

**RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTÈRE D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

*Université Abderrahmane Mira-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés*

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de
Master

**En : Génie des Procédés
Option : Génie des Matériaux**

Thème

**Caractérisation d'un Biopolymère Extrait par voie
Chimique**

Présenté par :

HABBAZ Thiziri
SADOUDI Amel

Encadré par :

Dr. D. HAMMICHE
Pr. A. BOUKERROU

Devant le jury

Président : Dr .S . FATMI

Examineur : Dr. Ch. IHAMOUCHE

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Nous tenons particulièrement à remercier Allah le tout puissant, qui nous a donné la volonté, la patience et le courage durant ces longues années d'étude.

Nous tenons à remercier tout particulièrement notre promotrice Mme D. HAMMICHE pour ses conseils utiles, disponibilité et dévouement, et surtout de nous avoir accordée sa confiance pour mener à bien ce travail; qu'elle puisse trouver ici l'expression de notre reconnaissance, de notre profond respect et de nos plus vifs remerciements.

On remercie infiniment M. BOUKERROU Amar.

Nous remercions également les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail

Au terme de ce travail, il nous est agréable de remercier toutes les personnes qui, chacune à sa manière, nous ont permis de le mener à bien. Un grand merci à tout nos enseignants de l'université de BEJAIA, ainsi qu'à ces fonctionnaires pour leur efforts et disponibilité.

Enfin, que tous ceux qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce travail, trouvent ici l'expression de notre reconnaissance et de nos remerciements les plus profonds

.À toutes et à tous Grand Merci.

Thiziri et Amel

Dédicace

Je tiens à dédier ce modeste travail :

A mes très chers parents,

En témoignage et en gratitude de leurs dévouements, de leur soutien permanent durant

toutes mes années d'études, leurs sacrifices illimités,

Leurs réconforts moraux, eux qui ont consenti tant d'effort pour mon éducation, mon instruction et pour me voir atteindre ce but, pour tout cela et pour ce qui ne peut être dit,

mes affectations sans limite.

A ceux qui sont la source de mon inspiration et mon courage, à qui je dois

De l'amour et de la reconnaissance.

A mes chères sœurs : Lydia et Amina

A ma belle sœur : Asma

Mes frères: Bilal et Ziad

Mes chers neveux : Mohamed et Mohand akli

Et

Mes chères amies : Narimane , Melaaz et soraya.

Et à ceux qui croiront toujours en moi.

A vous tous un grand merci.

Thiziri

Dédicace

Avec toute mon affection, je dédie ce modeste travail à :

*Mon très cher père et ma très chère mère pour leurs sacrifices et leur affection. Je leur serai
éternellement reconnaissant.*

Mon très cher frère (Nassim)

A tous mes cousines (Souhila, Kenza, Chahinez, Lamice)

Mon cher Idir et toute sa famille.

Mes copines (Ibtissem, Fairouz)

Tous mes amis(es).

Ma binôme (Thiziri) et toute sa famille

Toute la promotion génie des matériaux

Enfin à tous ceux que j'aime et tous ceux qui ont une place particulière dans mon cœur.

AMEL

Liste des figures

Figure.1 : Evolution de la production en tonne des polymères biodégradables.....	1
Figure I.1 : Classification des bioplastiques basés sur leurs gammes de production.....	4
Figure I.2 : Structure de l’amylose.	5
Figure I.3 : Structure moléculaire de l’amylopectine.....	6
Figure I.4 : Maïs.....	8
Figure I.5 : Pomme de terre	8
Figure I.6 : Blé.....	9
Figure I.7 : Tapioca.....	10
Figure I.8 : Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage	12
Figure I.9 : Les différents niveaux d’organisation du grain d’amidon.....	13
Figure I.10 : Viscoamylogramme et états correspondants des granules d’amidon.	14
Figure I.11 : Schéma représentatif de la plastification de l’amidon par un plastifiant	18
Figure II.1 : Poudre d’amidon.....	24
Figure II.1.1 Amidon à base de PDT.....	24
Figure II.1.2. Amidon à base d’éplucheur.....	24
Figure II.2 : Photographie de l’appareil IRTF	26
Figure II.3 : Domaine spectral du rayonnement électromagnétique	26
Figure II.4 : Appareil d’analyse thermogravimétrique	27
Figure III.1 : Spectre IRTF d’un film thermoplastique à base d’amidon de PDT	30
Figure III.2 : Spectre IRTF d’un film thermoplastique à base d’amidon des éplucheurs de PDT.....	31
Figure III.3 : L’absorbance des deux films thermoplastiques à base d’amidon de PDT et ces éplucheurs.....	33
Figure III.5 : Thermogrammes ATG et DTG des films thermoplastiques à base d’amidon de pomme de terre et ces éplucheurs.....	34
Figure III.5 : Photos de boîte pétrie contenant les échantillons après incubation.....	35

Figure III.6 : Taux d'absorption d'eau des films thermoplastique a base PDT et ces éplucheurs.....36

Liste des tableaux

Tableau I.1: Les diverses applications des amidons	16
Tableau II.1: Les propriétés du glycérol utilisé.....	23
Tableau III.1: Principales bandes d'absorptions d'un film thermoplastique à base PDT.....	31
Tableau III.2: Principales bandes d'absorptions d'un film thermoplastique à base d'amidon des éplucheurs de PDT.....	32

Liste d'abréviations

PHA : Poly (hydroxyalcanoates).

PHB : Poly (β -hydroxybutyrate).

PBAT : Polybutyrate adipate téréphtalate.

DP : Degré de polymérisation.

PLA : Poly (acide lactique).

PCL: Polycaprolactone.

PEA: Polyester amide.

PHBV: Polyhydroxybutyrate-hydroxyvalérate.

PDT: Pommes de Terre.

Tg : Température de transition vitreuse.

Tf : Température de fusion.

IR : Infrarouge.

IRTF: Infra rouge à transformé de fourrier.

UV: Ultra- violet.

TGA: Analyse thermogravimétrique.

Table des matières

Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Partie théorique

I.1. Généralités sur les biopolymères	3
I.1.1. Bioplastiques provenant de ressources renouvelables	3
I.1.2. Bioplastiques issus de ressources fossiles.....	3
I.2. L'amidon.....	4
I.2.1. Généralités	4
I.2.2. Structure de l'amidon.....	5
I.2.2.1. Amylose	5
I.2.2.2. L'amylopectine	6
I.2.3. Types d'amidon.....	6
I.2.3.1. Les amidons natifs.....	7
I.2.3.2. Les amidons modifiés	10
I.2.4. Morphologies des grains d'amidon.....	11
I.2.5. Structure semi-cristalline des grains d'amidon	12
I.2.6. Propriétés de l'amidon	13
I.2.6.1. Propriétés physiques.....	13
I.2.6.2. Propriété rhéologique	14
I.2.6.3. Propriétés chimiques	14
I.2.7. L'utilisation générale des amidons.....	15
I.2.8. Amidon thermoplastique.....	17
I.2.8.1. Plastifiants	18
I.2.8.2 Préparation et propriétés de films à base de biopolymères	19
I.2.8.3. Facteurs influençant les propriétés des films à base d'amidon	20

Table des matières

Chapitre II: Partie expérimentale

II.1. Introduction	23
II.2. Matériaux utilisées.....	23
II.3. Protocole.....	24
II.4. Préparation du biofilm à base d'amidon.....	25
II.5. Techniques de caractérisation.....	25
II.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	25
II.5.2. Spectroscopie UV-visible	26
II.5.3. Analyse Thermogravimétrique (TGA)	27
II.5.4. Test antibactérienne	27
II.5.5. Test d'absorption d'eau	29

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction	30
III.2. Caractérisations des films thermoplastiques	30
III.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR).....	30
III.2.2. Absorbance de spectroscopie UV visible	33
III.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	33
III.2.4. Antibiogramme à l'égard des souches étudiées.....	35
III.2.5 Test d'absorption d'eau	35
III.3. Calcule de rendement.....	36
Conclusion général.....	38
Référence bibliographique	
Résumé	

Introduction général

La production ou l'utilisation des bioplastiques est considérée comme une activité souhaitée en comparaison avec la production de plastique à partir du pétrole (pétro plastiques), car elle repose moins sur des combustibles fossiles comme source de carbone et induit également moins d'effet de serre lors de la dégradation. De plus, ces polymères (biodégradables) réduisent considérablement le volume des déchets dans la nature, donc on peut dire qu'ils s'inscrivent dans le cadre du développement durable. Cependant, ces matériaux alternatifs aux polymères traditionnels doivent être modifiés pour élargir leurs domaines d'applications et pour qu'ils soient plus performants.

Aujourd'hui, une perspective du respect de l'environnement, la gestion des ressources fossiles épuisables, les difficultés de recycler nos déchets et la nécessité de valoriser les sous-produits agricoles, redonne un certain élan au marché des bioplastiques. Les polymères biodégradables constituent donc un domaine en plein essor, comme en témoigne l'augmentation de leur capacité de production et leurs perspectives [1] (figure 1).

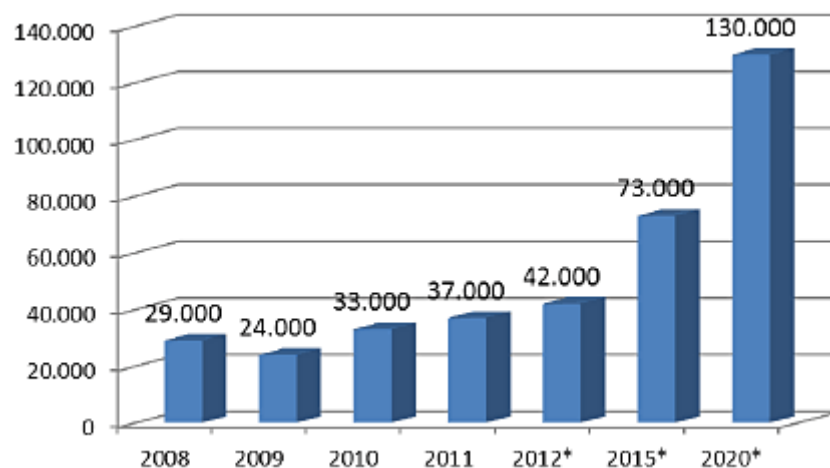


Figure.1 : Evolution de la production en tonne des polymères biodégradables

Les biopolymères constituent donc une bonne alternative en vue de remplacer les plastiques par des matériaux capables de se dégrader naturellement et sans effet indésirables sur l'environnement. Leur quantité sur le marché des polymères ne va cesser de s'accroître. Ainsi, en l'an 2000, 2% de biomatériaux polymères ont été répertoriés. Les perspectives prévoient que ce pourcentage augmentera à 10% et 50% en l'an 2020 et 2050, respectivement. Il est donc clair que dans un avenir plus ou moins proche, la plupart des matériaux à usage limité dans le temps seront obtenus au départ des biopolymères, ceux-ci présentent l'avantage d'être biodégradables et en même temps, de préserver les matières brutes fossiles [2].

Les matrices polymères les plus utilisées sont les thermoplastiques et pour appuyer le caractère biodégradable et renouvelable, ces matrices sont généralement dérivées de biopolymères biosourcés comme l'amidon et qui entre aussi dans le contexte de valorisation de la biomasse. En effet, l'amidon est l'organe de réserve d'énergie des végétaux supérieurs et se présente sous forme d'une poudre blanche constituée de grains micrométriques et est une matière première abondante, renouvelable, biodégradable, et bon marché. L'une des voies de valorisation est son utilisation en tant que matériau thermoplastique qui est obtenu par chauffage de grains natifs en présence d'un plastifiant.

Ainsi le but de ce travail est d'élaborer des films thermoplastiques biodégradables à base d'un biopolymère, l'amidon, plastifié par le glycérol, connue pour ses propriétés remarquables, surtout par rapport à la stabilité thermique. Le thermoplastique final reste biodégradable pour la préservation de l'environnement tout ayant des propriétés pouvant concurrencer les plastiques conventionnels.

Le présent travail sera partagé en trois chapitres :

Le premier chapitre, qui concerne la partie bibliographique, abordera toutes les notions théoriques de base, en relation avec le thème et le travail réalisé. Ainsi, après avoir parlé des biopolymères, on s'intéressera à l'amidon, produit de base de notre bioplastique, et enfin aux films thermoplastiques qu'on a réalisé.

Dans le deuxième chapitre, on citera les matériaux utilisés, le protocole expérimental suivi ainsi que les techniques d'analyses utilisées.

Le troisième chapitre sera consacré à l'illustration de tous les résultats trouvés accompagnée des discussions appropriés.

Enfin nous terminerons avec une conclusion générale où seront résumés toutes les renseignements tirés de ce travail avec les perspectives en vue.

I.1. Généralités sur les biopolymères

Un biopolymère, comme tout polymère, est formé par un ensemble de macromolécules, constituées par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition appelés monomères (motifs) [3,4]. Il existe plusieurs familles de polymères biodégradables qui peuvent être classées selon, divers critères. D'une manière générale, les polymères biodégradables peuvent être classés selon, deux principales familles : les polymères biodégradables d'origine fossile et les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables [5].

I.1.1. Bioplastiques provenant de ressources renouvelables

Ces bioplastiques sont synthétisés naturellement à partir de sources végétales (plantes) tels que l'amidon, la cellulose, les protéines, la lignine, le poly acide lactique (PLA), PHA, PHB [6].

I.1.2. Bioplastiques issus de ressources fossiles

Ces polymères sont synthétisés à partir des ressources pétrolières, mais ont la particularité d'être biodégradables à la fin de leur fonctionnalité. Parmi ces polymères, on peut citer la polycaprolactone (PCL), PBAT [6].

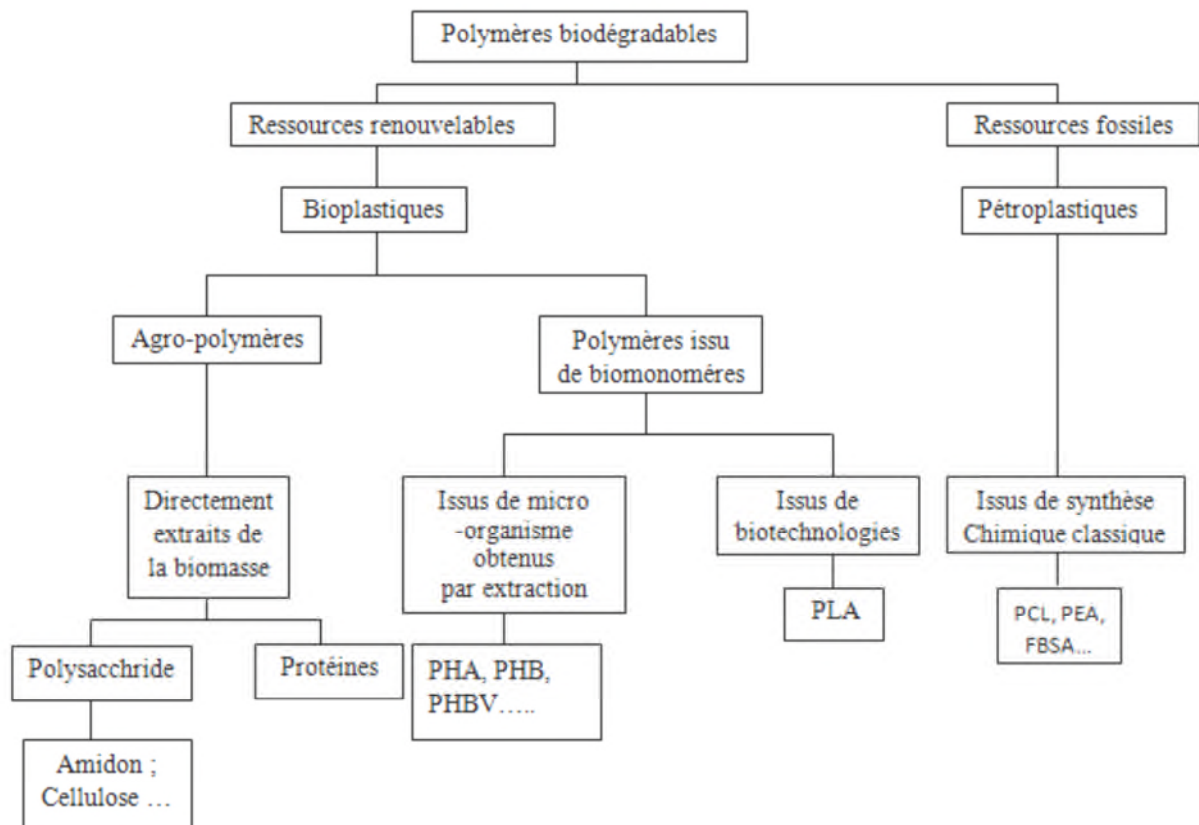


Figure I.1 : Classification des bioplastiques basés sur leurs gammes de production [6].

I.2. L'amidon

I.2.1. Généralités

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles telle 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 [07]. L'amidon trouve des applications dans divers secteurs industriels non alimentaires, notamment dans l'industrie du papier, l'industrie pharmaceutique, cosmétique et textile [08].

I.2.2. Structure de l'amidon

L'amidon est un homopolymère du D-glucose. Il est formé de deux polymères des structures primaires différentes : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est une molécule quasi linéaire tandis que l'amylopectine est ramifiée. Il faut noter que l'amidon contient également des composants mineurs (lipides, protéines et minéraux) dont les teneurs varient avec l'origine botanique et la technologie d'extraction. La teneur en amylose varie également avec l'origine botanique de l'amidon entre 13 % et 35 %. L'amidon se présente sous forme de granules de taille variant de 1 à 100 μm qui ont une structure semi cristalline qui résulte de l'organisation spatiale des macromolécules d'amylopectine et d'amylose.

I.2.2.1. Amylose

L'amylose est un polymère linéaire constitué d'unités D-glucose liées par les liaisons de type $\alpha(1,4)$ (figure I.2). Pour un amidon donné, l'amylose se compose de chaînes présentant de degrés de polymérisations comprises entre 500 et 6000 unités de glucose.

La masse molaire de l'amylose varie de 10^5 à 10^6 g/mol. Les molécules d'amylose peuvent être faiblement ramifiées et ces ramifications sont d'autant plus nombreuses que la masse molaire est grande.

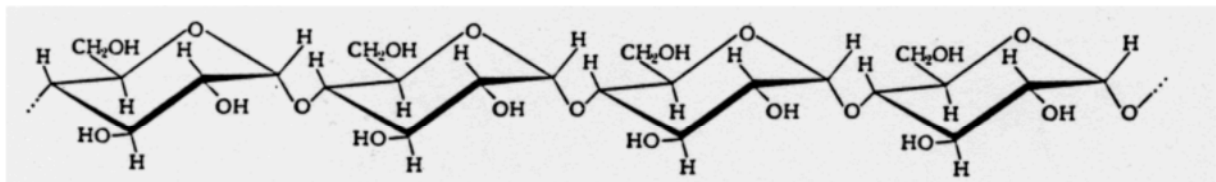


Figure I.2 : Structure de l'amylose [07]

La conformation et le mode de liaison de l'amylose lui permettent d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6, 7 ou huit unités glucose par tour. Ces hélices forment des cavités hydrophobes qui confèrent à l'amylose sa capacité à complexer des molécules hydrophobes telles que l'iode, des acides gras ou des alcools. Cette capacité est utilisée pour la caractérisation analytique de l'amylose dans l'amidon. En effet, l'amylose a la capacité de lier 20% de sa masse à l'iode et forme un complexe présentant une coloration bleue qui est caractérisé par une longueur d'onde maximale d'absorption comprise entre 620 et 640 nm. La séparation de l'amylose se fait par fractionnement alcoolique. Notamment avec le butanol [09].

I.2.2.2. L'amylopectine

L'amylopectine constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon. Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire, comprise entre 10^7 et 10^8 g.mol/1, dépend de l'origine botanique, de la variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse [10]. Elles sont formées par l'association de résidus glucopyranoses principalement reliés entre eux par des liaisons α -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons α -(1-6) qui lui donnent sa structure ramifiée [11]. Cette structure peut être représentée par un ensemble de grappes de chaînes courtes (S) reliées entre elles par des chaînes plus longues (Lg) [12] (figure I.3). Les chaînes courtes de degrés 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 portes 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 [13], de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et de légumineuses [14-15].

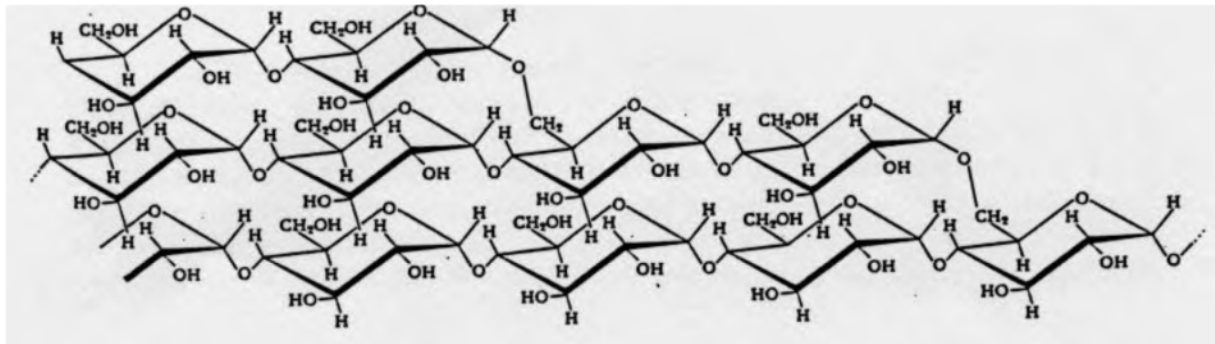


Figure I.3 : Structure moléculaire de l'amylopectine [16].

Ces types de molécules sont établis génétiquement et ils sont relativement constants pour chaque espèce d'amidon et ils sont insolubles dans l'eau froide ou tiède.

I.2.3. Types d'amidon

Les amidons seront regroupés en deux groupes distincts soit :

- ✓ Les natifs
- ✓ Les modifiés

Le premier groupe, les natifs, désigne tous les produits extraits directement des plantes d'origine, sans modification chimique de la molécule initiale, tout au plus une purification et une séparation par solvant.

Le second groupe, les modifiés, désigne les amidons dont la structure initiale est modifiée soit par substitution de groupements fonctionnels sur la molécule de base ou par altération de sa structure. Ces amidons, sont les plus utilisés dans le secteur industriel et celui des pâtes et papiers [16].

I.2.3.1. Les amidons natifs

Obtenu par extraction, l'amidon est donc appelé natif parce qu'il n'a pas subi aucune modification chimique de sa molécule initiale. Bien que l'amidon soit présent dans la presque totalité des plantes, son obtention est dictée par la disponibilité géographique et saisonnière de la plante en question, ainsi que par l'efficacité relative de son extraction, selon le contenu d'amidon de chaque espèce et la rentabilité qui en découle. Ainsi, seulement certaines espèces sont exploitées à des fins commerciales de grandes échelles [16].

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 [17]. La surface des grains d'amidon natif apparaît lisse et dépourvue de pores ou fissures [18-19]. Sur les plantes, l'amidon peut se concentrer à différents endroits :

- ✓ **Dans les racines, les bulbes ou les tubercules** : comme dans le cas de la pomme de terre et le manioc.
- ✓ **Les graines** : comme dans le cas du maïs, du blé, du riz...etc.
- ✓ **Dans la moelle de la tige** : chez le sagoutier et le zamier [20].

Pour ne citer que les plus utilisés dans les pâtes et papiers en monde le maïs et la pomme de terre sont les principaux amidons natifs rencontrés, l'utilisation du blé et du tapioca étant beaucoup moins répandue [21].

a) Maïs

Le maïs est constitué d'amidon à près de 71% de son poids sec. De façon empirique, d'un boisseau de maïs pesant 25 kg, on peut extraire 15 kg d'amidon, 1 kg d'huile, 5 kg de gluten et de fibres qui seront orientées pour nourrir le bétail et 4 kg d'eau [22]. Le maïs comporte

plusieurs avantages puisqu'il pousse rapidement, partout dans le monde, à l'année longue et est par surcroît, économique à exploiter. Il sèche facilement et s'entrepouse aisément par les agriculteurs dans des silos pour ensuite suivre un approvisionnement échelonné des usines de transformation jusqu'à la prochaine récolte ou durant toute l'année s'il le faut. L'amidon de maïs contient les deux types de polymères soit l'amylose et l'amylopectine, dans un rapport approximatif de 1/2.5 respectivement [23].



Figure I.4. Maïs

b) Pomme de terre

Au niveau de la pomme de terre, l'amidon constitue typiquement 75 % de son poids sec, proportion quasi identique au maïs avec environ 71 %. La balance étant 17-18 % d'humidité, 0.35 % de cendres, 0.1 % de composer solubles, des traces de protéines et de sucres et aucun gras. Son ratio amylose/amylopectine est légèrement plus bas que celui du maïs avec 1/3 [24]. L'amidon de pomme de terre possède un poids moléculaire élevé par rapport aux autres amidons, ce qui lui confère la particularité de développer une plus haute consistance dans les mélanges [25]. Enfin, la production d'amidon à partir de la pomme de terre est associée à des régions où les récoltes tardives peuvent être entreposées tout l'hiver pour fournir le procédé de transformation en continue [16].



Figure I.5: Pomme de terre

c) Blé

Le blé est la céréale la plus cultivée dans le monde, elle est destinée, dans sa presque totalité à l'alimentation humaine. L'Australie et la Nouvelle-Zélande sont les seuls pays à produire leur amidon à partir du blé. La plus grande difficulté rencontrée dans l'extraction de l'amidon du blé est la séparation de l'amidon du contenu relativement élevé de protéines contenues dans les grains. Il peut demeurer tout de même compétitif au maïs en raison de la grande qualité de son gluten qui est hautement prisé sur le marché de l'alimentation humaine. Ainsi, malgré le coût élevé de la transformation, les entreprises sont intéressées à effectuer la séparation afin d'obtenir le gluten et du même coup de l'amidon. Il est à noter que le gluten du maïs est utilisé essentiellement pour le bétail [16].



Figure I.6: Blé

D) Tapioca

L'amidon de tapioca provient des racines du manioc poussant dans des zones équatoriales. Le poids moléculaire élevé de ses constituants lui donne des propriétés toutes aussi intéressantes que celles de la pomme de terre, mais la production actuelle est négligeable et limitée à l'hémisphère sud [16].



Figure I.7. Tapioca

I.2.3.2. Les amidons modifiés

Des amidons modifiés, c'est à dire transformés (par voie chimique ou physique) après leur extraction, afin de leur conférer de nouvelles propriétés ou de limiter les problèmes qu'ils occasionnent [26]. Ces propriétés ont été altérées soit par une scission significative de la molécule, un réarrangement des molécules, une oxydation ou par l'introduction de groupements fonctionnels par substitution. Cette définition inclut la conversion acide, la chloration, la conversion pyrolytique, la conversion enzymatique, la réticulation et finalement, tous les dérivés découlant des différentes substitutions [27].

D'après les modifications effectuées sur l'amidon natif on cite quelques types d'amidons modifiés :

a) Les amidons réticulés

Les amidons réticulés sont des amidons pour lesquels on a rajouté des liaisons entre les chaînes de macromolécules (liaisons covalentes) plus résistantes que celles que l'on trouve à l'état naturel (liaisons hydrogène). Il existe deux types d'amidons réticulés : phosphate ou adipate d'amidon. Les amidons réticulés sont plus résistants à l'acidité, au cisaillement et à la température, mais sont également plus difficiles à cuire [26]. Leurs applications se trouvent dans l'alimentation, la papeterie, le textile, les adhésifs, la pharmacie...

b) Les amidons stabilisés

Ce deuxième type de modification a été développé pour limiter les problèmes de rétrogradation. Il s'agit de greffer sur les chaînes de macromolécules des groupements qui vont avoir un effet « répulsif », empêchant ainsi leur réassociation lors du refroidissement. Selon la nature des groupements, on trouve trois types d'amidons stabilisés : acétate ou

succinate d'amidon et amidon hydroxypropylé [26]. Les amidons stabilisés sont indispensables dans les produits congelés, les plats cuisinés, les sauces en conserve.

c) Les amidons pré-gélatinisés

Contrairement aux deux modifications précédentes, il s'agit d'un traitement physique qui va permettre de rendre l'amidon soluble à froid. Un amidon pré-gélatinisé va donc être capable d'épaissir sans traitement thermique préalable [26]. Ce dernier est la base des crèmes pâtisseries.

d) Autres modifications

On rencontre également des amidons qui ont subi d'autres modifications :

- ✓ **Les amidons fluidifiés** : ce traitement physique permet de diminuer la viscosité que les amidons vont développer lors du traitement thermique.
- ✓ **Les amidons oxydés** : l'oxydation est une réaction chimique qui rend l'amidon plus translucide.
- ✓ **Les amidons substitués** : la substitution par des groupements hydrophobes permet de conférer aux amidons un pouvoir émulsifiant [26].

I.2.4. Morphologies des grains d'amidon

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

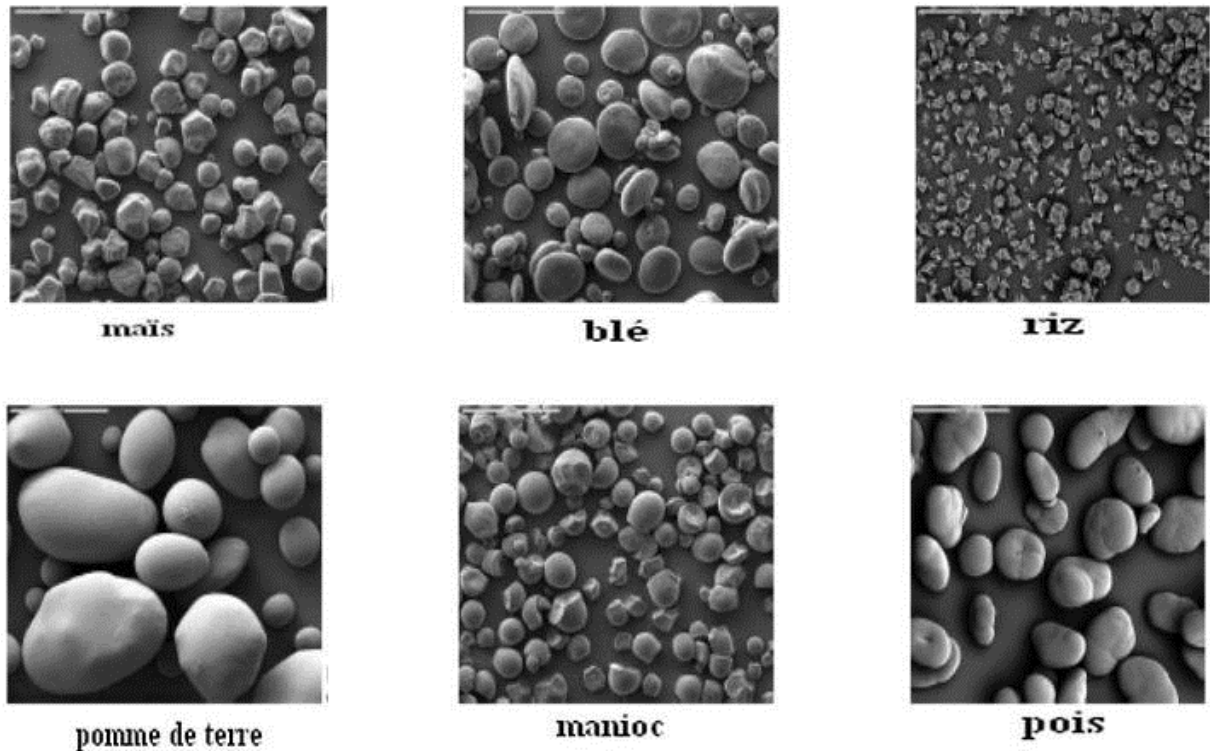


Figure I.8 : Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (Grossissement×280) [27].

I.2.5. Structure semi-cristalline des grains d'amidon

Les grains d'amidon sont des entités semi-cristallines, appelées sphérolites. Une sphérolite est un arrangement poly cristallin, constitué de lamelles cristallines séparées par des lamelles amorphes. La croissance d'un sphérolite se fait à partir d'un point de nucléation central et est limitée par la croissance du sphérolite voisin ou par un obstacle tridimensionnel. La croissance du sphérolite est assurée par les branchements de la cristallite centrale. Dans le cas de l'amidon, l'amylopectine est la structure qui détermine l'organisation cristalline du granule (Figure I.9). Les chaînes courtes A, qui forment des doubles hélices gauches, forment les lamelles cristallines et les zones de branchements des chaînes A et B forment, avec les chaînes d'amylose, les domaines amorphes [28].

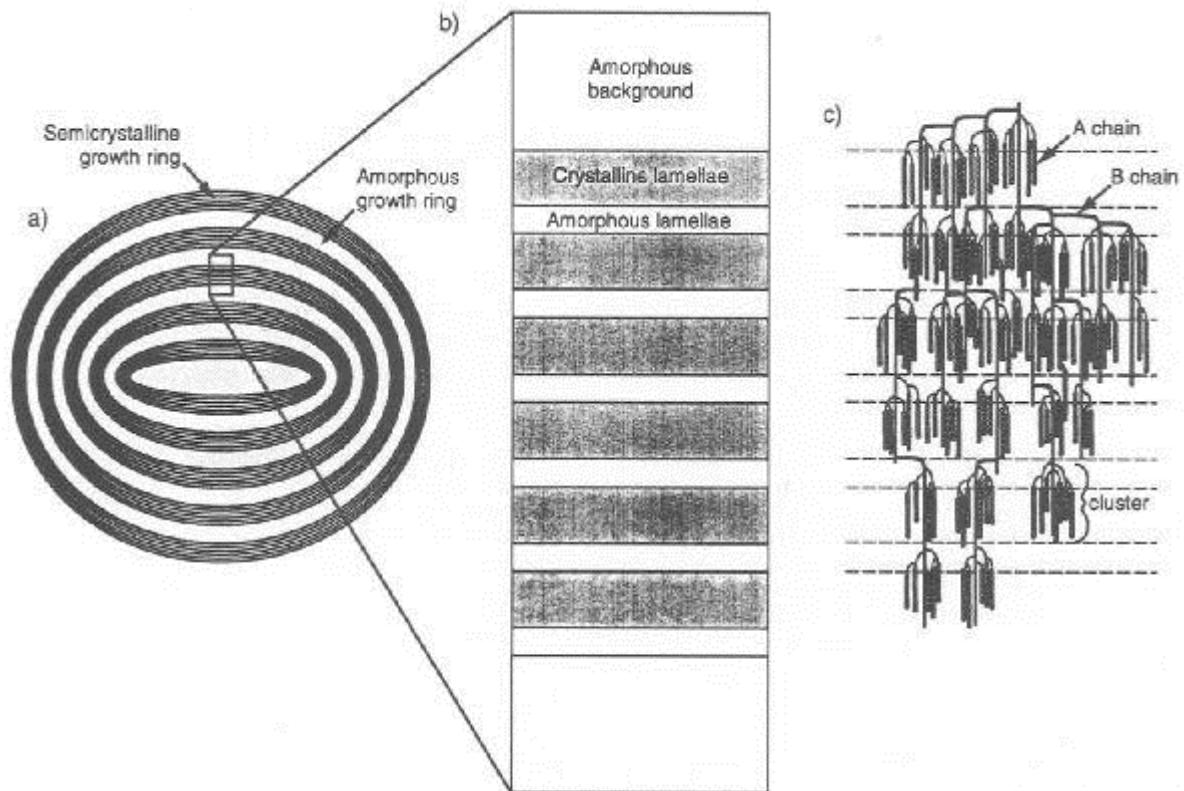


Figure I.9. Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon. (a) le granule, forme d'anneaux semi-cristallins et amorphes (b) Zoom sur la structure interne : l'anneau semi-cristallin se compose d'arrangements de lamelles cristallines et de lamelles amorphes (c) Structure en grappe de l'amylopectine dans l'anneau semi-cristallin [29].

I.2.6. Propriétés de l'amidon

Elles sont très diverses, mais celles qui portent d'intérêt pour les industriels sont [30] :

I.2.6.1. Propriétés physiques

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres. Plusieurs facteurs entrent en jeu [30].

- ✓ **La température de fusion** : température au cours de laquelle l'amidon se liquéfie
- ✓ **La masse volumique** : généralement constante à $1,5 \text{ g/cm}^3$
- ✓ **La solubilité** : capacité des molécules à se dissoudre
- ✓ **La température d'auto-inflammation (ou d'auto-ignition)** : température à partir de laquelle un gaz ou une vapeur s'enflamme spontanément en l'absence de flamme pilote. On peut aussi dire (point d'allumage spontané).

D'autres caractéristiques physiques simples importantes relativement à la fonctionnalité à la forme et la surface des grains d'amidon, facteurs critiques lorsque celui-ci sert à véhiculer les

colorants, saveurs et assaisonnements. Ces qualités sont des fonctions du ratio amylose/amylopectine de l'amidon. Les deux polymères ont des structures très différentes l'amylose étant linéaire et l'amylopectine très ramifiée et chacun joue un rôle déterminant dans la fonctionnalité finale de l'amidon naturel et de ses dérivés: viscosité, résistance au cisaillement, gélatinisation, texture, solubilité, pouvoir adhésif, stabilité du gel, gonflement au froid et rétrogradation, tout dépend du ratio amylose/amylopectine [30].

I.2.6.2. Propriété rhéologique

Un appareil est classiquement utilisé par les amidonniers pour caractériser les propriétés rhéologiques des amidons, il s'agit du viscoamylogramme Brabender. Cet appareil soumet l'amidon en solution à une agitation constante et enregistre l'évolution de la viscosité de la pâte au cours de différentes phases de chauffage, maintien en température ou refroidissement. Un viscoamylographe peut donc utiliser deux échelles (temps ou température) en abscisse [31].

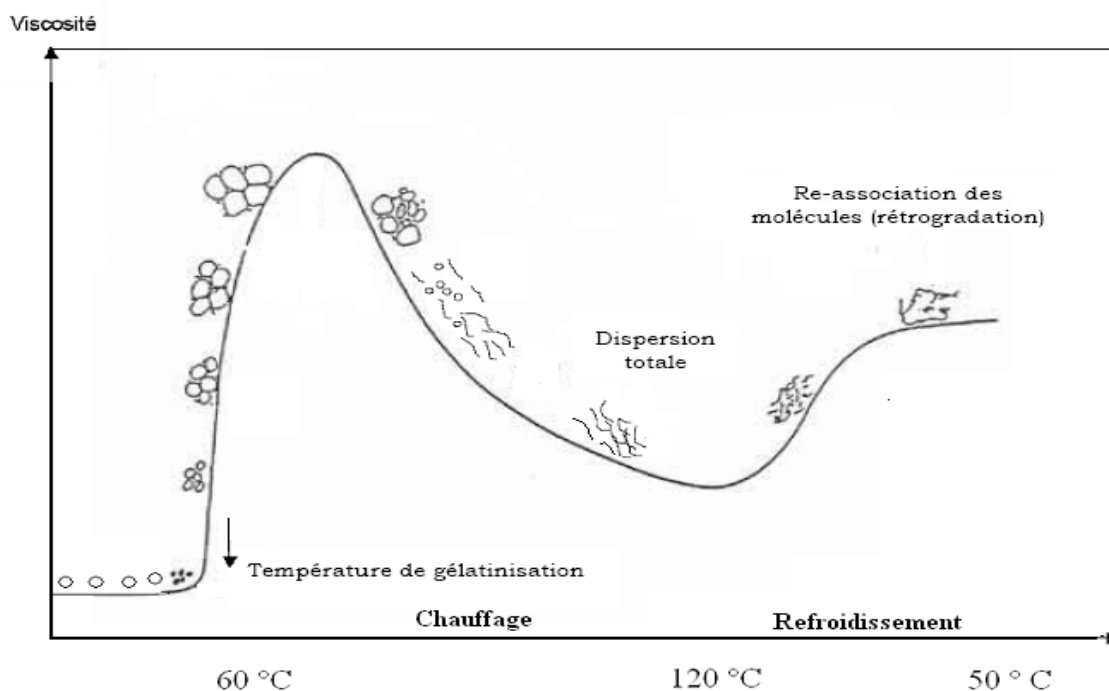


Figure I.10. Viscoamylogramme et états correspondants des granules d'amidon.

I.2.6.3. Propriétés chimiques

En suspension dans l'eau, on obtient du lait d'amidon, suspension instable, mais qui chauffée à 70 °C, devient visqueuse et translucide [30] c'est le point de gélatinisation. Lors d'une transformation thermique classique, les grains d'amidon natif gonflent en présence de chaleur

et d'eau. Ce gonflement s'accompagne de la fusion des cristallites et d'une libération progressive de molécules de petites masses moléculaires et solubles dans l'eau, venant de l'amylose et de l'amylopectine, jusqu'à l'éclatement de la structure granulaire et la libération totale des macromolécules d'amidon [32].

Au contact d'une solution iodo-iodurée, l'amidon prend une teinte violette (réaction entre l'amylose et l'iode) [30].

L'amidon ne peut pas oxyder la liqueur de Fehling, car sa fonction alcool (-OH) réductrice est « perdue » dans la taille de la molécule. La molécule seule d'amylose s'organise en une hélice droite à six glucoses par tour [30].

I.2.7. L'utilisation générale des amidons

Il serait fastidieux d'énumérer la liste exhaustive des applications dans lesquelles sont maintenant utilisés les amidons et leurs dérivés. On peut par contre mentionner que ces derniers se retrouvent dans l'alimentation humaine et animale, en pharmacie et cosmétologie, dans certaines applications industrielles et enfin, en papeterie et cartonnerie [33]. On cite quelques exemples :

I.2.7.1. Alimentaires

Les industries alimentaires utilisent l'amidon sous forme modifiée, non modifiée, de sirop de glucose et de dextrose (D-glucose). Il est utilisé comme épaississant (potages, sauces...) pour le coffrage et le capsulage, comme gélifiant et comme stabilisant (de par sa grande rétention d'eau) [30].

I.2.7.2. Pharmaceutique

L'amidon peut servir d'excipient dans la composition d'un médicament de par son faible apport énergétique et de son non toxicité. Il est également utilisé dans le capsulage des gélules et dans l'obtention de cachets [30].

I.2.7.3. Papeterie

Les amidons anioniques et cationiques sont très utilisés en papeterie. Ils se retrouvent à trois étapes de la fabrication. À la fin du traitement à l'eau, lorsque la fibre de cellulose est écrasée afin d'augmenter la dureté du papier et lui conférer sa résistance aux pliages [30].

I.2.7.4. Cartonnerie

L'amidon est utilisé pour la fabrication de carton ondulé. Les couches de carton sont collées ensemble, une suspension d'amidon gélatinisé. Les plaques obtenues sont pressées entre deux rouleaux chauffés qui provoquent une gélatinisation de l'amidon [30].

I.2.7.5. Colle

L'amidon est un adhésif naturel de bonne qualité. Il existe deux types de colles : fabriquées à partir d'amidon modifié et de dextrans, la colle en poudre séchée sur séchoirs rotatifs et la colle liquide [30].

Le tableau I.1 qui suit, dresse un aperçu du vaste champ d'application de l'amidon sous toutes ses formes.

Tableau I.1: Les diverses applications des amidons [16].

	Alimentation humaine	Alimentation animale	Pharmacie et cosmétologie	Applications industrielles	Papeterie et cartonnerie
Liant	X	X	X	X	X
Epaississant/ texturant	X	X	X	X	
Gélifiant	X	X	X	X	
Adhésif				X	X
Edulcorant	X	X	X		
Anti cristallisant	X		X		
Humectant/ plastifiant	X	X	X	X	X
Substrat nutritif	X	X	X	X	
Thérapeutique/ Sanitaire		X	X		
Complexant	X	X	X	X	
Floculant/Agent de rétention				X	X
Cryoprotecteur	X				
Colorant	X	X			

Acidifiant	X	X		X	
Filmogène				X	X
Désintégrant/ dispersant			X	X	
Lubrifiant			X		

On peut remarquer que l'utilisation de l'amidon, dans les pâtes et papiers, ne constitue qu'une petite partie de toutes les applications possibles, mais par contre, le plus gros utilisateur d'amidon est sans contredit le secteur alimentaire [16]. Il est d'ailleurs intéressant de savoir que les amidons peuvent entrer dans la synthèse de produits pouvant substituer certains produits pétroliers usuels. Ainsi, leur importance pourrait accroître si le prix du pétrole et de ses dérivés continuent à augmenter [30].

I.2.8. Amidon thermoplastique

L'amidon sous forme de granules, ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie. A l'état natif, il possède une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, phénomène lié à la densité des interactions hydrogènes intermoléculaires.

Il est ainsi nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique grâce à des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères. Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant et à des traitements hydro destruction de la structure cristalline de l'amidon [30] : plastification externe, ou par modification chimique : plastification interne.

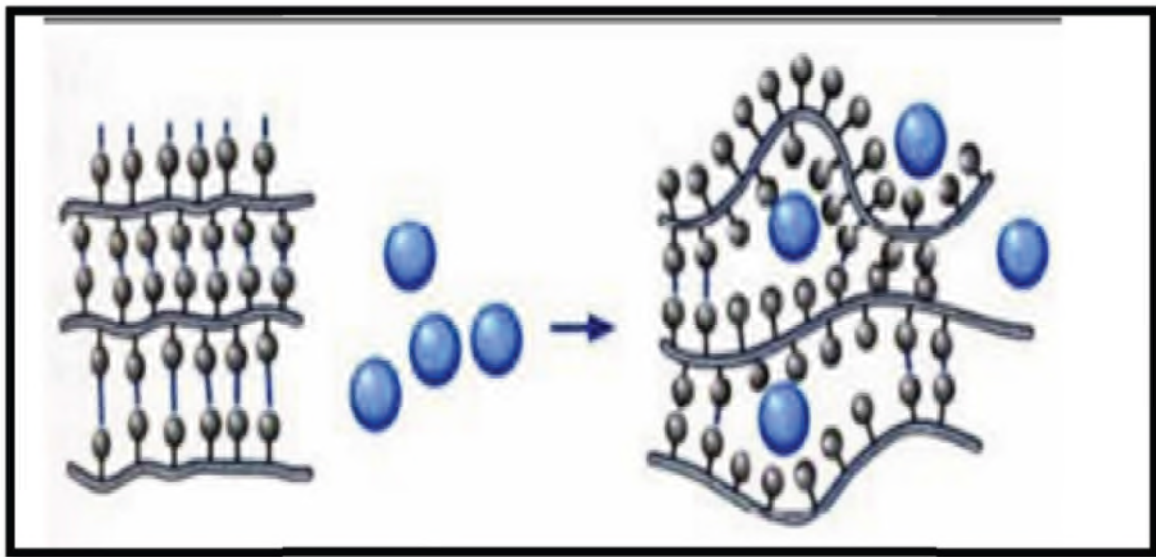


Figure I.11. Schéma représentatif de la plastification de l'amidon par un plastifiant.

Comme on peut le voir sur le schéma ci-dessus (figure I.11), 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_g) et une diminution de la température de fusion (T_f). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granulé d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise [34].

I.2.8.1. 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 des 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 ($\sim 60^\circ\text{C}$) du à sa faible masse molaire et à son nombre important de groupes hydroxyles par molécule. [35]

I.2.8.2 Préparation et propriétés de films à base de biopolymères

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

I.2.8.2.1. 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 granulé 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.

Le procédé par voie sèche requiert plus d'équipements que le procédé par voie humide et est l'approche utilisée dans les procédés industriels. Il conduit généralement à des films moins solubles, car il permet la formation d'un réseau à fort enchevêtrement des chaînes polymériques [36]. Parmi les polysaccharides, l'amidon est très largement envisagé pour ce type d'utilisation. Les paramètres à prendre en compte sont ceux classiquement considérés dans les différentes techniques de transformation des matières thermoplastiques : viscosité, température de transition vitreuse, température de fusion, température de dégradation.

I.2.8.2.2. Mise en forme par voie humide

Les macromolécules et autres constituants sont solubilisés dans un même solvant (eau, éthanol ou autre solvant organique) 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 [36]. Pour former un réseau filmogène tridimensionnel effectif, les interactions entre chaînes des 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. 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, à l'échelle du laboratoire, des films dont la mise en œuvre et les propriétés sont assimilables à ceux produits par d'autres méthodes de voie humide, telles que le moulage par trempage ou le « *spraying* ». Dans le *spraying*, une

solution de polymères est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes sur une surface et permet d'obtenir des films très fins. Dans le moulage par trempage, le moule est trempé dans la solution de la matière gélifiée à mettre en forme et se recouvre d'une couche homogène de gel de polymère. La durée du trempage détermine l'épaisseur du film.

I.2.8.3. Facteurs influençant les propriétés des films à base d'amidon

En raison de leur coût faible, de leur caractère biodégradable et ressources renouvelables [37]. Plusieurs travaux réalisés à ce jour mettent en évidence les propriétés des films à base d'amidon obtenus par casting [38; 39 ; 40]. Malgré des contraintes à la rupture tout a fait acceptables (30 à 60 Mpa), comparable au polyéthylène basse densité (30 MPa), les matériaux à base d'amidon sont fragiles (Allongement à la rupture 6 %) [40]. La structure ramifiée de l'amylopectine qui gêne la formation des enchevêtrements, les amidons sont des matériaux de choix pour la fabrication des films issus des valeurs médiocres de contraintes à la rupture ; l'amylose, de structure linéaire et souple, compense cette rigidité et sa teneur devient un paramètre important [40]. Les propriétés des films ainsi que les conditions de stockage et d'utilisations sont déterminées par la valeur de la température de transition vitreuse (Tg). Celle-ci peut être modifiée par l'adjonction de plastifiants. La teneur en eau qui détermine la structure semi-cristalline dans l'amidon natif, devient un paramètre d'influence des propriétés dans l'amidon amorphe car dans cet état, l'eau joue un rôle de plastifiant. La cristallinité de la matrice de polymère constitue également un paramètre et sera influencée par la masse molaire et la structure linéaire ou non des chaînes du polymère.

I.2.8.3.1. Température de transition vitreuse (Tg) et teneur en eau

La transition vitreuse est un changement réversible dans un matériau amorphe ou semi cristallin, durant lequel le matériau passe d'un état vitreux (dur voire cassant) à un état caoutchouteux (viscoélastique). Ce changement s'accompagne d'une variation importante des propriétés physiques, notamment des propriétés mécaniques (par exemple une chute du module d'élasticité) et est caractérisé par la température de transition vitreuse (Tg).

La teneur en eau influence la température de transition vitreuse et par conséquent les propriétés mécaniques. L'ajout d'eau augmente la distance intermoléculaire ou volume libre des chaînes d'amidon et diminue la viscosité locale provoquant une augmentation de la mobilité moléculaire et ainsi un effet plastifiant [41]. La variation de Tg en présence de l'eau

peut être calculée à partir des modèles de Gordon et Taylor (équation (1)) et de Couchman et Karaz (équation (2)).

$$T_g = (w_1 T_{g1} - k w_2 T_{g2}) / (w_1 + k w_2) \dots\dots\dots (1)$$

$$T_g = (w_1 \Delta CP_1 T_{g1} + w_2 \Delta CP_2 T_{g2}) / (w_1 \Delta CP_1 + w_2 \Delta CP_2) \dots\dots\dots (2)$$

w_1 et w_2 : fractions massiques respectives de polymère et d'eau.

K : constante empirique relative aux liaisons hydrogène entre le polymère et l'eau.

ΔCP : variation de la capacité calorifique des composés purs au passage à la T_g .

I.2.8.3.2. Nature et teneur du plastifiant

Les plastifiants sont des additifs qui améliorent la plasticité ou la flexibilité des polymères. Leur ajout permet de faciliter la mise en forme et a pour effet de diminuer la T_g .

En science des polymères, le mécanisme d'action du plastifiant est expliqué par la théorie du volume libre, initialement développé pour l'écoulement d'un fluide de sphères denses, et défini par le volume non occupé autour d'une sphère [42].

Des études sur l'effet de divers plastifiants (glycérol, sorbitol, diéthylène glycol, ...) sur les caractéristiques des films à base d'amidon [40] ont permis d'identifier les composés les plus efficaces. L'éthylène glycol et le diéthylène glycol sont les deux plastifiants les plus efficaces pour leur effet de diminution de la T_g de l'amidon. L'addition de 16 % (base sèche ; g/g) de plastifiant total (eau + plastifiant) permet d'abaisser la T_g en dessous de la température ambiante. Le glycérol et le sorbitol sont deux plastifiants connus de l'amidon qui sont les plus utilisés en raison de leur efficacité et de leur caractère alimentaire.

I.2.8.3.3. Cristallinité dans les films

Les propriétés physiques des films de polymères sont influencées par la cristallinité du polymère. La cristallisation des polymères dépend de la masse molaire, de la température, du solvant utilisé, du degré de branchement du polymère, de l'humidité relative et de la température de séchage [43]. La cristallisation ne se produit presque pas aux températures inférieures à T_g (elle est extrêmement lente) mais se produit au-delà et est cinétiquement contrôlée par la différence $T - T_g$ (T étant la température ambiante) [44].

La cristallisation dans les films d'amidon est influencée à la fois par la cristallisation de l'amylose (rapide) et la cristallisation de l'amylopectine (lente). Une augmentation de la cristallinité rend les films rigides en augmentant le module d'élasticité et la contrainte à la

rupture mais diminue l'allongement à la rupture. Les cristaux agissent comme des nœuds de réticulation physique qui accroissent les contraintes et fragilisent ainsi le matériau.

II.1. Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux utilisés, ainsi que le procédé fabrication des films à base d'amidon de pomme de terre et ces éplucheurs. Les techniques expérimentales ont été expliquées

II.2. Matériaux utilisées

Matériels utilisées pour l'extraction de l'amidon à partir de la pomme de terre (PDT) et ces éplucheurs

1kg de pomme de terre

1kg d'éplucheur

Deux récipients

Un mixeur

Une spatule

Un économe

L'eau de robinet

Le glycérol qui sert de plastifiant. C'est un liquide visqueux transparent et soluble dans l'eau.

Tableau II.1: Les propriétés du glycérol utilisé.

Produit	Propriétés
Glycérol	Formule chimique $C_3H_8O_3$ Mn : 92.09 g/mol Densité: 1.25 g/mL (at 25°C) P.eb : 182°C P.f : 20°C

II.3. Protocole

Les étapes de l'extraction de l'amidon

- Nettoyer puis peler les pommes de terre à l'aide d'un économe
- Mixer dans deux récipients la pomme de terre et ces éplucheurs
- Ajouter de l'eau et bien mélanger avec une spatule
- Filtrer le mélange a fin d'ôter les gros débris
- Laisser décanter, l'amidon se dépose au fond du récipient
- Eliminer l'eau et laisser sécher à l'air libre pendant quelque jour puis récupérer la poudre d'amidon (figure II.1)

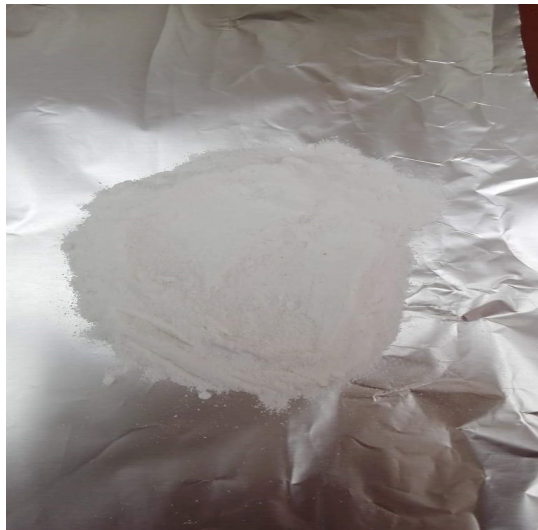


Figure II.1.1 Amidon à base de PDT

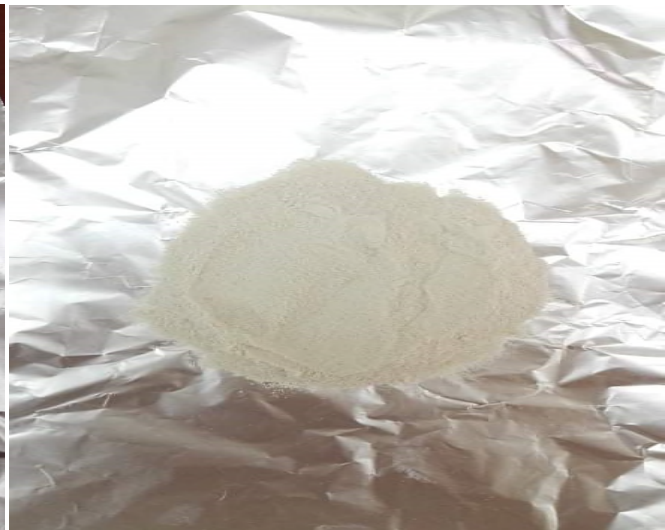


Figure II.1.2. Amidon à base d'éplucheur

II.4. Préparation du biofilm à base d'amidon

Dans un bécher, on introduit une masse d'amidon et on rajoute 20% de glycérol et de l'eau distillée. Après, sous agitation on a chauffé à 80⁰ C, au bout de 20 min, on a arrêté le chauffage : la solution visqueuse est obtenue. Ensuite, le contenu du bécher est versé sur une boîte pétri et étalé de manière homogène.



La boîte pétri est ensuite mise à l'étuve à 100° afin de sécher le film pendant 50 min. En fin de séchage, le film est décollé facilement.

II.5. Techniques de caractérisation

Les films préparés ont été caractérisés par différentes techniques pour l'évaluation de leurs différentes propriétés.

II.5.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est une des méthodes les plus efficaces pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles (déformation, élongation), via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. La comparaison entre rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit alors à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon.

Les spectres IRTF des différents échantillons ont été enregistrés en mode absorbance en utilisant un spectromètre infrarouge de modèle *SHIMADZU FTIR-8400S*. L'analyse est réalisée sur des films thermoplastiques. La plage de balayage est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} avec un nombre de scans de 32 et d'une résolution de 4 cm^{-1} .



Figure II.2: Photographie de l'appareil IRTF

II.5.2. Spectroscopie UV-visible

La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible (UV-VIS) est une technique d'un âge respectable encore très utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie.

Elle a bénéficié des progrès technologiques récents miniaturisation, fibres optiques et des moyens de calcul apportés par l'outil informatique. De plus, c'est une technique bien adaptée aux moyens de contrôle et de validation qui permettent de produire des données de qualité reconnue et quantifiée.

- Absorption du rayonnement dans le domaine UV-VIS :

Le principe de la spectrométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible repose sur l'absorption du rayonnement par les molécules dans le domaine allant de 200 à 800 nm, ce qui correspond à l'ultra-violet (200-400 nm) et au visible (400-800 nm). Certains spectrophotomètres couvrent aussi le proche infrarouge jusqu'à 2 500 nm par exemple. Ce domaine est illustré en (figure II.3).

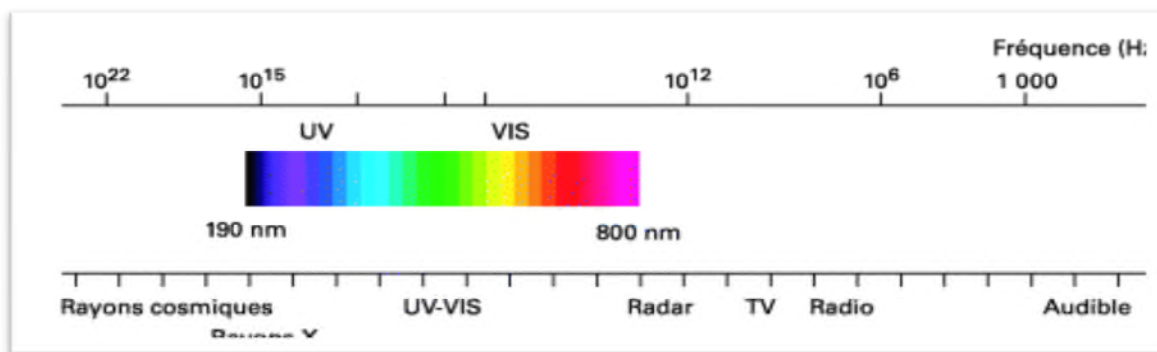


Figure II.3: Domaine spectral du rayonnement électromagnétique

On remarque que le domaine UV-VIS n'occupe qu'une faible partie du domaine d'existence des rayonnements, allant des rayons cosmiques aux ondes radios.

Les résultats se traduiront par une loi d'absorption : la loi de Beer-Lambert.

Le spectre est enregistré à l'aide d'un spectroscam 50, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région 900 cm^{-1} à 190 cm^{-1} . L'analyse est faite sur des échantillons sous forme des films thermoplastiques.

II.5.3. Analyse Thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique sert à évaluer la perte de masse que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température. Les thermogrammes des

Différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type *SETAREM TGA 92*, piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 10 à 20 mg est introduite dans un creuset en aluminium. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermo balance sous atmosphère inerte d'azote dans un intervalle de température de 20 à 700 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.



Figure II.4 : Appareil d'analyse thermogravimétrique

II.5.4. Test antibactérienne

Dans le but de l'estimation des attaques microbiennes se fera visuellement par estimation du développement microbien au microscope sur et à proximité du film.

II.5.4.1. Antibiogramme

Un antibiogramme est une technique de laboratoire visant à tester la sensibilité d'une souche bactérienne vis-à-vis d'un ou plusieurs antibiotiques supposés ou connus.

II.5.4.1.1. Bactérie

La bactérie est un micro-organisme formé d'une seule cellule, sans noyau, à structure très simple, considéré comme ni animal ni végétal.

II.5.4.2. Les souches bactériennes testées

La différente souche testé sont : staphylococcus aureus (Gram positif) ; Escherichia coli (gram négatif) ; trichoderma afroharizianum

II.5.4.2.1. *Staphylococcus aureus* (staph)

Ce sont des cocci à Gram positif très fréquents chez l'homme à l'état commensal ou pathogène. Il est immobile, non sporulé et ne possède pas de capsule visible au microscope optique.

II.5.4.2.2. *Escherichia coli* (E.coli)

C'est une bactérie appartient à la famille des entérobactéries. Cette bactérie est connue depuis longtemps comme commensale du tube digestif et pathogène pour l'appareil urinaire.

II.5.4.2.3. *Trichoderma afroharzianum* (Tricho)

Est une espèce de champignon microscopique du genre *Trichoderma*. Ce champignon produit des substances qui empêchent le développement d'autres champignons pathogènes (comme certains *fusarium*).

II.5.4.3. Matériels utilisés

Une gélose Mueller-Hinton en boîte de Pétri

Disques d'antibiotique, ou un distributeur permettant le dépôt standardisé des disques sur la gélose.

Une souche pure de la bactérie à étudier

Pipette pasteur

Étapes

- A l'aide d'une pipette pasteur on coupe notre film sous forme des disques de diamètre de 6 mm et les mettre dans des boite pétri



- Dans l'autoclave on met les boites pétri pour la stérilisation pendant 20 min à 120°C.
- Couler les boites pétries avec une gélose (Muller-Hinton)
- Ensemencement des souches (E.coli , Staph , Tricho)
- Déposer les échantillons
- Laisser diffuser 2h à 4°C
- Incuber : gram⁺, gram⁻ à 37°C pendant 24h

Tricho à 28°C pendant 48h à 72h

II.5.5. Test d'absorption d'eau

Des carrés de 1cm de coté ont été séchés, dans une étuve pendant 24 h à 60°C, refroidi dans un dessiccateur et pesé immédiatement (m_0) sur une balance analytique de précision 0.0001g. Selon la norme ASTM D570, les échantillons ont été immergés dans un récipient d'eau distillée à une température de 23°C. Après 24h, on fait un prélèvement, tous d'abord on enlève l'eau superficielle avec du papier absorbant, puis on pèse de nouveau les échantillons (m). La variation de masse ΔM (%) est donnée par la formule suivante.

$$\Delta M(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

Avec :

m_0 : La masse des échantillons avant immersion

m : La masse des échantillons après immersion

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1. Introduction

Après avoir détaillé les étapes du procédé suivi pour l'élaboration des films thermoplastiques à base d'amidon ainsi que les différentes techniques de caractérisation dans le chapitre II, on procédera dans le présent chapitre à l'étalement des différents résultats trouvés avec les discussions adéquates pour essayer de tirer les enseignements de ce travail.

III.2. Caractérisations des films thermoplastiques

III.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Les spectres FT-IR de l'amidon de PDT et ces éplucheurs thermoplastique sont représentés sur les figure III.1 et III.2 respectivement. Les attributions des fonctions chimiques pour chaque bande d'absorption qui apparait sur les spectres IRTF des films sont énumérées dans les tableaux III.1 et III.2 respectivement.

III.2.1.1. Film thermoplastique à base d'amidon de pomme de terre

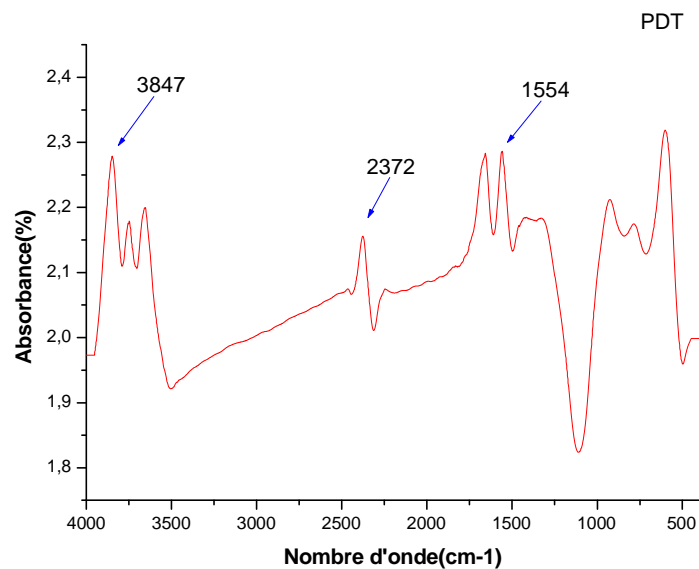


Figure III.1: Spectre IRTF d'un film thermoplastique a base d'amidon de PDT.

Tableau III.1: Principales bandes d'absorptions d'un film thermoplastique à base PDT.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Types d'élongations
3847	Vibration d'élongation aux groupements O-H
2372	Vibration d'élongation des liaisons C-H
1554	Vibration d'élongation de liaison C-O

- Une bande d'absorption intense et fine qui est située dans la région 3847 cm^{-1} , et qui correspond aux vibrations d'élongations des groupements hydroxyles (O-H).
- Un pic centré à 2372 cm^{-1} correspond à la région des groupes hydroxyles, attribués aux vibrations d'élongations des groupements (C-H).
- Une bande à 1554 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C-O. [45].

III.2.1.2. Film thermoplastique à base d'amidon des éplucheurs de pomme de terre

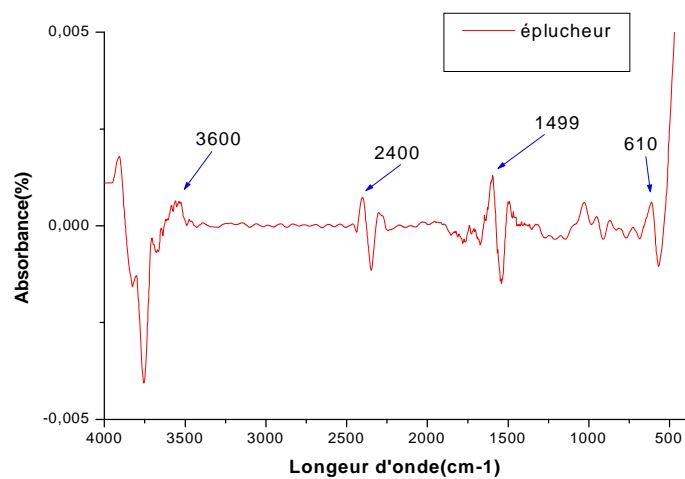


Figure III.2: Spectre IRTF d'un film thermoplastique à base d'amidon des éplucheurs de PDT

Tableau III.2: Principales bandes d'absorptions d'un film thermoplastique à base d'amidon des éplucheurs de PDT

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Types d'élongations
610	vibrations d'élongation pour le cycle pyranique du glucose
1499	vibrations d'élongations des groupements C-O
2400	vibrations d'élongations des groupements C-H
3600	Vibration d'élongation aux groupements O-H

Le spectre montre les vibrations de toutes les liaisons chimiques spécifiques, L'absorption à 610 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation pour le cycle pyranique du glucose présent dans l'amidon. La bande à 1499 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration d'élongation C-O.

Une bande d'absorption qui est située à 2400 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongations des groupements C-H, à l'extrémité du spectre une bande d'absorption à 3600 cm⁻¹, attribuée à la liaison d'hydrogène qui existe dans le groupement hydroxyle.

Cette analyse a montré que la pomme de terre et ces éplucheurs ont la même structure chimique et aucun changement du groupement fonctionnel ne s'est produit. [45]

III.2.2. Absorbance de spectroscopie UV visible

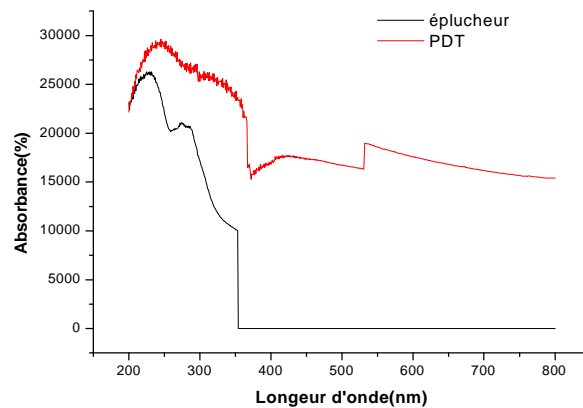


Figure III.3: Absorbance des deux films thermoplastiques à base d'amidon de PDT et ces éplucheurs.

En analysant ces deux spectres, on remarque que l'absorbance dans le domaine qui s'étend de 240-290 nm est plus importante dans le film à base d'amidon de PDT que dans celui à base des éplucheurs. On voit que l'absorbance dans le domaine 350-800 nm tend vers zéro (absence d'absorbance). Le résultat est évident, étant donné que l'amidon extrait des éplucheurs, visuellement, n'est pas blanc comme celui de PDT et on aurait pu le blanchir si on cherche à avoir un matériau transparent, conformément aux résultats de M. L. Fishman et al [46].

III.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour l'étude de la stabilité thermique des films thermoplastiques à travers l'évaluation des températures de décomposition et de dégradation. Les thermogrammes (ATG) et les thermogrammes différentiels (DTG) des différents films préparés à base de l'amidon de pomme de terre et ces éplucheurs sont représentés sur la figure III.4:

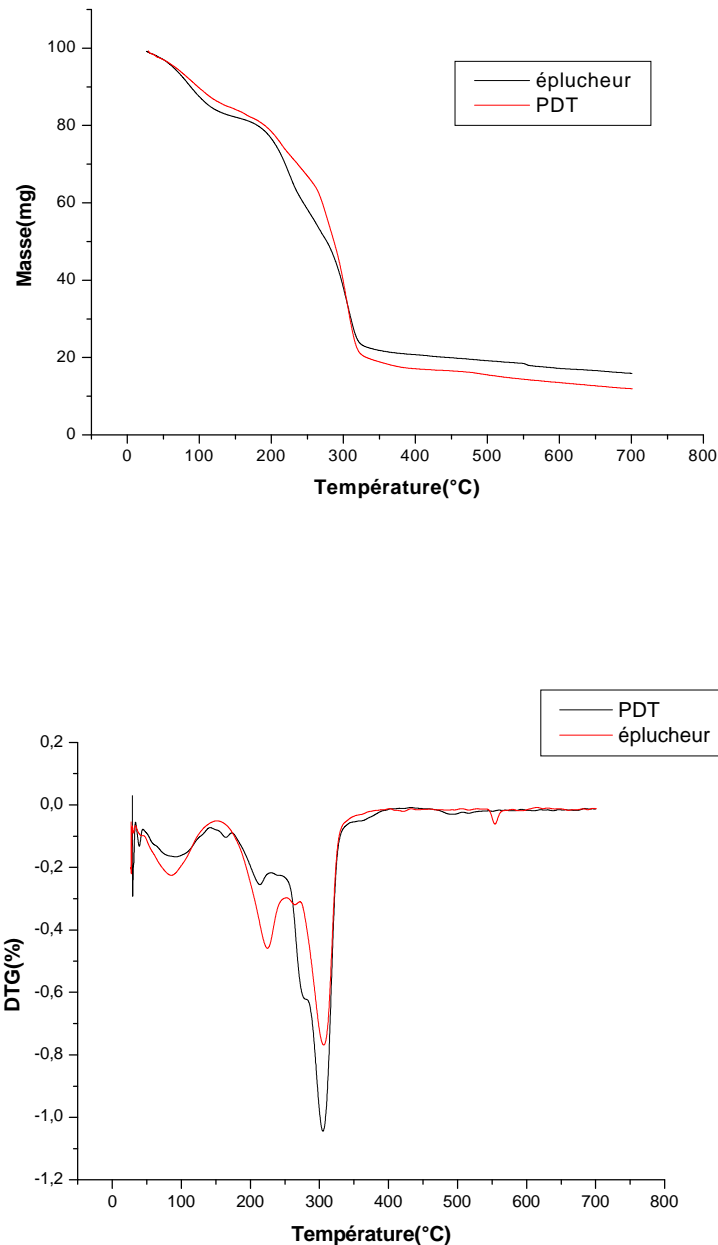


Figure III.4: Thermogrammes ATG et DTG des films thermoplastiques à base d'amidon de pomme de terre et ces épiluceurs

Les thermogrammes révèlent des décompositions des films thermoplastiques:

Une perte de masse aux alentours de 100 °C, attribuée à l'évaporation de l'eau et peut être du glycérol présents dans les films; la première décomposition se situe entre 153-223°C correspondant à la décomposition du matériau qui due a la dégradation de l'amylopectine, la deuxième se situe entre 250 à 300°C due a la décomposition de l'amylose; à partir de 300°C on registre un palier de stabilité et il correspond à la formation du résidu.

On remarque que les éplucheurs sont plus stable thermiquement que la pomme de terre.

Ce résultat a également été rapporté dans la littérature par Guinesi et al [47].

III.2.4. Antibiogramme à l'égard des souches étudiées

L'activité de fractions étudiées a été évaluée par la présence ou l'absence d'inhibition de la croissance bactérienne. La présence de l'activité antibactérienne est traduite par l'apparition des zones claires autour des disques, l'absence de l'inhibition se traduit par l'absence des ces zones.

III.2.4.1. Antibiogramme à l'égard de *S. aureus*, *E. Coli*, *trichoderma afroharizianum*

Les résultats de la présente étude, montre que les souches testées ne présentent pas de sensibilité vis-à-vis des disques, d'où aucune zone d'inhibition claire n'est observée. On peut avancer, d'après ces résultats, que ce type de bactéries peut contribuer à la biodégradation de ce polymère (Al-Asady, 2016).

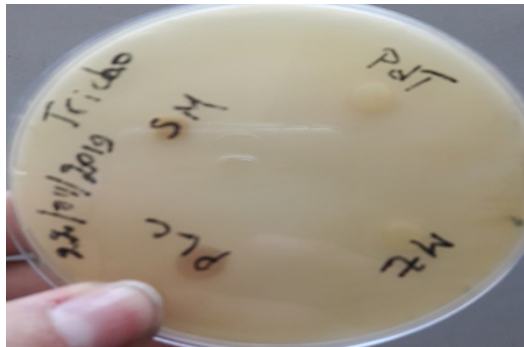


Figure III.5 : photos de boîte pétrie contenant les échantillons après incubation.

III.2.5 Test d'absorption d'eau

Les résultats du test d'absorption d'eau des films thermoplastiques à base de pomme de terre et ces éplucheurs sont représentés sur la figure III.6.

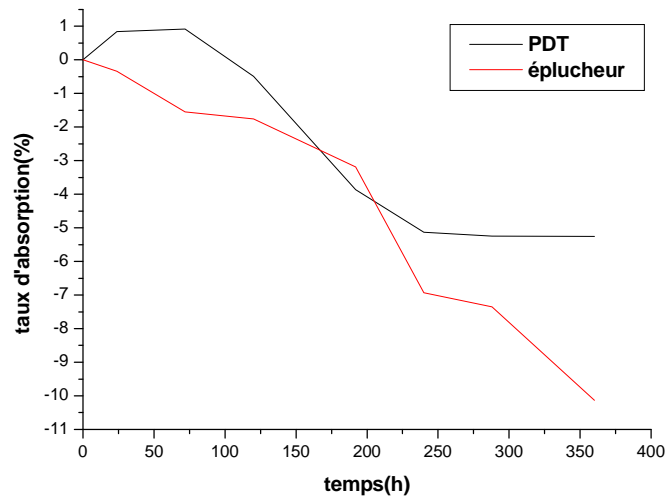


Figure III.6 : Taux d’absorption d’eau des films thermoplastique a base PDT et ces éplucheurs

- On peut voir clairement une légère augmentation du taux d’absorption pendant 60h ceci due à la pénétration de l’eau entre les chaines du polymère qui entraîne un gonflement par conséquent une augmentation de la masse. Après 60h une diminution de taux d’absorption est observée, ceci est peut être du à la dégradation du film thermoplastique à base de pomme de terre.
- Dans le cas des éplucheurs : on remarque progressivement la diminution de taux d’absorption en fonction du temps, cela confirme une fois de plus la dégradation de film.
- On peut constater également que l’hydrolyse du film des éplucheurs est plus rapide que celui de PDT. Ceci est peut être du à la longueur de la chaine du polymère ou bien au faible taux de cristallinité et plus de zones amorphes dans l’amidon des éplucheurs.

III.3. Calcul de rendement

Cas de PDT

1000g → 100%

450g → rendement

$$\frac{450 * 100}{1000} = 45\%$$

Cas d'éplucheurs

1000g → 100%

360g → rendement%

$$\frac{360 * 100}{1000} = 36\%$$

Comparant le rendement de PDT (45%) par rapport à celui des éplucheurs (36%) on peut conclure que c'est intéressant d'extraire l'amidon à base d'éplucheur

Conclusion générale

L'objectif majeur de ce travail étant d'étudier l'extraction de l'amidon à fin de réaliser des films thermoplastiques biodégradables à base d'amidon de la pomme de terre et ces éplucheurs.

A la fin de notre extraction, il est intéressant de faire l'extraction d'amidon à base d'éplucheur

L'élaboration des films thermoplastique a été réalisée au niveau du laboratoire par la méthode de casting dans des conditions simples. Deux types d'amidon ont été utilisés pour la réalisation des films thermoplastiques : L'amidon de la pomme de terre et l'amidon des éplucheurs

Les films thermoplastiques ont été facilement démoulés des boîtes pétries. Ils sont transparents, mines, homogènes et ayant une bonne cohésion.

Différentes analyses ont été réalisés sur les différents échantillons pour l'évaluation des propriétés obtenus Les échantillons ont été caractérisés par l'analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), Absorbance de spectroscopie UV visible, analyse thermogravimétrique (ATG), teste biologique et test d'absorption d'eau.

*D'abord l'analyse par la spectroscopie FT-IR : L'analyse spectrale infrarouge a montré que la pomme de terre et ces éplucheurs ont la même structure chimique et aucun changement du groupement fonctionnel ne s'est produit.

* Absorbance de spectroscopie UV visible : d'après l'analyse des deux spectres nous a montré que l'absorbance des films à base de la pomme de terre est plus important que celui a base des éplucheurs.

* L'analyse thermogravimétrique a montré que les films thermoplastiques à base des éplucheurs présentent une meilleure stabilité thermique que les films de la pomme de terre.

* Teste antibactérienne : ce teste nous a indiqué que les souches testées (*S. aureus*, *E. Coli*, *trichoderma afroharizianum*) ne sont pas inhibées par le film thermoplastique.

* Test d'absorption d'eau nous a montré que l'hydrolyse des films est rapide.

Références bibliographiques

- [1]. D. Rutot, P. Dubois, les (bio) polymères biodégradables : L'en jeu. Demain (article), Service des matériaux polymères et composites, Centre de recherche Matériel Nova, Université de Mon-Hainant, chimie nouvelle-N : 86, Page 66-75, juin 2007.
- [2]. B. Sabrina, A. Saida, Synthèse bibliographique sur les nanocomposites biopolymères/Argiles, Université Abderrahmane Mira de Bejaïa, 2007.
- [3]. L. Belard, Thèse de Doctorat, Université de Reims, 2007.
- [4]. V. Berthe, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale n° 364 Paris Technique, 2010.
- [5]. M. Fontanille, Y. Gnanou, « Chimie et physico-chimie des polymères », Edition.
- [6]. M.R. Murali, V. Singaravelu, M. Manjusri, K.B. Sujata, K.M. Amar, Progress in Polymer Science, 38,1653, 2013.
- [7]. A. Schoch; Fractionation of starch by selective précipitation with butanol, Journal of the American Chemical Society, 64, 2957-2961. 1945.
- [8]. A. Imberty et al; "A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch.", Biopolymers, 27(8), 1205-1221. 1988.
- [9]. S. Jenkins et Donald; The influence of amylose on starch granule structure, International Journal of Biological Macromolécules, 17(6), 315-321. 1995.
- [10]. S.G. Ring, K.J. I'anson, V.J. Morris, « Static and Dynamic High Scattering Studies of Amylose Solutions ». Macromol, 18 p.182-188, 1985.
- [11]. J.M.V. Blanshard, « Starch: What Starch is, Structure of the Granule, Comparison Properties of Wheat, Corn and Potato ». Seminar Practical Extrusion Workshop: Process conditions. Nottingham University, 1997.
- [12]. 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 p. 389-406, 1974.
- [13]. 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, Université de Paris VI, 1976.
- [14]. P. Colonna, C. Mercier, « Macromolecular Structure of Wrinkled and Smooth Pea Starch Components ». Carbohydr. Res., 126 p. 233-247, 1984.
- [15]. M. Meur, « L'amidon de maïs : comportement rhéologique, rôle des lipides en technologie ». Thèse, Université de Nantes, 1984.

Références bibliographiques

- [16]. R.L.Whistler, J.R.Danel, « Molecular Structure of Starch. In: Starch Chemistry and Technology ». 2ndEd. R.L.Whistler, J.N.Bemiller, E.F.Paschall, Academic press, Orlando, p. 153-182, 1984.
- [17]. D.J.Gallant, A.Guilbot, « Etude de l'ultrastucture du grain d'amidon à l'aide de nouvelles méthodes de préparations en microscopie électronique ». Starch, 21 p. 156-163, 1969.
- [18]. D.J.Gallant, A.Guilot, « Développement des connaissances sur l'ultrastructure du grain d'amidon ». I. L'amidon de blé. Starch, 25 p. 335-342, 1973.
- [19]. O.B.Wurzburg, « Modified starches: Properties and Uses », CRC Press, Florida, U.S.A, p. 4, 1986.
- [20]. R.L. Whistler, J.N. Bemiller, E.F. Paschall, « Starch Chemistry and Technology », Academic Press Inc, p577, 1984.
- [21]. R.L. Whistler, J.N. Bemiller, E.F. Paschall, «Starch Chemistry and Technology», Academic Press Inc, p12, 1984.
- [22]. Technical Association of Pulp and Paper Industry, « Starch and Starch Products in Paper Coating », Tappi monograph series No.17, p 3, 1957.
- [23]. Technical Association of Pulp and Paper Industry, « Starch and Starch Products in Paper Coating », Tappi monograph series No.17, p. 3, 1957.
- [24]. R.L.Whistler, J.N.Bemiller, E.F.Paschall, « Starch Chemistry and Technology », Academic Press Inc, p.484, 1984.
- [25]. C. Chene, « Les amidons », 1^{er} partie, Journal de l'ADRIANOR, Agro-Jonction n°34-Février/Mars, 2004.
- [26]. O.B. Wurzburg, « Modified starches: Properties and Uses », CRC Press, Florida, U.S.A., pp. 13-15, 1986.
- [27]. A. Schoch; Fractionation of starch by selective précipitation with butanol, Journal of the American Chemical Society, 64, 2957-2961. 1945.
- [28]. C. Mobuchon ; M.H. Euzay et P. « Carrrau Effect of flow history on the structure of a nonpolar polymer/clay nanocomposite model system », Rheologica acta, 46,1045-1056.2009.
- [29]. E.A.L.B. Rhim et NG; Natural biopolymer-based Nanocomposite films for packaging application. Critical reviews in food science and nutrition, 47, 441-433. 2007.
- [30]. B. Boursier, « Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires », Techniques de l'Ingénieur, 2005.
- [31]. O.B. Wurzburg, « Modified starches: Properties and Uses », CRC Press, Florida, U.S.A., pp. 13-15, (1986).

Références bibliographiques

- [32]. Detic, « Le Petit Manuel des Colles et Mastics », Association Belgo Luxembourgeoise des producteurs et des distributeurs de savons, cosmétiques, détergents, roduits d'entretien, d'hygiène et de toilette, colles, produits et matériel connexes, (décembre2004).
- [33]. D. French, «Organization of Starch Granules». In: Starch: Chemistry and Technology. 2ndEd. R.L.Whisler, J.N.Bemiller, E.F.Paschal, Academic press, Orlando, p. 184-274, 1984.
- [34]. E.A.L.B. Rhim and Lewis NG; Avérous and Halley, 2009 Bioengineering and molecular biology of plant pathways, 2007.
- [35]. T. Lamia, « Fabrication et caractérisation thermique d'un fil biodégradable a base d'amidon de maïs renforcé par une organo argile » Université M'HAMED BOUGARA BOUMERDES. 2017.
- [36]. P. Myllärinen et al; The crystallinity of amylose and amylopectin films.” Carbohydr.Polym., 48(1), 41-48.2002 a.
- [37]. D. Lourdin et al; “Antiplastization in starch-glycérol films?”, J. Appl. Polym. Sci. 63(8),1047-1053. 1997b.
- [38]. D. Lourdin et al; Influence of amylose contenton starch films and foams. Carbohydr. Polym, 27(4), 261-270.1995.
- [39]. V. Trommsdorff et Tomka; Structure of amorphous starch. 2. Molecular interaction with water, Macromolécules, 28(18), 6138-6150. 1995.
- [40]. H. J. Doolittle; Studies in newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on freespace. Journal of applied physics, 22, 1471-1475. 1951.
- [41]. A. Rindlav et al ; “Formation of starch films with varying crystallinity.”, Carbohydr. Polym., 34(1/2), 25-30. 1997.
- [42]. R. Brownson, A.Jouppila et al; “The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallisation.”, Carbohydr. Polym., 32(2), 95-104. 1997.
- [43]. N. Chenikhar ; mémoire présenté en vue obtention du diplôme de Master en Génie de Procédés; Université Mohamed khider Biskra. juin. 2016.
- [44]. M. Vert et al; Biodégradable Polymères and Plastics, the Royal Society of Chemistry, Cambridge. 1992.
- [45].N. Teramoto, T.Motoyama, R.Yosomiya, M.Shibata. Synthesis., thermal proprties, and biodégradability of propyl-etherified starch. European Polymer Journal, 39, p. 255-261.2003.
- [46]. M. L. Fshman, D. R. Conffin, R. P. Konstance. C. I. Onwulata. Extrusion of pectin/ starch blends plasticized with glycerol. Carbohydrate Polymers. 41,317-325, 2000.

Références bibliographiques

[47]. L.S. Guinesi, A. L. da Roz, E. Corradini, L. H.C. Mattoso, E. D. M. Teixeira, and A. A.D.S. Curvelo, “ Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures, ” *Thermochim. Acta*, vol. 447, no.2. pp. 190-196. 2006.

Résumé

Les biopolymères sont des matériaux très utilisés dans notre vie courante, ils se retrouvent dans les domaines d'agriculture, médical et dans des applications industrielles.

Les bioplastiques biodégradables constituent une alternative pour remplacer les plastiques synthétiques conventionnels. Notre travail porte sur l'élaboration des films à base d'amidon extrait de pomme de terre et d'éplucheurs et l'évaluation de l'influence d'un mélange de plastifiants (glycérol et eau) sur le comportement de ces films. Les films sont préparés par casting pour les deux formulations. Les caractéristiques des films sont déterminées par différentes techniques (UV, IRTF, ATG, absorption d'eau, test bactérienne)

Mots clé : biodégradables, bioplastiques, plastifiants, mélange, films.

Biopolymers are very used materials in our everyday life, they are found in the fields of agriculture, medical and industrial applications.

Biodegradable bioplastics are an alternative to conventional synthetic plastics. Our work focuses on the development of starch-based films extracted from potatoes and peelers and the evaluation of the influence of a mixture of plasticizers (glycerol and water) on the behavior of these films. The films are prepared by casting for both formulations. The characteristics of the films are determined by different techniques (UV, FTIR, ATG, water absorption, bacterial test)

Key words: biodegradable, bioplastics, plasticizers, mixing, films.