



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences et de la technologie  
Department de chimie industrielle

# MÉMOIRE DE MASTER

**Domaine : Sciences et Techniques**

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie chimique**

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :  
Khalifa Fatma

Le :07 /09 /2020

## «Elaboration et Caracterisation d'un Composite à Base d' Amidon /Charge Naturelle»

---

### Jury :

Mr. Sakri Adel	MCA	Université de Biskra	Président
Mme. Rehali Hanane	MCB	Université de Biskra	Examineur
Mme. Bouremel Cherifa	MCA	Université de Biskra	Encadreur

Année universitaire : 2019 - 2020

## Remerciement

---

### *Remerciement*

Tout d'abord ; nous remercions dieu tout puissant de nous avoir donne le courage et la puissance durant toutes ces années d'études et que grâce a lui ce

travail a pu être réalises

Nous remercions particulièrement notre encadreur Mme

**BOUREMEL CHERIFA**

pour sa disponibilité ses conseils et pour laide qu'il nous a apporte non seulement sur le plan travail aussi sure le plan moral

Nous remercions aussi toute personne ayant contribues de prés ou de loin a l'accomplissement ce modeste travail

Nous tenons aussi à exprimer nous vifs remerciement aux membres de jury Mr **SAKRI ADEL** et Mme **RAHALI HANANE** pour avoir accepter d'examiner ce travail et dévaluer le continu de ce mémoire de thèse de master

## DEDICASE

A ma lune papa ; qui a rate et ne reviendra pas Cette lune s'est éteinte après nous avoir fourni toute sa lumière pour nous voir réussir et il ne nous a pas vus A vous ; vous qui êtes absents avant de voir ce que j'ai atteint ; je vous invite aujourd'hui à être fier de moi

A ceux qui ont cherché et éprouvé de la douleur pour profiter du confort qui n'a rien épargné pour me pousser sur la route du succès ; Voici mon paradis Merci maman

A la jumelle de mon âme à ceux qui ont partagé avec moi les détails les plus précis qui ont suivi les étapes de ma réussite depuis le début du voyage aujourd'hui j'ai réalisé votre rêve et je sais à quel point cela signifie pour vous de me voir à la porte de la remise des diplômes merci mon ami

samira

A ces cœurs qui préfèrent de me voir heureux mes sœurs et mes frères

A toi qui étais à mes côtés et tu as soutenu mes pas vers toi tu es mon

fiancée et mon soutien

## Résumé

Ce travail a pour but de synthétiser un biopolymère (composite) à base de l'amidon avec une charge naturelle (fibre alfa) traitée superficiellement (alcalin) et non traité. Des différentes analyses ont été effectuées tels que: spectroscopie FTIR, test de vieillissement naturel et test de gonflement. Les résultats obtenus montrent que le l'incorporation d'une charge naturelle comme les fibre alfa alcalin augmente la résistance à la dégradation de ce biopolymère et diminue l'absorption de l'eau de ce biopolymère élaboré.

**Mots clés :** biopolymère , biodégradables, biocomposites, charge naturelle, traitement alcalin, fibre alfa .

## الملخص العام

يهدف هذا العمل إلى تصنيع نوع من المبلمرات العضوية والذي يكون اساسه النشا مع الحشو طبيعي مستخدمين في ذلك ألياف الحلفاء ذات سطح معالج (سطح قلوي) وألياف حلفاء غير معالجة. تم إجراء تحليلات مختلفة على العينات المحضرة مثل: مطياف FT-IR واختيار الشبخوخة الطبيعي واختبار امتصاص الماء . النتائج المتحصل عليها أثبتت ان دمج مادة طبيعية مثل الياف الحلفاء المعالجة سطحيا يزيد مقاومة تحلل هذا المبلمر الحيوي ويقلل من امتصاص الماء اي يصبح غير نفوذ.

**الكلمات المفتاحية :** المبلمرات الحيوية القابلة للتحلل , المركبات الحيوية , الحشو الطبيعي , الياف الحلفاء , المعالجة القلوية

## Abstract

This work aims to synthesize a biopolymer (composite) based on starch with a natural filler (alfa fiber) surface treated (alkaline) and untreated. Various analyzes were carried out such as: FTIR spectroscopy, natural degradation test and swelling test. The results obtained show that the incorporation of a natural filler such as alkaline alfa fibers increases the resistance to degradation of this biopolymer and decreases the water absorption of this elaborate biopolymer.

**key word:** biopolymere biodegradable, biocomposites , natural degradation, natural filler ,Alfa fiber, surface treated

## Liste des figures

**Figure I.1:** Polymères linéaires.

**Figure I.2 :** Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b).

**Figure I.3:** Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

**Figure I.4:** Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé.

**Figure I.5 :** Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia.

**Figure I.6 :** Plaque de thermoplastique Thermoplastique et Quelque produit.

**Figure I.7 :** Quelques objets thermodurcissables.

**Figures I.8 :** Quelques objets sont des élastomères.

**Figure I.9 :** Formation d'un polymère.

**Figure I. 10 :** Applications des polymères.

**Figures I.11 :** Touffes d'alfa.

**Figure I .12 :** Alfa à l'état brut.

**Figure II.1 :** Structure moléculaire de l'amylose.

**Figure II.2:** Représentation de la conformation en hélice d'une chaîne d'amylose

**Figure II.3 :** Structure moléculaire de l'amylopectine.

**Figure II.4 :** Modèle du cluster pour représenter les chaînes d'amylopectine.

**Figure II.5 :** Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction des traitements.

**Figure II.6 :** Les applications d'amidon natif dans différentes industries (1990).

**Figure II.7 :** Classification des polymères biodégradables.

**Figure II.8 :** Mécanisme de biodégradation des polymères.

**Figure III.1 :** Amidon utilisé dans ce travail.

**Figure III.2.** Structure de l'Amidon.

**Figure III. 3:** Fibre d'alpha non traité(a) et traité(b).

**Figure III.4 :** Mode d'obtention de la fibre d'Alfa.

**Figure III.5 :** Etapes de traitement de surface de la fibre d'alfa.

## Liste des figures

---

**Figure III. 6 :** Etapes de la préparation du film biopolymère.

**Figure III. 7 :** Protocole expérimental de la préparation des échantillons.

**Figure III.8 :** Film biopolymère sans charge naturel après le séchage.

**Figure III. 8 :** Biopolymère à base de l'amidon/Charge naturelle (fibre de Alfa) .

**Figure III.11:** Appareil FT-IR.

**Figure III.10:** Presse à vide.

**Figure III.11 :** Test de gonflement.

**Figure IV.1:** Spectre IRTF d'un biopolymère à base d'amidon pur .

**Figure IV.2.** Spectre IRTF des fibres l'Alfa non traitée

**Figure IV. 3.** Spectre IRTF des fibres l'Alfa traitée

**Figure IV.5:** Spectre FT-IR de la matrice bioplastique à base d'amidon sana charge

**Figure IV.6 :** Spectre FT-IR de la matrice bioplastique à base d'amidon et 5% de fibre alfa non traité.

**Figure IV.7. :** Histogramme montre le test de gonflement des échantillons amidon/ fibre alfa non traité

**Figure IV.8. :** Histogramme montre le test de gonflement de échantillons amidon/ fibre alfa traité

**Figure IV.9 :** Echantillons exposé à l'aire libre (vieillessement naturel) pendant un deux mois.

# Liste des tableaux

---

## Liste des tableaux

**Tableau I.1 :** Utilisation différent type des polymères.

**Tableau I.2 :** Composition chimique de fibre d'alfa.

**Tableau I.3 :** Propriétés de la fibre d'alfa.

**Tableau II.1 :** Grandes classes de biopolymères.

**Tableau II.1 :** Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications entendues.

**Tableau II.2:** Applications médicales des biopolymères.

**Tableau II.3 :** Applications des biopolymères dans l'emballage.

**Tableau II.4 :** Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botanique.

**Tableau III.1 :** Caractéristiques de l'Amidon.

**Tableau III. 2 :** Propriétés du glycérol utilisateur.

**Tableau III. 3 :** Différentes formulation réalisées.

**Tableau IV.1:** Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour  
l'amidon pur

**Tableau IV.2:** Présente la lecture des spectres IRTF de la fibre d'alfa pur

# SOMMAIRE

---

## SOMMAIRE

Remerciements	i
Dédicace	ii
Résumé	iii
Liste des figures	iv
Liste des tableaux	vi
Introduction générale	1
CHAPITRE I : Généralité sur les polymères	
I.1.Introduction	3
I .2. Définition	3
I.3.Historique	3
I.4. Intérêt des polymères dans notre vie	6
I.5.Synthèse de polymères	6
I.6. Caractéristiques des polymères	7
I.6.1-Structure du polymère	7
I.6.2. Différents types de polymères	8
I.7.Classification des polymères	10
I.7. 1. Selon l'origine	10
I.7.2. Selon leur nature chimique	10
I.7.3. selon l'architecture macromoléculaire	10
I.7. 4. Selon leurs usages technologiques	11
I.7.5.Selon leur domaine d'application	12
I.7.6.selon le comportement thermique	12
I.7.7. Selon l'importance économique	14
I.8.Quelques propriétés des polymères	14
I.9.Applications des polymères	15
I.10.Utilisation de quel que type des polymère	17



# SOMMAIRE

---

I.11. Additifs et charge	18
I.11.1. les charges	18
I.11.2. Les additifs	19
I.12..La fibre d'alfa	19
<b>CHAPITRE II Biopolymères</b>	
II.1.Introduction	21
II.2.Définition	21
II.3. Classification	21
II.3.1. Biopolymères issus de la biomasse	21
II.3.2. Biopolymères de synthèse bactérienne	22
II.3.3. Biopolymères obtenus par synthèse chimique	22
II.4. Différentes familles des biopolymères	22
II.4.1.Biopolymères d'origine biologique	22
II.4.2. Biopolymères synthétiques	23
II.5. Principales applications des biopolymères	23
II.5.1. Applications médicales	24
II.5.2.Applications agricoles	24
II.5.2.1. Films de paillage agricoles	25
II.5.2.2. Libération contrôlée de produits chimiques pour l'agriculture	25
II.5.3. Applications emballages	25
II.6. Avantages et inconvénients des biopolymères	26
II.6.1. Principaux avantages des biopolymères	26
II.6.2. Inconvénients des biopolymères	26
II. Amidon	26
II.1.Généralités	26
II.2. Structure et morphologie de l'amidon	26
II.2.1. Amylose	27
II.2.2. Amylopectine	28
II. 3 Propriété de l'amidon	29
II. 3.1 Propriétés physico-chimiques	29
II. 4. Différents types d'amidons et leurs utilisations	30

# SOMMAIRE

---

II. 5. Applications	31
II. Notions de biodégradation	32
II.1 Définition	32
II. 2Classification des polymères biodégradables	32
II. 3 Facteurs de la biodégradation	33
II. 4.Mécanisme général de la biodégradation des polymères	34
II.4. 1. Première étape ou dégradation primaire	34
II.4.2.seconde étape ou biodégradation ultime	34
II. 5.Méthodes de mesure de la biodégradabilité	35
<b>CHAPITRE III : Techniques et caractérisations</b>	
III.1. Matériaux Utilises	36
III.2. procédé de préparation de fibre de Alfa	38
III.3: Traitement de surface de la fibre Alfa	39
III.4:Préparation d'un film biopolymère à base d'amidon/ sans et avec charge (fibre alfa)	40
III.5 Préparation des films à base de amidon/ charge naturel (fibre alfa)	42
III.6. Techniques et caractérisations	42
III.6.1 Etude structural	42
III.6.1.1. Spectroscopie infrarouge Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT)	42
III.6.2.Test de gonflement	43
III.6.3 .Test de vieillissement naturel	44
<b>CHAPITRE IV : Résultats et discussion</b>	
IV.1. Etude spectroscopique par Infrarouge	45
IV.1.1.Spectre Amidon pur	45
IV.1.2.Spectre de fibre alfa pur traité et non traité	46
IV.2. Etude test de gonflement	48
IV.3. Etude de vieillissement naturel	50
Conclusion	53

# SOMMAIRE

---

Références

54

## Introduction générale

En l'espace d'un siècle, les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans une multitude d'applications et il serait désormais difficile de s'en passer [1]. Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté aux matériaux biodégradables. Cependant, leurs propriétés restent très au-dessous des polymères conventionnels d'origine fossile. Ainsi, pour dépasser ces limites liées à leurs propriétés médiocres, les biopolymères sont souvent renforcés pour combler les inconvénients rencontrés dans la matrice polymère. Les renforts utilisés sont généralement des particules rigides et plus récemment on s'intéresse de plus en plus aux renforts nanométriques qui donnent de meilleures propriétés. Les renforts les plus utilisés sont soit d'origine naturelle (cellulose, amidon,...), soit dérivés des produits pétroliers (noir de carbone) ou des minéraux (silice, argiles...). Ces derniers sont plus intéressants côté apport de la rigidité et la stabilité thermique.

La matrice, étant biodégradable, le matériau composite ou nanocomposite final reste partiellement biodégradable. 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 la 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 [2].

Les polymères sont largement utilisés dans plusieurs industries : chimiques, électroniques, optiques, pharmaceutiques et médicales ceci grâce à leurs diverses propriétés tels que leurs résistance au changement de la température, la facilité de fabrication, leur élasticité et leur compatibilité avec d'autres milieux. Les polymères biodégradables peuvent être utilisés pour protéger l'environnement des déchets industriels [3].

Notre travail s'inscrit dans la thématique «Elaboration et caractérisation d'un biocomposite a base d' amidon/charge naturelle ». Donc le but de notre travail est la synthèse d'un biopolymère renforcé par une charge organique (fibre de ALFA). Différentes analyses

# INTRODUCTION GENERALE

---

ont été faite tels que: spectroscopie infrarouge FTIR, étude de vieillissement naturel et le test de gonflement.

Le présent travail sera partagé en quatre chapitres :

Le premier chapitre : Généralités sur les polymères.

Dans le deuxième chapitre :Biopolymere

Le troisième chapitre : Technique et caractérisation

Le quatrième chapitre : Résultats et discussions.

Et en termine par une conclusion générale

## **I. Généralité sur les polymères**

### **I.1.Introduction**

Les polymères trouvent des applications ciblées dans des domaines variés, cela grâce à leurs propriétés physico-chimiques importantes. De ce fait, connaître leurs structures Conformationnelles et configurationnelles, leurs propriétés physico-chimiques rend leur utilisation plus efficace. Le but de ce chapitre est d'expliquer la physico-chimie des polymères. Nous détaillerons l'aspect structural et conformationnel, leurs classifications ainsi que leurs domaines d'applications [4].

### **I .2. Définition**

Le mot polymère d'origine Grec polus-meros, est composé de deux mots , «Polus » qui veut dire plusieurs et «méos» qui veut dire partie est par définition une macromolécule organique ou inorganique constituée de l'enchaînement répété d'un monomères sont liés les uns aux autre par des liaisons covalente [5]. Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (Macromolécules), elles mêmes formées de molécules élémentaires (monomères) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne [6].

### **I.3.Historique**

Les débuts la production industrielle de pièces en matière plastique remontent au milieu d XIX<sup>e</sup> siècle avec la fabrication d'articles de mode à base de cellulose et de caséine. Jusqu'au milieu des années 1920, d'importantes découvertes ont contribué au développement des matières plastique .avec l'invention de la première résine synthétique, la bakélite, Baekeland posa la première pierre dans le domaine de la production en grande série de pièces en matière thermodurcissable.

A cette époque, ces matière étaient essentiellement connues pour leur intérêt en électrotechnique .un développement remarquable, surtout pour les thermoplastiques, a été observé a partir de 1926 avec les travaux du chimiste allemand Staudinger. Celui-ci mit en évidence, lors de ses investigations, que les matières plastique sont effectivement formées de longues chaines moléculaire, appelée macromolécules. Ce concept constitue encore aujourd'hui la base scientifique de l'étude systématique des matières plastiques. Une nouvelle impulsion importante pour le développement des matière plastique survient a partir

du milieu des années 1950 avec la conversion d'une matière première, le charbon, en dérivés pétrochimiques. On obtient, à partir des sous produits, des fractions légères, dont l'éthylène. Les principaux thermoplastiques dérivés sont le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS) et le poly chlorure de vinyle (PVC). Ces matières ont pu être produits plus économiquement à partir de cette découverte. Dans le tableau 1 sont sélectionnées quelques dates importantes qui ont jalonné la progression d'un domaine en pleine expansion beaucoup parmi elles correspondant à la découverte de nouveaux matériaux suivie de leur développement [7].

Grandes dates de l'histoire de polymères [7].

- 1838 : A.PAYEN réussit à extraire du bois un composé de formule  $(C_6H_{10}O_5)$  auquel il donne le nom de cellulose.
- 1844 : C.GOODYEAR met au point la vulcanisation du caoutchouc naturel
- 1846: C.SCHONBEIN obtient la nitrocellulose, premier polymère « artificiel » par action d'un mélange sulfo-nitrique sur la cellulose.
- 1866: M.BERTHLOT découvre que le « styrolène », chauffé à  $200^{\circ}C$  pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux.
- 1866: M.BERTHLOT découvre que le « styrolène », chauffé à  $200^{\circ}C$  pendant quelques heures, se transforme en un polymère résineux.
- 1883: H. de CHARDONNET obtient « une soie artificielle » par felling d'un collodion à base de nitrocellulose.
- 1907: A.HAFMANN réalise les premiers caoutchoucs synthétiques par polymérisation de diènes conjugués.
- 1910: L.BAEKELAND met au point le premier procédé industriel de production d'un polymère synthétique, les polymères formo- phénoliques sont produits sous le nom de "Bakélite".
- 1919: H.Staudurger introduit la notion de macromolécule puis réalise la polymérisation de nombreux monomères éthyléniques. Il peut être considéré comme le père de la science macromoléculaire
- 1925: T.SVEDBERG apporte la preuve de l'existence des macromolécules en mesurant leur masse molaire par ultracentrifugation.

- 1928: K.MEYER et H.MARK relie la structure chimique à la structure cristallographique des polymères.
- 1933: E.FAWCETT et R.GIBSON ingénieurs de ICI (Royaume-Uni) réalisent la polymérisation radicalaire de l'éthylène sous haute pression.
- 1938: W.CAROTHERS (du pont de Nemours) et son équipe préparent les premiers polyamides synthétiques (connus sous le nom de «nylon»).
- 1942: P.FLORY et M.HUGGINS proposent une théorie des solutions macromoléculaires.
- 1943: O.BAYER synthétise les premiers polyuréthanes.
- 1947: T.ALFREY et C.PRICE proposent la théorie de la copolymérisation en chaîne.
- 1953: K.ZEIGLER découvre la polymérisation de l'éthylène sous basse pression.
- 1954: G.NATTA obtient et identifie le polypropène isotactique.
- 1955: M.WILLIAMS, R.LANDEL et J.FERRY proposent une relation entre le temps relaxations des chaînes et la températures de transition vitreuse .
- 1956: M.SZWARC établit les principes des polymérisations « vivantes » à partir de travaux sur la polymérisation anionique du styrène.
- 1957: A.KELLER obtient et caractérise les premiers monocristaux macromoléculaires.
- 1959: J.MOORE met au point la chromatographie d'exclusion stérique.
- 1960: Découverte des élastomères thermoplastiques et mises en évidence des morphologies correspondantes.
- 1974: Développement des polyamides aromatiques par la ferme du pont de Nemours.
- 1980: W.KAMINSKY et H.SINN découvrent l'effet des aluminoxanes, la polymérisation des oléfines amorcée par les métallocènes.
- 1982: Une équipe de Du pont de Nemours dirigée par O.WEBSTER découvre la polymérisation par transfert de groupe des monomères acrylique et donne le temps à une multitude de travaux de recherche sur le contrôle de la polymérisation de ces monomères..
- 1982: T.OTSU introduit la notion de contrôle des polymérisations radicalaires, cette



- notion sera appliquée par ERJZZARDO et D.SOLOMON (1985) puis par M.GEORGE (1992) à la polymérisation contrôlée du styrène.
- 1986: D.TOMALLIA réalise la synthèse des premiers dendromètres.
- 1992: D.TIRREL synthétise le premier polymère parfaitement iso moléculaire par ingénierie génétique.
- 1994: M.SAWAMOTO et K.MATYJA SZEWESKJ mettent au pont la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome. M.SAWAMOTO et K.MATYJA SZEWESKJ mettent au pont la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome.
- 2000: Après plus de vingt années de travaux sur les polymères conducteurs intrinsèques, H.SHIRASKAWA . AJ. HEEGER A.G.MCDIARMID sont récompensés par prix Nobel de chimie.

#### **I.4. Intérêt des polymères dans notre vie :**

Les polymères jouent un rôle très intéressant à cause de

- Leurs propriétés, thermiques, optiques, électriques et chimiques.
- Propriétés mécaniques et élastiques intéressantes.
- Abondance et disponibilité à coût réduit.
- Possibilité d'avoir des matériaux de toutes les formes, de toutes les épaisseurs.
- Taux de vieillissement faible en fonction du temps.
- Flexibilité et légèreté [5].

#### **I.5.Synthèse de polymères**

La synthèse des macromolécules ou polymérisation fait appel aux réactions classiques de la chimie organique. On peut diviser les réactions de synthèse en deux grands types :

- ❖ Les réactions de polymérisation en chaîne ;
- ❖ Les réactions de polyaddition et de polycondensation.

Dans les deux cas, la même réaction chimique se produira un grand nombre de fois pour conduire à des macromolécules à partir de petites molécules appelées « monomères » [8].

## I.6. Caractéristiques des polymères :

### I.6.1-Structure du polymère:

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [9].

- **Polymères linéaires :**

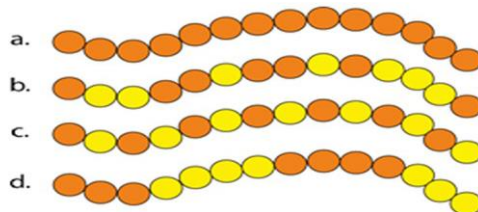


Figure I. 1: polymères linéaires [9].

- **Polymères ramifiés :**

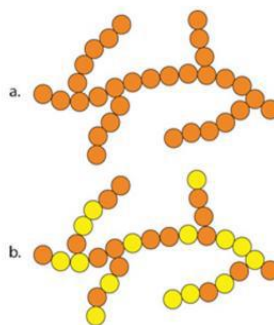


Figure I.2 : Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b) [9].

- **Polymères réticulés:**

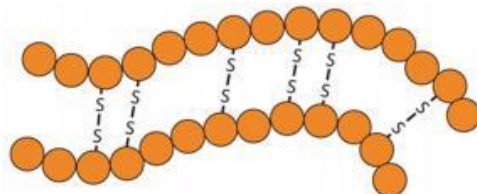
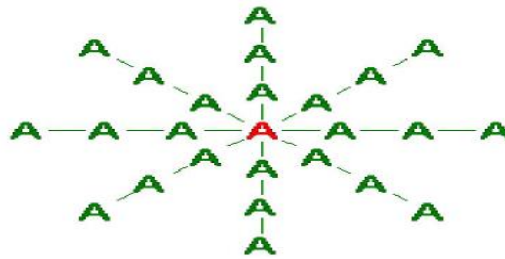


Figure I.3: Polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes [9].



❖ Homopolymères étoilés:



b) **Copolymères** : l'intérêt des copolymères réside dans le fait que l'on peut modifier les propriétés d'un homopolymère selon la structure et la proportion de chaque unité de répétition introduit dans le nouveau polymère [10]. Qui sont une répétition de deux (ou plus) structures de base (ex : ABS= acrylonitrile butadiène- styrène est un terpolymère). Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères Pour la suite du paragraphe, A et B seront deux unités différentes du copolymère, Parmi les différents modes de copolymères, nous trouvons [11]:

❖ Le mode statistique :



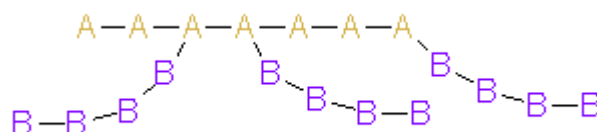
❖ Le mode alterné :



❖ Le mode séquencé



❖ Le mode greffé :



## I.7. Classification des polymères:

### I.7. 1. Selon l'origine:

on peut classer les polymères en trois groupes :

- **les polymères naturels** : cellulose, caoutchouc naturel, etc. ;
- **les polymères artificiels**, ( dérivés des polymères naturels ) : nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre)
- **les polymères synthétiques** : produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation[12].

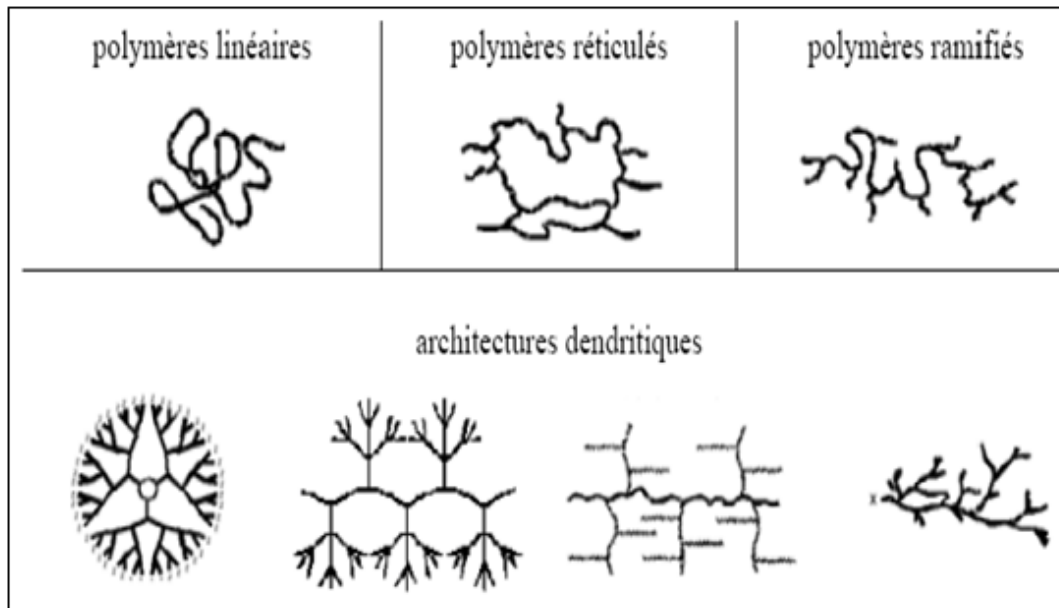
### I.7.2. Selon leur nature chimique: On distingue :

- **Polymères minéraux** : ils sont constitués par des chaînes renfermant un seul corps simple comme le diamant, le graphite, le phosphore et le soufre ou par des chaînes renfermant plusieurs hétéronomes comme les silicates, les acides poly phosphoriques et les chlorures de polyphosphonitriles
- **Polymères organiques** : c'est la classe la plus riche, ils constituent la totalité des polymères d'utilisation courante. Les principaux polymères organiques de synthèse sont : les polyvinylyles, les polyesters, les polyacryliques et les polydiènes
- **Polymères mixtes** : sont doués de propriétés intéressantes dont la résistance thermique est de (300- 350 ° C) [13].

### I.7.3. selon l'architecture macromoléculaire :

Selon Tomalia, les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en quatre grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés et plus récemment, le polymères

dendritiques.



**Figure. I.5 :** Classification des architectures macromoléculaires selon Tamolia [14].

- **les polymères linéaires :** Un polymère linéaire d'une longue chaîne d'atome qui sont attachés aux groupements substitués [15].
- **Polymères ramifiés :** Les polymères ramifiés peuvent être obtenus par polycondensation ou par polymérisation en chaîne, elles possèdent des chaîne latérales; ces chaînes pendantes sont reliées á la chaîne principale par des points de jonction répartis le long de cette dernière [11].
- **Les polymères réticulés (les polymères tridimensionnels) :** Dans ce cas, la macromolécule occupe un volume dont toutes les dimensions sont du même ordre de grandeur [15].

**I.7. 4. Selon leurs usages technologiques :** On peut distinguer :

- Fibres synthétiques: on peut citer le nylon, le tergal, le coton et la soie.
- Plastomères: ce sont les plastiques au sens large regroupant les thermodurcissables et les thermoplastiques.
- Elastomères: sont par définition des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles (allongement réversible important).

Exemple: caoutchouc naturel, polybutadiène et polyisoprène [7] .

**I.7.5.Selon leur domaine d'application**

- Grande diffusion (polymères de commodité)
- Polymères techniques: les polymères substituant les matériaux traditionnels
- Polymères spéciaux: destinés pour des applications particulières (ex. les Polymères conducteurs). [4]

### I.7.6. selon le comportement thermique:

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermodynamiques en trois types: [8]

• **Les thermoplastiques** : Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur. Ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit. Comme cette transformation est réversible, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires, reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes. Elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leur nouvelle forme, Exemples de thermoplastiques :

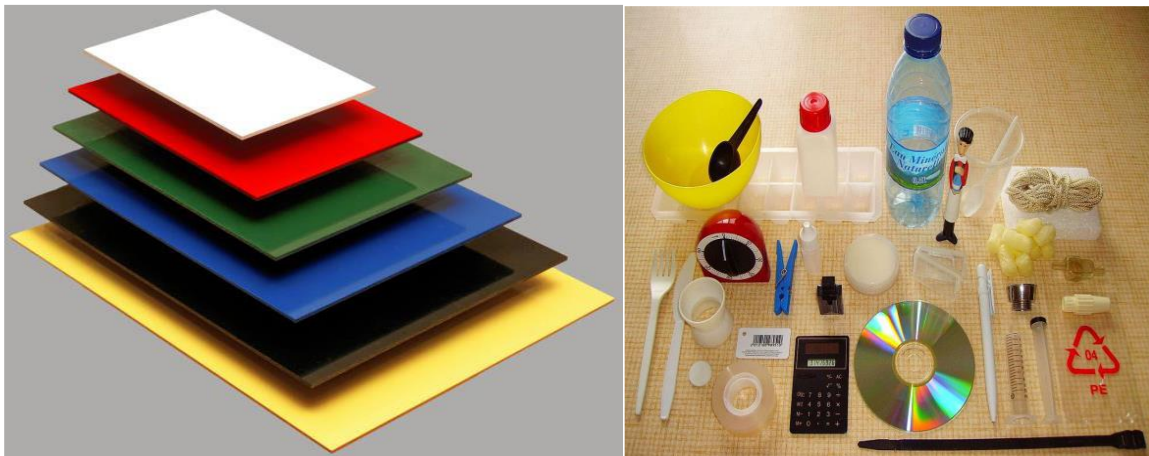


Figure .I.6 : Plaque de thermoplastique Thermoplastique et Quelque produit [16].

• **Les thermodurcissables** Les thermodurcissables sont des plastiques qui prennent une forme définitive au premier refroidissement. La réversibilité de forme est impossible car ils ne se ramollissent plus une fois moulés. Sous de trop fortes températures, ils se dégradent et

brûlent (carbonisation). Les molécules de ces polymères sont organisées en de longues chaînes dans lesquelles un grand nombre de liaisons chimiques solides ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé.



Figure I.7 : Quelques objets thermodurcissables [16].

• **Les élastomères.** Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc. Un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes. Sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer. Pour que le matériau de base présente une bonne élasticité il subit une vulcanisation. C'est un procédé de cuisson et de durcissement qui permet de créer un réseau plus ou moins rigide sans supprimer la flexibilité des chaînes moléculaires. On introduit dans l'élastomère au cours de la vulcanisation du soufre, du carbone et différents agents chimiques. Différentes formulations permettent de produire des caoutchoucs de synthèse en vue d'utilisations spécifiques. Les élastomères sont employés dans la fabrication des coussins, de certains isolants, dessemelles de chaussures ou des pneus [16].



Figures. I.8 : Quelques objets sont des élastomères [16].

### I.7.7. Selon l'importance économique:



Pour les polymères comme pour tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix. Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- **Les polymères de grande diffusion:** dont le volume des ventes et de productions est élevé et dont le prix est faible Exemple: le Polyéthylène (PE), Polypropylène (PP), Polystyrène (PS), Polychlorure de vinyle (PVC).
- **Les polymères a haute performance:** dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- **Les polymères techniques:** dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes Exemple: polyamide, polyéthylène téréphtalate (PET) [17].

### I.8.Quelques propriétés des polymères

- **Propriétés chimiques :**

Les propriétés chimiques des hauts polymères, comme celles de tous les composés chimiques sont déterminées soit par les fonctions qu'ils portent, soit sur des chaînes latérales. La cellulose ayant trois fonctions hydroxylées par motif glucose, se comporte comme polyalcool. Elle est estérifiable par les acides (acétate de cellulose, nitrate de cellulose et éthérifiable par les alcools méthylcellulose), les polyéthylènes et polypropylènes ont l'inertie chimique des hydrocarbures saturés, les polyesters sont hydrolysables par les acides. Cependant, les grandes dimensions des macromolécules leur confèrent un comportement réactionnel particulier. D'une manière générale, les réactions d'addition ou de substitution ne s'effectuent pas régulièrement sur les motifs monomères, elles ont lieu bien au hasard sur motifs des macromolécules [18].

- **Propriétés physiques**

En fonction de la structure physique des polymères, on peut les classer en quatre types d'état :

- l'état amorphe, dans lequel les arrangements moléculaires n'ont pas d'ordre prédéfini.

Les macromolécules ont enchevêtrées en pelotes. Cette absence d'ordre engendre une absence de point de fusion, l'existence d'une température de transition vitreuse qui marque le passage d'un état vitreux (où le matériau se comporte comme un verre, c'est-à-dire dur et cassant) à un état caoutchoutique (où les chaînes peuvent glisser plus facilement), ainsi qu'une transparence

dans le visible comme cela est le cas du polystyrène « cristal » ou du poly (chlorure de vinyle) « cristal » qui sont tous deux amorphes.

- l'état amorphe orienté, où les arrangements moléculaires sont tous orientés dans la même direction.

- l'état cristallin, caractérisé par un arrangement organisé des molécules. Les chaînes s'organisent de façon ordonnée et compacte. Le cristal polymère est décrit par son réseau et son motif. Le réseau caractérise la périodicité dans les trois directions de l'espace. Les principales caractéristiques de l'état cristallin sont une compacité supérieure à celle de la phase amorphe, l'existence d'un point de fusion et l'absence de transition vitreuse, une rigidité supérieure à celle de la phase amorphe.

- l'état semi cristallin, qui associe à la fois un arrangement organisé et des zones amorphes .

On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semi cristallins [19].



Figure I.9 : Formation d'un polymère [19].

### I.9.Applications des polymères :

Les polymères sont fortement utilisés dans (Figure I.10):

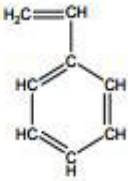
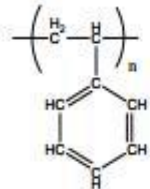
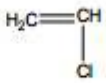
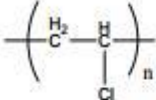
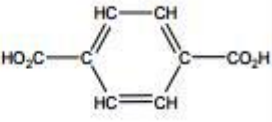
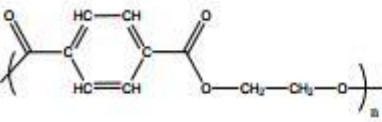
- l'emballage des produits alimentaires, emballage de transport,
- les secteurs du bâtiment,
- les secteurs de l'automobile, l'aéronautique et les bateaux,
- l'industrie de l'électroménager, du textile, de l'électricité et de l'agriculture [8].



Figure I. 10 : Applications des polymères [8].

I.10. Utilisation de quel que type des polymère :

Tableau. I.1 : Utilisation différent type des polymères [20]:

	Monomère	Représentation	Utilisation
PE (Polyéthylène)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ éthène ou éthylène	$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$	Sac plastique Sac poubelle  Bouteille de produit d'entretien
PS (Polystyrène)	 styrène		Isolant thermique Emballage
PVC (Polychlorure de vinyle)	 chloroéthène ou chlorure de vinyle		Revêtement de sol
Polyester Exemple : PET (Polyéthylène téréphtalate)	2 monomères : un diacide et un dialcool  Diacide :   Diol ou dialcool : $\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$		Fibres textile : Tergal®, vêtement de sport, maillot de bain  Bouteille d'eau minérale

-Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. C'est pourquoi les exemples ci-dessous n'offrent qu'une vue très partielle de la réalité :

- vêtements et textiles : fibres textiles naturelles et synthétiques, non tissés, skaï, simili cuir ;
- maroquinerie- chaussure : skaï, simili cuir, mousses isolantes ;
- ameublement : skaï, simili cuir, colles, vernis, mousses ;
- articles ménagers : tupperware, poubelles, seaux, vaisselle ;
- sports-loisirs : cannes à pêche, coques de bateaux, piscines, bandes magnétiques, DVD ;

- emballage alimentaire (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à oeufs) ou industriel (flacons de détergents, sachets et sacs, casiers, sacs poubelles) ;
- transports et en particulier l'automobile (boucliers, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, réservoirs d'essence)
- industrie électrique et électronique : boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs ;
- industrie chimique : tuyauteries, cuves, revêtements ;
- bâtiment-travaux publics : peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries, géotextiles ;
- agriculture : irrigation, arrosage, serres, bâches ;
- hygiène : verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier (seringues, poches, tubes pour transfusion), couches [12].

### **I.11. Additifs et charge :**

Les additifs sont des matières qui, ajoutées à un polymère, modifient ses propriétés ou ses caractéristiques. Il existe une grande variété d'additifs pour une multitude de fonctions : développer ou étendre les propriétés des thermoplastiques, améliorer leur transformation, modifier leur aspect ou augmenter leur résistance à l'environnement extérieur.

Cette action sur les caractéristiques et les propriétés des emballages thermoplastiques s'opère de plusieurs manières : ils peuvent apporter une protection contre les rayons ultraviolets et l'oxygène pour étendre la durée de vie du produit ; ils peuvent aussi faciliter le processus de fabrication du polymère et améliorer l'apparence de l'emballage et par extension l'attractivité du produit [21].

#### **I.11.1. les charges :**

##### **❖ Charges renforçantes :**

L'objet de l'incorporation de charges renforçantes est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine. Ces charges peuvent être classées suivant leur forme géométrique en

- Charges sphériques.
- Charges non sphériques.

##### **❖ Charges non renforçantes :**

Les charges non renforçantes ont pour rôle soit de diminuer le coût des résines en conservant les performances des résines, soit d'améliorer certaines propriétés des résines. Parmi ces classes on trouve :

- Charges de faible coût.
- Charges ignifugeantes.

- Charges conductrices et antistatiques [22].

### I.11.2. Les additifs :

Les additifs se trouvent en faible quantité (quelques % et moins) et interviennent comme :

- ❖ Lubrifiants et agents de démoulage,
- ❖ Pigments et colorants,
- ❖ Agents anti-retrait,
- ❖ Agents anti-ultraviolets [22].

### I.12..La fibre d'alfa

#### a) Présentation générale

Le nom latin d'alfa est *Stipa Tenacissima* L, le nom anglais est Esparto grass ou Esparto. La plante est une graminée et est un membre de la famille des herbes. Grâce à la faible consommation d'eau, l'alfa est endémique dans la région méditerranéenne d'ouest, une région plutôt sèche. Afrique du Nord (Algérie, Tunisie, Maroc, et Libye), et Europe du Sud (Espagne, Italie). La répartition territoriale est montrée dans le Tableau. Chaque année la quantité d'alfa poussant diminue à cause d'actions humaines telles que l'exploitation irrationnelle, le surpâturage, les incendies, etc.



**Figures I.11** : Touffes d'alfa



**Figure I .12** : Alfa à l'état brut

#### b) Structure et composition chimique des fibres d'alfa

Les fibres d’alfa sont de section circulaire avec une zone creuse centrale. Leur densité est faible (1400 kg / m<sup>3</sup>), elles sont biodégradables et elles proviennent d'une source renouvelable. La structure de la fibre d’alfa est hétérogène constituée principalement de cellulose, de lignine d’hémicellulose et de cire représentée dans Tableau

**Tableau. I.2 :** La composition chimique de fibre d’alfa

Cellulose (%)	La lignine (%)	L’hémicellulose(%)	Cire (%)	Cendre (%)
41.9 - 47.6	24.2 - 38.5	11.8 – 24.3	2 - 5	1.8 – 5.1

**c) Propriétés mécaniques de la fibre d’alfa**

Les propriétés mécaniques longitudinales (module d'Young, résistance à la rupture et déformation à la rupture) des fibres d’alfa ont été obtenues à partir des essais de traction en utilisant une machine de traction de type MTS Criterion Modèle 43, la méthode des essais est décrite par Baley représentée dans Tableau.

**Tableau .I.3 :** Propriétés de la fibre d’alfa

EL [GPa]	$\sigma_r$ [MPa]	$\epsilon_r$ %	V
28.43± 4.07	474.43± 103.44	2.43± 0.58	0.34

**e) Domaine d’applications**

Les applications de l’alfa sont multiples et diversifiées :

- applications artisanales pour produire des objets tels que paniers, tapis et cordes.
- pour des applications papetières dans la fabrication de papier de qualité supérieure, de papier pour cigarettes et pour billets de banque.
- pour des applications techniques comme des non-tissés et le renforcement des Composites [23].

## II. Biopolymères

### II.1. Introduction

Le terme bioplastique regroupe deux types de polymères distincts :

- Les polymères dits biosourcés (ou agro-sourcés), c'est à dire issus de ressources renouvelables, souvent de la matière végétale, telles que le blé, le maïs ou bien la pomme de terre par exemple.
- Les polymères biodégradables. Ceux-ci peuvent être issus aussi bien de la pétrochimie que de la biomasse. Dans ce chapitre, nous parlerons de biopolymères généralement [24].

### II.2. Définition

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. Les biopolymères sont obtenus à partir de polymères naturels (biodégradables), de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par des micro-organismes, ou d'un mélange des deux familles. Un micro-organisme est un être vivant de taille microscopique ; il est présent dans toute la nature, utile dans les biotechnologies. On distingue deux groupes principaux :

- Les procaryotes, dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres ; ils peuvent être aérobies ou anaérobies (bactéries, cyanophycées).
- Les eucaryotes, organismes possédant un noyau isolé du cytoplasme et qui contiennent de l'ADN. Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires, les champignons [25].

### II.3. Classification

Le qualificatif « bio » peut renvoyer à différentes notions et peut être source de confusion dans les esprits. Parler de « biopolymères », est-ce parler de « biodégradabilité », de « bio-fragmentation », de « bio-compostabilité », de l'agriculture biologique, « de bio-sourcing »...?

Les biopolymères regroupent 3 catégories selon le mode de production :

- a) Les polymères issus directement de la biomasse
- b) Les polymères synthétisés par des micro-organismes ou des bactéries modifiées génétiquement
- c) Les polymères produits par synthèse chimique à partir de monomères d'origine naturelle

#### II.3.1. Biopolymères issus de la biomasse

Cette catégorie comprend les polysaccharides (amidon, chitosan, lignine, cellulose...), les protéines (animales comme le collagène ou la caséine ou végétales telles que le gluten) et les résines naturelles. Les biopolymères issus de la biomasse sont présents naturellement dans l'environnement.



### II.3.2. Biopolymères de synthèse bactérienne

Ce sont en général des polyesters et ils sont utilisables en l'état. On trouve par exemple les polyhydroalkanoates (PHA), le polyhydroxybutyrate (PHB), l'hydroxyl-valérate (PHV), mais aussi la cellulose bactérienne ou le xanthane.

### II.3.3. Biopolymères obtenus par synthèse chimique

Ils sont obtenus par synthèse chimique à partir de monomères d'origine naturelle renouvelable. L'exemple le plus connu est le Poly Lactic Acid (PLA), qui, comme son nom l'indique, est un polymère d'unités d'acide lactique [26].

## II.4. Différentes familles des biopolymères :

### II.4.1. Biopolymères d'origine biologique

peuvent être classés en trois familles :

- les polymères issus directement des ressources végétales et animales comme les polysaccharides, les protéines et les polynucléotides.
- les polymères issus d'origine bactérienne comme les Polyhydroxyalcanoates (PHA).
- les polymères obtenus indirectement par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales

**Tableau. II.1:** Grandes classes de biopolymères [1].

Classes	Descriptions	Exemples de biopolymères
<b>Polysaccharides (plantes/animaux)</b>	Glucides ou sucres complexes constitués de plusieurs monosaccharides (glucides ou sucres simples) liés entre eux.	Amidon, Cellulose, Alginate, Chitosane, Agar, Pectine, Gommés, Carraghénane.
<b>Polysaccharides (issus des bactéries)</b>		Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane, Elsinane.
<b>Protéines et polypeptides</b>	Macromolécules biologiques composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.	Polyacide aminé, Collagène, Gluten, Caséine, Soja, Glycoprotéine, Zéine.
<b>Polyesters (synthétisés par des bactéries)</b>	Polymères dont les motifs répétitifs de la chaîne principale contiennent la fonction ester.	Poly (acide lactique) (PLA) Polyhydroxyalcanoate (PHA)
<b>Polyphénols</b>	Molécules présentant plusieurs groupements phénoliques.	Lignines, Tanins, Acides humiques
<b>Polynucléotides et nucléotides</b>	molécules composées de plusieurs nucléotides. Certains nucléotides forment la base de l'ADN et l'ARN.	Adénosine-5'-triphosphate (ATP) Adénosine-5'-monophosphate (AMP)

**II.4.2. Biopolymères synthétiques :**

Ils sont Obtenus par voie fermentaire, on les appelle biopolymères synthétiques ou chimio synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (Poly Acide Lactique) [1].

**II.5. Principales applications des biopolymères :**

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles (tableau 2) dues à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole dont la réserve n'est pas inépuisable par des composés biodégradables. On les appelle alors des bioplastiques. Pourtant, cette idée n'est pas nouvelle puisque des 1930, Ford avait fait appel à des protéines de soja pour produire des pièces intérieures de voiture puis des pièces de carrosserie. Mais, aujourd'hui, un nouvel élan est donné aux bioplastiques du fait des difficultés liées au recyclage de nos déchets toujours plus nombreux, à la nécessité de valoriser les sous produits agricoles et aux soucis d'approvisionnements pétroliers de plus en plus couteux [27].

**Tableau .II.2 :** Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications entendues [27].

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères a base d'amidon	Antistatiques ;anticondensation ; toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères a base de cellulose	Transparences ; antistatiques	Emballages
Polymères a base de protéine	Comestibles ;grandes diversités chimiques des acides amines ;perméabilités sélective aux gaz	Galénique ;emballage alimentaire
Polymères a base d'huile	Siccativités	Peinture ; vernis
Polymères de synthèse a base diacide lactique	Anticondensation ; brillances ; anti bactériens	Emballages ; textiles
Polyesters bactérien ( polyhydroxyalcanoates )	Propriétés piézoélectriques ; anti oxydants Insolubilité dans l'eau	Médical ; matériau osteosynthétique
Caoutchouc	Elastomère	Vulcanisation

**II.5.1. Applications médicales**

Les applications médicales des biopolymères sont données dans le tableau .II.3 suivant : [27]

**Tableau. II.3 :** Les applications médicales des biopolymères [27].

<b>Biopolymères</b>	<b>Application médicales</b>
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Fil de suture ; galénique ; implant vasculaire ; vêtement et accès soire médicaux ; ostéosynthèse
Polyglycolides (PGA)	Fil de suture ; clip ; agrafe et adhésif
Polyacides(PLA) PLLA	Fixation orthopédique attache ; vis et broche ; ligament et tendon artificiels ; matrice de régénération de tissu ;galénique
Polyglactine( PLA PGA ) Polydioxanone	File de suture ; fixation orthopédique ; vis et broche ; ligament ;tendon et vaisseau artificiel
Cellulose	Encapsulation de médicaments ; membrane d hémodialyse
Alginates	Encapsulation de médicaments ; implantation cellulaire
Polyaspartates	Encapsulation de médicaments ; Fil de suture ; peau artificielle
Poly lysine	Encapsulation de médicaments ; Biosenseur ; bactéricides

**II.5.2.Applications agricoles**

Depuis l'introduction de films plastiques en 1930-1940 comme films agricoles (les serres agricoles), l'utilisation de polymères en agriculture n'a cessé d'augmenter. Les différentes applications sont :

- la libération contrôlée de pesticides et de nutriments ;
- le conditionnement de sols ;
- la protection de graines ;
- la protection de plants.

### ➤ II.5.2.1. Films de paillage agricoles

Les films plastiques sont utilisés par les cultivateurs pour favoriser la croissance des plantes et quand ils se photodégradent dans les champs, cela évite le coût du ramassage. Ces films servent à :

- conserver l'humidité ;
- réduire les mauvaises herbes ;
- augmenter la température du sol.

Le but est d'améliorer la croissance des plantes.

### II.5.2.2. Libération contrôlée de produits chimiques pour l'agriculture

Le polymère est utilisé pour la libération de produits chimiques pour contrôler le taux de produits chimiques délivré, la période d'utilisation, la mobilité et l'efficacité du produit.

### II.5.2.3. Godets pour plants

Ces godets pour plants sont en poly (caprolactone) et sont donc biodégradables car utilisés pendant une courte période.

### II.5.3. Applications emballages :

les propriétés physique requises d'un emballage dépendent aussi bien de ce qui est emballé que de ses condition de stockage .les matériaux d'origine biologique sont des matériaux dérivés de ressources renouvelables et sont utilisés pour des application dans le domaine alimentaire. [27]

Les applications des biopolymères dans l'emballage sont résumées dans le tableau .II.4 suivant [27]:

**Tableau .II.4 : Applications des biopolymères dans l'emballage**

Polymères	Applications	Producteurs
Amidon	Emballages films alimentaires et produit d'hygiène ,sacs de pomme de terre, Couverts jetables , emballages de calage ,plateaux de légumes, filets	Novamont , Rodenburg , Biopolymères , Biotec, etc.
Cellulose	Emballages films alimentaires , emballages films divers	Innovia films ,Eastman Chemicals BV , Mazzucchelli, etc.
Poly lactide (PLA)	Raviers et pots ,bouteilles d'eau et de lait , gobelets jetables ,divers emballages alimentaires , fenêtres transparentes	Nature works LLC ,Mitsui Chemicals , Shimadzu , Galactic , etc.

	d'emballage de pain ; emballage film divers ,blisters , etc. .	
Polyhydroxy-alcanoates	Emballages cosmétiques, emballages films, rapiers et couverts jetables	Metabolix, Procter and Gamble

## II.6. Avantages et inconvénients des biopolymères

### II.6.1. Principaux avantages des biopolymères

- Neutralité en termes de cycle CO<sub>2</sub>.
- Gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- Panel varié de biopolymères disponibles .
- Issus de ressources abondamment renouvelables.
- Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
- Haute valeur ajoutée.

### II.6.2. Inconvénients des biopolymères

- Prix de vente élevé (cout+ faible production).
- Propriétés physique parfois limitées.
- Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du polymère peu structuré internationalement).
- Compostage industriel des déchets bio-polymérique peu développé.
- L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé, avoisinant 7,5 €/kg [25].

## II. Amidon :

### II.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 matière première agricole telle que les céréales (30 a 70 %), les tubercules (60 a 90 %) et les légumineuses (25 a 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 a l'alimentation humaine

L'amidon trouve des applications dans divers secteurs industriels non alimentaires, notamment dans l'industrie du papier, l'industrie pharmaceutique, cosmétique et textile [2].

### II.2. Structure et morphologie de l'amidon

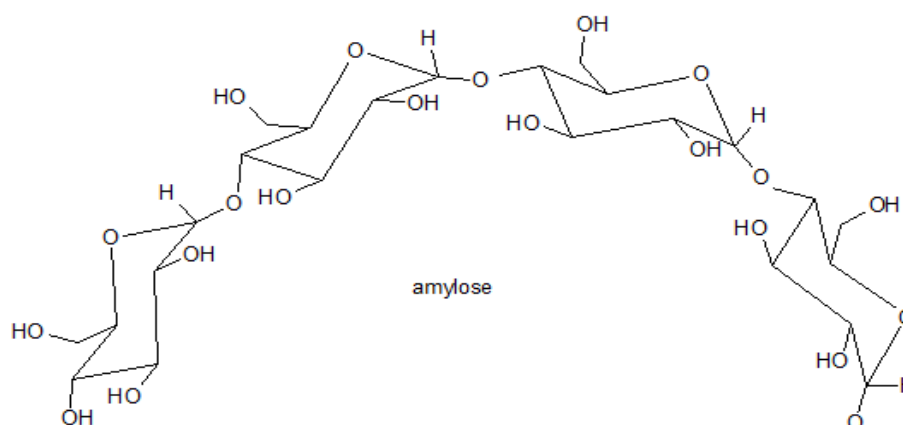
La composition chimique de l'amidon varie suivant son origine végétale. Cependant, tous les amidons sont constitués de D-glycopyranose en chaînes linéaires avec la liaison  $\alpha(1-4)$  dans l'amylose, ou en chaînes ramifiées (environ 5% de ramifications) par la liaison  $\alpha(1-6)$  sur des chaînes  $\alpha(1-4)$  dans l'amylopectine. L'amidon est donc constitué de deux principales molécules : l'amylose et l'amylopectine [28]. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (Tableau. II.5) [29].

**Tableau. II.5 :** Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botanique [29].

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux (1)	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

### II.2.1. Amylose :

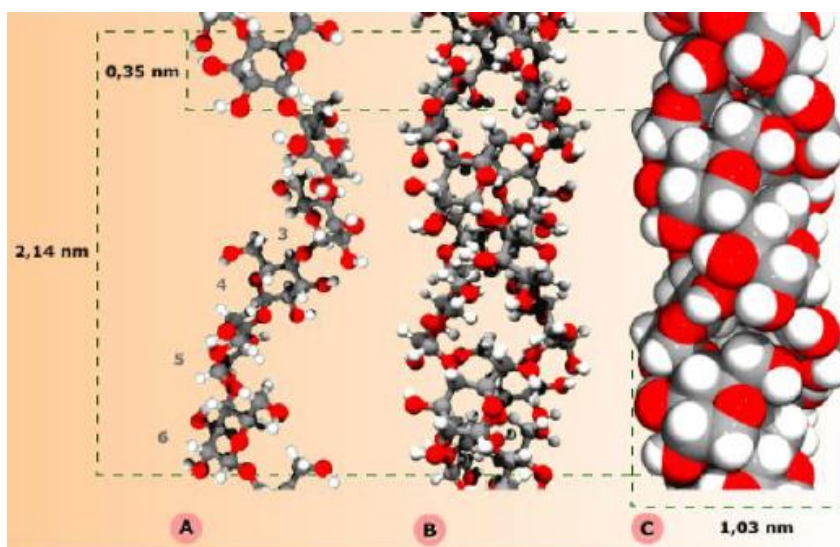
Elle constitue environ 25% de l'amidon. C'est une molécule formée d'environ 600 à 1000 molécules de glucose en chaînes linéaires et des degrés de polymérisation (DPn) de 300-5000. Elle est synthétisée par la synthase insoluble de l'amidon. Sa structure moléculaire est représentée sur la figure II.1 [28] :



**Figure II.1 :** Structure moléculaire de l'amylose [28].

Dans l'espace, les chaînes d'amylose adoptent une conformation en simple ou double hélices parallèles rotation autour de la liaison  $\alpha(1-4)$  (figure I.3). L'hélice est constituée de 6 motifs de répétition par tour, a une de 2,14 nm et est très probablement stabilisée par les liaisons hydrogène

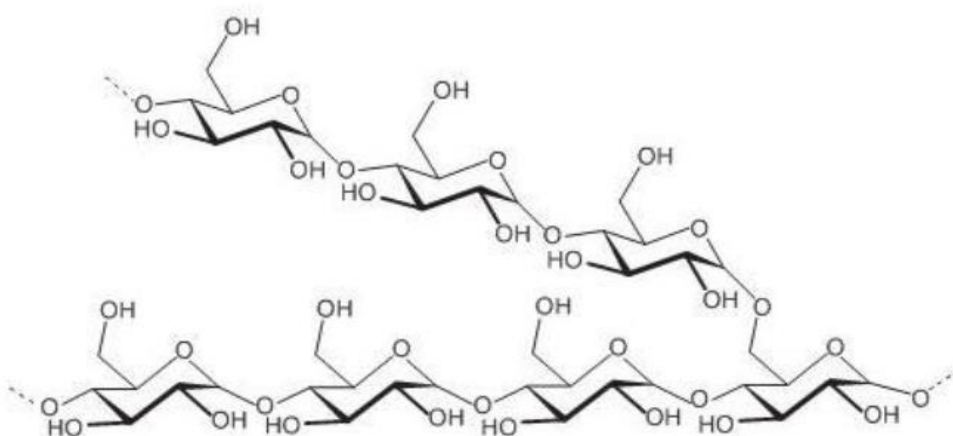
entre les groupes hydroxyle en position C2 du première cycle et ceux en position C3 du cycle suivants [31].



**Figure II.2 :** Représentation de la conformation en hélice d'une chaîne d'amylose : a) brin isolé, b) double hélice, c) double hélice en modèle compact [30].

### II.2.2. Amylopectine :

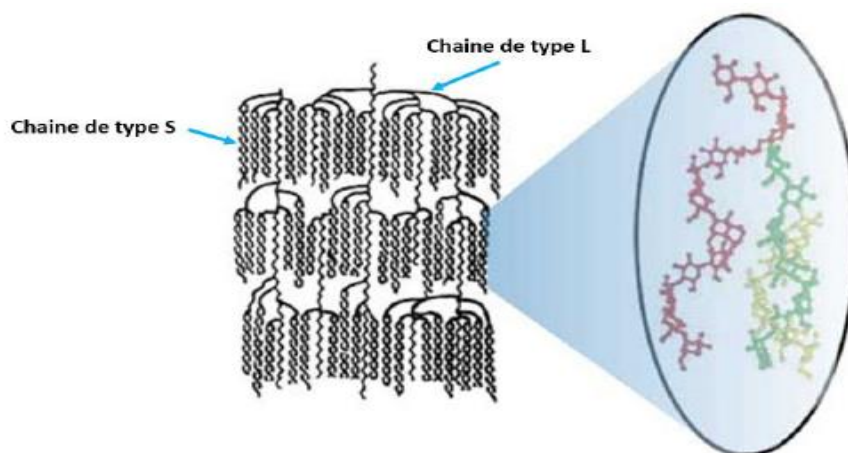
Elle constitue environ 75% de l'amidon. C'est une molécule qui a un aspect buissonnant du fait de ramifications qui se branchent sur une fonction  $-\text{CH}_2\text{OH}$ , approximativement tous les 25 motifs. La chaîne totale peut faire entre 10 000 et 100 000 résidus glucoses et le degré de polymérisation varie entre 9600 et 15900. Elle est synthétisée par synthèse soluble de l'amidon. Sa structure moléculaire est représentée sur la figure II.3 [28] :



**Figure II.3 :** Structure moléculaire de l'amylopectine [28].

Le modèle structural le plus représentatif au niveau des chaînes d'amylopectine est le modèle du cluster c'est -à-dire de grappe comme illustré sur la figure .dans la chaîne

d'amylopectine on distingue trois types de chaîne : des chaînes courtes S(short), dont le DP moyen est compris entre 15 et 20 et qui forment les arborescences terminales, des chaînes longues L(long) de DP moyen compris entre 40 et 45 qui correspondent à l'ossature de la molécule, et enfin quelques chaînes dont le DP moyen est supérieur à 60 [28].



**Figure II.4 :** Modèle du cluster pour représenter les chaînes d'amylopectine [30].

## II. 3 Propriété de l'amidon

### II. 3.1 Propriétés physico-chimiques

#### A- Propriétés physiques

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres.

Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaissit en donnant un gel communément appelé empois.
- Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- Effet stabilisant : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition.

#### B- Propriétés chimiques

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, Enzymatique.

- Action thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.
- Action chimique et enzymatique : les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. Le gel forme est moins épais. Cette hydrolyse est



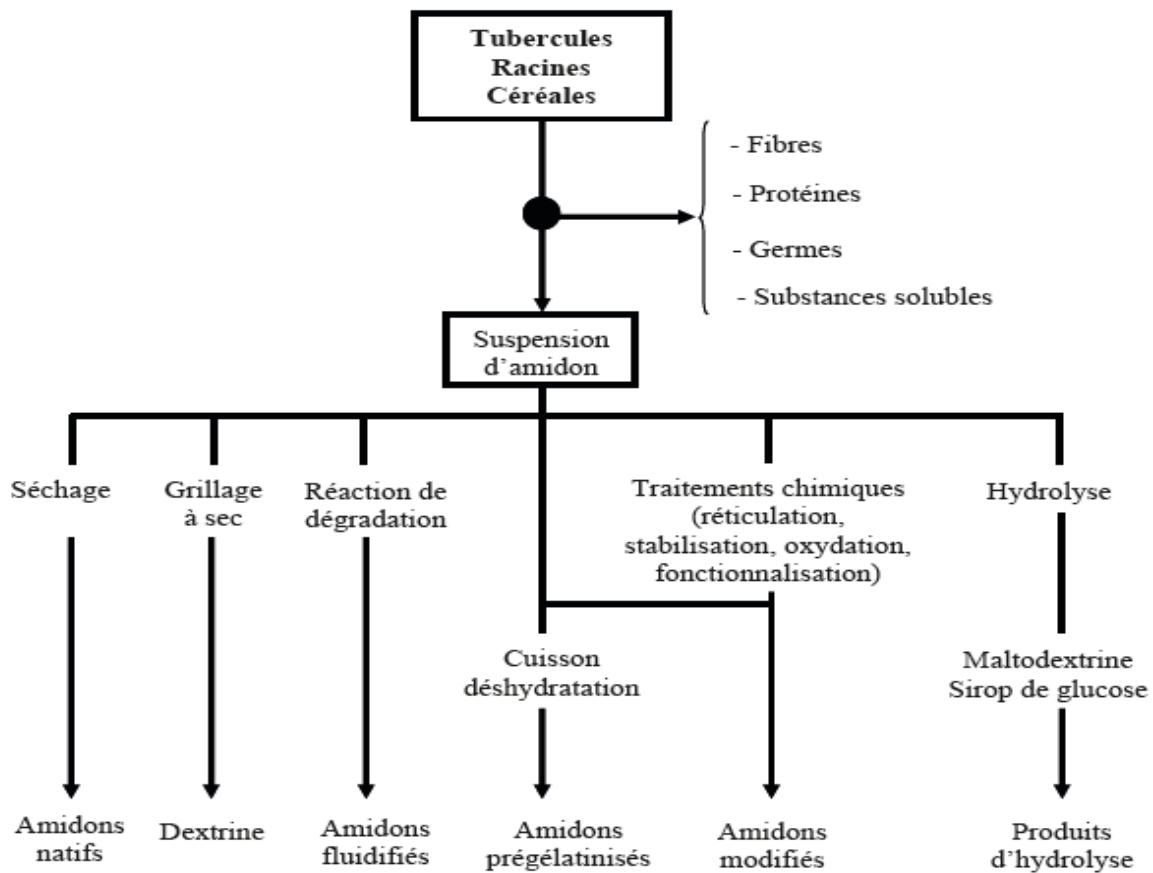
accélérée par une augmentation de température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes. On constate que les amidons natifs ont déjà beaucoup d'influence sur la texture cependant leur fragilité face à certains paramètres comme la température ont conduit à l'utilisation d'amidons modifiés.

Les traitements précédemment décrits mènent à la formation de corps plus simples comme des dextrans (D-glucose) et des maltoses. Les traitements de ces corps simples par ces mêmes traitements peuvent conduire à la formation d'amidons modifiés. Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base d'une molécule d'amidon [31].

#### **II. 4. Différents types d'amidons et leurs utilisations**

Après extraction, la suspension d'amidon peut être séchée, précuite ou soumise à des traitements chimiques, ce qui aboutit à différents types d'amidons (figure 5). Ces amidons ont des utilisations multiples. Leur choix prend en compte la compatibilité avec le milieu, les traitements thermiques et mécaniques, les propriétés recherchées, mais aussi la législation en vigueur.

C'est ainsi que les amidons réticulés sont utilisés dans les sauces épaisses telles que le Ketchup. Le niveau d'épaississement souhaité est obtenu en jouant sur le degré de réticulation en fonction du pH, des contraintes de process (traitement thermique et cisaillement). Dans le cas des sauces émulsionnées, l'octényle succinate d'amidon est utilisé pour ses propriétés hydrophiles et hydrophobes. Les amidons natifs (féculé de pommes) sont utilisés en charcuterie, les amidons réticulés aussi pour améliorer la texture, la rétention d'eau et la stabilité du produit fini. L'amidon prégélatinisé est utilisé dans les produits tels que les snacks extrudés pour favoriser l'expansion, la conservation de la forme et la croustillance. L'amidon prégélatinisé sert aussi dans les préparations instantanées. L'amidon fluidifié pour sa part est plus sollicité en confiserie pour assurer la texture de la gomme et sa stabilité [32].



**Figure II.5 :** Schéma présentant les différents types d'amidons en fonction traitements [32].

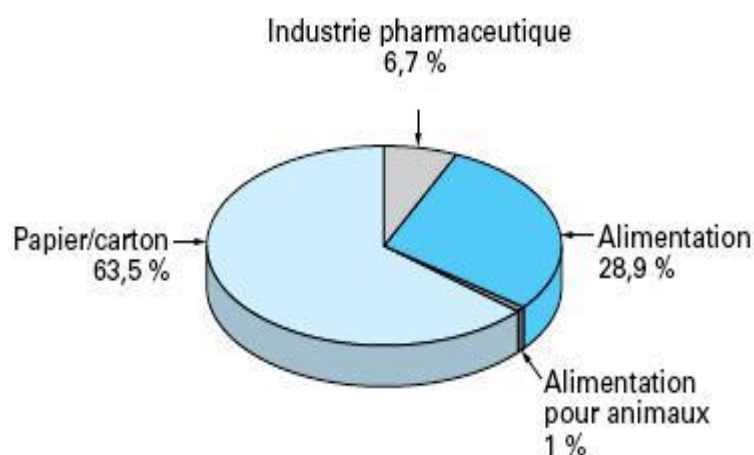
## II. 5. Applications

Les débouchés industriels de l'amidon sont essentiellement :

- l'agroalimentaire à travers l'industrie des boissons, confiseries et boulangeries
- l'industrie chimique qui l'utilise dans les procédés de fermentation pour la production de bioéthanol, les traitements de surface, la formulation de colles, l'encapsulation de produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la papeterie et les matières plastiques biodégradables.

L'amidon, principalement extrait de la pomme de terre, peut subir différentes modifications afin de lui conférer de nouvelles propriétés ou de limiter les problèmes qu'il occasionne :

- modifications physiques : pré-cuisson sur cylindre, en extrusion ou en tour d'atomisation ;
- modifications physico-chimiques : dextrination (hydrolyse de l'amidon en carbohydrates plus simples) à haute température et à pH extrêmes ;
- modifications chimiques : réticulation et substitution ;
- modifications biologiques : hydrolyse contrôlée par des systèmes enzymatiques [29].



**Figure II.6 :** Les applications d'amidon natif dans différentes industries (1990) [33].

## II. Notions de biodégradation

### II.1 Définition

Selon American Society for Testing and Matériel (société américaine pour les essais et les matériaux), un plastique dégradé est conçu pour subir un changement important dans sa structure chimique sous des conditions environnementales résultant en une perte de certaines propriétés qui peuvent varier telles que mesurées par des essais normalisés appropriés [34].

La biodégradation est définie comme suit : sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau et sels minéraux (minéralisation) et apparition d'une nouvelle biomasse ; en l'absence d'oxygène, décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse [35]. Un polymère biodégradable est un polymère qui est digéré entièrement par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. C'est un processus qui entraîne une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique (les enzymes sécrétées par les microorganismes attaquent les chaînes macromoléculaires du matériau et les décomposent en éléments de masse plus faible) et qui conduit à la production de produits métabolites finaux, tous biodégradables : gaz ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ), nouvelle biomasse ou résidus [36].

### II. 2 Classification des polymères biodégradables :

Il existe une grande variété de polymères biodégradables. Avérous a proposé une classification des polymères biodégradables selon leur mode de synthèse, l'origine et la nature de la matière première. On trouve quatre grandes catégories (Figure II-7) :

- les polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources: il s'agit d'une part des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales ;
- les polymères produits par des micro-organismes et obtenus par extraction : les polyhydroxyalcanoates ;
- les polymères issus de la biotechnologie, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères issus de ressources renouvelables, comme le polylactide ;
- les polymères dont les monomères proviennent de ressources fossiles et qui sont obtenus par synthèse classique: il s'agit de polyesters tels que le poly ( $\epsilon$ -caprolactone) les polyesteramides et les copolyesters aliphatiques (PBSA) ou aromatiques (PBAT) [37].

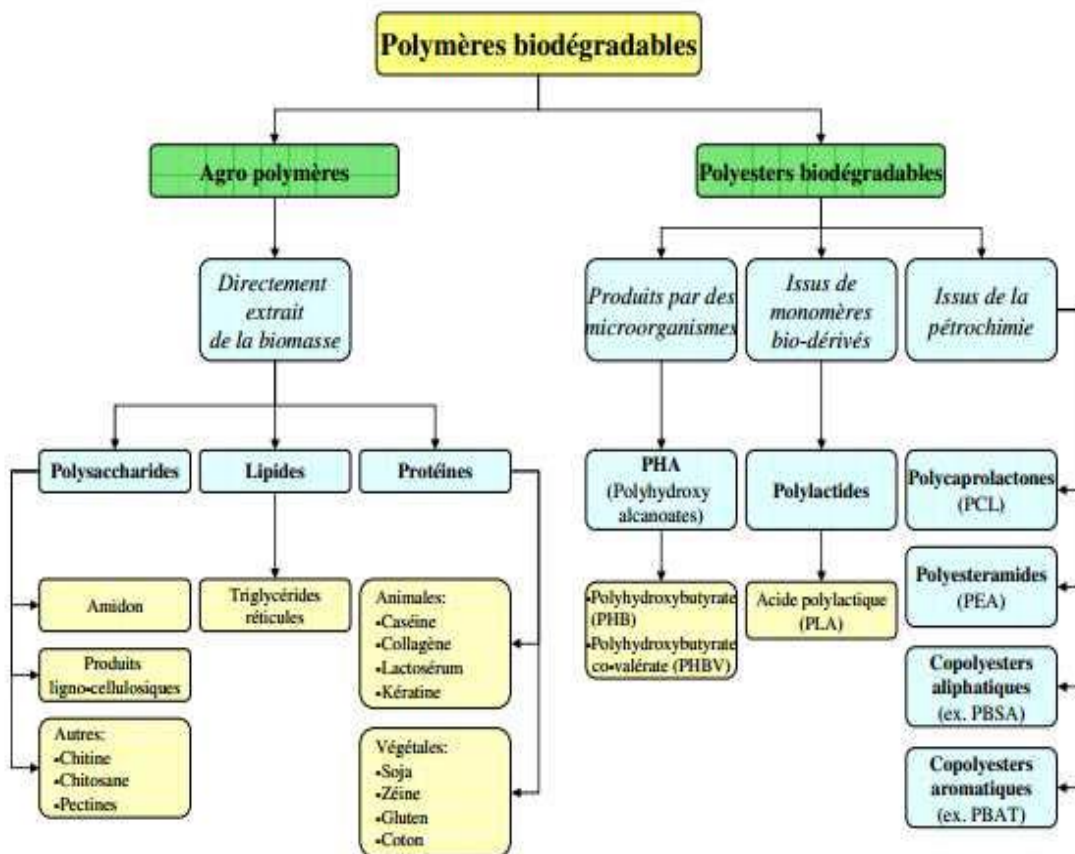


Figure II.7 : Classification des polymères biodégradables [37].

### II. 3 Facteurs de la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs. Parmi ces facteurs, on peut distinguer les facteurs biologiques de la biodégradation, les facteurs physicochimiques du milieu de la biodégradation, la structure et les propriétés du substrat...

#### ❖ Facteurs biologiques

La biodégradation peut avoir lieu dans tous les types de milieux, si des microorganismes ou des enzymes capables de dégrader le matériau sont présents

- **Microorganismes** : sont des êtres vivants unicellulaires ou pluricellulaires, ce terme regroupe des organismes procaryotes (virus, bactéries dont archaebactéries) et eucaryotes (algues, protozoaires et champignons). Ces microorganismes ont développé la capacité à dégrader différents types de composés chimiques.
- **Enzymes** : Les enzymes sont des protéines présentes dans tous les êtres vivants. Elles sont produites par des cellules animales, végétales ou microbiennes. Elles ont pour fonction de faciliter les réactions chimiques et induire des augmentations importantes des vitesses de celles-ci. La fonction des enzymes est liée à la présence dans leur structure d'un site particulier appelé le « site actif ». Les molécules, sur lesquelles agit une enzyme, sont définies comme les substrats de la réaction enzymatique. Les enzymes sont classées en six principaux groupes, en fonction du type de réaction qu'elles catalysent : les oxydoréductases, les transférases, les hydrolases, les liasses, les isomérases et les ligases [38].

#### ❖ Facteurs Physico-chimie du milieu de dégradation et biodégradation

Certains facteurs sont déterminants non seulement pour la croissance des microorganismes intervenant dans la dégradation mais aussi pour le matériau amené à être dégradé. Citons notamment la température, l'humidité, le pH, la présence ou non d'oxygène et l'approvisionnement en différents nutriments [35].

## II. 4.Mécanisme général de la biodégradation des polymères

Les polymères biodégradables sont généralement dégradés en deux étapes( figure II.8 ) :

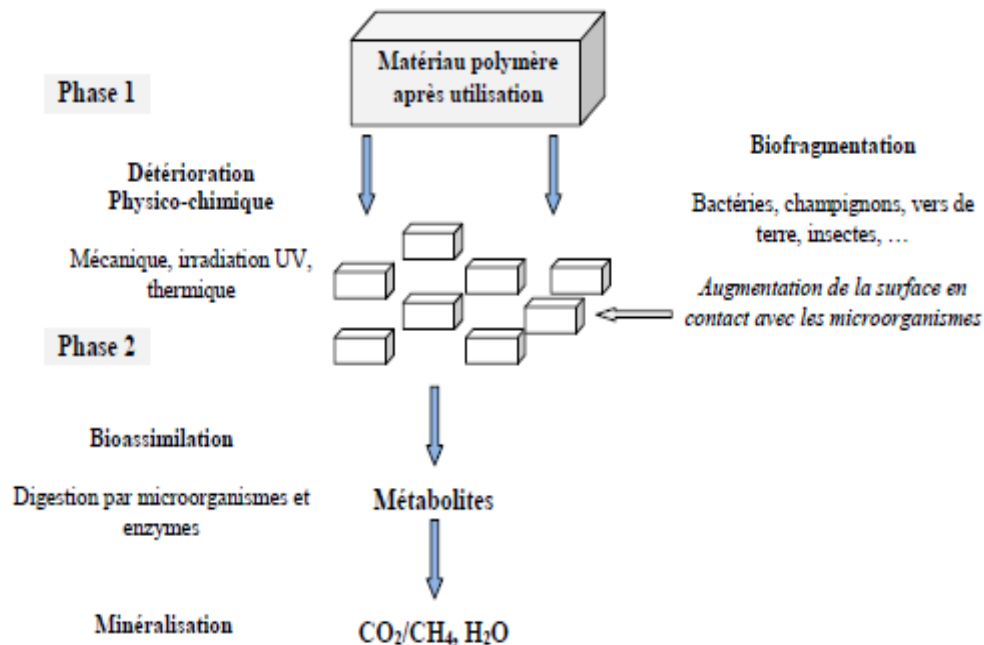
### II.4. 1. Première étape ou dégradation primaire

Cette première étape correspond soit à une détérioration physico-chimique du produit , soit à une biofragmentation du produit .Dans le cas de la détérioration physico-chimique ,elle est généralement provoquée par des agents extérieurs (mécanique ,chimique ou thermique ). Dans le cas d'une biofragmentation, elle est provoquée par des êtres vivants ( bactéries ,champignons , vers de terre, insectes , etc...). Cette première étape, très utile , a pour résultats le clivage de la chaîne principale formant des fragments de bas poids moléculaire ( oligomères ) ce qui permet d'augmenter la surface en contact avec les micro-organismes .

### II.4.2.seconde étape ou biodégradation ultime

Il s'agit de la digestion du matière par les microorganismes et les enzymes (bioassimilation) qui vont le transformer en métabolites , assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés .Dans des conditions aérobies , les fragments de bas poids moléculaire produits peuvent être assimilés par

les microorganismes pour produire du dioxyde de carbone, eau et des produits métaboliques de ces microorganismes. Dans des conditions anaérobies, le méthane est principalement produit à la place du dioxyde de carbone et l'eau. Une nouvelle biomasse est produite dans les deux conditions [39].



**Figure II.8 :** Mécanisme de biodégradation des polymères [39].

## II. 5.Méthodes de mesure de la biodégradabilité

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité sont variées. Les tests de biodégradation peuvent être divisés en deux catégories:

- les tests *in vitro* (par exemple le test de Sturm) basés sur une mesure de la production de  $\text{CO}_2$  ou de  $\text{CH}_4$ , de la consommation d'oxygène ou des tests enzymatiques et
  - les tests *in situ* dans les sols et les composts dont les conditions sont connues mais non maîtrisées.

Il existe un grand nombre de méthodes d'évaluation de la biodégradabilité. Plusieurs organismes de normalisation standardisent ces méthodes. Les méthodes de mesure de la biodégradabilité en milieu aqueux sont les plus utilisées. Ces méthodes sont faciles à mettre en oeuvre. L'inconvénient majeur de ces méthodes est leur faible représentativité des conditions réelles de la biodégradation, qui a lieu le plus souvent dans des milieux solides (sol et composts) [40].

III.1. Matériaux Utilises

III.1.1. Amidon :

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon non modifié de maïs commercialisé chez Sigma-Aldrich. Le taux d'amylose et d'amylopectine sont 23 et 77%



Figure III.1 : Amidon utilisé dans ce travail.

Ces principales caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le tableau III.1 [41].

Tableau. III.1. Caractéristiques de l'Amidon [41].

Propriétés	Valeurs
grade	ACS réactif
résidu, ign	≤ 0.5%
pH	5-7(25°C, 2% en solution)
Point de Fusion	256-258°C
Solubilité	H <sub>2</sub> O

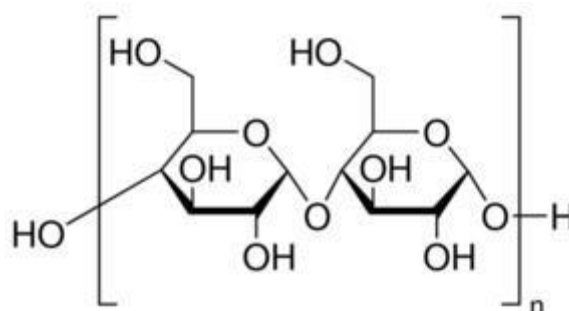


Figure III.2. Structure de L' Amidon [43].

**III.1. 2. Glycérol :**

Le glycérol ou la glycérine ( $C_3H_8O_3$ ) est un polyol. Son nom officiel est le propan-1,2,3-triol (ou 1,2,3-propanetriol). C'est un triol, il possède 3 fonctions alcool. Le glycérol va servir de plastifiant , il permet d'augmenter le volume libre entre deux chaines de polymères pour en diminuer les interactions et ainsi favoriser le mouvement de l'une par rapport a l'autre La présence de ce plastifiant permet de diminuer le chauffage car le plastifiant a déjà introduit du volume libre entre les chaines . l'utilisation de glycérol rend le plastique plus résistant a tension et a la flexion et prend un couleur transparent [42].

Tableau III. 2 : Propriétés du glycérol utilisateur [2].

Produits	Propriétés
Glycérol	Formule chimique $C_3H_8O_3$ Mn : 92.09 g/mol Densite:1.25 g/mL (at 25°C) P.eb : 182°C P.f : 20°C Point d'eclair. 160°C

**III.1.3 Acide chlorhydrique(HCl)**

L'acide chlorhydrique est une solution aqueuse ayant pour solutés des ions oxonium  $H_3O^+$  et des ions chlorure  $Cl^-$ . On peut l'obtenir par dissolution de chlorure d'hydrogène HCl L'Hcl sert à favoriser la déstructuration du grain d'amidon, L'amidon déstructuré est tout simplement un amidon qui ne se trouve plus sous forme originelle de grain ; les polymères le constituant (amylose et amylopectine) sont dispersé [42].

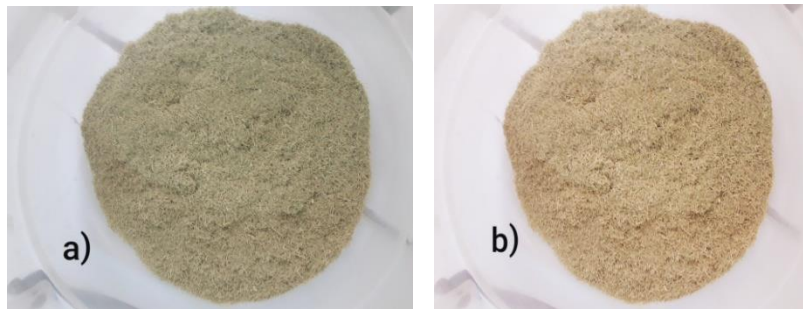
**III.1.4. Hydroxyde de sodium (NaOH)**

L'hydroxyde de sodium est un solide ionique de formule NaOH. La solution issue de la dissolution de ce cristal est appelée soude, L'hydroxyde de sodium est très soluble dans l'eau et soluble dans l'éthanol. La soude est une solution chimique transparente et corrosive. L'ion hydroxyde est une base forte. L'utilisation de NaOH sert a diminuer la viscosité et permet aussi d'obtenir une solution neutre [42].



**III.1.5.Fibre alfa**

Deux types de fibre alfa ont été utilisés (fibre alfa traité et non traité)



**Figure III. 3:** Fibre d'alfa non traité(a) et traité(b).

**III.2. procédé de préparation de fibre de Alfa**

La charge naturelle utilisée dans ce présent travail est la fibre d'Alfa récupérée directement dans la région de M'sila, Algérie.

**a.1 Lavage:**

Nous avons procédé au lavage des tiges d'Alfa avec de l'eau froide afin d'éliminer les impuretés.

**a.2 Séchage:**

Les tiges d'Alfa sont étalées sur un support propre, puis séchées à l'air libre pendant quatre jours.

**a.3 Broyage et le découpage :**

Les fibres d'Alfa sont au préalable découpées à une longueur de 1 à 2 cm, ensuite par l'effet de cisaillement intense produit par le biais d'un broyeur à poivre, la fibre d'Alfa est obtenue.

**a.4 Tamisage :**

La fibre ainsi obtenue est tamisée, à travers plusieurs tamis de différents diamètres



Figure III.4 : Mode d'obtention de la fibre d'Alfa

### III.3: Traitement de surface de la fibre Alfa

Les fibres Alfa sont traitées avec des solutions de NaOH à 1% à 30 °C, les fibres ont été immergées dans la solution de NaOH pendant 24 h, ensuite les fibres ont été lavées plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les restes de NaOH à la surface des fibres. les fibres sont rincées à l'eau distillée. Les traces de NaOH sont neutralisées par une solution d'eau distillée à 2% d'acide sulfurique durant 10 min., et on lave avec l'eau distillée jusqu'à neutralisation PH=7. Ensuite les fibres sont séchées à la température ambiante pendant 24h, puis séchées dans l'étuve à 80 °C pendant 24h. Puis ils sont broyés de façon poussée . En fin, ils sont tamisés par un tamisage, on obtient une poudre fine.

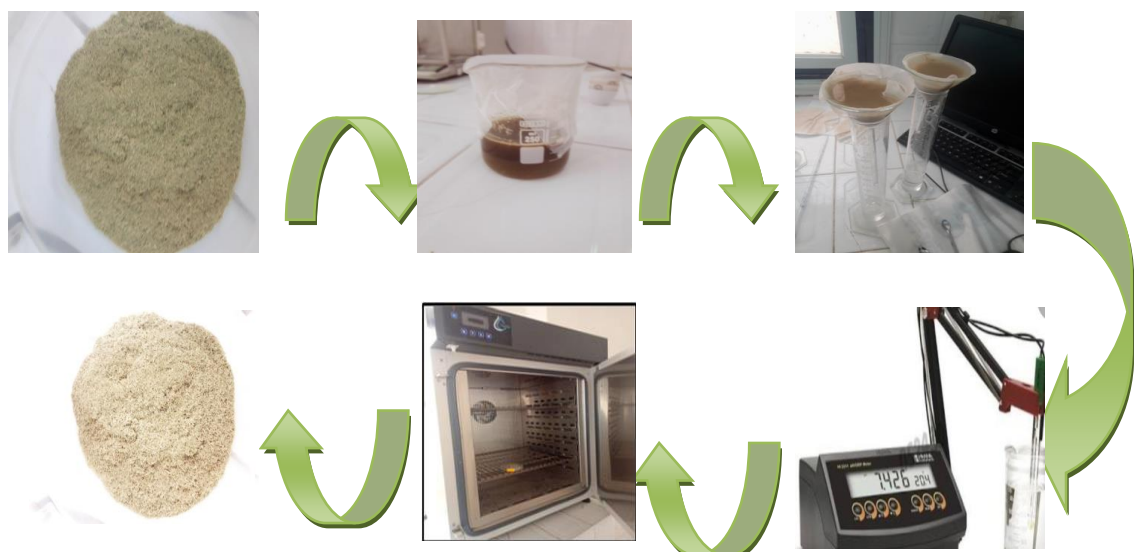


Figure III.5 : Etapes de traitement de surface de la fibre d'alfa.

### III.4: Préparation d'un film biopolymère à base d'amidon/ sans et avec charge (fibre alfa):

Nous avons d'abord préparé un film biopolymère sans charge selon les étapes suivantes. On a pesé 2.5g de l'amidon en suite on a le dispersé dans 20ml de l'eau distillée



Figure III. 6 : Etapes de la préparation du film biopolymère

Ensuite nous ajoutons 2 ml de solution de glycérol sous agitation à l'aide d'une tige de verre. Et pour assurer une bonne dissociation de l'amidon dans le mélange on a ajouté 3ml d'HCl (0,1mol/l).

Le mélange obtenu a été chauffé à une température de 90°C pendant 15 à 20 min à l'aide d'une plaque chauffante (sans oublier l'agitation à l'aide d'une baguette en verre comme il est montré dans la figure III.7



Figure III. 7 : Protocole expérimental de la préparation des échantillons.

Après environ 15 à 20 minutes, on a remarqué que le mélange est transformé en gel et devient visqueux. On a ajouté 1 ml d'hydroxyde de sodium NaOH (0,1 ml / L) pour réduire la viscosité du mélange. En suite on a vidé et distribué le mélange dans une plaque de verre



Ensuite on a séché les films à l'aire libre dans 24h



**Figure III.8 :** Film biopolymère sans charge naturel après le séchage.

❖ L'élaboration des différents composites a été réalisée de la même manière que celle de la matrice amidon. En effet, au mélange Amidon/eau/glycérol, différentes quantités fibre alfa, correspondantes au taux (1, 3 et 5% en poids), ont été ajoutés sous agitation magnétique pour maintenir la bonne dispersion de la charge.

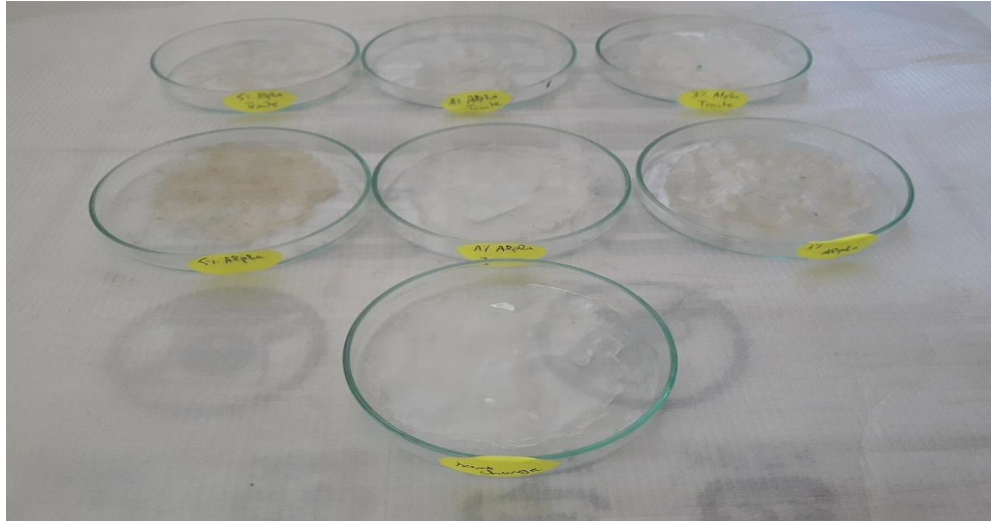
Les différents films : matrice amidon et ses différents composites réalisées dans ce travail sont représentées dans le tableau II.3 Suivant :

**Tableau III.3 :** Les différentes formulations réalisées.

	<b>Fibre alfa traite</b>	<b>Fibre alfa non traite</b>	<b>Amidon (g)</b>	<b>L'eau (ml)</b>	<b>HCl (ml)</b>	<b>Glycérol (ml)</b>	<b>NaOH (ml)</b>
<b>1%</b>	0.025 g	0.025 g	2.5 g	20 ml	3ml	2ml	1ml
<b>3%</b>	0.075 g	0.075 g	2.5 g	20 ml	3ml	2ml	1ml
<b>5%</b>	0.125 g	0.125 g	2.5 g	20 ml	3ml	2ml	1ml

**III.5 Préparation des films à base de amidon/ charge naturel (fibre alfa) :**

Après la préparation des composites à base de Amidon/fibre alfa (on a suivi les mêmes étapes qu'on a utilisés pour préparer des films biopolymères à base d'amidon sans charge) et la figure ci-dessous montre les différents films obtenus



**Figure III. 8 :** Biopolymère à base de l'amidon/Charge naturelle (fibre de Alfa)

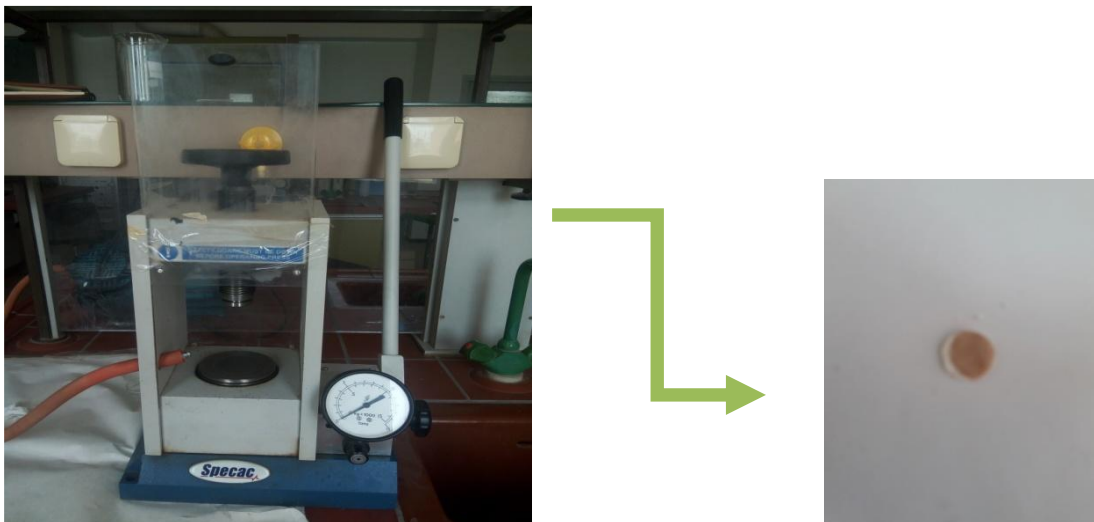
**III.6. Techniques et caractérisations :****III.6.1 Etude structurale :****III.6.1.1 Spectroscopie infrarouge Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRFT):**

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse physico-chimique qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique, à l'organisation et à la structure des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire [43].



**Figure III.9:** Appareil FT-IR

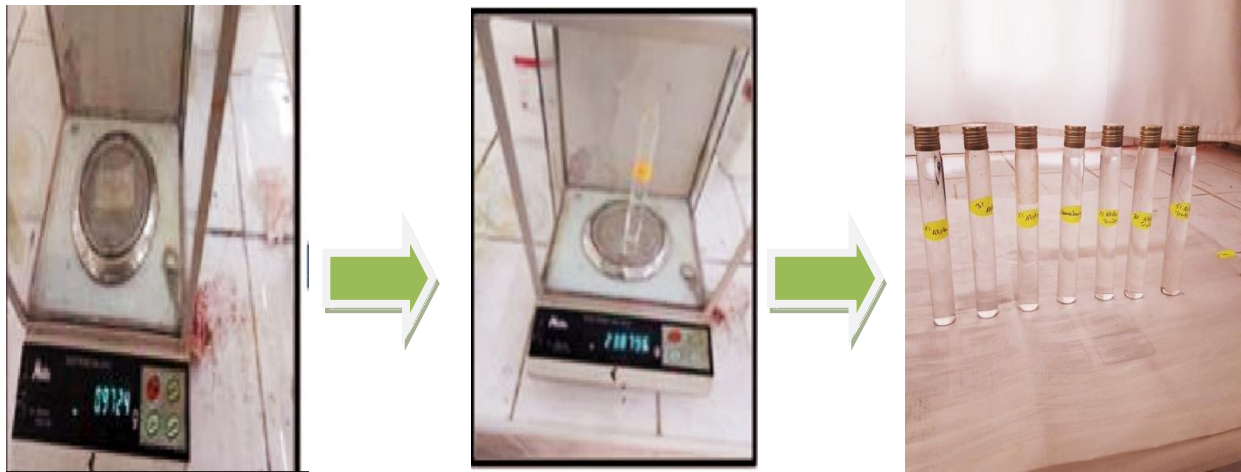
Les échantillons à analyser sont préparés sous forme des pastilles. Il s'agit de mélange une quantité de 0.001g de farine de fibre traitée et non traitée et une quantité de 0.2g de bromure de potassium KBr.



**Figure III.10:** Presse à vide

### III.6.2. Test de gonflement :

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude de gonflement des films préparés dans l'eau distillé. Pour cette raison, Premièrement, on a découpé des échantillons de composite ( films à base de l'amidon sans et avec charge organique) d'environ 30 mm de longueur et de section carrée de 1.5 mm de côté. Ces lamelles ont ensuite été placées dans des tubes à assai qui ont été remplis par l'eau distillé. Les tubes contenant les films et l'eau ont été laissé à la température ambiante est contrôlée précisément chaque jour. Ensuite on a pesé les échantillons chaque 24 heures et noté le taux de gonflement.



**Figure III.11** : Test de gonflement.

### III.6.3 .Test de vieillissement naturel

L'inconvénient majeur des matériaux à base de polymères reste leur forte sensibilité aux conditions atmosphériques due à la dégradation des chaînes macromoléculaires ou des interfaces dans les composites sous l'action du soleil, de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène. L'initiation de cette dégradation est provoquée essentiellement par l'absorption d'énergie radiative du soleil conduisant à des réactions photochimiques spécifiques, telle que, la rupture des chaînes, la peroxydation et la réticulation. Quel que soit le type de réaction, elle conduit à des changements indésirables dans les propriétés tels que : la coloration, la fissuration de la surface, la diminution de la  $T_g$ , le changement dans la résistance et l'allongement à rupture... etc ; ce qui réduisent fortement la durée de vie de ces matériaux. Le rayonnement solaire et, plus particulièrement les rayonnements ultra-violets (UV), est le principal facteur à l'origine de la dégradation des polymères en milieu naturel. Le taux de dégradation dépend alors de la composition du polymère, de l'interaction entre la résine et les espèces photo-actives, de l'oxygène et de l'intensité de la lumière [44].

Le test de vieillissement naturel a été fait comme suit :

Les films de l'amidon renforcé et non renforcé par les fibres d'Alfa ont été laissée à l'aire libre pendant un mois et demi et chaque une semaine on a pesé les films et prendre des photos pour chaque échantillon.

## IV. Résultats et discussion

### ❖ Remarque :

- ✓ Le signe (Y) signifie que les films d'un biopolymère est à base d'amidon pur
- ✓ Le signe (N) indique que les films des composites amidon/fibre d'alfa superficiellement non traité
- ✓ Le signe (T) indique que les films des composites amidon/fibre d'alfa superficiellement traité

## IV.1. Etude spectroscopique par Infrarouge

### IV.1.1. Spectre Amidon pur

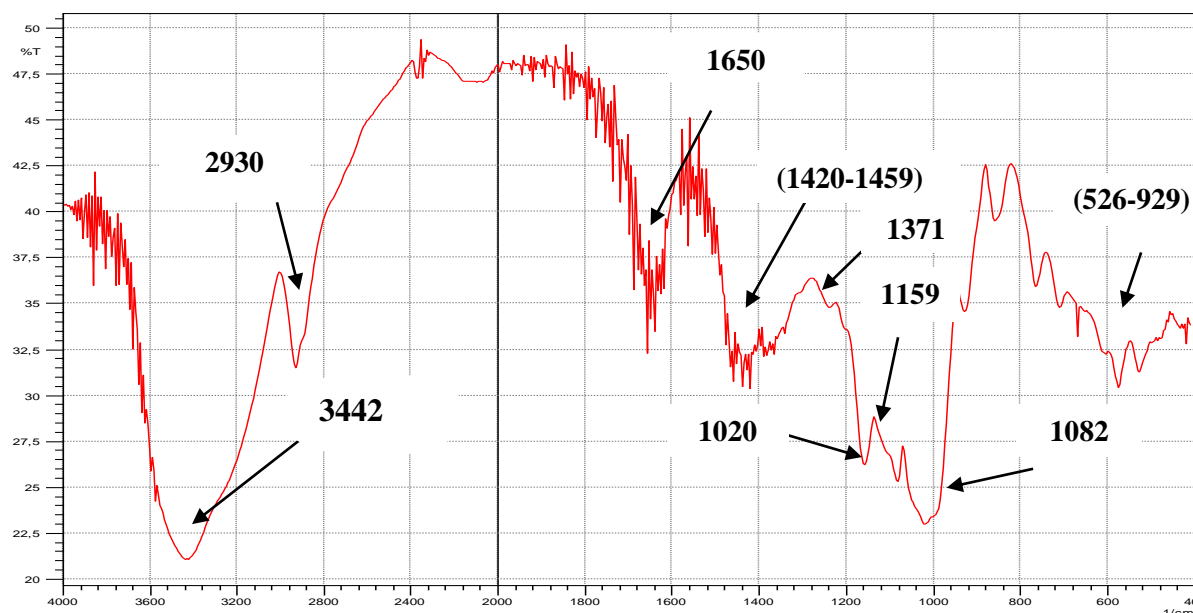
Pour déterminer les différents groupements fonctionnels existant dans l'amidon, nous avons effectué une analyse spectroscopique par IRTF. La figure ci-dessous montre le spectre infrarouge IR de l'échantillon de l'amidon pur.

Le spectre FTIR de l'amidon pure montre la présence de plusieurs bandes d'absorptions. Il apparaît sur le spectre la plupart des bandes caractéristiques d'amidon. La bande à  $3424\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la liaison (OH). Les bandes successives à  $1159\text{ cm}^{-1}$  et à  $1014\text{ cm}^{-1}$ ,  $1086\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques aux C-O-C  $\alpha$ -1,4 liaison glucose. La bande à  $2935\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'élongation des  $\text{CH}_2$ . Les bandes d'absorption sont rassemblés respectivement au tableau suivant:

**Tableau IV.1 :** Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR pour l'amidon pur

Vibration	Attribution	Nombre d'onde
Elongation	L'eau	3442
Elongation	$\text{CH}_2$	2930
Déformation	$\text{H}_2\text{O}$	1650
Déformation	$\text{CH}_2$	1459
Déformation	$\text{CH}_2, \text{CH}$	1420
Déformation	$\text{CH}_2, \text{CH}$	1371
Déformation	C-O-C $\alpha$ -1,4 liaison	1159
Déformation	Glucose	1082
Elongation	C-O-C unité glucose	1020
Vibration	C-O-H Squelette (conformation)	929-526





**Figure IV.1:** Spectre IRTF d'un biopolymère à base d'amidon pur

#### IV.1.2. Spectre de fibre alfa pur traité et non traité

Les figures IV.2 et IV.3 montrent les spectres FTIR des pastilles préparés par les fibres d'alfa. Les différentes bandes d'absorptions obtenues sont rassemblé dans le tableau IV.2 suivant:

**Tableau IV.2 :** Présente la lecture des spectres IRTF de la fibre d'alfa pur

Nombre d'onde (cm-1)	Fonction ou groupement chimique
3414	vibration de la liaison OH de groupement hydroxyle de la cellulose et hémicellulose.
2922 et 2849	caractéristiques de la liaison CH des groupements CH et CH <sub>2</sub> présentent dans la cellulose et hémicellulose.
1739	la vibration du groupement CO dans hémicellulose
1646	liaison OH indique la présentation de d'eau dans la fibre.
1520	la liaison C=C dans la lignine.
1247	la vibration de la liaison CO de groupes acétyles de la lignine et de hémicellulose.
1161	la liaison C-O-C de la cellulose.
1042	la liaison C=O de la cellulose

On constate qu'il y a une différence de la taille de la bande à  $3424\text{ cm}^{-1}$  qui attribuée à la liaison (OH) (cette bande est plus large dans le spectre de FTIR de fibre d'alfa traité. Ce qui confirme la fixation des fonctions OH sur la surface de fibre de alfa

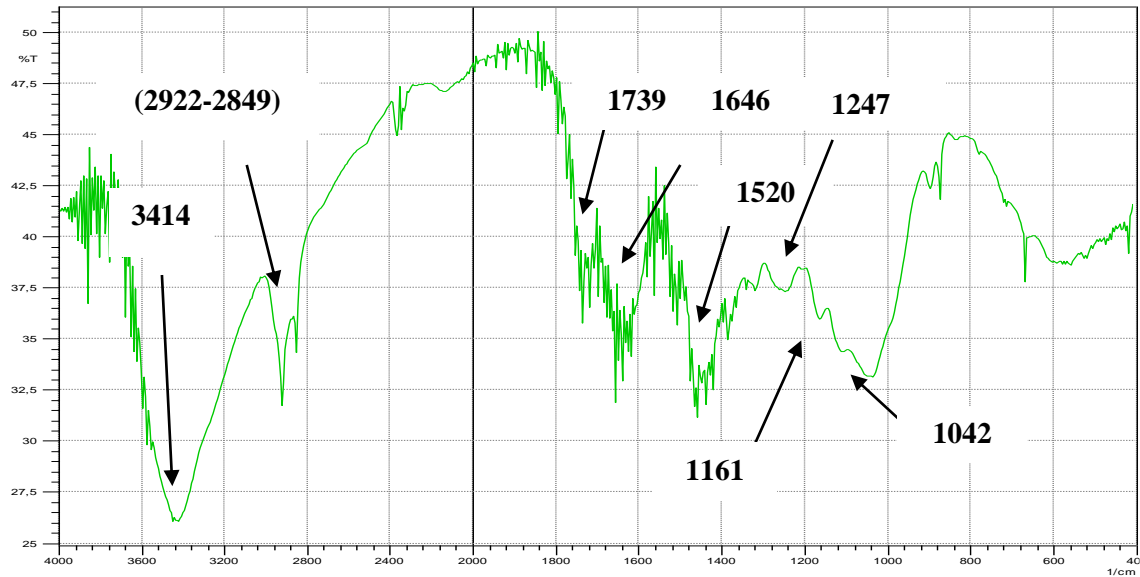


Figure IV.2. Spectre IRTF des fibres l'Alfa non traitée.

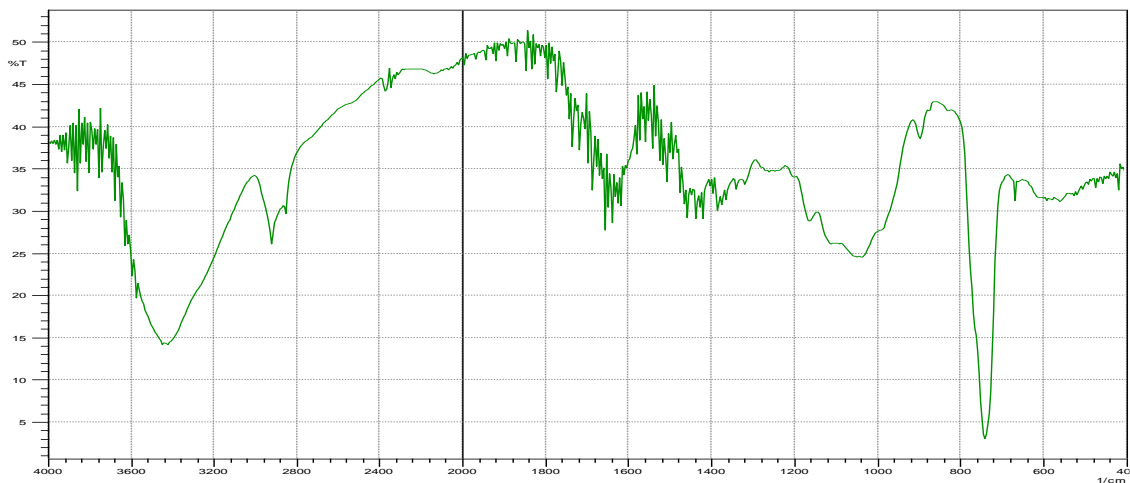
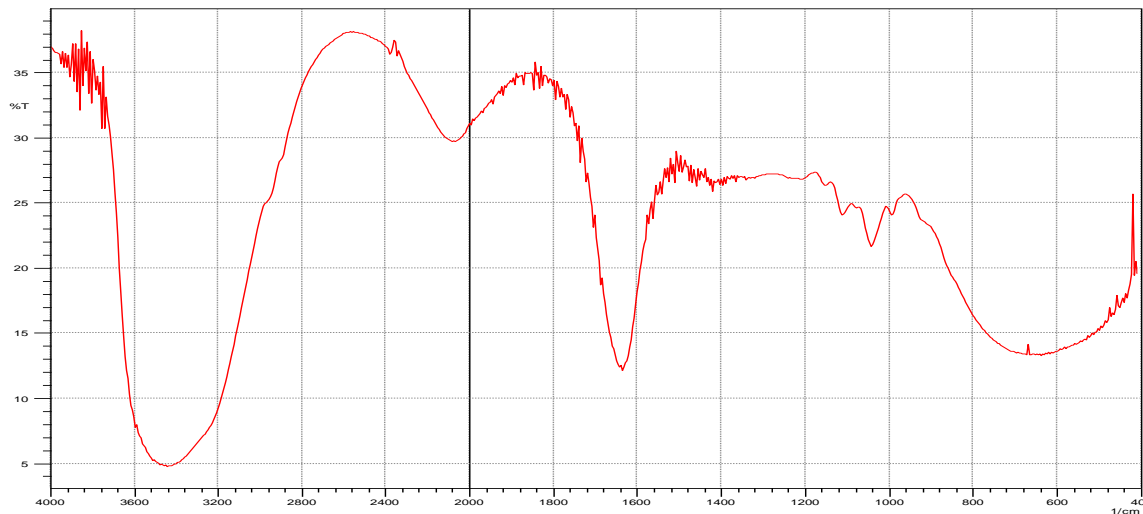
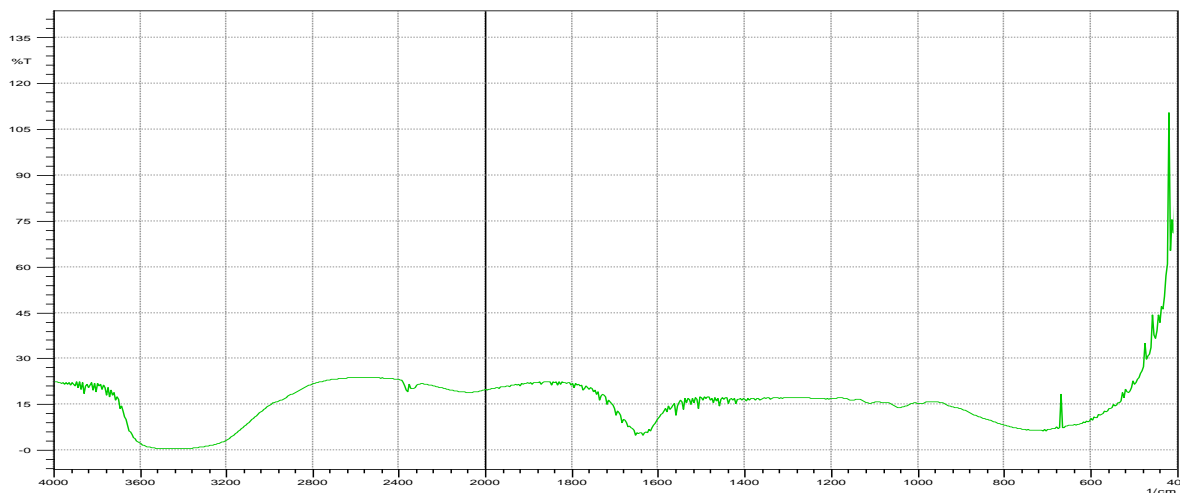


Figure IV. 3. Spectre IRTF des fibres l'Alfa traitée

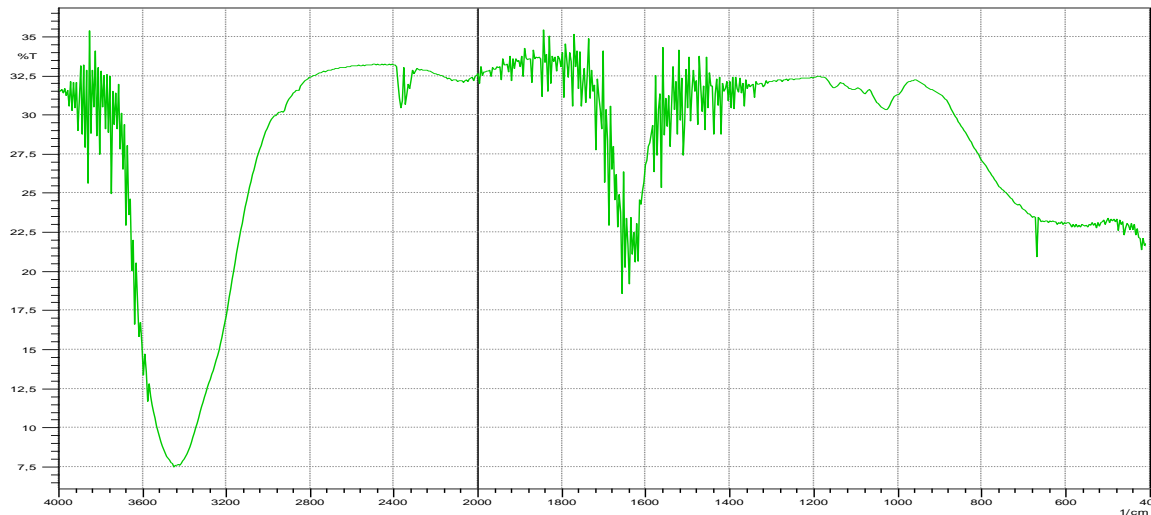
### IV.1.3 Spectre de la matrice biopolymère à base d'amidon sans fibre alfa



**Figure IV.4:** Spectre FT-IR de la matrice biopolymère à base d'amidon sans fibre alfa montrent les spectres d'infrarouge des composites à base d'amidon /fibre alfa non traité et superficiellement traité. Lorsqu' on compare ces spectres par le spectre de l'amidon pur on constate qu'il ya une grande déformation des bandes d'absorption. Cette déformation est peut être due à la réaction entre les fonctions de fibre alfa et les fonctions d'amidon (les fonctions OH à la surface de fibre alfa peuvent être réagit avec l'amidon)



**Figure IV.5 :** Spectre FT-IR de la matrice biopolymere à base d'amidon et 5% de fibre alfa non traité



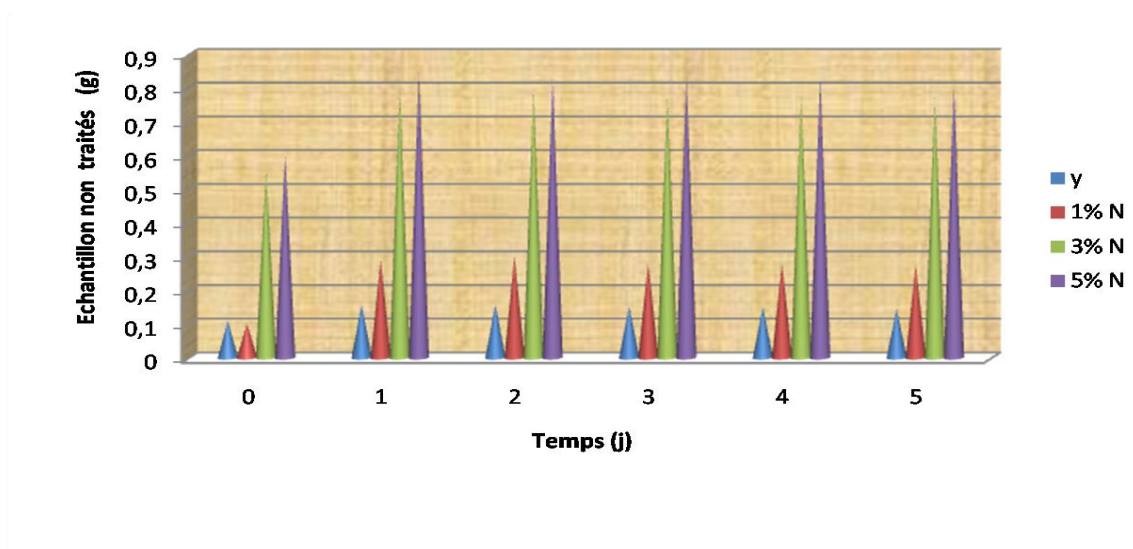
**Figure IV.6:** Spectre FT-IR de la matrice biopolymère à base d'amidon et 5% de fibre alfa traité

## IV.2. Etude test de gonflement :

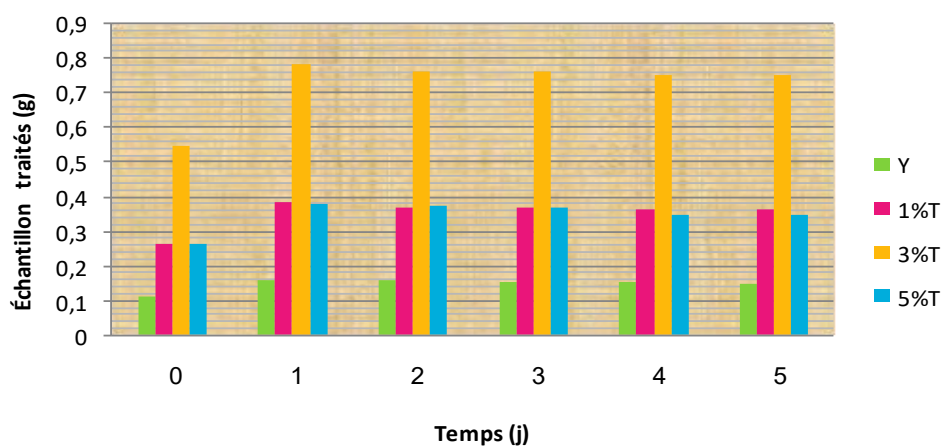
Les résultats de test de gonflement sont montrés dans les figures IV.7 et IV.8. Les résultats obtenus sont expliqués comme suit :

- ✓ La figure IV.6 illustre le gonflement des échantillons des films biopolymère à base d'amidon /fibre alfa non traité. On remarque que le gonflement des échantillons augmente d'une façon remarquable en fonction du temps jusqu'à la déformation des échantillons (rupture). Cette résultat permet de dire que l'incorporation d'une charge organique superficiellement non traité n'empêche pas la perméabilité de ces films

Le gonflement dans les échantillons de l'amidon /fibre alfa superficiellement traité est illustré dans la figure IV.7. On remarque que le gonflement diminue avec l'addition de 3 et 5% de la charge de fibre de alfa par-rapport aux films de bioplastique/1% fibre alfa. Cette remarque permet de dire que le taux de la charge de 3 et 5% sont des taux optimaux. Cette diminution est peut être due à la formation des liaisons rigides entre la matrice d'amidon et le fibre alfa superficiellement traité où ces liaisons peuvent rendre le biopolymère imperméable.



**Figure IV.7. :** Histogramme montre le test de gonflement des échantillons amidon/ fibre alfa non traité



**Figure IV.8. :** Histogramme montre le test de gonflement de échantillons amidon/ fibre alfa alcalin

### IV.3. Etude de vieillissement naturel :

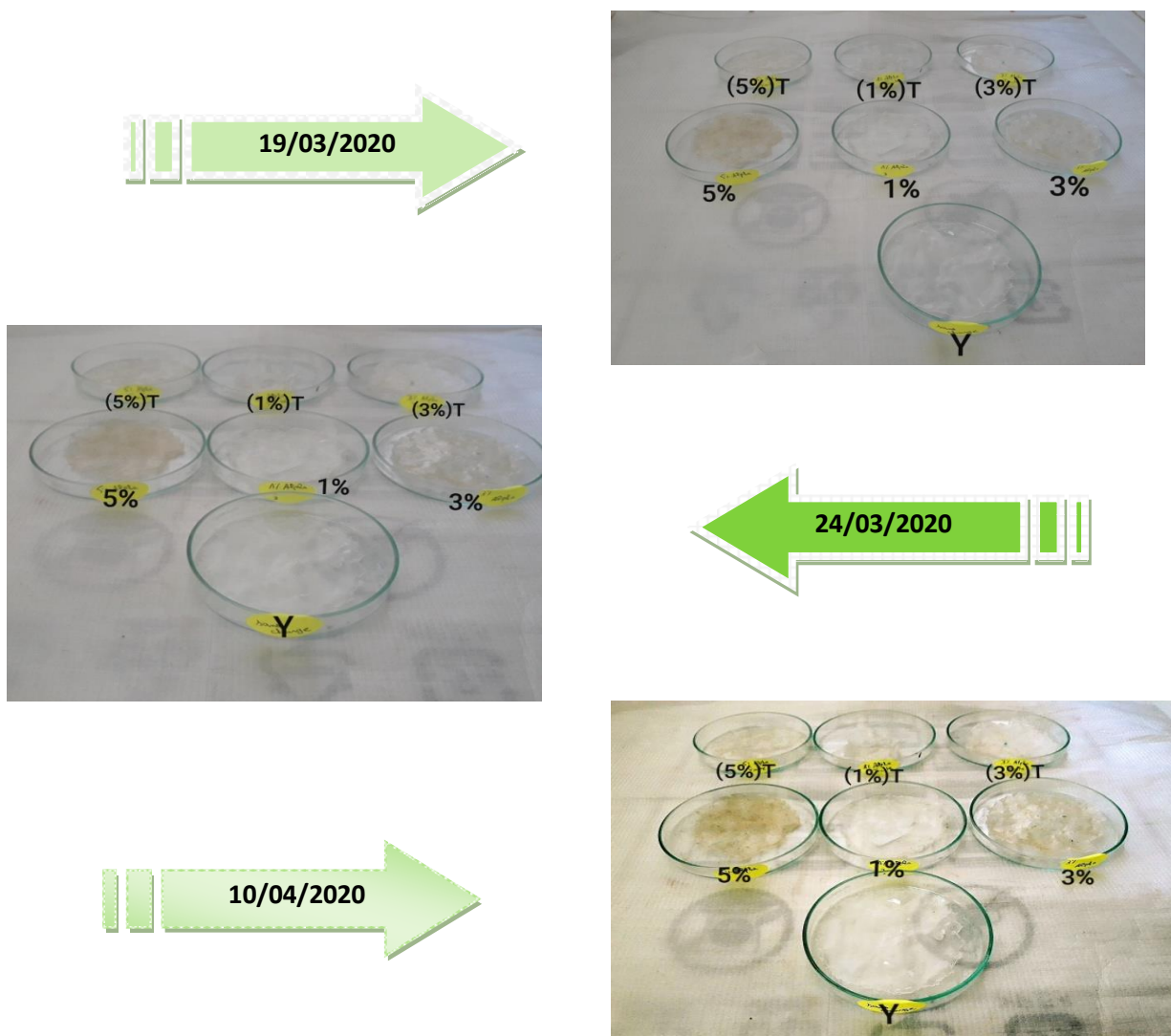
L'objectif de ce test est d'étudier la dégradation des biopolymère à l'air libre et au soleil, à l'abri de l'humidité et de l'eau.

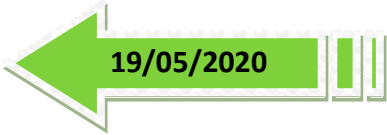
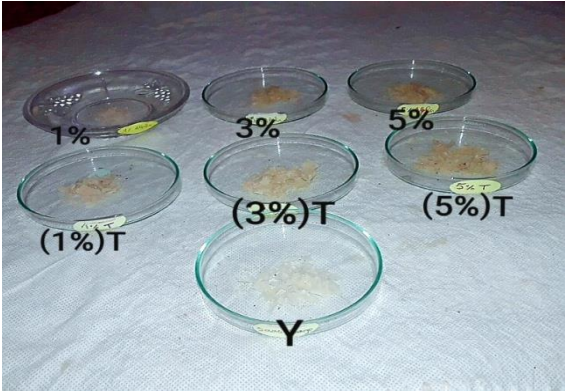
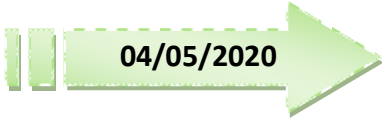
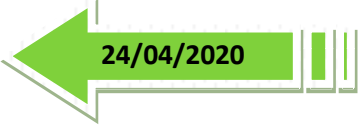
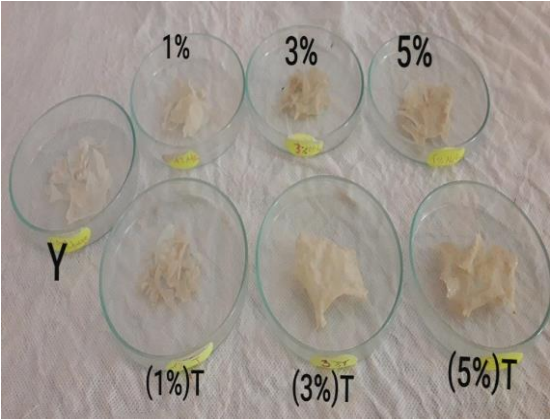
Les résultats de vieillissement naturel obtenus sont montrés dans les figures IV.8, IV.9 et IV.10. On constate que :

- Dans la première semaine la dégradation des biopolymère est très lente en fonction de temps. On observe aussi qu'il n'ya aucune dégradation pour les échantillons qui ont

été renforcés par le fibre alfa soit traité ou non traité Aucun changement de couleur ou de forme n'a été remarqué sur les échantillons

- Après un mois on note que les signes de dégradation appariaient (déformation et l'apparition de la couleur marron) presque dans tous les échantillons qui ont été renforcés par la fibre alfa non traité ; mais pour les échantillons à base d'amidon/fibre alfa traité on remarque que leurs couleur deviennent jaune et gardent un peut sa forme initiale ce qui permet de dire que l'incorporation de fibre alfa traité diminue la vitesse da dégradation de ce biopolymère.
- Après deux mois de l'exposition des notre échantillons à l'air libre on constate que la vitesse de dégradation augmente et les échantillons sot déformée et on a remarqué aussi de la couleur des échantillons devienne foncé (marron foncé) (surtout les échantillons a base d'amidon /fibre alfa). Cette dégradation et peut être due à la présence d'une charge organique dans la matrice de biopolymère où le taux de dégradation de cette charge est plus élevé ce qui favorise et accélère la dégradation de notre échantillons.





**Figure IV.9 :** Echantillons exposé à l'aire libre (vieillessement naturel) pendant un deux mois.

# CONCLUSION GENERAL

---

## Conclusion général

Ce travail avait pour objectif la synthèse et la caractérisation d'un biocomposite a base de l'amidon renforcée par une charge naturelle (fibre alfa alcalin et non traité, nous avons choisi de traiter la plante d'Alfa avec de la soude qui représente l'un des traitements le moins cher et le plus facile à réaliser. En effet, cette ressource végétale constitue une ressource renouvelable, de faible coût, naturellement biodégradable et possède de nombreuses qualités techniques élevées.

Les différents résultats obtenus permettent de conclure :

- ✓ La caractérisation par la spectroscopie FT-IR montre que le traitement superficiel de la charge organique incorporé dans la matrice polymérique (fibres alfa) améliore l'interaction entre les fibres de l'alfa et les différents groupements fonctionnels de biopolymère préparé à base d'amidon.
- ✓ Le test de vieillissement naturel permet de dire que l'addition de fibre alfa traité dans la matrice de l'amidon diminue la vitesse de dégradation de biopolymeres synthétisé et augmente la résistance au vieillissement de la matrice de biopolymère à base d'amidon
- ✓ Les résultats du test de gonflement permettent de dire que l'absorption de l'eau augmente dans les biopolymères renforcés par une charge organique (fibre alfa) non alcalin, mais l'addition des fibres de l'alfa alcalin diminue l'absorption de l'eau dans la matrice polymérique. Ce qui permet de dire que l'incorporation des fibres de l'alfa alcalin augment l'imperméabilité de l'eau dans la matrice de ce boipolymère élaboré.



# Références Bibliographiques

---

## Références bibliographiques

- [01] : L.Bouzidi, S.chanoune, «Elaboration et Caractérisation d'un Composite Totalement Biodégradable », mémoire de master, Université Abderahmen Mira – Bejaia, Algérie (2017).
- [2] : H. Hamadouche, N.Bouarab, « Fabrication et caractérisation thermique d'un film biodégradable a base d'amidon de maïs renforcé par une organo argile», mémoire de master, Université M'hamed Bougara – Boumerdas, Algérie (2017).
- [3] : B.Mohamed reda, «Synthèse d'un polymère photoluminescent », mémoire de master, Université Dr. Moulay Tahar Saida, Algérie (2017).
- [04]: M.Bensaid, « Etude des polymères par dynamiques moléculaire», thèse doctorat, université d'Oran des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, Algérie (2015).
- [5] : I. ZOUBIR, « Elaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère-ZnO», mémoire de master, université de Tlemce, Algérie (2017).
- [6] :A. Methia, M. Rezzoug, «Etude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé a base de PEHD», mémoire de master, Université Abderrahmane Mira – Bejaia, Algérie (2017).
- [7] : I.Djoudi, « Etude de la stabilisation du polychlorure de vinyle (PVC) et les phénomènes de dégradation », mémoire magister, Université de Biskra, Algérie (2007).
- [8] :A. Ait-zoura Ali, S. Chikbouni, « Modélisation de l'influence d'une charge minérale et d'un cycle de recyclage sur la diffusion de l'irganox 1076 dans un emballage alimentaire à base de polyéthylène haute densité», mémoire de master, Université Abderrahmane Mira – Bejaia, Algérie (2017).
- [9] : P. Weiss, La chimie des polymères, «Support de Cours (Version PDF)», Université Médicale Virtuelle Francophone, Société Francophone de Biomatériaux Dentaires (2010).
- [10] : N.Nardjese ,«Synthèse et caractérisation de Copolymères Séquencés a Séquence Hydrophiles de poly(1,3-dioxolane ), de poly ( éthylène glycol) et de poly(N-vinylpyrrolidone )», mémoire de magister , Université D'oran , Algérie (2008)
- [11] : M.Daci, « Analyses et dégradation de polystyrene contenant l'azote et le soufre », mémoire magister, Université de Biskra, Algérie (2007).
- [12] : [En ligne];disponible sur le site: <http://mms2.ensmp.fr/mat-paris/elaboration/polycop/ch-4-Elab-polymeres.pdf>, Date de consultation : 19/01/2020 (9h.45min).
- [13] :F. Annab, K. Zdira, « Etude de la polymérisation cationique et modification du 4-vinyle chlorure de benzyle », mémoire de master, université Larbi Ben M' Hidi Oum El Bouaghi Algérie (2015).

## Références Bibliographiques

---

- [14] : D. Tabli, « Etude de Nanocomposite de Semiconducteur TiO<sub>2</sub> Dispersé dans la Matrice de Polyépoxyde », , mémoire de master, Université de Bouira, Algérie (2015).
- [15] : N. Guemaz, « Préparation et étude de la stabilité thermique des polyurethanes », mémoire de magister, l'université Ferhat Abbas Setif, Algérie (2012).
- [16] : S.Ithri, L.Teklal, « caractérisation d'une géomembrane soudée utiliser pour l'étanchéité d'une station d'épuration des eaux usées», mémoire de master, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, Algérie (2016)
- [17] :Y. Bendahma, « Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques», mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Algérie (2011).
- [18]: W.Manseur, « la polymérisation par condensation de quelques monomères industriels comme l'acide organique industriel avec les alcools organiques ou amines pour obtenir des polymères qui ont des applications industrielles», mémoire de master, Universite Larbi Ben M'Hidi Oum El Bouaghi, Algerie (2013).
- [19] : S.Abdoulaye, « Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage», Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France (2008).
- [20] :[En ligne];disponible sur le site: <http://www.cndp.fr/portailsdisciplinaires/fileadmin/user-upload/Physiquechimie/Ressources-RNSTL/Polymeres.pdf>, Date de consultation : 24/01/2020(13.42).
- [21] : O.Zaki, «Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène», Thèse de doctorat, Université de Paris-Est, Paris (2008).
- [22] : S.Soufi, « Elaboration et Caractérisation d'un Bio-composite à Base de PEHD Recyclé et de la Fibre de Lin», mémoire de master, Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie (2019).
- [23] : I.Benakli, F. Hamani, « Etude des Bio composites à Base de Polymère Biosourcé PHBV et Fibres Alfa», mémoire de master, Université Abderahmen Mira – Bejaia, Algérie (2016).
- [24] : [En ligne];disponible sur le site: <http://hmf.enseiht.fr/travaux/bei/beiere/book/export/html/2116>, Date de consultation :30/08/2020 (1h2.33min).
- [25] :L. Behloul, L.Hamdaoui, «Effet d'un Renfort Biodégradable sur les Propriétés Physico-mécaniques d'un Biopolymère», mémoire de master, Université Abderahmen Mira – Bejaia, Algérie (2015).

## Références Bibliographiques

---

- [26] :J. Charlotte, «Vieillessement des Biopolymère : étude structurale et fonctionnelle Biopolymers aging : structural and functional study», Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France (2013).
- [27] : « Chimie Végétale Vers Des Produits Biosourcés», [En ligne];disponible sur le site: [www.techniques-ingenieur.fr](http://www.techniques-ingenieur.fr) , Date de consultation :12/03/2020 (1h.45min)
- [28] : L.Bouaboud,I.Ouadfe, «Élaboration et caractérisations de films composites et nanocomposites à base d'amidon thermoplastique renforcé par la cellulose» , mémoire de master ,Université M'hamed Bougara – Boumerdas , Algérie (2017).
- [29]: Jean-Luc Wertz, « L'amidon et le PLA : deux Biopolymère sur le marché », Document ValBiom – Gembloux Agro-Bio Tech, [En ligne];disponible sur le site: <http://www.valbiom.be/files/library/Docs/Biopolymeres/amidonpla20111297333283.pdf>
- [30] : A. David, «Etude de dérivés d'amidon : relation entre la structure et le comportement thermomécanique», Thèse doctorat, Université de Lille, France (2017).
- [31]: D, Henri., J.L, Malwiak. M, Irène. «Amidon Alimentation et nutrition humaine». Paris: esf editeur France (1992).
- [32] : P. Mbougoung, « Influence des amidons natifs ou acetyles de manioc et de pomme de terre sur les propriétés physico-chimiques et texturales du pate de boeuf (bos indicus)», Thèse de doctorat , Université de Ngaoundéré Cameroun,2009.
- [33] : Ana-Maria Dospinescu–Rosu, « Synthèse et étude d'amidons modifiés pour le développement de procédés d'oxydation du benzo[a]pyrène, un modèle de polluant organique persistant », Thèse doctorat, Universite du Littoral Cote D'opale, Dunkerque, France (2011).
- [34] : F, Ben Dhieb, « Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane», mémoire de master, Universite Laval, Canada (2014).
- [35] :K. Khelladi, S.Kherzi, « Caractérisation et étude de la biodégradation des mélanges PLA/Amidon et de leurs nanobiocomposites ternaires PLA /Amidon/C30B», mémoire de master, Université Abderrahmane Mira De Bejaia, Algérie (2015).
- [36] : F.Jbilou, P. Degraeve, & I. Sebti, «Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables» [En ligne];disponible sur le site: <https://projet.liris.cnrs.fr/cnriut08/actes/articles/128>.
- [37] :M. Maiza, « Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l'acide polylactique-Plastifiants», Thèse doctorat, Universite Ferhat Abbas - Setif 1, Algérie (2016).
- [38] : H. Boudjema, «Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables », Thèse doctorat, Université d'Oran 2, Algérie (2016).

## Références Bibliographiques

---

- [39] : S.Djellali, « Elaboration, caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA», Thèse de doctorat, Université Setif1, Algérie (2014).
- [40] : A. Stanojlovic-davidovic, «Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles -Application à l'emballage alimentaire», Thèse de doctorat, Université Du Sud Toulon-Var , France (2006).
- [41] : N.Chenikhar ,« Etude des propriétés mécaniques d'un matériau à base d'Amidon, polymère argile préparé par mélange à l'état fondu », mémoire de master, Université MOHAMED KHIDER – BISKRA, Algérie (2016).
- [42] : A.OUCIF ALOUANE,« Valorisation des déchets de la pomme de terre par la fabrication de bioplastique dans la région de Souf», mémoire de master, Université ECHAHID HAMMA LAKHDAR -El OUED, Algérie (2016).
- [43] : A. Abdelkader, «Etude par Spectroscopie Infrarouge et Raman de la transition de phase dans le Picrate de Pyridine», mémoire de master, Université 8 MAI 1945 DE GUELMA, Algérie (2016).
- [44] :N. Thanh hoi, «Vieillissement artificiel et vieillissement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre : approche nanoscopique de l'étude des interphases», Thèse de doctorat, Université de Toulon var ,France (2014).