. Par exemple, le diamètre des granules de la pomme de terre est de trois à quatre fois plus grand que celui du maïs. Le maïs cireux, d'origine biotechnologique, contient jusqu'à 99 % d'amylopectine, tandis que l'amylose maïs contient jusqu'à 80 % d'amylose [10]. La structure moléculaire des deux composantes de l'amidon est présentée à la (**figure I.3**)



**Figure I.3** : Structures moléculaires de l'amylopectine et de l'amylose[15].

### I.5.2 la lignine :

La lignine est la seconde substance présente sur la terre après la cellulose. Avec la cellulose et les hémicelluloses, elles entrent dans la constitution du bois. Sa proportion dans le bois varie entre 15 et 30%, elle a une structure phénolique d'unités aromatiques amorphes et irrégulières. Elle est présentée dans les parois végétales et confère une résistance rigide et imperméable à l'attaque microbienne [25] [26]. La structure moléculaire de la lignine est présentée dans (**figure I.4**). Cet élément apporte à la matière végétale sa rigidité, son imperméabilité et sa force face à la décomposition.



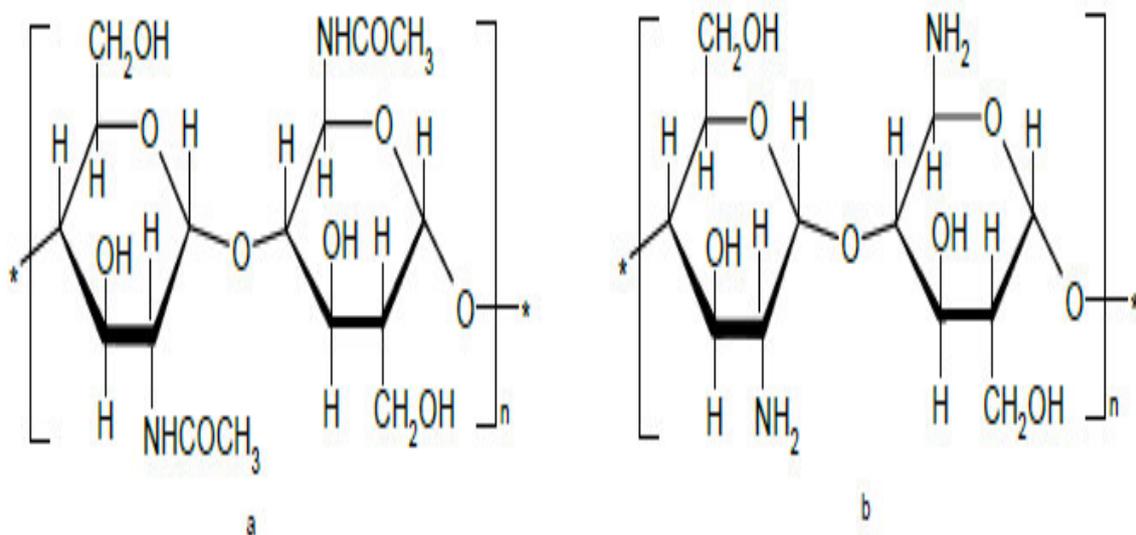
**Figure I.4** : Structure de la lignine [25].

### I.5.3 Le mucilage:

Les mucilages sont des substances polymères complexes de nature d'hydrate de carbone, avec une structure de branche, qui contient des dimensions variables de **L-arabinose, D-galactose, L-rhamnose et D-xylose**, aussi bien qu'acide galacturonique dans différentes dimensions. Les masses visqueuses de forme de mucilages dans l'eau sont typiquement hétérogènes dans la composition. Les mucilages sont souvent trouvés dans de différentes parties de la plante. Peuvent être employés dans les préparations d'aliments, produits pharmaceutique et cosmétiques pour plusieurs applications telles que des modificateurs de texture, épaississantes, gélifiants, et agent de liaison[27].

### I.5.4 Le chitosane:

En parlant des polysaccharides très fréquemment utilisés, on ne peut pas omettre la famille formée par la chitine et le chitosane. Ce sont des polysaccharides aminés. La chitine est un produit naturel extrait de carapaces des crustacés ou de plumes de calmars ou crevettes. Le chitosane est obtenu en éliminant suffisamment de groupes acétyles ( $\text{CH}_3\text{-CO}$ ) de la Chitine pour permettre à la molécule d'être soluble dans la plupart des acides dilués [29]. La structure moléculaire de chitosane est présentée dans (figure I.5)



**Figure I.5 :** Structure chimique - a) Chitine ; b) Chitosane [29].

## **I.6. Les Thermoplastiques:**

Les thermoplastiques, ou plastomères, sont des plastiques qui ramollissent sous l'effet de la chaleur, deviennent souples, malléables et prennent forme après un refroidissement. Mais ce procédé est réversible, c'est-à-dire que la structure de la matière se ramollit lorsqu'on augmente de nouveau la température. Néanmoins, ces plastiques ne sont pas recyclables à l'infini, une altération des propriétés du polymère se produisant sous l'effet répété des élévations de température. Mais, selon certains, le recyclage peut se faire tout de même plusieurs fois sans en altérer les propriétés de façon importante [11]. Les chutes peuvent être broyées pour être réutilisées. Ce processus réversible s'explique par la faiblesse des interactions entre les macromolécules, pouvant être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes [12]. Les macromolécules peuvent alors glisser les unes sur les autres jusqu'à ce que la matière refroidisse. Les thermoplastiques comportent l'avantage d'être facilement recyclables [13]. Les thermoplastiques sont de loin le type de plastique le plus commercialisé. Approximativement 80 % des polymères produits industriellement sont des thermoplastiques, les 20 % restants sont des thermodurcissables [14].

## **I.7 Amidon thermoplastique:**

L'amidon est un polymère naturel le plus abondant, avec la cellulose et la chitine, et le moins coûteux [15]. Son utilisation comme polymère de grande masse moléculaire, en modifiant sa structure moléculaire à l'aide d'un plastifiant. Dans ce cas, les termes «*Thermoplastic Starch*» (TPS) ou «*Platicized Starch*» (PLS) sont employés pour désigner cette utilisation. Cette étude traite ce cas, c'est-à-dire l'utilisation directe de l'amidon en tant que polymère pouvant constituer un thermoplastique biosourcé [16].

### **I.7.1 Propriétés :**

Les propriétés du TPS sont grandement influencées par le ratio amylose/amylopectine, le taux d'humidité, les plastifiants et le procédé de mise en forme. Son imperméabilité à l'oxygène est très grande, supérieure à celle de la plupart des polyesters [10]. Cependant, le TPS est peu imperméable à l'eau; il est hautement hydrophile, se dégradant facilement au contact de l'eau. Le TPS est très perméable à l'eau comparativement à d'autres plastiques. Quant à ses propriétés mécaniques, elles sont faibles comparativement aux plastiques pétrochimiques. De plus, ses propriétés varient de manière importante en vieillissant. En fait, un réarrangement moléculaire a lieu entre l'amylose et l'amylopectine, affectant la structure du matériau [17].

On peut améliorer les propriétés du TPS et de pallier les inconvénients, par un mélange avec des polymères dégradables biosourcés [18]. Le mélange du TPS avec d'autres polymères constitue l'une des alternatives les plus prometteuses afin de faire de l'amidon un substitut aux matières plastiques conventionnelles. Les mélanges permettent soit d'améliorer les propriétés, comme la



résistance à l'eau et les performances mécaniques du TPS, en combinant les propriétés des composants, soit de modifier d'autres polymères afin d'en ajuster le rythme de dégradation ou de diminuer leurs coûts [17]. Il est possible de créer des biocomposites à partir de TPS, en lui incorporant des charges, afin de pallier les inconvénients. Par exemple, lorsqu'il est mélangé à des fibres de cellulose, les propriétés mécaniques du matériau s'en trouvent améliorées, de même que sa résistance thermique et son imperméabilité à l'eau [10].

### **I.7.2 Applications :**

Le TPS peut se présenter principalement en deux structures distinctes, soit expansées ou non expansées. Ceci lui confère des usages distincts. Il peut constituer un substitut biosourcé au PS et au PE. Le TPS est utilisé de manière prépondérante dans le domaine des emballages. Étant donné ses lacunes importantes, le TPS est souvent utilisé comme charge ou en mélange avec d'autres thermoplastiques, notamment avec du PE ou d'autres polyesters. Comme il a été mentionné précédemment, le TPS coûte moins cher que les polymères synthétiques dont le prix est d'environ 800DA/kg, comparativement à celui de l'amidon qui est de 300DA /kg, ce qui favorise l'élaboration de mélange à base de TPS. Toutefois, sa sensibilité à l'eau limite ses applications. Ainsi, les films plastiques de TPS sont principalement composés d'un mélange de TPS et d'autres polyesters dégradables, afin d'améliorer l'imperméabilité à l'eau tout en assurant la biodégradabilité du matériau[10]. Le TPS est utilisé pour les sacs jetables, films alimentaires, couverts jetables et produits d'hygiène personnelle (serviettes sanitaires). (Les figures I.6 et I.7) présentent des exemples d'application.



**Figure I.6:** Granules de TPS expansé et paillis **Figure I.7 :** Fourchettes et sac en TPS [19].

### **I.7.3 Dégradation :**

Le TPS est rapidement dégradé dans l'environnement. Il est entièrement compostable et ne laisse aucun résidu toxique [15]. Comme pour plusieurs plastiques biosourcés la dégradation peut se faire par hydrolyse, photodégradation, dégradation thermique. La biodégradation est influencée par des facteurs qui influencent également la dégradation hydrolytique. Il est ainsi difficile d'isoler l'influence de chaque type de dégradation. La biodégradation dépend de l'espèce végétale de laquelle est extrait l'amidon, puisque celle-ci détermine la grosseur des granules, leur distribution, la structure et le ratio d'amylose et d'amylopectine. La biodégradation des mélanges à base d'amidon sera difficilement prévisible, comparativement à la dégradation des composants du mélange considérés séparément [17].

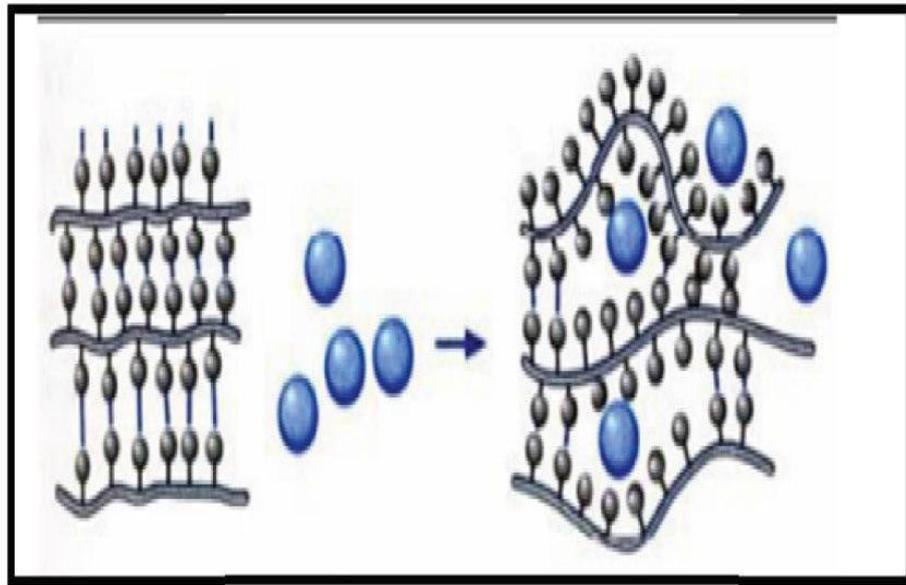
### **I.7.4 Avantages et inconvénients :**

Le succès de l'amidon comme thermoplastique repose principalement sur le fait que la ressource nécessaire à son élaboration, soit l'amidon, est très peu coûteuse, disponible et que le thermoplastique offre des propriétés satisfaisantes. Par ailleurs, il est biodégradable, est très abondant et renouvelable, il peut constituer dans une certaine mesure une solution de rechange aux polyoléfines. Enfin, il peut être facilement mis en forme par les procédés conventionnels. Cependant, certaines propriétés limitent son utilisation; il est nécessaire de diminuer le caractère hydrophile du TPS et d'augmenter les propriétés mécaniques. Par ailleurs, l'intégration du TPS à des mélanges semble être le mode d'utilisation du TPS le plus adéquat. Bref, bien que très peu coûteux, le TPS a plusieurs inconvénients relatifs à ses propriétés qui limitent ses applications. Les mélanges permettent de pallier ceux-ci par mitigation des propriétés des composants, mais il ne s'agit vraisemblablement pas d'un thermoplastique biosourcé pouvant concurrencer les polyoléfines conventionnelles quant à ses propriétés et applications [10] [15].

### **I.8. Les plastifiants:**

En général, les plastifiants sont les solvants du polymère qui permettent la fusion de la partie cristalline (destruction de la structure granulaire) et augmentent la mobilité des chaînes. Ce sont des composés de faible poids moléculaire capable de s'insérer entre les chaînes de polymères et de remplacer les interactions intermoléculaires par formation de liaisons hydrogène. Cette nouvelle interaction entre le plastifiant et le polymère donne naissance à un matériau de propriétés mécaniques et barrières (gaz et vapeur d'eau) améliorées. Parmi les plastifiants les plus courants, on peut citer : Les polyols. Dans la famille des polyols, le plastifiant le plus rencontré dans la littérature est clairement le glycérol. Le pouvoir plastifiant de ce dernier est très bon à partir de faibles températures (~60°C) du fait de sa faible masse molaire et de son nombre important de groupes hydroxyles par molécule. Comme on peut le voir sur le schéma ci-dessous (**figure I.8**), le plastifiant (molécules bleues) va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant. Cela va ainsi grandement augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant une diminution de la température de transition vitreuse (**T<sub>g</sub>**)

Et une diminution de la température de fusion ( $T_f$ ). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise [20].



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

## I.9. Les thermoplastiques composites :

### I.9.1 Les composites:

Un composite est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents. L'une continue est matrice et l'autre discontinue appelée le renfort. Les composants doivent être physiquement identifiés, il existe une interface distincte entre eux. Ce mélange possède des propriétés nouvelles et on recherche en les associant un ensemble de performances supérieures aux composants pris séparément. Le renfort assure souvent la tenue mécanique et la matrice, la cohésion et le transfert des efforts de renfort. Ainsi, on peut résumer que le composite est constitué de deux phases :

- Protection appelée **matrice**, assurant la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort, qui est généralement une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable).
- Ossature appelée **renfort**, présentant diverses architectures, qui assure la tenue mécanique,

Les matrices les plus utilisées dans les composites et nano composites sont les matrices polymères. Dans notre travail, on s'intéressera spécialement aux matrices thermoplastiques à base d'un bio polymère : **l'amidon thermoplastique** [22].

Pour les renforts on s'intéressera aux : **La lignine ; le mucilage.**

## **I.10. production et synthèse de l'amidon thermoplastique:**

Deux voies de préparation sont couramment utilisées pour les films plastiques: par Voie sèche et par voie humide.

### **I.10.1 Mise en forme par voie sèche:**

Les procédés de transformation utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les polymères synthétiques. Parmi ces procédés on trouve : L'extrusion qui est un procédé de transformation en continu. Le matériau granule est introduit dans un tube chauffé muni d'une vis sans fin. Le matériau ramolli et homogénéisé est poussé, comprimé puis passe à travers une filière à la sortie de laquelle la mise en forme est faite, on trouve aussi comme procédé de transformation : moulage par compression, injection et thermoformage. Le procédé par voie sèche requiert plus d'équipements que le procédé par voie humide et est l'approche utilisée dans les procédés industriels[21].

### **I.10.2 Mise en forme par voie humide:**

La transformation débute par un processus de gélification. Ce procédé transforme l'amidon en le combinant à l'eau à haute température, perturbant l'organisation des granules d'amidon en détruisant les ponts d'hydrogène liant celles-ci. Le processus d'élaboration d'amidon déstructuré s'arrête ici. Pour élaborer le TPS, le processus de plastification suit le processus de déstructuration. La plastification de l'amidon déstructuré est un processus similaire aux processus conventionnels de plastification des plastiques pétrochimiques [17]. Après avoir formé une substance homogène par la gélification, de nouveaux ponts d'hydrogène se reforment à l'aide d'un plastifiant. Le plastifiant et l'eau sont alors incorporés à l'amidon et mis en forme pour former le TPS [10]. Qui est ensuite évaporé pour obtenir un film solide. La solution filmogène est parfois chauffée et son pH peut être ajusté pour améliorer les propriétés du film. Pour former un réseau filmogène tridimensionnel effectif, les interactions entre chaînes de biopolymères sont critiques. Ces interactions dépendent du polymère utilisé et des composants associés, de la température de séchage et de la vitesse de séchage, de l'humidité, du pH et de la concentration en plastifiant. Pour former des films minces, le (*casting*) ou coulage est l'une des méthodes les plus utilisées à l'échelle du laboratoire. Elle consiste à étaler sur un support une solution ou un gel de polymère. L'épaisseur du film est déterminée par la concentration en polymère et par l'épaisseur initiale de la solution ou du gel qui est généralement ajusté par une barre d'étalement. Elle permet de produire de manière simple et peu coûteuse[21].

## **I.11 La biomasse étudiée (les déchets de bananes):**

### **I.11.1 Composition chimique de déchets de bananes :**

**Tableau I.2 :** Composition chimique des épluchures de bananes [23].

<b>Composition chimique d'épluchures de bananes du poids frais (100g)</b>	<b>%</b>
l'eau	89,45
glucides totaux	2.29
les sucres totaux	2.06
le saccharose	1.55
les pectines	0.58
les sucres réducteurs	0.51
les lipides	0.50
L'amidon	0.23

### **I.11.2 Composition lignocellulosique de déchets de bananes:**

**Tableau I.3:** Composition lignocellulosique des épluchures de bananes[24].

<b>Composition lignocellulosique des épluchures de bananes (100g)</b>	<b>%</b>
Cellulose	13.2
Hémicellulose	14.8
Lignine	14.0

## **I.12. Principaux procédés d'extraction de la lignine:**

Tous les procédés chimiques d'extraction de la lignine à partir d'une biomasse procèdent en deux étapes pour la séparation des polymères lignocellulosique :

- Libération et solubilisation des hémicelluloses et de la lignine sous forme de «liqueur noire» ;
- Filtration de la cellulose restée insoluble, et concentration du filtrat (liqueur noire) [30].

**Tableau I.4** : les principaux procédés d'extraction de la lignine [30].

<b>Procédés</b>	<b>Références</b>
Hydrolyse acide	Y.Y. LEE, P. IYER and R.W. TORGET, 1999
Hydrolyse alcaline ( <b>Procédé kraft</b> )	J.L. WERTZ and O. BEDUE, 2013
Fractionnement aux solvants organiques ( <b>organosolv</b> )	P. HARMSSEN, W. HUIJGEN, L. BERMUDEZ and R. BAKKER, 2010

#### **I.12.1.Procédé organosolv:**

D'une manière générale, les traitements organosolv permettent d'extraire majoritairement la lignine et dans une moindre mesure les hémicelluloses, sans former de produits inhibiteurs [30]. Les principaux procédés organosolv sont résumés au (**Tableau I.5**)

**Tableau I.5** : les principaux procédés organosolv et leurs systèmes solvants [30].

<b>Nom du procédé</b>	<b>Système solvant</b>
Asam	Eau + sulfure alcalin + anthraquinone + méthanol
Organocell	Eau + hydroxyde de sodium+ méthanol
Alcell	Eau+ éthanol
Milox	Eau + acide formique + peroxyde d'hydrogène (formant de l'acide peroxyformique)
Acetosolv	Eau + acide acétique + acide chlorhydrique
Acetocell	Eau + acide acétique
Formacell	Eau + acide acétique + acide formique

Des recherches montrent l'intérêt croissant des procédés organosolv pour le prétraitement de la biomasse et on s'intéressera par le concept CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière végétale), La Compagnie CIMV a breveté un procédé à l'acide acétique/acide formique/eau pour le fractionnement de la biomasse lignocellulosique[31].

### **I.13.Le revêtement:**

Pour l'amidon thermoplastique l'eau est un excellent agent plastifiant, cependant, il a quelques inconvénients comme l'eau contenue varie avec l'humidité. À basse humidité il y a des problèmes de fragilité. Le glycérol est largement utilisé comme plastifiants en raison de leur stabilité et de leur comestibilité. Plus de plastifiants rend les films fragiles, plus souples mais aussi moins forts. Ce problème a conduit à l'élaboration des propriétés mécaniques avec d'autres matériaux pourraient améliorer les inconvénients. Le champ d'application de films réalisés avec de l'amidon combinées avec d'autres polysaccharides a été élargi pour inclure le chitosane pour plusieurs raisons. Tout d'abord, le chitosane est un biopolymère, C'est commercialement disponible à partir d'une source renouvelable stable de crustacés (crevettes et coquilles de crabe) de la mer. Deuxièmement, le chitosane forme de bons films et membranes. Le film chitosane qui étaient propres, dures, souples, et de bonnes barrières d'oxygène. Certains de ces films contenaient du glycérol et avait une bonne résistance à la traction. Ils étaient soit facilement biodégradable dans l'eau de mer ou dans le sol [32].

## **II.1. Introduction :**

L'industrie plastique est parmi les plus importantes activités industrielles chimiques en termes de quantité et diversité des secteurs d'applications. La consommation européenne en plastique en 2002 a atteint 40 millions de tonnes par an avec une part importante du secteur emballage (38 %) conduisant à des problèmes de gestion de déchets (Plastics Europe, 2004). Par ailleurs, face à la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks, ce secteur dépendant essentiellement des ressources fossiles devra rapidement trouver une alternative aux matières premières conventionnelles qu'il utilise. Par leur abondance et leur diversité, les polymères issus du monde végétal offrent une nouvelle source de matières premières renouvelables en industrie plastique. Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques. Le plus souvent, c'est la première propriété qui est mise en avant dans la littérature pour ces polymères (Chandra, Rustgi, 1998 ; Lorcks, 1998 ; Scott, 2000 ; Gross, Kalra, 2002 ; Tharanathan, 2003 ; Auras et al., 2004). D'autres propriétés méritent également d'être considérées pour des applications spécifiques dans le secteur des matières plastiques. Cet article décrit les différentes matières premières issues des plantes ainsi que leurs propriétés en relation avec les applications potentielles.

## **II.2. Définition :**

Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères. Ils peuvent se présenter :

- En chaînes linéaires avec une répétition linéaire  $n$  fois du motif R (homopolymère) ou de deux ou plusieurs motifs (copolymères  $RR^*$  par exemple).

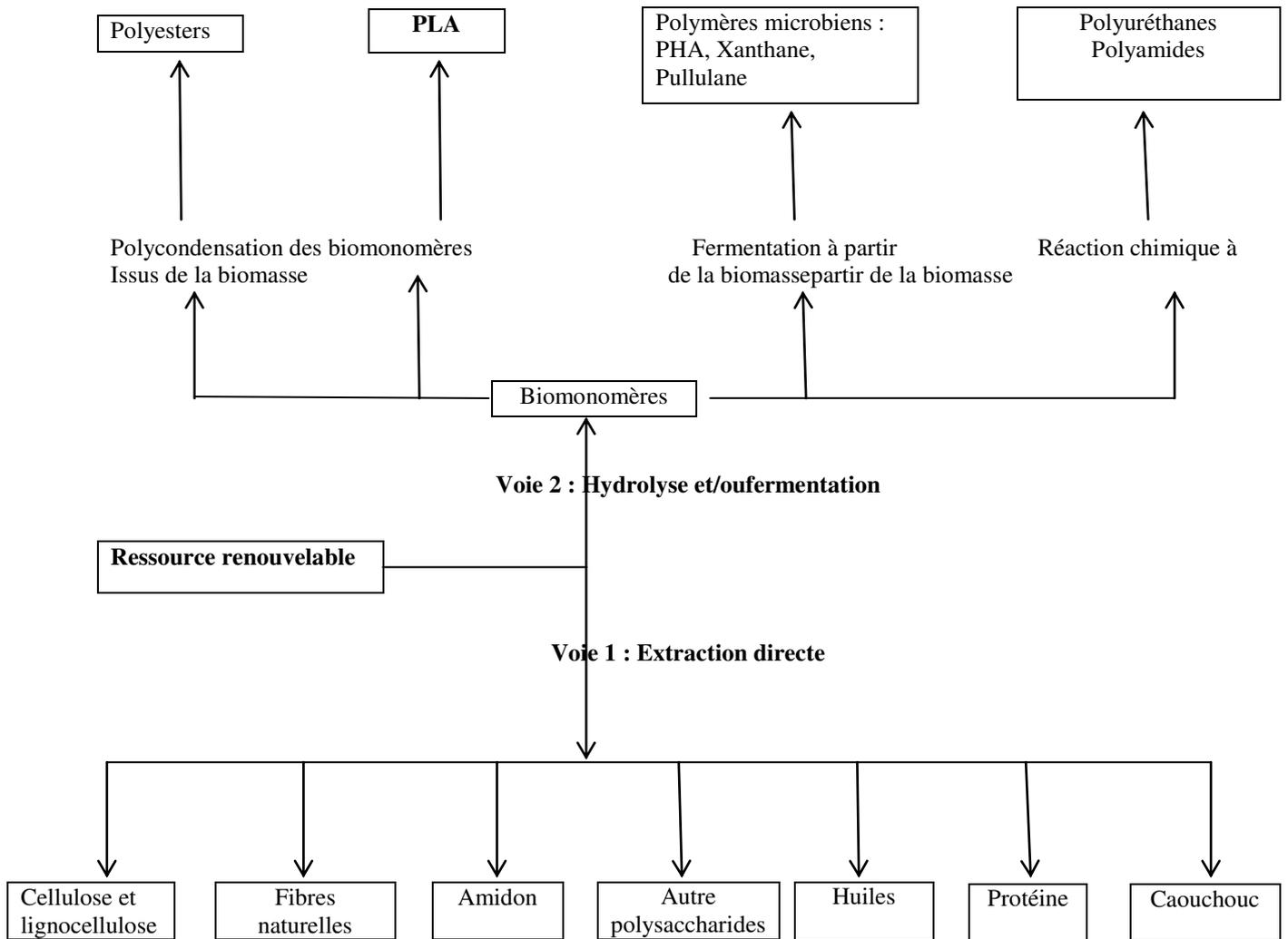


- En chaînes non linéaires, lorsque ces polymères présentent des groupements de charges anionique ou cationique, on les appelle des polyélectrolytes.

## **II.3. Les grandes classes de biopolymères issus du monde végétal :**

Les polymères issus des plantes ou biopolymères constituent la plupart du temps les parois cellulaires des végétaux comme la cellulose et la lignine. Ils servent également de réserve aux plantes en vue de leur croissance. On peut citer dans ce cas l'exemple de l'amidon. Ces polymères sont extraits directement des plantes. Des monomères simples peuvent être également obtenus à partir des plantes après transformations chimiques et/ou enzymatiques de ces molécules. Par polymérisation de ces monomères, des polymères que l'on dit issus du végétal sont obtenus. Les microorganismes, par fermentation des molécules issues des plantes, produisent des polymères classés également comme biopolymères. **La figure II.1** résume les voies d'obtention des

biopolymères d'origine végétale. Les différentes classes de polymères issus des plantes sont reprises dans le **tableau II.1**



**Figure II.1 :** Les voies d'obtentions des biopolymères végétaux — Production pathway of plant-based polymers.

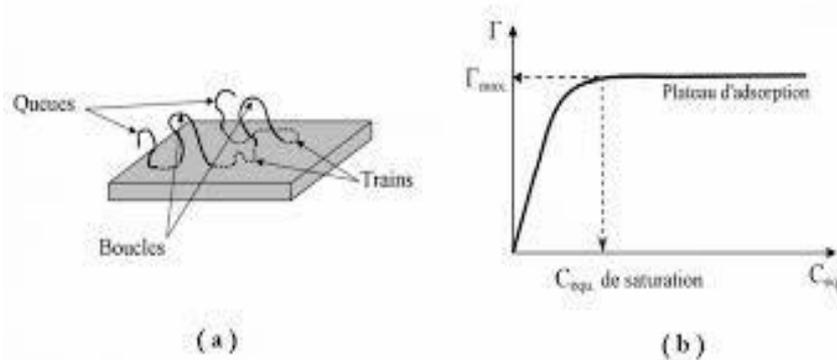
<i>Polysaccharides (plantes/algues)</i>	<i>Polysaccharides (par fermentation bactérienne)</i>	<i>Protéines</i>	<i>Polyphénols</i>	<i>Polyesters</i>	<i>Autres polymères</i>
Amidon Cellulose Agar, Alginate, Carraghénane Pectine, Gommes, Konjac	Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan Pullulane, Elsinane	Zéine, Gluten, Polyacides aminés	Lignines, Tannins, Acides humiques	Polymères d'acides lactiques (PLA) Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Polymères synthétisés à partir d'huile (nylon) Polyisoprènes : caoutchouc

**Tableau II.1 :** Grandes classes de biopolymères issus du monde végétal — The main classes of plant-based biopolymers

#### II.4. Adsorption des polymères :

L'adsorption des polymères à l'interface solide/liquide est associée à des problèmes variés telle la stabilisation colloïdale, la floculation, la lubrification, etc. La structure des couches de polymères adsorbés de même que la quantité de polymères dans ces couches jouent un rôle capital pour ces processus. L'adsorption des polyélectrolytes sur les surfaces minérales est généralement différente de celle des polymères non chargés, la différence principale étant liée à l'intervention de forces électrostatiques à longue portée dans le cas des polymères chargés.

L'étude statistique d'une chaîne isolée adsorbée a été l'objet de nombreux travaux dans les années 60. Høev et Silberberg distinguent les **boucles**, les **trains** et les **queues** (**figure II.1**). Les boucles sont constituées par les portions de chaînes complètement adsorbées sur la surface, tandis que les queues sont les portions terminales de la chaîne, situées entre un bout libre et le plus proche monomère en contact avec la surface.



**Figure II.1** : Schéma d'adsorption d'une chaîne de polymère sur une surface

Plusieurs interactions thermodynamiques doivent être prises en compte pour décrire le processus d'adsorption du polymère à la surface d'une particule minérale. Ainsi, les interactions segment – surface, segment – solvant, et segment – segment apportent une contribution à la thermodynamique du processus. D'autres changements sont aussi à considérer si l'on désire obtenir une image complète du système, il s'agit notamment :

- Du changement de conformation du polymère après son adsorption à l'interface ;
- Du changement de conformation d'une molécule adsorbée induit par l'adsorption de nouvelles molécules à l'interface ;
- Des phénomènes d'échanges associés à l'adsorption préférentielle de molécules de poids moléculaires élevés ;
- Du changement du taux d'ionisation de la surface minérale et du polymère liée à une augmentation de la densité entière de charge au voisinage de la surface.

Il convient également de souligner que dans la plupart des situations, l'adsorption d'un polymère sur une surface minérale est limitée par le temps d'accès d'une molécule de polymère vers la surface ; cet accès est contrôlé, suivant le système considéré, soit par la diffusion du polymère soit par la convection.

### ***Objectif de travail:***

Notre étude a pour objectif la préparation et la caractérisation des films composites à base d'amidon thermoplastiques renforcé par la lignine extraite du déchet de la banane et par le mucilage (polysaccharides) extrait du déchet de la grenade.

### **III.1 Matériels:**

Au cours de notre travail, nous avons utilisé de l'amidon de maïs appartenant au Laboratoire de Recherche d'Analyses Fonctionnelles des Procédés Chimiques de l'Université SAAD DHALAB de Blida 1.

#### **III.1.1 LE SUBSTRAT (déchet de banane) :**

Le déchet utilisé dans notre expérimentation est collecté au niveau d'un restaurant local. Après séchage du déchet de banane pendant quelques jours à l'air libre, et dans une étuve pendant 24h à 60°, celui-ci a été broyé jusqu'à l'obtention des graines de tailles moyennes à fines, l'échantillon obtenu a été stocké en milieu sec jusqu'à l'utilisation.



**Figure III.1 :** Photographie du déchet de banane séché et broyé.

#### **III.1.2 REACTIFS :**

Les réactifs utilisés dans les différentes étapes de l'extraction de la lignine et de la préparation des films sont représentés dans le tableau (Tableau II.1). :

**Tableau III.1** : différents types de réactifs utilisés.

Réactifs	Origine
Amidon	Sigma Aldrich, France
Glycérol (CH <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	Panreac, Espagne
Chitosane	
Mucilage	
Hydroxyde de Sodium (NaOH)	Panreac, Espagne
Acide Acétique (CH <sub>3</sub> COOH)	Sigma Aldrich, France
Toluène	Panreac, Espagne
Ethanol 96% (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	Panreac, Espagne
Acétone (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	VWRCHEMICALS, France
Sulfate de Calcium CaSO <sub>4</sub> (172,17g/mol)	Sigma Aldrich, France
Acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	BIONCHEM Chemopharma, Canada
Acide formique (CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Panreac, Espagne

## **III.2 Caractérisation de la biomasse utilisée :**

### **III.2.1 Taux d'humidité**

Il représente le pourcentage en poids de l'eau contenue dans une biomasse solide, stockées à l'abri de la lumière. Il a été déterminé selon la norme (NF M 03-002) [33].

#### **Mode opératoire:**

Une masse de 5 g de déchet a été introduite dans un verre de montre ( $m_0$ ), l'échantillon a été placé ensuite dans une étuve réglée à 105 °C pendant 24 heures. Après le séchage, la masse obtenue a été pesée ( $m_1$ ). Le taux d'humidité est donné par l'équation suivante:

$$H\% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100 \quad (\text{Eq1})$$

### **III.2.2 Taux de cendre**

Le taux de cendre a été déterminé selon la norme (NF U 44-160)[33]. Il permet de connaître la part des matières organiques qui rentre dans la composition de déchet de banane par rapport à la matière sèche, qui ne fait pas partie du matériel lignocellulosique.

#### **Mode opératoire :**

Le déchet est mis à l'étuve pendant 12 heures après qu'il a été séché à l'air libre, puis 5g de la masse est placée dans un creuset en céramique. Ce creuset est mis par la suite dans un four réglé à 500°C pendant 15 min jusqu'à l'obtention d'une couleur grise claire au blanchâtre. Une fois la carbonisation est terminée, le creuset est ensuite retiré du four, refroidi à l'air libre puis pesé. Le taux de cendre est calculé par la formule suivante :

$$C\% = \frac{P_0 - P_1}{P_0} * 100 \quad (\text{Eq2})$$

Avec :

P0 : Le poids du creuset remplis avant carbonisation en (g).

P1 : Le poids du creuset remplis après carbonisation en (g).

### **III.2.3 La teneur en cellulose, en hémicellulose et en lignine**

#### **Principe :**

Cette méthode permet de déterminer la quantité de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine dans la biomasse.

#### **III.2.3.1 La teneur de la cellulose et de l'hémicellulose**

##### **Mode opératoire :**

Une masse de 5 g de la matière sèche a été introduite dans un volume de 100 ml d'une solution de l'hydroxyde sodium NaOH (4%), le mélange a été ensuite agité pendant 14 heures. Après filtration, le filtrat obtenu a été récupéré et noté (filtrat 1). L'opération a été répétée une deuxième fois avec le résidu obtenu et le filtrat récupéré a été noté (filtrat 2). Après cette deuxième opération, le résidu a été rincé avec de l'eau distillée quatre fois, et avec l'acétone une seule fois, ensuite il a été séché dans une étuve à une température de 60°C pendant une nuit. La masse obtenue représente la teneur en cellulose dans 5 g de la matière sèche.

Les deux filtrats (1 et 2) obtenues précédemment ont été neutralisés par l'acide acétique concentré, ensuite mélangés avec de l'éthanol avec un rapport de (1/2 ; v/v) et laissé pendant une nuit. La solution obtenue a été ensuite centrifugée pendant 15 min à une vitesse d'agitation de 5000 tr/min. Le précipité obtenu a été rincé avec de l'eau distillée quatre fois et avec l'acétone une seule fois.

Ensuite, il a été séché dans une étuve à une température de 60°C pendant une nuit. La masse obtenue est la teneur en hémicellulose dans 5 g de la matière sèche[34].

### **III.2.3.2 La teneur en lignine par extraction de klason**

A partir du protocole d'analyse de la lignine de l'AOAC « Official Methods of Analysis » approuvé par l'association analytique des chimistes de même que celui publié dans « Methods of Wood Chemistry » de Browning [35].il est possible de réaliser l'extraction de la lignine de Klason. Selon les méthodes expérimentales, la préparation de la lignine de Klason comporte deux grandes étapes. L'une consiste à éliminer les extractibles présents dans la biomasse, tandis que l'autre se résume à traiter le résidu obtenu par l'acide sulfurique.

#### **Extraction des extractibles au soxhlet :**

La première étape consiste à utiliser la biomasse préalablement broyée et de pré-extraire la lignine, par l'emploi d'un solvant, afin d'éliminer toutes traces de produits organiques (extractibles). Ces extractibles risquent d'influencer la qualité de la lignine produite par les composés organiques tel que les résines, les huiles, les cires et les gras...

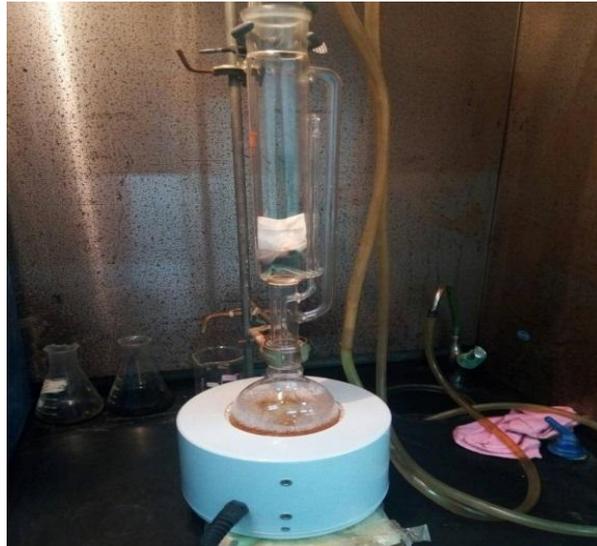
La lignine de Klason est extraite selon la méthode décrite par l'AOAC[36] [37]. L'extraction de la lignine de Klason a été légèrement modifiée du protocole original par réduction des temps de pré-extraction.Pour la première étape d'extraction de la lignine de Klason, on a eu recours au soxhlet de 250 ml, alimenté d'un réfrigérant, un ballon de 500ml avec un chauffe ballon de 500 ml, pouvant extraire une masse de 5,0 g de déchet réduit en fines particules. La durée de cette étape nécessite un temps minimal de quatre heures avec un procédé de reflux en continu, les solvants solubilisent les extractibles contenus dans la matière végétale et ceux-ci sont finalement concentrés dans le ballon de récupération [38].

#### **But :**

Le soxhlet permet de solubiliser, de manière répétitive, les extractibles présents dans la matrice de l'échantillon au niveau du solvant facilement condensé. Les extractibles sont concentrés dans le ballon de récupération[39].

#### **Avantage de cette méthode :**

L'avantage de cette méthode est l'extraction des produits extractibles avec des solvants continuellement purifiés[39].Les solvants utilisés sont le Toluène et l'éthanol. La proportion de ceux-ci retrouvés dans le mélange est de l'ordre de 66,7% de Toluène et 33,3 % en éthanol. Après quatre heures d'extraction, le résidu est récupéré puis séché à l'étuve à une température constante[38].



**Figure III.2 :** Le Soxhlet.

#### **Traitement avec l'acide sulfurique :**

Cette étape consiste à traiter le résidu obtenu précédemment par une solution d'acide sulfurique afin de séparer l'holocellulose de la lignine. La méthode utilisée se base sur la norme [ASTM D 1106-84] « Standard test method for acid-insoluble lignin in Wood ». Après avoir séparé les extractibles des polymères contenus dans les parois cellulaires, l'hydrolyse acide permettant la séparation de l'holocellulose de la lignine pouvait ensuite commencer. Réagissant pendant deux heures à agitation constante, 7,5 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 72% est ajouté au résidu formant ainsi une solution gélatineuse noire. Ensuite, le chauffage à reflux pendant quatre heures avec du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué à 3% par addition d'eau a complété la réaction [39].

#### **Filtration sur verre fritté :**

La filtration sur verre fritté de porosité moyenne était effectuée afin d'éliminer les traces d'acides et les sucres hydrolysés. Pour cela, le résidu était lavé avec 500 ml d'eau chaude déminéralisée. Ensuite, le résidu récupéré est séché et utilisé pour différentes méthodes de caractérisation de la lignine [39]. Il est intéressant de noter que le rendement et la composition de la lignine isolée sont influencés majoritairement par la concentration du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le temps et la température lors du traitement. A une concentration du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> inférieures à 65 %, l'holocellulose n'est pas complètement hydrolysée dans une période de temps assez raisonnable. A une concentration de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> supérieure à 80%, il y a risque que l'holocellulose soit transformée en quelques produits insolubles. Une hydrolyse incomplète de l'holocellulose peut aussi se produire si le temps de réaction est trop court ou si la température est trop basse. D'un autre côté, un temps de réaction trop long jumelé avec une température trop haute conduit à un rendement en lignine trop haut en raison de la présence d'autres produits [40].

### **Pesé:**

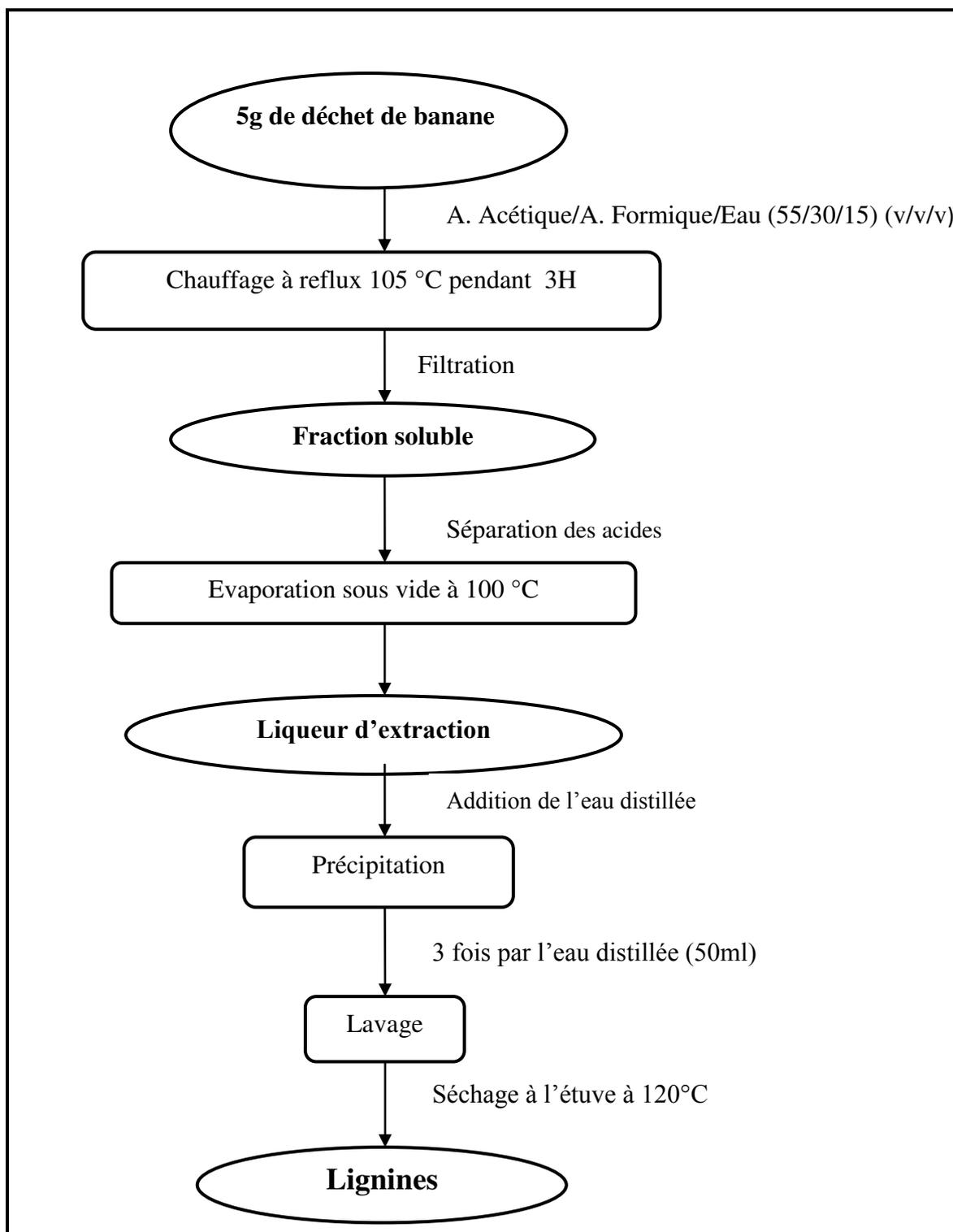
Le résidu obtenu suite aux étapes d'extraction, est séché à l'étuve et analysé, les résultats obtenus présentent les mêmes caractéristiques générales que la lignine de Klason obtenu par Browning [40].

### **III.4 EXTRACTION DE LA LIGNINE:**

Le procédé CIMV est basé sur le raffinage de la matière végétale pour séparer ces trois principaux composants qui sont la cellulose, l' hémicellulose, et la lignine [31].

#### **Protocole expérimental:**

Les lignines sont extraites par dissolution dans un mélange acide acétique/acide formique/eau (55/30/15 v/v/v) de telle sorte le rapport solide / liquide est de 1/12, soit 60ml pour 5g de déchet. Dans une première étape, la matière végétale est traitée pendant 3h à reflux entre 105 et 110°C à pression atmosphérique par les acides (point azéotrope d'ébullition du mélange acides/eau) qui dissolvent la lignine et hydrolysent l'hémicellulose en oligo- et monosaccharides. Après réaction et filtration, les solvants sont recyclés par évaporation environ 100°C et la liqueur d'extraction est additionnée d'eau pour précipiter les lignines qui sont extraites par filtration. Les lignines sont ensuite lavées par l'eau distillée puis séchées à l'étuve pendant 24h à température environ 120°C [31]. Le schéma suivant présente les différentes étapes de l'extraction des lignines suivant le procédé CIMV.



**Figure III.3:** Protocole d'extraction des lignines par le procédé organosolv CIMV[31].



**Figure III.4** : lignine obtenue.

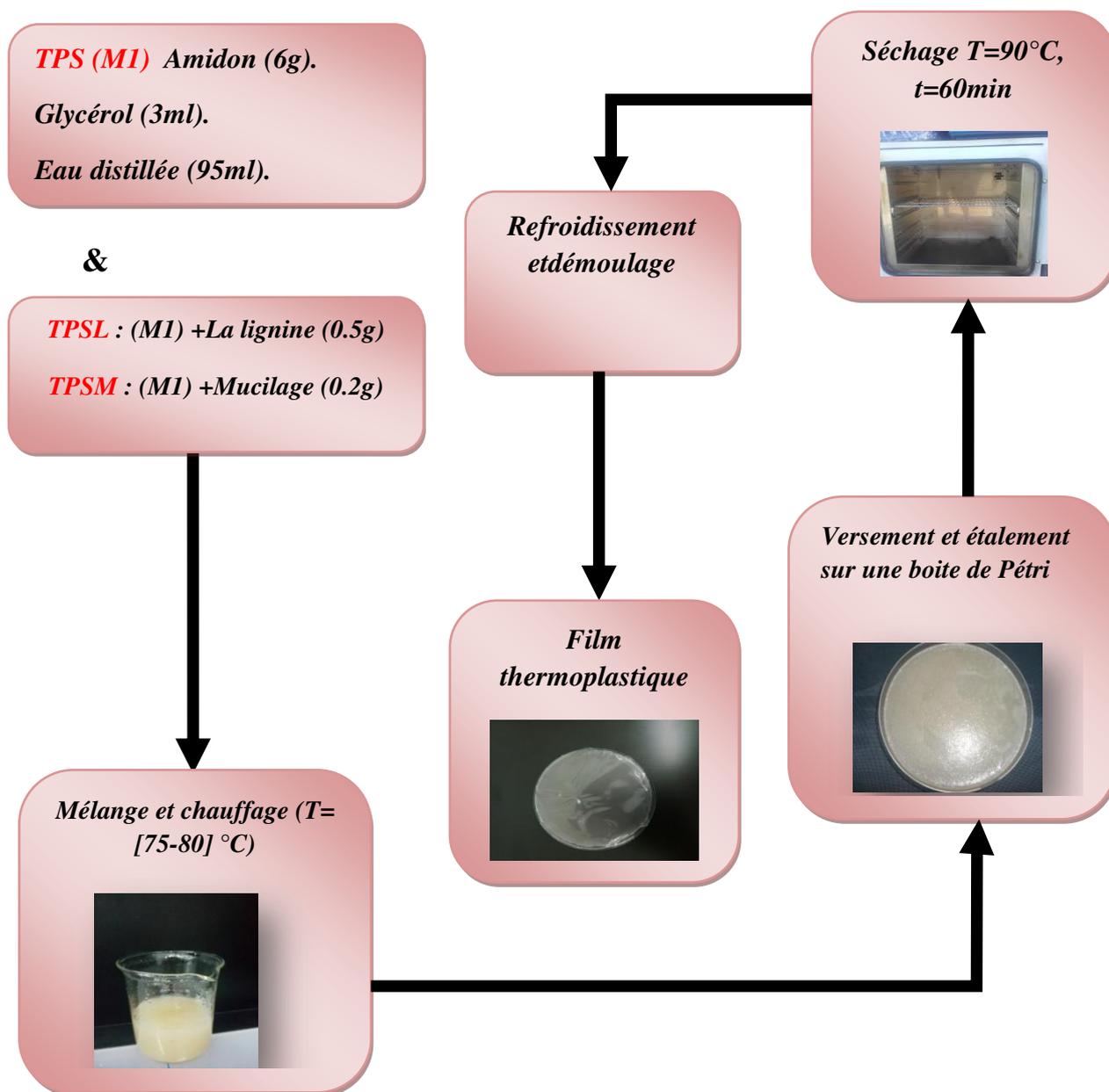
### **III.5 PREPARATION DES FILMS D'AMIDON THERMOPLASTIQUES:**

Les films à base de l'amidon ont été préparés à l'échelle du laboratoire, en utilisant des suspensions d'amidon, d'eau distillée et de plastifiant (le glycérol).

L'amidon (6g) a été dispersé dans de l'eau distillée (95ml) avec le glycérol (3% en poids par rapport au mélange amidon/glycérol), le mélange a été chauffé à [75°C - 80°C] sous agitation (250 rpm) jusqu'à ce qu'une solution visqueuse soit observée. A la fin, le mélange obtenu est versé sur des boîtes de Pétri, ensuite il est placé dans une étuve à 90°C pendant 1 heure, puis laissée sécher à température ambiante. Le résultat final sera obtenu dans une semaine [41].

L'élaboration des différents composites (films à base d'amidon/lignine [41], et amidon/mucilage [42].) a été réalisée de la même manière que celle de l'amidon thermoplastique. En effet, en ajoutant au mélange (Amidon/eau/glycérol) des solutions qui ont été préparées en solubilisant des suspensions de 0,5 et 0,2 de la lignine, du mucilage respectivement dans des quantités d'eau distillée de 25ml pour chacune.

Les différents mélanges obtenus ont été versés sur des boîtes de Pétri et placés dans une étuve à 50°C et 45°C pour la lignine et le mucilage respectivement pendant 1 heure puis laissée sécher à température ambiante [43].



**Figure III.5:** Schéma représentant les différentes étapes de la préparation des films thermoplastiques.

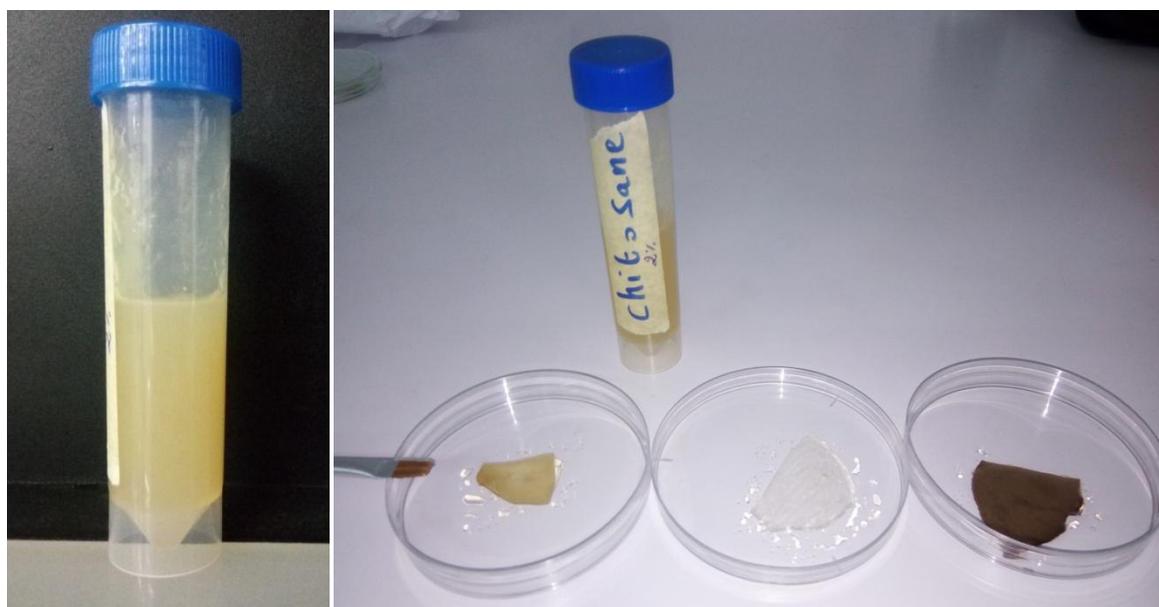
Les différentes formulations réalisées dans ce travail sont représentées dans le tableau suivant **tableau III.2** :

**Tableau III.2** : les différentes formulations réalisées.

Film	Glycérol (ml)	Eau distillée (ml)	Amidon (g)	Lignine (g)	Mucilage (g)
TPS	3	95	6	/	/
TPSL	3	95	6	0.5	/
TPSM	3	95	6	/	0.2

### **III.6 Revêtement des films obtenus:**

La solution de revêtement a été préparée en dissolvant 2% (en poids / volume) de Chitosane dans une solution aqueuse d'acide acétique à 1% (v / v). Le revêtement des films thermoplastiques a été effectué avec un pinceau et une seule couche de revêtement a été appliquée. Les échantillons ont été séchés à l'air chaud, puis, conservés à une température ambiante et à l'abri de la lumière[32].



(a)

(b)

**Figure III.6** : (a) : solution de Chitosane ; (b) : Application de revêtement sur les films obtenus.

### **III.7 Techniques expérimentales de la caractérisation des films obtenus:**

Les différentes formulations préparées ont été caractérisées par différentes techniques morphologiques, mécaniques, spectroscopiques et rhéologiques et physico-chimiques. La description de ces différentes méthodes est exposée dans ce qui suit.

#### **III.7.1. Test de biodégradabilité**

La biodégradabilité des échantillons a été évaluée en mesurant la perte de masse des composites en fonction du temps dans un environnement de compost. Des échantillons de taille 30 mm \* 30 mm ont été pesés et enterrés dans des boîtes de compost. Les échantillons ont été enterrés à une profondeur de 12 à 15 cm. Un test de biodégradabilité a été réalisé aussi sur les échantillons sans l'ajout de compost (échantillon témoin). Après 2 jours, les échantillons enterrés ont été retirés, lavés avec de l'eau distillée ensuite séchés dans une étuve à 50 ° C pendant 8 heures et équilibrés sur un déshydratant (CaSO<sub>4</sub>) pendant 4 heures. Les échantillons ont ensuite été pesés avant de les remettre dans le compost à des intervalles de 2 jours pendant une période de 25 jours [47]. L'évaluation de la perte de masse a été calculée selon la formule suivante :

$$\text{La perte de masse \%} = \frac{m_f - m_i}{m_f} \times 100 \text{ (Eq3)}$$

Avec :

- $m_f$  : La masse finale de l'échantillon testé.
- $m_i$  : La masse initiale de l'échantillon testé.

Ce ratio est, en général, négative en raison de la perte de poids [47].

#### **III.7.2. La résistance à l'eau**

La résistance à l'eau a été mesurée à la température ambiante. Des échantillons de masse initiale ( $m_0$ ) pris des différentes formulations sont placés dans de petits flacons contenant de l'eau distillée, puis ils sont enlevés à des intervalles de temps définie pour être pesés et notés ( $m_t$ ). On définit le taux de gonflement TG selon la relation suivante:

$$\text{TG\%} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{(Eq4)}$$

Avec :

TG(%)= Augmentation en pourcentage du poids pendant l'immersion.

$m_t$ = Masse humide.

$m_0$ = Masse conditionné.

### **III.7.3. Taux d'humidité des films thermoplastiques**

Après la préparation des différentes formulations, les échantillons sont pesés avant passage à l'étuve et notés ( $m_0$ ). Le séchage est poursuivi et considéré comme complet lorsque la masse est constante (environ 48 heures). Il a été déterminé selon la norme (NF M 03-002) [33].

$$H\% = \frac{mf - m_0}{m_0} * 100 \quad (\text{Eq3})$$

### **III.7.4. Etude du comportement rhéologique**

Le rhéomètre utilisé est de type **PhysicaRheolabMCI**, relié à un thermostat où la température est fixée à 20°C. Le viscosimètre est piloté par un microordinateur doté d'un logiciel **Software Rhéosolve US 200**. Un test est effectué permettant le tracé de la variation de la viscosité  $\eta$  (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement  $dy/dt$  ( $s^{-1}$ ) imposée par le rhéomètre. L'objectif de ce test est de caractériser le comportement rhéologique des films dans le comportement viscoélastique des films thermoplastiques.

#### **Le test de viscoélasticité :**

Les propriétés viscoélastiques des films ont été mesurées en mode dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. Un balayage croissant en déformation, de 0,1 à 1000 a été effectué à la fréquence de 1 Hz (mode logarithmique, 5 points/décade). Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules  $G'$ ,  $G''$  dans le domaine linéaire viscoélastique. D'où :

$G'$  : le module de conservation, il représente le caractère élastique de la crème, l'énergie emmagasinée dans le matériau.

$G''$  : le module de perte, il représente le caractère visqueux, l'énergie dissipée dans le matériau.

### **III.7.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR**

#### **III.7.5.1 Principe de la technique infrarouge FTIR :**

La spectroscopie infrarouge est une méthode rapide permettant la caractérisation des groupements fonctionnels et des composantes majeures de différents échantillons. Cette technique analytique consiste à produire un rayonnement infrarouge et lorsque la molécule reçoit ce rayonnement à une fréquence où elle peut entrer en résonance, celle-ci absorbe cette énergie et l'amplitude de ses vibrations se trouve augmentée. La spectroscopie infrarouge produit un rayonnement dont la fréquence (nombre d'onde) varie de 660 à 4000  $cm^{-1}$ . La notation "nombre d'onde" exprimée en  $cm^{-1}$  correspond à l'inverse de la longueur d'onde exprimé en  $\mu m$ . La spectroscopie infrarouge se caractérise par des excitations vibrationnelles et rotationnelles à chacune des régions spécifiques du spectre électromagnétique. La molécule absorbe ainsi de l'énergie par ses vibrations de valence (stretching) ou de déformations angulaires (bending) ou autres. Les vibrations des liens de valence sont caractérisées par une variation de la distance entre les atomes considérés. Les vibrations de déformations angulaires se caractérisent par une variation

de la position des atomes par rapport à l'axe de la liaison initiale. Ces vibrations peuvent donner des effets de cisaillement, de rotation, de balancement et de torsion[44] [45].



**Figure III.7** : spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).

#### **III.7.5.2. Avantages de la FTIR :**

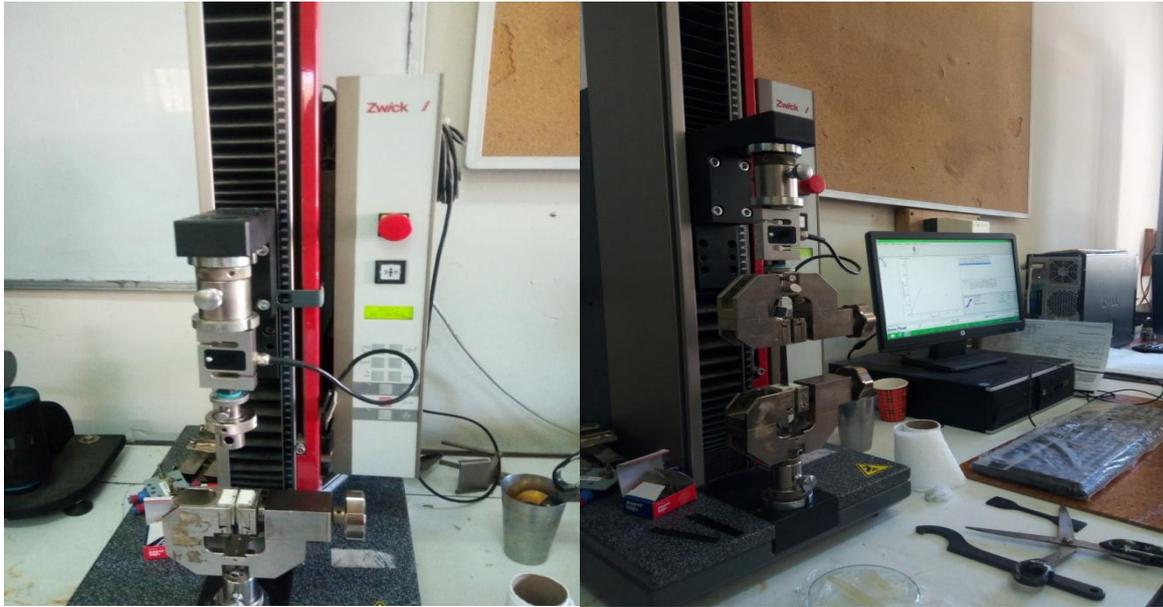
Les avantages de cette technique de spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier sont:

- Toutes les fréquences sont mesurées simultanément.
- Un spectre complet est obtenu très rapidement.
- Pour une même résolution, le débit d'énergie d'un interféromètre est supérieur à celui d'un spectre dispersif, ce qui conduit à atteindre le rapport signal/bruit (S/N) dans un temps beaucoup plus court que pour un spectre dispersif.
- L'échelle des fréquences d'un interféromètre est fournie par un laser He-Ne qui agit telle une référence interne pour chaque mesure. La fréquence laser est connue très exacte et très stable. En conséquence, le calibrage des fréquences d'un interféromètre est beaucoup plus précis et a une meilleure stabilité à long terme.

#### **III.7.6. Propriétés mécaniques des films thermoplastiques :**

##### **L'essai de traction :**

L'essai de traction a été réalisé conformément à la norme ASTM D638 avec une vitesse de traverse de 3 mm/min dans une machine de test universelle (ZWICK, modèle Roell Z0.1)**Figure III.8.** Les dimensions de l'éprouvette étaient de 100 mm x 25 mm x 3 mm. Les résultats de différents échantillons ont été obtenus en faisant la moyenne des mesures de 5 échantillons indépendants. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante et à une humidité relative de 40 à 60% [32].



**Figure III.8 :** Machine de test de traction (ZWICK, modèle Roell Z0.1).

### **III.7.7. Microscopie électronique à balayage (MEB):**

La microscopie électronique à balayage (MEB) consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau focalisé d'électrons accélérés à des tensions comprises entre 5 et 30 kV. Ces électrons vont interagir avec la surface de l'échantillon. Le signal émis en chaque point de la surface de l'objet est capté et amplifié par différents types de détecteurs. Le balayage du faisceau est synchronisé avec celui d'un écran vidéo, permettant la formation d'une image composite modulée par l'intensité du signal détecté. Les images contiennent des informations sur la topographie de la surface ainsi que ses variations de composition. Les observations des matériaux préparés ont été réalisées à l'aide d'un microscope (JEOL/JSM-6360LV) **Figure II.9.** équipé d'une platine Peltier motorisée (-5 °C à + 55 °C), d'une caméra infrarouge, d'un micro-injecteur et d'un micro-manipulateur. Une tension d'accélération de 10 kV a été utilisée de façon à éviter la dégradation de l'échantillon pouvant résulter d'une vitesse d'impact trop grande des électrons incidents sur l'objet. Différentes images ont été enregistrées. Les observations ont été réalisées pour chaque film.



**Figure III.9:** Microscope (JEOL/JSM-6360LV).

# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION

Dans ce travail, des films thermoplastiques à base d'amidon ont été réalisés, et dans le but d'améliorer leurs différentes propriétés, des lignines ont été extraites et analysées par la spectroscopie FTIR et utilisées comme étant de renfort. D'autres échantillons d'où le mucilage a été utilisé comme agent gélifiant, ont été préparés et une couche de revêtement avec le Chitosane a été appliquée sur les différentes formulations réalisées.

Différentes analyses ont été réalisées sur les différents échantillons pour l'évaluation des propriétés obtenus :

-Les analyses par le MEB ont été effectuées pour l'étude de la morphologie des films. Ces derniers apparaissent homogènes, compact et dense.

-L'analyse par la spectroscopie FT-IR prouve surtout l'établissement de la réticulation entre la matrice et le renfort à travers l'apparition du pic caractéristique des différents groupements.

-L'analyse physico-chimique (test de biodégradabilité, résistance à l'eau et taux d'humidité) d'où les films TPSL ont donné la meilleure réponse pour le test de la biodégradabilité même pour celui de la résistance à l'eau avec un taux de gonflement de 250% pour les films sans revêtement et de 180% pour ceux avec revêtement.

-L'étude rhéologique a permis d'étudier le comportement viscoélastique des films élaborés.

-L'essai de traction appliqué sur les films à base d'amidon thermoplastique afin de déterminer leurs contraintes ainsi que leurs déformations, a montré que le TPSM et le TPSMC ont présenté le meilleur allongement avec des pourcentages de 20% et 34.8% respectivement, et la meilleure contrainte est obtenu pour le TPSM ( $1.4 \text{ (N/mm}^2\text{)}$ ) et de pour le TPSMC 2 ( $\text{N/mm}^2$ ).

Ces résultats sont encourageants et prometteurs pour la préparation des films bioplastiques biodégradables et plus respectueux de l'environnement qui constituent une alternative pour remplacer les plastiques synthétiques conventionnels.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Rutot D., D.P., "Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?", in *Chimie Nouvelle*". (2004).
- [2] Mohanty, A.K., Misra, M., and Hinrichsen, G., "Biofibers, biodegradable polymers and biocomposites : An overview." *Macromolecular Materials and Engineering*, 276/277: p. 1- 24 (2000).
- [3] Huneault, M. Une industrie émergente : de la matière première aux plasturgistes et composteurs. Colloque québécois sur les bioplastiques, Sherbrooke, (2011).
- [4] Platt, B. Sustainable Biomaterials: Criteria, Benefits, Challenges & Market-Based Tools. *Bioeconomy Seminars*, University of Guelph, (2012).
- [5] Lunt, J. The Evolving Bioplastics Landscape for Fibers & Films. In SlideShare. [http://fr.slideshare.net/jimlunt/microsoft-power-point-antec-\(2009\)](http://fr.slideshare.net/jimlunt/microsoft-power-point-antec-(2009)).
- [6] Aubry, J. Les matières plastiques. In Vice-Rectorat de Mayotte. *Documentation*. (2004)
- [7] Gélinas, I. Plastique biosourcé : études de leur performance comparativement aux plastiques pétrochimiques (2013).
- [8] Lapointe, R. Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives. Essai de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, 89 pages. (2012).
- [9] Lunt, J. Introduction to Bioplastics. In SlideShare. <http://fr.slideshare.net/jimlunt/introduction-to-bioplastics> (2010).

[10] Avérous, L..Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. In Belgacem, M. N. etGandini, A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources (chap. 21, p. 433-451). Oxford, Elsevier. (2008).

[11] Plastics Historical Society (PHS) An Introduction to Plastics. In Plastics Historical Society.PlasticsHistorical Society.<http://www.plastiquarian.com/userfiles/file/plasticbook.pdf> (2010).

[12] Cap Sciences Différents types de matières plastiques. In Cap Sciences. Espace pédagogique. [http://www.cap-sciences.net/upload/differents\\_plastiques.pdf](http://www.cap-sciences.net/upload/differents_plastiques.pdf)(2006).

[13] Reyne, M. Les plastiques. Paris, PUF. 125 p. (1998).

[14] Lower, S. Polymers and Plastics: an Introduction. In Chem1 Virtual Textbook.States of Matter.<http://www.chem1.com/acad/webtext/states/polymers.html> (2009).

[15] Turenc, O. Biopolymers. In Dunford, N. T., Food and Industrial Bioproducts and Bioprocessing (chap. 11, p. 267-293).Stillwater, John Wiley & Sons. (2012).

[16] Carvalho, A. J. F. Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. In Belgacem, M. N. etGandini, A., Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources (chap. 15, p. 321-343). Oxford, Elsevier. (2008).

[17] Vazquez, A., Foresti, M. L. etCyras, V. Production, Chemistry and Degradation of Starch-Based Polymers. In Plackett, D., Biopolymers (chap. 2, p. 15-42). Chichester, John Wiley & Sons. (2011).

[18] Gupta, K. M. Starch Based Composites for Packaging Applications. In Pilla, S., Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications (chap. 8, p. 189-265). Salem, Scrivener Publishing. (2011).

[19] Thielen, 2012, p. 21) (tirée de : Novamont, 2009)

[20] E.A.L.BRhim and Lewis NG; Avérous and Halley, 2009]Bioengineering and molecular biology of plant pathways, (2007).

[21] PMyllärinen et al; The crystallinity of amylose and amylopectin films.”

Carbohydr.Polym., 48(1), 41-48. (2002) .

[22] L Bokobza; the reinforcement of elastomeric networks by fillers.Macromol.Mater.Eng; 289(7), 607-621. (2004).

[23] Emaga; Andrianaivo; Wathelet; Tchango; Paquot. Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical composition of banana and plantain peels (2007). Food chemistry, vol 103, Issue 2, pp 590-600

[24] Hoyos LM, Pérez YM. Pretratamiento de Banano de Rechazo de la Zona de Urabá para la Obtención de un JarabeAzucarado. Medellín: Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia- sedeMedellín; p. 156 (2005).

[25] RafaelLuque, Juan Campelo and James Clark ‘’Handbook of Biofuels production’’vol 674 Woodhead Publishing Limited, pages 204-215 (2011).

[26] PratimaBajpai ‘’Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production’’ Springer vol 93 pages 8-11(2016).

[27] Deogade U., Deshmukh V., Sakarkar D. Natural Gums and Mucilage's in NDDS: Applications and Recent approaches. International Journal of Pharm Tech Research. V.4;N.2:799-814. (2012).

[28] Becker A, Katzan F, Puhler A, Ielpi L. Xanthan gum biosynthesis and application: a biochemical/genetic perspective. Appl Microb Biotechnol;50:145–52 (1998).

[29] Glasser, W.G., Hatakeyama, H., and Editors. "Viscoelasticity of Biomaterials." in 199th National Meeting of the American Chemical Society. Boston, Massachusetts (1992).

[30] P. HARMSSEN, W. HUIJGEN, L. BERMUDEZ and R. BAKKER, Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass, Wageningen UR Food & Biobased T-Research, (2010).

[31] <http://www.cimv.fr/cimv/mot-des-fondateurs.html>

[32] C. Bangyekan, D. Aht-Ong, K. Srikulkit, Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films, Carbohydr. Polym. 63 61–71, (2006).

[33] MODECOM, « Méthode de caractérisation des ordures ménagères ». ADEME (Angers). Déchets ménagers et assimilés]. (1993).

[34] El Zerey-Belaskri A, Benhassaini H, Naimi W et Rahoui S, "Cellulosic and hemicellulosic fractions dosage of *Pistacia atlantica* Desf. subsp. *atlantica* leaves in western Algeria", Natural Product Research (2013).

[35] Browning B.L., Methods of wood chemistry, vol.2. Interscience publishers, John Wiley & Sons, New York, pp. 812. (1967).

- [36] Helrich D.E., Kenneth . Official methods of analysis of the association of official analytical chemists. 50 éd., Virginia, USA. , (1990).
- [37] Browning B.L., Methods of wood chemistry, vol.2. Interscience publishers, John Wiley & Sons, New York, p. 812. (1967).
- [38] Rémy L., Mémoire présentée à l'université du Québec à Chicoutimi, Extraction , Caractérisation Et biotransformations de la lignine de Klason extraite de l'épinette blanche PICEA GLAUCA (MOENCH) , (1993).
- [39] Létourneau D., Mémoire Présenté à l'université du Québec à Chicoutimi, Evaluation de l'influence de la température de traitement sur les propriétés du Pin Gris PINUS BANKSIANA LAMB, pp.89.(2016).
- [40] Stephen Y. L., ET Carlton W. D., Methods in lignin chemistry. Syracuse, USA. Springer-Verlag, pp. 578. (1992).
- [41] C. Bangyekan, D. Aht-Ong, K. Srikulkit, Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films, Carbohydr. Polym. 63 (2006) 61–71, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol..07.032>. (2005).
- [42] Braz. Arch. Biol. Technol. v.54 n.6: pp. 1223-1333, Nov/Dec (2011).
- [43] V.B. Bueno, D.F.S. Petri / Carbohydrate Polymers 101 897– 904. (2014)
- [44] Pasto Daniel J., et Johnson Carl R., Laboratory text for organic chemistry. Prentice-Hall, New Jersey, pp. 542. (2013).
- [45] Silverstein R.M., Bassler G.C., and Morrill T.C., Spectrometric identification of organic compounds. Ed. John Wiley & Sons, 4ed, pp.419. (1991).

[46] B. Laycock et al. / Progress in Polymer Science 71 144–189 ;(2017).

[47] :**Chin-San Wu**, “Preparation, Characterization, and Biodegradability of Renewable Resource Based Composites from Recycled Polylactide Bioplastic and Sisal Fibers”, Wiley Online Library, July 2011, p349.

# RESUME

## RESUME

Les bioplastiques biodégradables constituent une alternative pour remplacer les plastiques synthétiques conventionnels. Cependant, les propriétés en général se retrouvent beaucoup plus médiocres d'où l'idée de les renforcer avec des renforts issus des flux secondaires pouvant apporter les propriétés manquantes tout en préservant, en partie, le caractère biodégradable. L'objectif de ce travail est donc l'extraction et l'évolution de la lignine et lui ajouter une valorisation socio-économique en l'utilisant comme renfort dans l'élaboration des matrices thermoplastiques à base d'amidon, des échantillons de film thermoplastique à base d'amidon et d'autres à base du mucilage qui a été utilisé comme agent gélifiant, ont été préparés afin de comparer les résultats obtenus de différentes caractérisations réalisées. Comme dernier point, et comme il est connu, l'amidon thermoplastique a une grande affinité pour l'eau et affecte son utilisation. Un moyen de résoudre ce problème consiste à recouvrir les films d'un matériau plus hydrophobe, en empêchant le contact de l'eau avec l'amidon, le chitosane a été utilisé comme revêtement, car il est également un matériau biodégradable et plus hydrophobe que l'amidon.

Les films obtenus au cours de ce travail sont généralement homogène ayant une bonne cohésion, minces et ductiles. Les analyses effectuées (la spectroscopie infrarouge (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse rhéologique, les analyses physico-chimiques (taux d'humidité, absorption d'eau, test de biodégradabilité), l'analyse mécanique (essai de traction) ont montré surtout des améliorations apportées par l'utilisation de la lignine sur les propriétés mécaniques et la résistance à l'absorption d'eau de l'amidon thermoplastique (TPS).

## المخلص

يعتبر البلاستيك الحيوي القابل للتحلل البيولوجي بديلاً للبلاستيك الاصطناعي التقليدي. ومع ذلك فإن الخصائص بشكل عام وجدت أكثر بكثير دون المتوسط وبالتالي فكرة تعزيزها مع تعزيزات من التدفقات الثانوية التي يمكن أن توفر الخصائص المفقودة مع الحفاظ في جزء منه على الطابع القابل للتحلل. الهدف من هذا العمل هو استخراج وتطور اللا لفين وإضافة القيمة الاجتماعية-الاقتصادية باستخدامه كتعزيز في تطوير المصفوفاتالبلاستيك الحراري المستندة إلى النشا عينات من البلاستيك الحراري. على أساس النشا وغيره من الصمغ الذي تم استخدامه كعامل التبلور تم إعداده لمقارنة النتائج التي تم الحصول عليها من مختلف التوصيفات التي أجريت. كنقطة أخيرة وكما هو معروفالنشا البلاستيكي الحراري له ارتباط عالي بالماء ويؤثر على استخدامه. إحدى طرق حل هذه المشكلة هي تغطية الأفلام بمواد أكثر مسعا للماء من خلال منع تلامس الماء مع النشا وقد استخدم الكيتوزان كطلاء لأنه مادة قابلة للتحلل. أكثر مانع من نشاءامام الماء.

إن الأفلام التي يتم الحصول عليها خلال هذا العمل تكون متجانسة بشكل عام مع التماسك الجيد. أجريت التحاليل (مطيافية الأشعة تحت الحمراء المسح المجهرى الإلكتروني، التحليل الريولوجي ، التحاليل الفيزيائية الكيميائية (محتوى الرطوبة ، امتصاص الماء ، اختبار التحلل الحيوي) أظهر التحليل الميكانيكي (اختبار الشدة) بشكل رئيسي التحسينات الناتجة عن استخدام اللا لفين على الخواص الميكانيكية والمقاومة لامتنصاص الماء من النشالبلاستيكي .

## ABSTRACT

Biodegradable bioplastics are an alternative to conventional synthetic plastics. However, the properties in general are found much more mediocre hence the idea of reinforcing them with reinforcements from secondary flows that can provide the missing properties while preserving, in part, the biodegradable character. The objective of this work is therefore the extraction and evolution of lignin and add a socio-economic valorization by using it as reinforcement in the development of starch-based thermoplastic matrices, samples of thermoplastic film based on starch and others based on mucilage which has been used as a gelling agent, have been prepared in order to compare the results obtained from different characterizations carried out. As a final point, and as is known, thermoplastic starch has a high affinity for water and affects its use. One way to solve this problem is to coat the films with a more hydrophobic material, by preventing contact of the water with the starch, chitosan has been used as a coating, since it is also a biodegradable and more hydrophobic material than starch. The films obtained during this work are generally homogeneous having good cohesion, mines and ductile. The analyzes carried out (infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), rheological analysis, physico-chemical analyzes (moisture content, water absorption, biodegradability test), the Mechanical analysis (tensile test) showed mainly improvements brought about by the use of lignin on the mechanical properties and the water absorption resistance of thermoplastic starch (TPS).