



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} KAHLUCHE KHADIDJA

M^{elle} MAASKRI FARIDA

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des matériaux

Sujet :

**Elaboration et dégradation d'un film plastique à base
d'amidon et étude de rétention**

Soutenu le : 21/06/2017

Devant le jury:

M^{dm} I.ABDELMALEK	Président MCB	UNIV .Tiaret
M^{elle} H.SEHIL	Examineur MCB	UNIV .Tiaret
M^{elle} L.BENNABI	Encadreur MCB	UNIV .Tiaret

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le Dieu, notre créateur de nos avoir donné les forces, la volonté et le courage afin d'accomplir ce travail.

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de chimie de l'université Ibn Khaldoune de Tiaret.

Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur M^{lle} L. BENNABI MCB à l'université de Tiaret qui a proposé le thème de ce mémoire, pour ses conseils et de nous avoir dirigé du début à la fin de ce travail.

Nous tenons à remercier Madame I. ABDELMALEK MCB à l'université de Tiaret pour avoir accepté de présider le jury de cette mémoire.

Nous tenons à remercier M^{lle} H. SEHIL MCB à l'université de Tiaret pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous sommes très contentes d'exprimer notre profonde reconnaissance M^{lle} L. BENNABI le chef de département de chimie pour son aide précieuse.

Nous tenons à remercier toute l'équipe de laboratoire de graduation de chimie de nous avoir aidé pendant la réalisation de ce travail.

Finalement, nous tenons à exprimer nos remerciements vont à tout ce qui participe à réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes chères parents qui m'ont aidées toujours
pour votre amour, votre sacrifice votre patience
inconditionnel.*

*A mes chères sœurs KHALDIA, WAHIBA, ASMAA
et mon frère MOHAMED.*

A chère binome K, KHADIDJA et toute sa famille.

*Sans oublier tous les professeurs de moyenne KHALED BEN
ELWALIDE et tous les élèves.*

MAASKRI FARIDA



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*La lumière de mes jours, la source de mes efforts,
la flamme de mon cœur ma vie et mon bonheur ma très
chère grande sœur que j'adore.*

A mama décédée que Dieu ait pitié d'elle, à mon père.

A mes chères frères et sœurs et mon petit ange

*ABDELOUAHEB en témoignage de mon affection fraternelle
de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie
plein de bonheur et de succès et que Dieu le tout puissant vous garde
et vous protège.*

*A chère binome M. FARIDA et toute sa famille. A très
chères amis de toujours HAYAT.Y et ANISSA.B et tout mes
collèges, veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon
amour et mon respect le plus profond et mon affection la plus
sincère. A tous mes cousins et mes cousines et je souhaite que
Dieu vous protège et garde, et à tous ceux m'ont aidée.*

KAHLOUCHE KHADIDJA

Résumé	
Introduction générale.....	01

Etude Bibliographie

Chapitre I : Généralités Sur L'amidon

I. L'amidon.....	03
I.1.Définition.....	03
I.2. L'amidon plastifié.....	04
I.3.Composition et structure primaire de l'amidon.....	04
I.3.1.L'amylose.....	05
I.3.2. L'amylopectine.....	06
I.4. Morphologie et structure fine de l'amidon.....	07
I.4.1. Morphologie des grains d'amidon.....	07
I.4.2.Ultrastructure des grains d'amidon.....	08
I.5.Structure cristalline des grains d'amidon.....	10
I.6. Propriétés physico-chimiques.....	12
I.6.1. Propriétés physiques.....	12
I.6.2. Propriétés chimiques.....	13
I.7. Utilisation de l'amidon dans l'industrie.....	14
I.8. Les cinq phases de l'amidon dans l'eau.....	17

Chapitre II : Les Plastifiants

Introduction.....	18
II. Les plastifiants.....	19
II.1.Définition.....	19
II.2. Le rôle du plastifiant.....	20
II.3.Plastification de l'amidon.....	20

II.4.Choix du plastifiant.....	22
II.5. Les familles de plastifiants.....	23
II.5.1.Les Phthalates.....	23
II.5.1.1.Utilisations.....	25
II.5.2.Les Benzoates.....	25
II.5.2.1.Production et utilisation.....	25
II.5.2.2.Propriétés physico-chimiques.....	27
II.5.3.Les Trimellitates.....	27
II.6. Autres familles des plastifiants.....	28
II.7 Classification des plastifiants.....	28
II.7.1. Plastifiants primaires.....	28
II.7.2. Plastifiants secondaire.....	28
II.8. Mode d'action des plastifiants.....	29
II.9. Mécanisme de plastification.....	29
II.9.1.Plastification externe.....	30
II.9.2.Plastifiant interne.....	30
II.10.La dégradation.....	31
II.10.1.Dégradation chimique.....	31
II.10.2.Dégradation enzymatique.....	32
II.11. Méthodes d'interprétation de la biodégradation d'un polymère.....	32

Chapitre III : Etude expérimentale

III.1.Introduction.....	34
III.2.But de l'étude.....	34
III.3.Matériels et produits.....	34
III.4.Préparation des films.....	36
III.4.1. Protocole.....	36
III.5.Etude de rétention des films plastiques.....	38
III.6.Etude de dégradation chimique des films plastiques.....	42
III.7.Etude comparative entre les films PEG, Urée, Sorbitol dans l'eau et les pH 1.2, pH 7.4.....	50

Conclusion général

CHAPITRE I

Figure I.1: Structures chimiques de : (a) l'amylose, (b) D-glucopyranose. (c) Représentation schématique de l'amylose.

Figure I.2: Structure chimique et représentation schématique de l'amylopectine.

Figure I.3: Observations par microscopie électronique à balayage des grains d'amidon de manioc (a) et par microscopie optique en lumière polarisée des grains de maïs cireux (b).

Figure I.4: Image MET d'une coupe ultrafine d'un grain d'amidon de maïs cireux partiellement hydrolysé à l'acide chlorhydrique (inclusion dans une résine, colorée par une solution aqueuse d'acétate d'uranyle et de citrate de plomb).

Figure I.5 : Grains de différents amidons observés en MEB (grossissement x 280)

Figure I.6 : Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon.

CHAPITRE II

Figure II.1 : Différents états de l'amidon.

Figure II. 2: Variation de la température de transition vitreuse d'un amidon de pomme de terre stocké à 57% d'humidité relative en fonction de la teneur en glycérol.

Figure II.3 : Formule de DOP.

Figure II.4 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

CHAPITRE III

Figure III.1 : L'amidon de maïs

Figure III.2 : Glycérol

Figure III.3 : PEG

Figure III.4 : Urée

Figure III.5 : Sorbitol

Figure III.6: Structures chimiques des plastifiants utilisés.

Figure III.7 : Les films plastiques avant de placer dans l'étuve.

Figure III.8: L'effet du volume plastifiant sur la rétention.

Figure III.9: L'effet du choix de plastifiant sur la rétention.

Figure III.10:Rétention du plastique Amidon-Glycérol dans pH=1.2.

Figure III.11:Etude de rétention et dégradation des films dans le pH=1.2.

Figure III.12 : Etude de rétention et dégradation des films Amidon -glycérol.

Figure III.13 : Etude de rétention et dégradation des films dans le pH=7.4.

Figure III.14 : Etude comparative entre les films plastiques.

CHAPITRE I

Tableau I.1: Les propriétés physico-chimiques de l'amylose et de l'amylopectine.

Tableau I.2 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques.

CHAPITRE II

Tableau II.1: Les propriétés physico-chimiques de benzoates.

CHAPITRE III

Tableau III.1 : Les différents films plastiques obtenus.

Tableau III.2: L'effet du volume plastifiant sur la rétention.

Tableau III.3 : L'effet du choix de plastifiant sur la rétention.

Tableau III.4: Rétention du plastique Amidon-Glycérol dans pH=1.2.

Tableau III.5: Etude de rétention et dégradation des films dans le pH=1.2.

Tableau III.6: Etude de rétention et dégradation des films Amidon-glycérol.

Tableau III.7: Etude de rétention et dégradation des films dans le pH=7.4.

Tableau III.8 : Etude comparative entre les films plastiques.

LISTE DES ABBREVIATIONS

LES UNITES

g : gramme

m : mètre

mol : mole

nm : nanomètre

kJ : kilojoule

kg : kilogramme

kT : kilotonne

BTIT : Blessed Tree for Information Technology

CEN : Comité Européen de Normalisation

DEHP : Bis (2-éthylhexyle) de Phtalate

DIBP : Diisobutyl Phtalate

DIDP : Diisodecyl Phtalate

DINP : Diisononyl Phtalate

DOP : Dioctyle de phthalates

DP : Le Degré de Polymérisation Moyen

DRX : La diffraction de rayons X

EMS : L'énergie Mécanique Spécifique

FTIR : Fourier Transforme Infra Read spectroscopy

MET : Microscopie Electronique en Transmission

PCL : Polycaprolactone

PLA : Poly (Acide Lactique)

PVC : Polychlorure de Vinyle

Te : La température d'ébullition

Tg : La température de transition vitreuse

TTDT : Thrombin Time Dilution Test

Depuis le siècle dernier le développement de la science des polyméries s'est accomplie grâce aux progrès de la chimie, la chimie apporte des fonctions nouvelles ou assemble différents fonctions pour répondre aux nouveaux besoins dans le domaine environnemental au quotidien. En effet des traitements physiques et physico-chimiques spécifiques confèrent aux matériaux polymères des performances nouvelles et originales telles que le caractère hydrophile hydrophobe, le pouvoir absorbant, la capacité d'absorption. Le développement des matériaux polymères a connu un essor phénoménal. Leurs propriétés modulables et les larges domaines d'applications de ces matériaux ont permis d'importantes avancées dans des domaines très variés (médical, industriel....)

A ce jour, ils font partie intégrante de notre environnement quotidien et promettent encore de nombreux progrès dans les domaines les plus divers (électronique moléculaire, production de l'environnement,.....)

Récemment il est apporté que les polymères à base d'amidon sont de très bon absorbant, dans le domaine des bio polymères, l'amidon est souvent utilisé comme un polymère thermoplastique. Toutefois, l'amidon n'est pas un matériau thermoplastique à l'état naturel et doit donc être plastifié [1].

Le processus de transformation de l'amidon en thermoplastique concerne la transformation des granules d'amidon semi-cristallins en des matériaux homogènes par destruction des liaisons hydrogène entre les macromolécules sous l'effet de cisaillement et de pression. Dans ce processus, en présence d'un plastifiant (glycérol, sorbitol, urée ...) et sous l'action de la température et de l'effet du cisaillement, de nouvelles liaisons hydrogènes entre plastifiant et amidon sont formées en remplacement des liaisons hydrogènes entre les molécules d'amidon, l'amidon est ainsi plastifié [2, 3].

INTRODUCTION GENIRALE

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la plastification de l'amidon pour cela ce mémoire de master sera organisé comme suit ;

Le premier chapitre est une analyse sur l'analyse bibliographique concernant l'amidon et ses applications et le second chapitre est dédié aux plastifiants d'une manière générale, une étude de dégradation des films sera élaborée.

Le troisième chapitre il s'agit de préparer des films biodégradables à base d'amidon et étudier son pouvoir de rétention d'eau et ceci dans plusieurs solutions, tampon de différents pH et l'eau distillée, pour cibler son utilisation ultérieure et calculer la capacité d'adsorption des films préparées.

Introduction

Dans l'industrie agronomique, les résultats d'études sur les amidons permettent de cultiver des espèces qui produisent l'amidon avec des propriétés souhaitées. L'amidon est également utilisé dans d'autres nombreux secteurs industriels : la production papetière, l'industrie Pharmaceutique, cosmétique, textile, etc. Il est également devenu ces dernières années un candidat potentiel pour la fabrication de biocarburants.

I. L'amidon

I.1.Définition

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale. C'est la principale substance glucidique de réserve des végétaux supérieurs. Il représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve dans les organes de réserve des plantes telles que les céréales (30-80 % de la matière sèche (ms)), les tubercules (60-90 % ms) et les légumineuses (20-25 % ms). Des études sont activement menées de par le monde sur l'amidon pour différentes applications [4]. Dans l'industrie des composites et des nano composites, l'amidon peut être utilisé comme charge renforçant et/ou comme résine. Grâce à sa biodégradabilité et de sa renouvelable, l'amidon est une solution aux problèmes d'emballages plastiques.

L'amidon constitue la principale source d'énergie pour l'alimentation humaine et animale, c'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable et peu coûteux. Avec des propriétés fonctionnelles souhaitées, l'amidon pourrait jouer un rôle dans l'amélioration de la qualité de différents produits alimentaires et pourrait remplacer l'amidon chimiquement modifié qui est couramment utilisé dans de nombreux produits comme épaississant, gélifiant, liant, matières sucrantes.

I.2. L'amidon plastifié

Les plastifiants traditionnels utilisés pour la plastification de l'amidon sont des polyalcools comme le glycérol, le glycol, le sorbitol, les sucres et l'éthanol amine, mais le plastifiant principal utilisé dans l'amidon thermoplastique est le glycérol. La proportion de plastifiant et sa nature chimique influencent fortement les propriétés physiques de l'amidon thermoplastique [5,6].

I.3. Composition et structure primaire de l'amidon

La composition et la structure de l'amidon, qui dépendent de l'origine botanique [7]. L'amidon est un hydrate de carbone de formule brute $C_6H_{10}O_5$. Il est constitué à (98–99 %) d'un mélange de deux polymères naturels : l'amylose et l'amylopectine qui se composent de molécules de α -D-glucopyranose (ou α -D-glucose ou encore anhydroglucose) et se présentent sous forme cyclisée.

L'amylose est une macromolécule quasiment linéaire et l'amylopectine est une macromolécule très fortement ramifiée.

Les autres constituants (1-2 %) de l'amidon sont les lipides, les protéines, les minéraux et le phosphore localisés aussi bien à la surface de l'amidon qu'à l'intérieur. Ces constituants, quoique mineurs et présents en faible quantité, sont susceptibles de modifier les propriétés physico-chimiques de l'amidon.

Du point de vue du taux d'amylose (qui dépend de l'origine botanique), il existe trois types d'amidon :

- L'amidon standard (20-35 % d'amylose).
- L'amidon cireux (moins de 15 % d'amylose).
- L'amidon mutant ou amylose (+de 40 % d'amylose).

Certaines espèces aux génotypes dits mutés ont des teneurs en amylose très faibles ou très élevées. C'est le cas du maïs cireux (waxy maize) (moins de 1 % d'amylose) et l'amylomais (près de 80 % d'amylose).

I.3.1.L'amylose

L'amylose est une macromolécule essentiellement linéaire constituée d'unités D-anhydro glucopyranose liées principalement par des liaisons de type α (1-4). On trouve quelques points de branchement (liaisons α (1-6)). Le nombre de ramifications est d'autant plus élevé que la masse moléculaire est élevée. Les deux extrémités ont des fonctionnalités différentes. En position C4 se trouve l'extrémité non réductrice et en position C1 l'extrémité réductrice due à une fonction hémiacétalique de l'alcool secondaire terminal (**Figure I.1**).

L'amylose native contient (500 à 6000) unités glucosyl selon l'origine botanique, réparties en plusieurs chaînes dont le degré de polymérisation moyen (DP) est de l'ordre de 500 et sa masse moléculaire moyenne en poids est comprise entre 10^5 et 10^6 , ce qui est dix fois plus grande que celle des polymères conventionnels synthétiques [8].

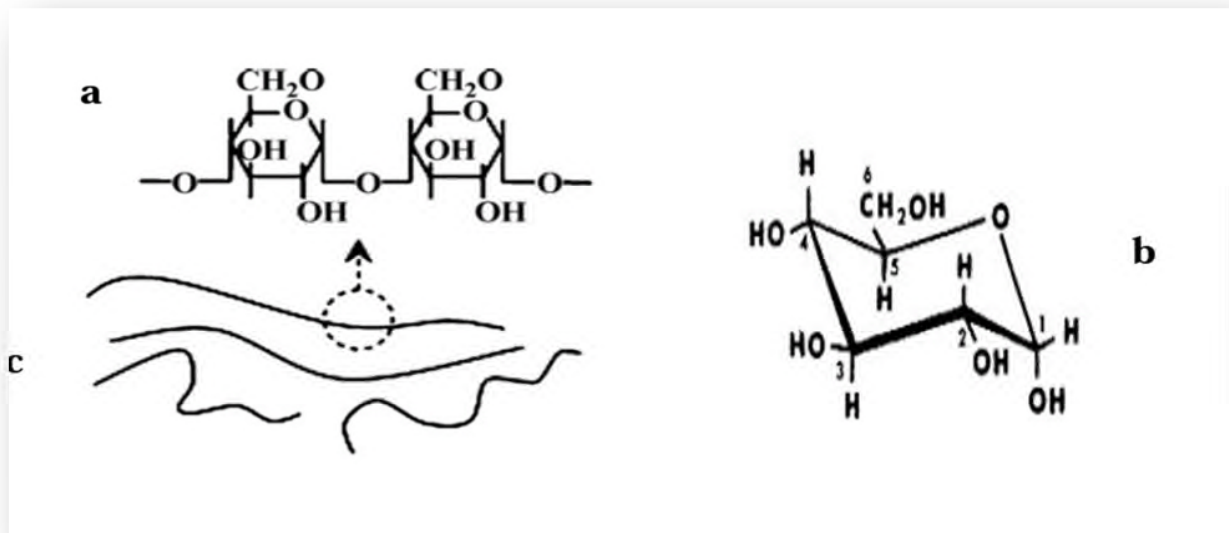


Figure I.1: Structures chimiques de : (a) l'amylose, (b) D-glucopyranose.

(c) Représentation schématique de l'amylose [9].

L'amylose a la spécificité de pouvoir complexer des molécules hydrophobes telles que l'iode, les acides gras et les alcools. Sa conformation et son mode de liaison lui permettent d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6 unités de glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène intra moléculaire. L'amylose peut être extraite à partir de grains d'amidon dispersés dans l'eau par complexation avec certains alcools. L'amylose peut également être synthétisée «In vitro» par voie enzymatique [10].

I.3.2. L'amylopectine

L'amylopectine est l'amylose ramifiée (**Figure I.2**). Elle est constituée de 10 000 à 100 000 unités répétitives de glucose. En plus des liaisons α (1 \rightarrow 4) de l'amylose, (4 à 5) % de points de ramifications sont présents dans l'amylopectine à travers des liaisons acétals α (1 \rightarrow 6). Son degré de polymérisation et sa masse molaire sont respectivement dans les intervalles (9600-15900) et (107-109) en fonction de l'origine botanique de l'amidon. La masse molaire élevée de l'amylopectine et sa structure ramifiée réduisent la mobilité des chaînes polymériques.

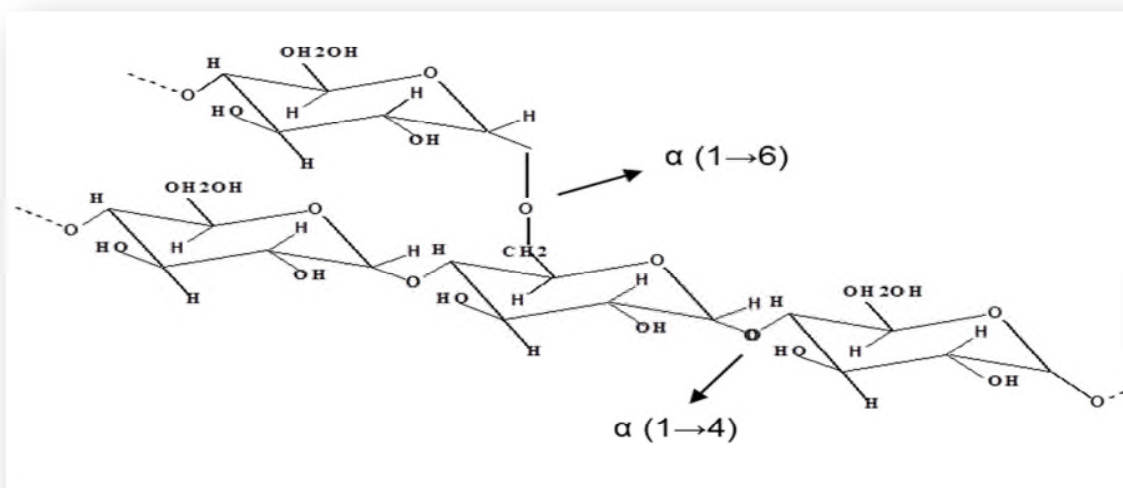


Figure I.2: Structure chimique et représentation schématique de l'amylopectine [9].

-Le tableau ci dessous est présenté les propriétés physico-chimiques de l'amylose et de l'amylopectine :

Tableau I.1: Les propriétés physico-chimiques de l'amylose et de l'amylopectine [11].

Propriétés	Amylose	Amylopectine
Masse moléculaire	5000 - 200 000	Un à plusieurs millions
Liaison glycosidique	(1,4)-a-D	(1,4)-a-D- et (1,6)-a-D-
Susceptibilité pour rétrogradation	Grande	Petite
Structure moléculaire	Linéaire	Chaînes ramifiées

La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon.

Tableau I.2 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques.

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

I.4. Morphologie et structure fine de l'amidon

I.4.1. Morphologie des grains d'amidon

L'amidon se présente, après extraction et purification, sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. Cette poudre, en fonction de l'origine botanique, est constituée d'entités microscopiques denses ($\approx 1,5$) de stockage d'amidon dont la taille varie de 1 à 100 μm . Ces entités sont appelées des grains d'amidon et leur forme varie aussi en fonction de leur origine botanique.

Observés en microscopie optique à lumière polarisée (**Figure I.3**), les grains d'amidon sont biréfringents et présentent une croix de malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile (point de départ de la croissance du grain d'amidon) La biréfringence est positive ce qui implique une organisation radiale des chaînes macromoléculaires au sein du grain [12].

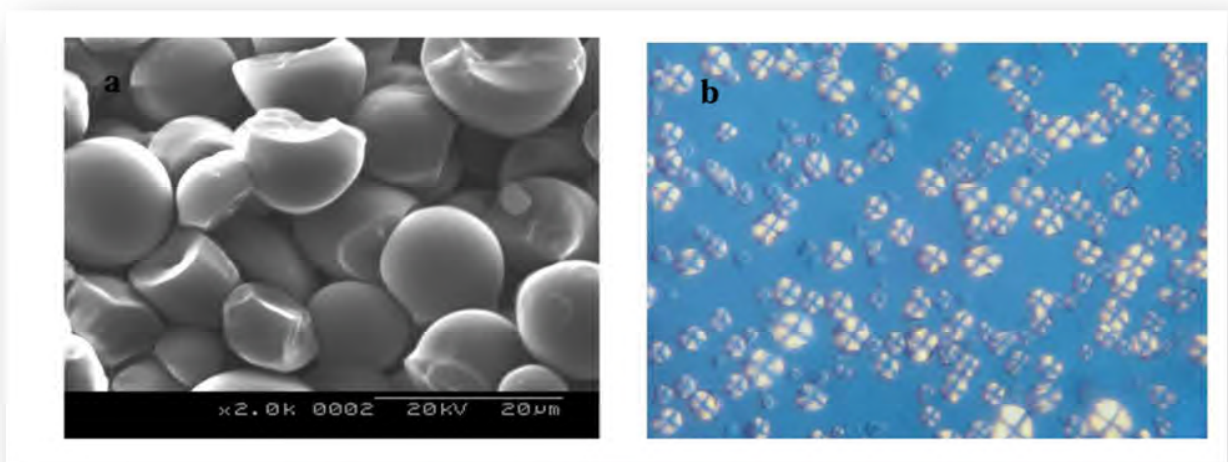


Figure I.3: Observations par microscopie électronique à balayage des grains d'amidon de manioc (a) et par microscopie optique en lumière polarisée des grains de maïs cireux (b) [13].

I.4.2. Ultrastructure des grains d'amidon

L'organisation du granule d'amidon est très complexe et dépend fortement de l'origine botanique. Avec le développement des techniques d'analyse et l'utilisation des microscopies plus résolutive, les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon ont été révélés en étudiant les résidus de l'hydrolyse acide ou enzymatique ménagée de grains d'amidon.

L'observation en microscopie électronique en transmission (MET) de coupes ultrafines de tels grains montre une organisation de type « oignon » constituée de couches concentriques formées d'anneaux de croissance alternativement semi-cristallins et amorphes (**Figure I.4**).

La taille et le nombre de ces anneaux de croissance dépendent de l'origine botanique et leur épaisseur varie de 120 à 400 nm [14].

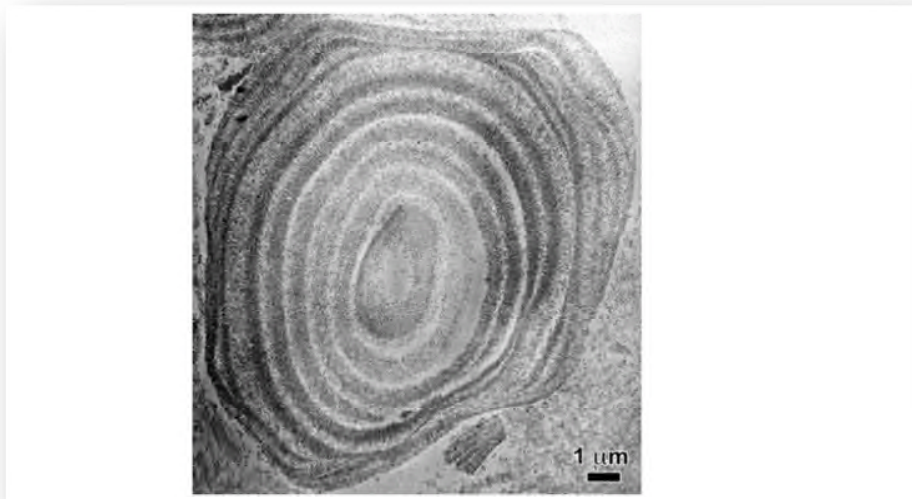


Figure I.4: Image MET d'une coupe ultrafine d'un grain d'amidon de maïs cireux partiellement hydrolysé à l'acide chlorhydrique (inclusion dans une résine, colorée par une solution aqueuse d'acétate d'uranyle et de citrate de plomb).

I.5. Structure cristalline des grains d'amidon

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire...), la composition (amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (**Figure I.5**) [15].

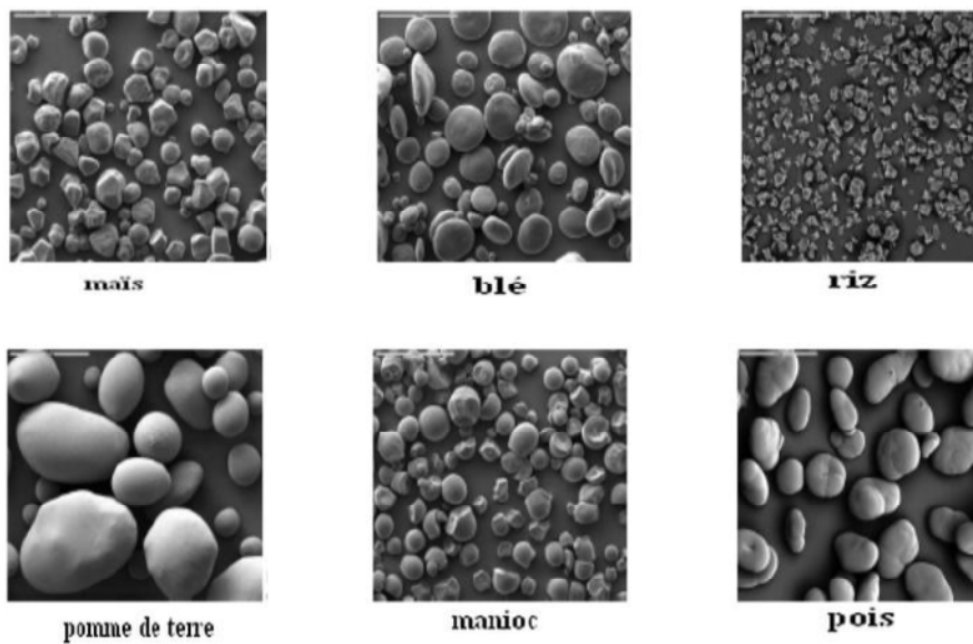


Figure I.5 : Grains de différents amidons observés en MEB (grossissement x 280) [16].

Les granules d'amidon sont organisés macroscopiquement en anneaux (**Figure I.6**), avec des alternances d'anneaux cristallins et d'anneaux amorphes [17]. Les zones amorphes sont composées d'amylose libre, et d'eau liée [18]. Les zones cristallines sont constituées uniquement d'amylopectine. L'organisation dépend donc de la manière dont sont associées les molécules d'amylose et d'amylopectine.

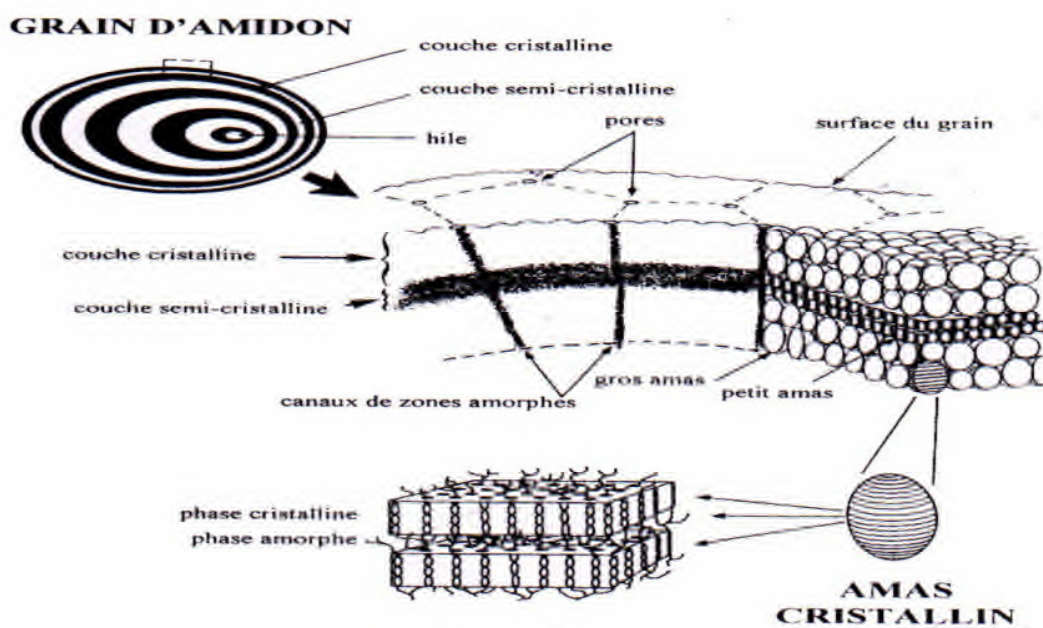


Figure I.6 : Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon [19].

I.6. Propriétés physico-chimiques

I.6.1. 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 épaisse 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 [20].

I.6.2. 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 formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de la 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.

I.7. Utilisation de l'amidon dans l'industrie

L'amidon est utilisé industriellement dans plusieurs applications et sous plusieurs formes. Il peut être utilisé à l'état naturel, sous forme de poudre, en film, cuit en milieu aqueux et Chimiquement modifier ou non [21].

L'amylose et l'amylopectine contiennent de nombreux groupements hydroxyle et aldéhydique, leur conférant un potentiel réactionnel important. D'ailleurs, ce potentiel est largement exploité dans les industries puisqu'il existe un bon nombre de procédés industriels ayant pour but de modifier chimiquement la structure de L'amidon natif soit par oxydation, par réticulation, par estérification ou par hydrolyse.

➤ Industrie pharmaceutique

L'amidon natif et modifié trouve son importance dans plusieurs applications pharmaceutiques. Beaucoup de comprimés médicaux ne contiennent qu'une très faible dose de principe actif. Afin de les rendre suffisamment gros pour être manipulés facilement. Le principe actif est adsorbé (ou mélangé) sur une quantité relativement importante d'un agent de remplissage qui est souvent l'amidon.

Cet amidon joue également le rôle de liant, de désintégrant et de lubrifiant dans ces comprimés [22]. Des composés dérivés d'amidon modifié sont aussi utilisés dans les traitements des ulcères gastriques (sulfate d'amylose) et comme agent antibactériens (complexe iode-amylose) [23].

Grâce à sa biocompatibilité avec la peau, la poussière d'amidon est utilisée depuis plusieurs années comme antiadhésifs sur les gants chirurgicaux pour réduire la friction entre les mains et le latex.

➤ Industrie alimentaire

L'amidon est un produit comestible. Son utilisation dans les nombreux produits alimentaires draine une part importante de la production mondiale d'amidon [17,19]. L'amidon est très utilisé comme épaississant alimentaire tant au plan domestique qu'industriel. En effet, son pouvoir de gélification entraîne une augmentation de la viscosité du milieu.

➤ Industrie des pâtes et papier

L'amidon modifié est utilisé sous forme gélatinisée ou cuite pour atteindre les performances voulues dans l'industrie des pâtes et papiers. Les familles d'amidons modifiés qui sont utilisées sont les suivantes: dérivés d'amidon estérifiés; dérivés d'amidon acétifiés, amidons cationiques et amidons oxydés [21,23].

Ces amidons sont utilisés dans plusieurs étapes du processus de fabrication de la feuille de papier. La plus grande partie l'est cependant après la formation et le séchage de la feuille.

➤ Industrie des textiles

L'amidon oxydé, obtenu après trempage dans une solution d'hypochlorite de sodium est utilisé dans l'industrie textile pour le renforcement des fibres. L'amidon oxydé se disperse en milieu aqueux plutôt que de gonfler et pénétrer mieux entre les fibres que ne le fait l'amidon natif. Étant transparent, il permet de donner aux textiles un aspect plus blanc. De plus. L'amidon oxydé ne rétrograde pas.

➤ Industrie des adhésifs

A petite échelle, des colles simples présentant des propriétés diverses peuvent être fabriquées par gélatinisation de l'amidon en y mélangeant différents additifs allant de la soude caustique (qui sera neutralisée par la suite) au borax [23]. Une gamme beaucoup plus importante d'adhésifs à base d'amidon modifiés est fabriquées industriellement, depuis les gommes mouillables (ex : pour les enveloppés) et celles résistantes à l'eau, jusqu'au colles à bois.

Par exemple, les dextrines utilisées dans les synthèses d'adhésifs sont obtenues par hydrolyse acide de l'amidon cuit à sec avec l'acide chlorhydrique. Les cuissons courtes donnent des dextrines "blanches" et les cuissons plus longues des dextrines "jaunes".

I.8. Les cinq phases de l'amidon dans l'eau

1. Tout d'abord, lorsque l'amidon est agité dans de l'eau froide, il forme une suspension, c'est à dire qu'il est insoluble et, dès que l'on arrête l'agitation, il se dépose au fond.
2. Par contre, lorsqu'on chauffe cette suspension d'amidon et que l'on atteint une température dite de gélatinisation, l'eau va pénétrer dans les grains d'amidon et ceux ci vont gonfler, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité. On obtient ainsi un empois d'amidon plus ou moins translucide. C'est pour ces propriétés épaississantes (augmentation de viscosité) que les amidons sont utilisés dans les sauces en tant que liants.
3. En continuant à chauffer l'empois d'amidon, on va atteindre un pic de viscosité puis celle-ci va diminuer. Cette diminution s'explique par la perte de la structure granulaire : les grosses molécules (essentiellement l'amylose) sortent du grain pour se solubiliser à l'extérieur de ce dernier. Si l'on continue le chauffage, on va aboutir à une dispersion complète de toutes les macromolécules du grain ; c'est ce que nous réalisons dans la cuisson d'un produit de charcuterie.
4. Par la suite, lorsque l'on refroidit la solution, on observe une reprise de viscosité. Celle-ci est due à une réassociation des macromolécules (essentiellement d'amylose) qui vont former un gel. On appelle ce phénomène la rétrogradation ; c'est ce qui permet de conserver l'eau à l'intérieur des produits de charcuterie après la cuisson.
5. Ce gel va avoir tendance à être de plus en plus ferme et à expulser l'eau incluse entre les chaînes de macromolécules. On assiste alors un relargage d'eau qui est appelé synérèse. Contrairement à l'épaississement observé au chauffage, la rétrogradation est totalement indésirable. Ce phénomène s'observe dans le cas d'une sauce dont l'eau se sépare.

Introduction

Les matières thermoplastiques ne sont que très rarement utilisées sans adjuvants. De fait, l'ensemble des propriétés recherchées pour l'objet fini requiert un savant dosage de produits d'additions à action spécifique, l'adjuvant qui augmente la souplesse du polymère est un plastifiant [24]. L'élaboration des mélanges a généralement pour but d'améliorer les caractéristiques d'un polymère dédié à une certaine application. Ceci peut être en améliorant les propriétés mécaniques comme la résistance à l'impact, en réduisant la sensibilité à l'eau ou simplement en réduisant le coût [25]. Parmi les propriétés les plus étudiées des mélanges de bio polymère, il y a les propriétés thermiques, surtout la température de transition vitreuse, T_g , et les propriétés mécaniques comme la rigidité la résistance la flexibilité et la déformabilité. Moins fréquemment, d'autres propriétés sont discutées comme les caractéristiques optiques la biodégradabilité [26], l'inflammabilité et le prix.

II. Les plastifiants

II.1.Définition

Les plastifiants sont des composés organiques de faibles poids moléculaires utilisés pour assouplir les polymères rigides [27]. Ils agissent en réduisant la Tg des polymères, réduisant leurs cristallinité ou leur température de fusion [28]. Les plastifiants se dissolvent dans les polymères en séparant les chaînes les unes des autres, facilitant ainsi le mouvement moléculaire. Ils sont employés pour augmenter la maniabilité, la flexibilité et l'extensibilité des polymères. Ils agissent comme des lubrifiants internes en réduisant les forces de friction entre les chaînes de polymère. Leur action peut causer des changements dramatiques dans les propriétés mécaniques des polymères [28].

Les plastifiants peuvent être de différentes natures chimiques comme les esters, les hydrocarbonés, l'eau, les alcools, les glycols, les phénols, les cétones et les éthers [21,22]. Les plastifiants idéaux sont miscibles et compatibles pour toutes les proportions avec les composées plastiques. Par contre, la compatibilité et la migration hors du polymère suivent deux chemins différents : plus le plastifiant est compatible et efficace, plus il peut diffuser rapidement hors du polymère [28].

Les plastifiants peuvent être ajoutés aux polymères en solution (technique de dispersion) ou après que le solvant ait été enlevé (technique d'absorption). D'une manière générale, le pouvoir plastifiant d'une molécule dépend de sa masse molaire et du nombre de groupes hydroxyles présents sur la molécule.

En effet la masse molaire va directement influencer la diffusion dans le mélange. Plus la masse moléculaire est faible, meilleure est la diffusion. Concernant le nombre de groupes hydroxyles, plus le nombre de fonction alcool est important, meilleur est le pouvoir plastifiant de la molécule [29].

II.2. Le rôle du plastifiant

Le but d'utiliser un plastifiant est de minimiser les forces de liaisons entre les différentes chaînes moléculaires du polymère. L'ajout du plastifiant fait créer un volume libre dans le polymère qu'il l'occupe après son incorporation, donc il résultant un abaissement de Tg (donc facilité de mobilité des chaînes moléculaires et passage de la phase rigide à la phase plastique) [30].

II.3. Plastification de l'amidon

L'extrusion est une technique de mise en œuvre qui combine l'énergie mécanique et l'énergie thermique. L'énergie mécanique spécifique (EMS) présente la principale contribution énergétique de ce procédé. Elle atteint couramment 500 kJ/kg [31]. L'énergie est transmise sous forme de cisaillement. Elle conduit facilement à la destruction de l'amidon par fragmentation. Une fois que la phase est fondue, et plus précisément qu'une suspension de fragments de grain dans une matrice fondue est obtenue, elle s'accompagne d'une dépolymérisation modérée en particulier de l'amylopectine.

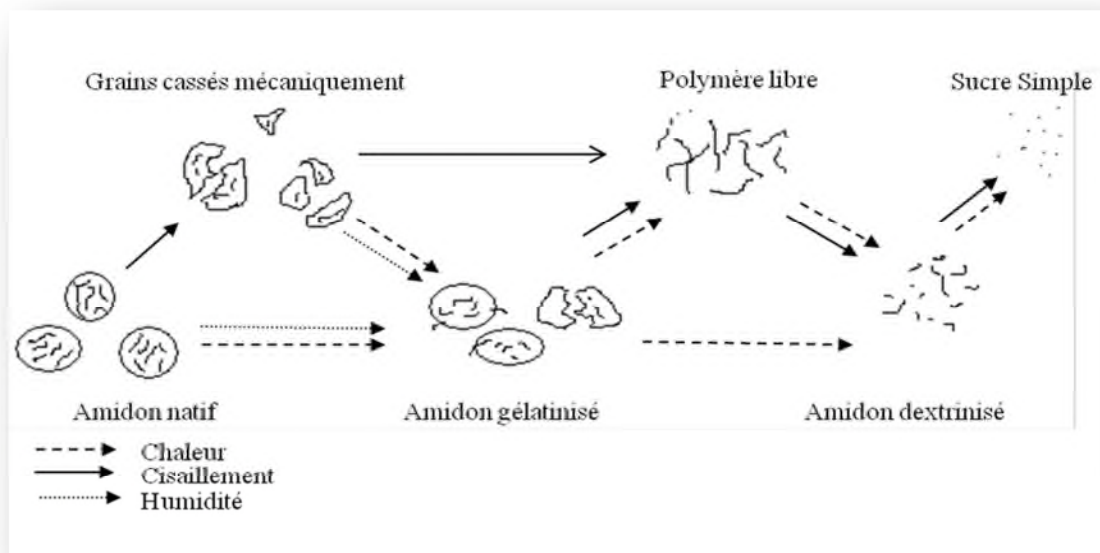


Figure II.1 : Différents états de l'amidon

Le comportement mécanique de l'amidon thermoplastique dépend notamment de la formation de réseaux et de la structure de l'amidon dans le réseau. Le réseau est tenu par des interactions polymère-polymère et polymère-additif du type liaisons Hydrogène et forces de Van der Waals. Les matériaux à base d'amidon sont viscoélastiques et leurs comportements mécaniques sont classés en fonction de la quantité de plastifiant. On constate

- i) un comportement vitreux quand une faible quantité de plastifiant est ajoutée,
 - ii) un comportement élastique (par un passage de l'état vitreux à l'état élastique par une transition) pour les quantités plus élevées en plastifiant
 - iii) un comportement de type gel pour une grande quantité de plastifiant ajouté [32].
- La transition de l'état vitreux à l'état élastique est caractérisée par la température de transition vitreuse (T_g). En augmentant la quantité de plastifiant, les interactions entre les chaînes diminuent et la mobilité augmente, ce qui rend le matériau flexible et élastique.

Par conséquent, en fonction des conditions opératoires du procédé et de la quantité de plastifiant ajouté, l'amidon plastique peut avoir une structure complexe. Cette structure complexe est composée de résidus de la structure granulaire de l'amidon gonflé, partiellement fondus, des granules déformées ou désorganisées, des granules complètement fondues et de l'amidon recristallisé.

La structure de l'amidon et la morphologie sont déterminées par la quantité de désorganisation, par la fusion de l'amidon granulaire et aussi par le processus de vieillissement dans les conditions opératoires.

II.4.Choix du plastifiant

Afin de transformer l'amidon en polymère thermoplastique avec une température de transition vitreuse (T_g) plus faible que sa température de dégradation, il faut effectuer une plastification. La maîtrise de la température de transition vitreuse est influencée par la teneur en plastifiant et par sa structure chimique. Comme c'est le cas pour les polymères synthétiques, un agent plastifiant introduit pour faciliter la mise en forme, provoque également la diminution de la température de transition vitreuse.

Plusieurs agents plastifiant ont été testés pour leur pouvoir de déstructuration des granules d'amidon. Si l'agent est efficace, les croix de Malte, qui caractérisent les cristallites des grains, disparaissent.

Par l'observation en lumière polarisée d'un système amidon-eau, il apparaît que l'eau déstructure les granules et plastifie donc l'amidon de manière naturelle [33]. L'addition d'eau permet de diminuer la température de fusion et la température de transition vitreuse de l'amidon.

L'ajout d'eau baisse la température de transition vitreuse d'environ 10°C par pourcentage d'eau [34]. Ainsi, les propriétés mécaniques de l'amidon sont dépendantes de sa teneur en eau et de l'humidité relative. Mais l'eau peut aussi se volatiliser lors de la mise en œuvre et durant le conditionnement. Pour stabiliser ces propriétés par rapport aux variations de l'humidité ambiante, il faut ajouter un autre composé possédant une concentration supérieure à la teneur en eau et qui ne s'évapore pas dans les conditions du procédé.

Le glycérol a été beaucoup utilisé en raison de sa température d'ébullition élevée ($T_e=290^\circ\text{C}$). Ce plastifiant a également pour effet d'abaisser la température de transition vitreuse (T_g). Ainsi, pour des taux de glycérol variant de 0 à 25%, la T_g diminue de 90°C à -10°C pour un amidon de pomme de terre stocké à 57% d'humidité relative.

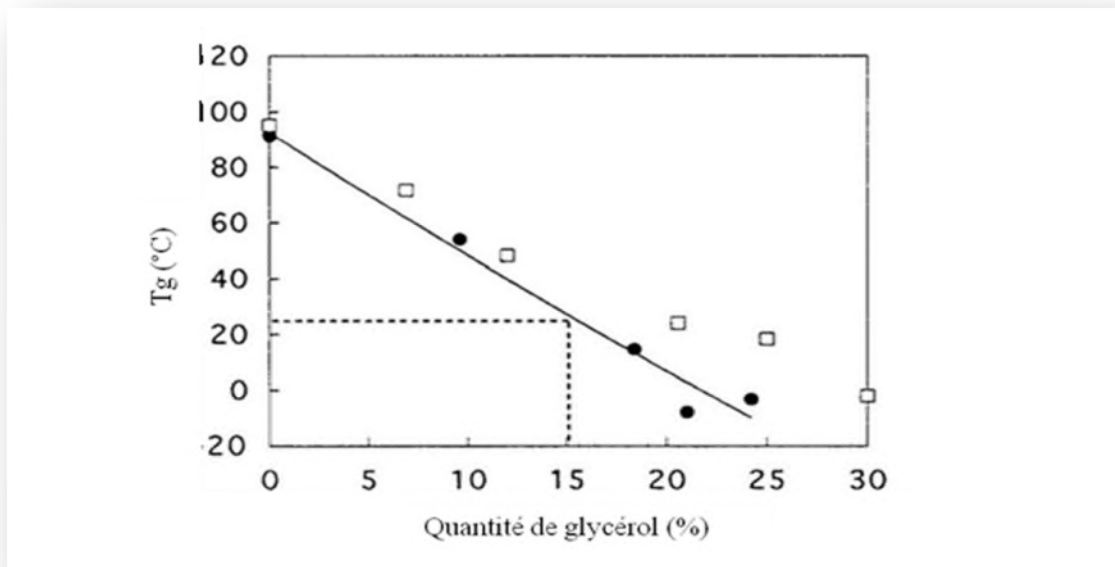


Figure II. 2: Variation de la température de transition vitreuse d'un amidon de pomme de terre stocké à 57% d'humidité relative en fonction de la teneur en glycérol.

II.5. Les familles de plastifiants ^[35]

II.5.1. Les Phthalates

Les phthalates forment un groupe de substances chimiques produites en très grandes quantités. Ils entrent dans la fabrication de nombreux plastiques et produits de consommation, où ils sont employés comme additifs. Le groupe des phthalates comprend entre autres le di (2-éthylhexyl) phthalate (DEHP), le dibutylephthalate (DIBP), le di (iso-nonyl) phthalate (DINP) et le di (iso-decyl) phthalate (DIDP). Le DEHP, le Dioctylephthalate est le plus largement utilisé ^[36].

- **Phthalate de butyle**

Il Donne des produits très souples. Rarement utilisé seul, car trop volatil. Il est pratiquement remplacé actuellement par des phthalates plus lourds.

- **Phthalate OXO**

Ils sont Obtenus en remplaçant dans la fabrication du DOP le 2-éthyl hexanol par des alcools de la réaction oxo (alcools primaires en C8 -C9).

-Phthalates de dinonyle : peu volatil, bonnes propriétés électriques.

-phthalates de benzyle butyle.

-phthalates de butyle nonyle.

- **Dioctylephthalate (DOP)**

Le bis (2-éthylhexyl) phthalate, ou di (2-éthylhexyl) phthalate (DEHP), connu aussi sous le nom de Dioctylephthalate (DOP), est un ester ramifié de la famille des phthalates. Il a pour formule chimique $C_{24}H_{38}O_4$.

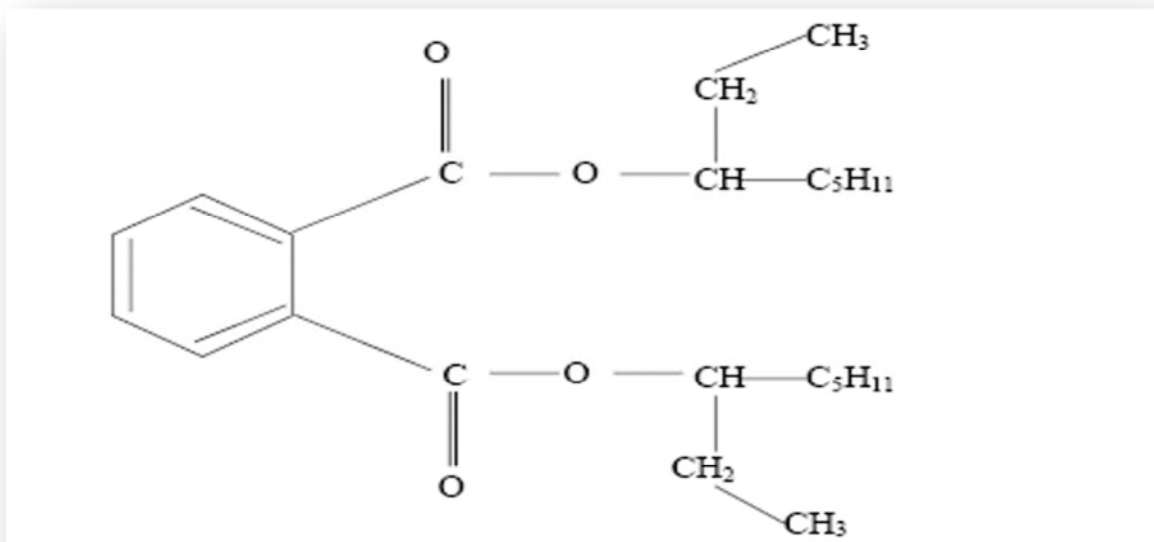


Figure II.3 : Formule de DOP.

II.5.1.1. Utilisations

Plus de 95 % du DEHP consommé est employé comme plastifiant dans l'industrie des Polymères, et plus particulièrement dans la production de produits intermédiaires ou finis en PVC souple. Très apprécié pour les propriétés mécaniques qu'il confère au PVC et pour la facilité de sa transformation, il présente un très bon rapport qualité prix. Il est considéré depuis plus d'une trentaine d'années comme le produit standard du marché des plastifiants. La part qu'il occupe sur ce marché est cependant en décroissance [37].

II.5.2. Les Benzoates

L'alcool benzylique, l'acide benzoïque et son sel de sodium et de potassium peuvent être considérés comme une seule catégorie en ce qui concerne la santé humaine, car ils sont tous rapidement métabolisés et excrétés par une voie commune dans les 24 heures. Des effets toxiques systémiques de nature similaire (par exemple foie, rein) ont été observés. Toutefois avec l'acide benzoïque et ses sels à des doses plus élevées qu'avec l'alcool benzylique.

II.5.2.1. Production et utilisation

a) Acide benzoïque

La capacité de production mondiale est estimée à 700 kT par an. Le taux d'opération moyen est au maximum (80%) résultant en une production de 560 kT d'acide benzoïque par an. Le principal débouché (75%) pour le benzoïque l'acide est dans la production de phénol, qui à son tour est principalement utilisé pour produire du caprolactame. Le suivant le plus grand débouché est comme une charge d'alimentation pour le benzoate de sodium (10%) et la synthèse chimique des plastifiants (5%). L'acide benzoïque est donc principalement (> 80%) utilisé comme intermédiaire chimique pour la synthèse de d'autres produits chimiques, ainsi que pour la production de sel de sodium (10%). Donc, il a principalement un contrôle utilisé dans des environnements industriels.

b) Benzoate de sodium

La capacité de production mondiale est estimée à 100 kT par an. Le taux d'opération moyen est au maximum (75%) aboutissant à une production de 75 kT de benzoate de sodium par an. Le principal débouché pour le benzoate de benzoate est utilisé comme conservateur dans les aliments et les boissons (60%). Le deuxième marché le plus important est liquide de refroidissement (10%). La principale fonction du benzoate de sodium dans la plupart des applications est de conservateur.

c) Benzoate de potassium

La capacité de production mondiale est estimée à 7 kT par an. Il est utilisé comme agent de conservation dans boissons non alcoolisées.

d) L'alcool benzylique

La capacité de production mondiale est estimée à 50 kT par an. Le taux d'exploitation moyen est de (80%) maximum résultant en une production de 40 kT d'alcool benzylique par an. L'utilisation principale pour l'alcool benzylique est en tant que durcisseur dans les revêtements époxy (30%), où il devient chimiquement lié après la réaction.

Autre utilisations importantes en tant que solvant à faible concentration dans les revêtements à base d'eau (10%), et utilisation dans la peinture décapants (10%) et comme intermédiaire chimique pour la synthèse des esters benzyliques utilisés dans Industrie des arômes et parfums (10%).

II.5.2.2. Propriétés physico-chimiques

Tableau II.1: Les propriétés physico-chimiques de benzoates.

	Apparence	Fusion Point	Ébullition point	Vapeur pression (à 20°C)	octanol / eau cloison coefficient (LogP)	Eau Solubilité (à 20°C)	Henry loi constant
Benzoïque Acide	Blanc solide	122.4°C	249.2°C	0.0011 hPa	1.88	2.9 g/l	.0046 - .022 Pa*m ³ /mol
Sodium Benzoate	Blanc solide	330.6°C	464.9°C	< 0.001 hPa	-2.269	556 g/l	
Potassium Benzoate	Blanc solide	330.6°C	464.9°C	< 0.001 hPa	-2.269	556 g/l	
Benzyle de l'alcool	Liquide transparent	-15°C	205.3°C	0.13 hPa	1.1	40 g/l	

II.5.3. Les Trimellitates

Les trimellitates ne sont pas présents de façon naturelle dans l'environnement. Au cours de l'année 2011 au Canada, aucune activité de fabrication ou d'importation au Canada n'a été déclarée pour le BTIT en quantité supérieure au seuil de 100 kg. Le TTDT a été importé au Canada en 2009 en quantités comprises entre 1 000 et 10 000 kg, mais cette substance n'a pas été fabriquée en quantité supérieure au seuil de déclaration.

II.6. Autres familles des plastifiants

- Les Sébacates
- Les Citrates
- Les Phosphates
- Les Epoxydes
- Les Polyesters
- Les Esters Alkylsulphonates
- Les Adipates

II.7. Classification des plastifiants ^[38]

On peut classer deux types de plastifiant.

II.7.1. Plastifiants primaires

Ils ont un effet plastifiant permet de l'utiliser seul.

- Les esters phtaliques.
- Les esters phosphoriques.
- Et d'autres....

Ces plastifiants en général ont un bon pouvoir gélifiant

II.7.2. Plastifiants secondaire

Ces plastifiants possèdent une compatibilité étant limitée avec le Dioctyle de phtalates (DOP), les utilisent à cause de leurs propriétés spécifiques que pour leur effet plastifiant ^[39].

II.8. Mode d'action des plastifiants

Le mode d'action des plastifiants dépend de leur caractère polaire propre. Les molécules plastifiantes polarisées, ont un caractère dipolaire bilatéral, c'est-à-dire que leurs deux extrémités peuvent interagir avec les dipôles du polychlorure de vinyle (PVC). Au contraire, les molécules qui possèdent un groupement non polarisable, ne peuvent s'associer physiquement que "d'un côté" aux chaînes de PVC [40].

II.9. Mécanisme de plastification

D'après le mode d'action des plastifiants, on distingue deux mécanismes de plastification :

-Le premier, est appelé plastification interne, son effet est d'induire une modification dans la structure chimique à l'intérieur du produit.

-Le deuxième mode de plastification dit externe peut se réaliser de deux façons: soit, le plastifiant se lie au polymère au niveau des sites spécifiques en provoquant un écartement des chaînes macromoléculaires, soit il induit un écartement stérique des molécules sans interagir spécifiquement avec les chaînes de la macromolécule [41].

Le schéma suivant illustre les différents modes de plastification.

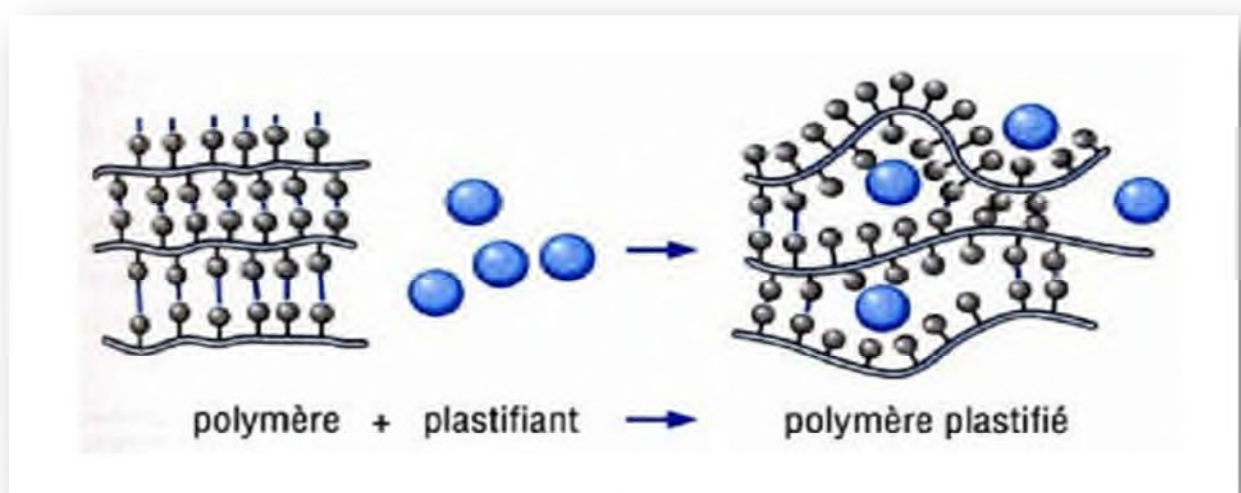


Figure II.4 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

II.9.1. Plastification externe

La plastification externe consiste à mélanger le polymère initial avec des molécules plastifiantes de faible masse molaire (entre 350 et 450 g/mol), généralement à faible tension de vapeur pour restreindre leur élimination par évaporation. Les plastifiants possèdent généralement au moins un groupement polaire, qui est souvent de type fonction ester. Des groupements contenant des atomes de phosphore ou de soufre sont bien compatibles avec le PVC [42].

-Les plastifiants externes se divisent en deux groupes suivant la manière dont ils sont liés aux macromolécules.

1-Les plastifiants par combinaison moléculaire

Se fixent sur les chaînes macromoléculaires, à la faveur des interactions entre certaines de leurs groupements fonctionnels et les groupements fonctionnels latéraux des macromolécules.

2-Les plastifiants par insertion moléculaire

Se trouvent seulement emprisonnés entre les chaînes macromoléculaires, ou ils sont introduits à la faveur d'un tiers solvant qui a gonflé préalablement le polymère, et où ils demeurent après l'évaporation de ce tiers solvant [43].

II.9.2. Plastifiant interne

Il est possible de réaliser une plastification interne en greffant sur les chaînes des substituant latéraux volumineux, ou en effectuant une modification au niveau de la chaîne principale par une limitation des interactions, tout cela s'effectue par copolymérisation [44].

II.10. La dégradation

II.10.1. Dégradation chimique

Le vaste domaine des polymères dit « biodégradables » véhicule un nombre important de termes et de dénominations qu'il est nécessaire de bien expliquer de manière à ce que tous les acteurs participants à la production, la mise en forme, l'utilisation et enfin le traitement de ces matériaux, parlent et comprennent tous le même langage. En effet, il existe plusieurs manières de caractériser la dégradation d'un polymère que ce soit en fonction de la nature de la dégradation qu'il subit (fragmentation, biodégradation) ou de la cause de cette dégradation (photo dégradation). Le terme dégradation désigne d'une manière générale toutes les altérations d'origine chimique et/ou physique qu'un matériau est susceptible de subir.

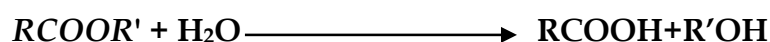
D'après le Comité Européen de Normalisation (CEN) la notion de dégradation est décrite comme suit :

1. Dégradation

La dégradation est un processus irréversible entraînant un changement significatif dans la structure du matériau, ce changement est classiquement caractérisé par une perte des propriétés initiales (poids moléculaire, structure moléculaire, résistance à la traction) et/ou une fragmentation. La dégradation est affectée par les paramètres environnementaux et se déroule en une ou plusieurs étapes [45].

2. Hydrolyse chimique

L'hydrolyse chimique est catalysée par un composé acide ou basique. Dans le cas particulier des polyesters, la réaction est la suivante [46] :



Le sous-produit RCOOH est un acide qui est capable d'accélérer l'hydrolyse par autocatalyse. D'un point de vue macroscopique, cette hydrolyse s'effectue en deux étapes ; la première est une hydrolyse chimique au hasard de la chaîne, qui conduit à une diminution de la masse moléculaire, au cours de la deuxième étape, les fragments moléculaires sont solubilisés et assimilés par un processus biologique. Cette dégradation a lieu préférentiellement dans la partie amorphe du polymère [47]. L'hydrolyse chimique peut avoir lieu en milieu basique ou être catalysée en milieu acide et provoque des ruptures de liaisons esters de manière aléatoire, ou en bout de chaîne, cela dépend de la nature de l'hydrolyse et du type de polymère.

II.10.2. Dégradation enzymatique

1). Méthodes Microbiologiques

Ce sont des méthodes qui se basent sur le développement microbien pour déterminer la capacité des microorganismes (Bactéries ou Champignons) à dégrader un polymère particulier. Pour se faire, la croissance de ces microorganismes est mise en évidence en utilisant le polymère comme source de carbone ; ces méthodes sont qualitatives.

II.11. Méthodes d'interprétation de la biodégradation d'un polymère

a) Méthode des zones claires

C'est une méthode utilisée pour les tests réalisés sur un milieu gélosé. Le polymère constitue la seule source de carbone dans le milieu de culture et il peut être déposé à la surface sous forme de film [48] ou ajouté à la gélose [47] sous forme de poudre, ce qui rend dans ce cas la gélose opaque. Après inoculation avec le surnageant d'une boue active ou d'un sol, la croissance des souches ayant le pouvoir de dégrader le polymère provoquera l'apparition de zones claires. En utilisant cette méthode [48] ont isolé *Saccharothrix* qui a eu la capacité de dégrader jusqu'à 95% du PLA après 7 jours d'incubation dans un milieu liquide.

b) Méthode d'envahissement

L'envahissement des polymères par les microorganismes permet de mettre en évidence la sensibilité des matériaux étudiés à l'attaque microbienne. Le film plastique est déposé à la surface ; d'un milieu gélosé après étalement de la suspension microbienne (concentration de 10^7 microorganismes/ml de milieu [49]. La souche 3118 appartenant au genre *Amycolatopsis* est capable de dégrader 50% d'un film de PLA après 8 semaines, d'incubation à 30°C [50].

L'estimation de la biodégradabilité basée sur la méthode d'envahissement est fondée sur l'observation directe ; du matériau envahie par les microorganismes que ce soient les zones claires ou l'envahissement, ces méthodes sont seulement d'ordre qualitatif mais faciles à mettre en œuvre. Elles constituent un test rapide qui permet ; l'orientation des formulations polymériques en plus biodégradable et la sélection des souches biodégradant les matériaux

L'hydrolyse basique du Poly (acide lactique) (PLA) intervient par rupture au hasard de la chaîne alors que l'hydrolyse acide se fera préférentiellement en fin de chaîne. Dans le cas du PLA (et des poly (α -ester) s de manière générale), le mécanisme d'hydrolyse a été identifié [45] et est clairement désigné comme une étape prépondérante de la dégradation, le pourcentage de rupture de liaison esters déterminé par FTIR étant peu différent en présence ou en absence de microorganismes [51].

L'hydrolyse libère des oligomères de plus petites tailles qui peuvent catalyser l'hydrolyse et migrer dans le milieu extérieur où ils pourront à leur tour être dégradés par les micro-organismes.

III. Partie expérimentale :

III.1.Introduction :

L'utilisation d'un film biodégradable permettrait le remplacement définitif des sacs d'emballage plastique, nous proposons la synthèse d'un film biodégradable à base d'amidon de maïs et de glycérol et le polyéthylène glycol, urée, sorbitol.

III.2.But de l'étude :

Le but de notre travail est d'essayer de préparer des films plastiques à base d'un polymère biodégradable l'amidon de maïs avec des plusieurs plastifiant (Glycérol, Polyéthylène Glycol, Sorbitol, Urée) et étudier son pouvoir de rétention d'eau afin de sélectionner le meilleur plastifiant et étudier la dégradation des masses dans des solutions tampons de pH = 1.2 et pH = 7.4.

III.3.Matériels et produits :

❖ Matériel :

- Bécher de 100 ml, 1 bec bunsen.
- un thermomètre à mercure (150°C).
- Pipettes de 2 ml, 5 ml, 25 ml.
- Verre a montré.
- Balance.
- Eprouvette gradué.
- Barreau magnétique.
- Plaque chauffante magnétique.
- Etuve (90-100°C).
- Des boites Pétris.

❖ **Produits :**

- Amidon de maïs (**Figure III.1**).
- Solution de glycérol à 50% en volume (**Figure III.2**).
- Polyéthylène Glycol (PEG 10 000) (**Figure III.3**).
- Urée (**Figure III.4**).
- Sorbitol (**Figure III.5**).
- Eau distillée.
- Acide chlorhydrique HCl à 0,1 M.
- Solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 0,1 M.

Note : Toujours verser l'acide dans l'eau et non le contraire pour éviter les projections.



Figure III.1 : L'amidon de maïs.



Figure III.2 : Glycérol.



Figure III.3 : PEG.

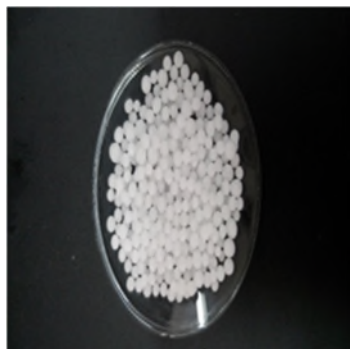


Figure III.4 : Urée.



Figure III.5 : Sorbitol.

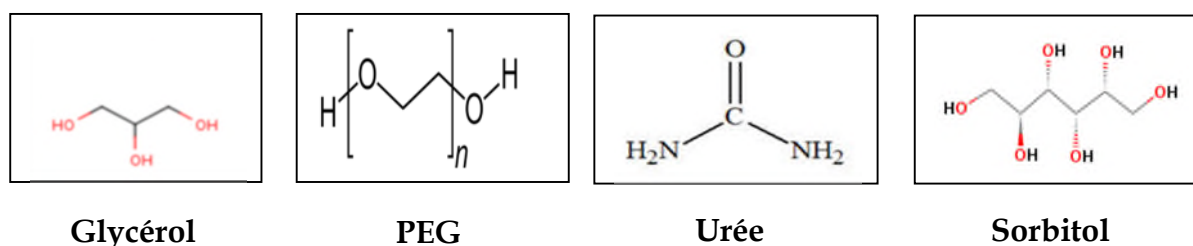


Figure III.6: Structures chimiques des plastifiants utilisés.

III.4.Préparation des films

III.4.1. Protocole :




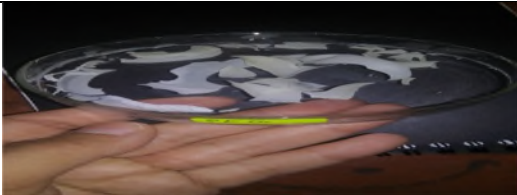
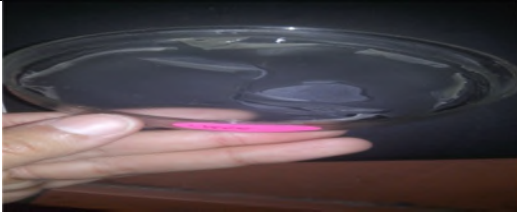

Dans un bécher de 100 ml, le film est préparé par l'addition de 2.5g d'amidon de maïs (**poudre**), 3ml d'acide chlorhydrique (0.1mol/l), 2 ml de solution de glycérol à 50% et 20ml d'eau distillée ; on laisse le mélange chauffer, lorsque la température atteint environ 95°C, sous l'agitation pendant 15 min jusqu'à la formation d'un mélange homogène. Pour diminué la viscosité, il faut ajouter 1 à 3 ml d'une solution de soude (0.1 mol/l).

Le mélange est versé dans des boites Pétri (**Figure III.7**). Celui-ci ne doit pas être trop étalé, après séchage pendant 5 minutes à l'air libre. Le mélange a été placé à l'étuve, à 90°C pendant environ 1heure, ensuite les films ont été séchés à température ambiante environ une deux semaine. Le film a été décollé délicatement afin de le retourner pour le sécher complètement.



Figure III.7 : Les films plastiques avant de placer dans l'étuve.

Tableau III.1 : Les différents films plastiques obtenus.

Plastique	Plastifiant	Film
-P 1 Amidon-Glycérol (2 ml)	-2 ml de solution glycérol 50 %	
-P 2 Amidon-Glycérol (3 ml)	-3 ml de solution glycérol 50 %	
-P 3 Amidon-Glycérol (4 ml)	-4 ml de solution glycérol 50 %	
-P 4 Amidon-PEG	-2 ml solution PEG -Dissoudre 0.2 g PEG a 15 ml H ₂ O	
-P 5 Amidon-Urée	-2 ml solution Urée -Dissoudre 0.2 g Urée a 15 ml H ₂ O	
-P 6 Amidon-Sorbitol	-0.2 g Sorbitol	

III.5. Etude de rétention des films plastiques

III.1. Absorption d'eau :

L'eau est connue pour avoir des répercussions sur les propriétés structurales.

S'il est admis que l'absorption d'eau ne se fait que dans la phase amorphe. L'eau est souvent désignée comme un plastifiant des polymères. En d'autres termes, l'eau absorbée augmente la mobilité des chaînes de polymère, ce qui est caractérisé par la diminution de la température de transition vitreuse T_g des polymères. Mesures de densité ou de gonflement, les variations de densité, ou de gonflement d'un polymère, peuvent apporter des informations sur le mécanisme d'absorption de l'eau dans les polymères. L'eau est absorbée sans qu'il y ait changement de volume du polymère. Le gonflement du polymère est nul. L'eau absorbée remplit donc les vides du polymère.

Mise en équation :

$$m_{hyd} = m_{sec} + m_{eau}$$

Avec :

m_{hyd} : Masse du polymère hydraté en g.

m_{sec} : Masse du biofilm sec en g.

m_{eau} : Masse de l'eau absorbée par le biofilm en g.

$$\text{Absorption (\%)} = \frac{m_{hyd} - m_{sec}}{m_{sec}} * 100$$

1-Film : Amidon-Glycérol (P1, P 2, P3)

Après avoir mesuré la rétention d'eau des films plastiques de même masse $m_0=0,24g$ avec différents proportions de plastifiant (glycérol) on a obtenu le graphe suivant :

Tableau III.2: L'effet du volume plastifiant sur la rétention d'eau.

Temps Plastiques	Rétention (%) après 1 jour	Rétention (%) après 2 jours	Rétention (%) après 3 jours	Rétention (%) après 4 jours	Rétention (%) après 7 jours	Rétention (%) après 10 jours	Rétention (%) après 20 jours
Amidon-Glycérol 2ml	56.25 %	55 %	55 %	59.16 %	55.41 %	54.58 %	50.41 %
Amidon-Glycérol 3ml	39.58 %	34.16 %	35 %	32.91 %	21.66 %	25.83 %	25.83 %
Amidon-Glycérol 4ml	20 %	19.16 %	15.41 %	14.58 %	13.33 %	14.58 %	5.41 %

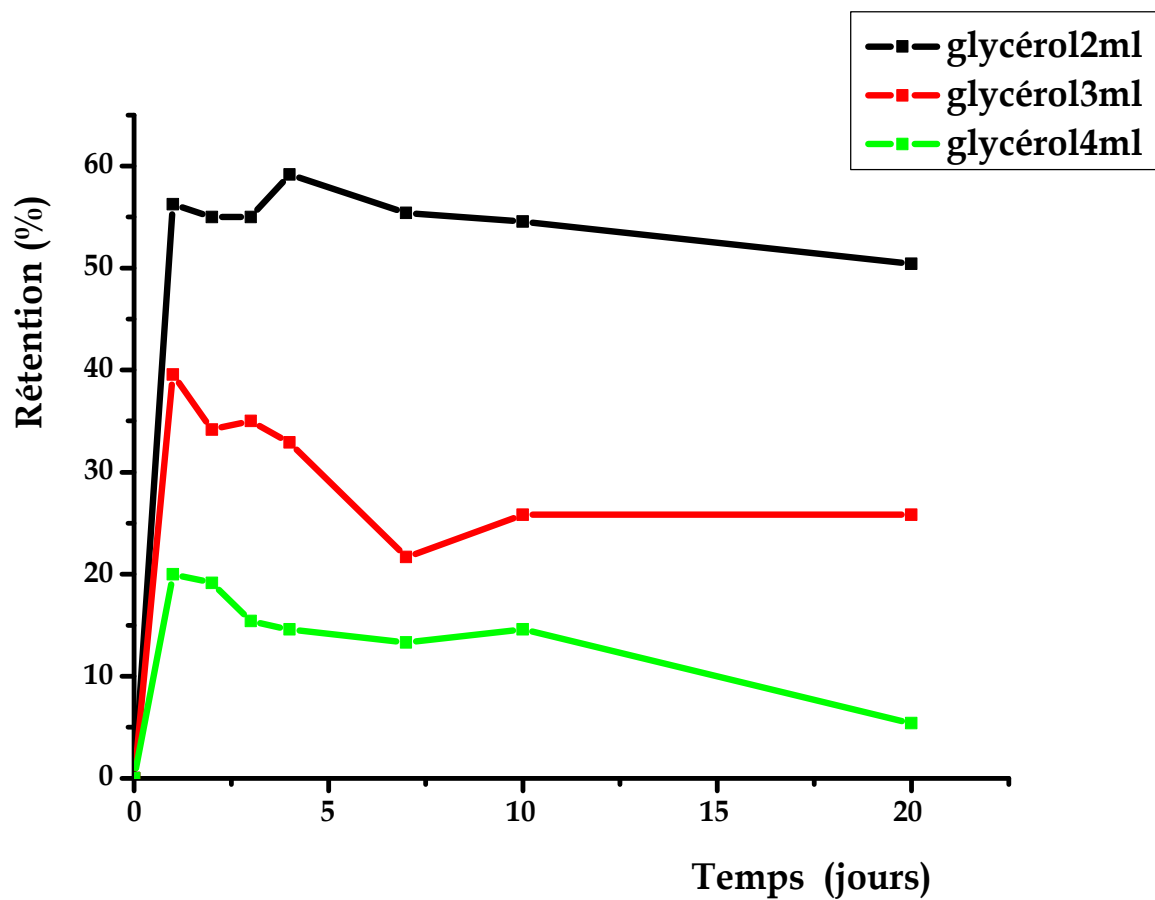


Figure III.8:L'effet du volume plastifiant sur la rétention d'eau.

On remarque d'après (Figure III.8) que le plastifiant une fois ajouter avec une grande proportion a glycérol le taux de rétention d'eau des films plastiques baisse pour le même plastifiant.

Pour le film plastique à base de glycérol (2ml) de plastifiant le taux de rétention d'eau est le plus important, ceci est due à la plastification puisque l'eau va occuper les parties libres entre les chaines du polymère et plus la partie amorphe.

2-Films : -Amidon-Glycérol (P1, P 2, P 3).

-Amidon-Polyéthylène Glycol (P 4).

-Amidon-Urée (P 5).

-Amidon-Sorbitol (P 6).

Nous avons essayé de préparer le même film sous les mêmes conditions opératoires avec différents plastifiants. On a obtenu les résultats suivant :

Tableau III.3 : L'effet du choix de plastifiant sur la rétention d'eau.

Temps Plastiques	Rétention (%) après 1 jour	Rétention (%) après 2 jours	Rétention (%) après 3 jours	Rétention (%) après 4 jours	Rétention (%) après 7 jours	Rétention (%) après 10 jours	Rétention (%) après 20 jours
Amidon- Glycérol 2ml	56.25 %	55 %	55 %	59.16 %	55.41 %	54.58 %	50.41 %
Amidon- Glycérol 3ml	39.58 %	34.16 %	35 %	32.91 %	21.66 %	25.83 %	25.83 %
Amidon- Glycérol 4ml	20 %	19.16 %	15.41 %	14.58 %	13.33 %	14.58 %	5.41 %
Amidon- PEG	88.33 %	87.91 %	84.58 %	84.16 %	76.66 %	75.83 %	58.75 %
Amidon- Urée	86.66 %	89.16 %	89.16 %	88.33 %	87.08 %	86.66 %	86.66 %
Amidon- Sorbitol	75.41 %	77.5 %	75.41 %	74.58 %	76.25 %	75.41 %	75 %

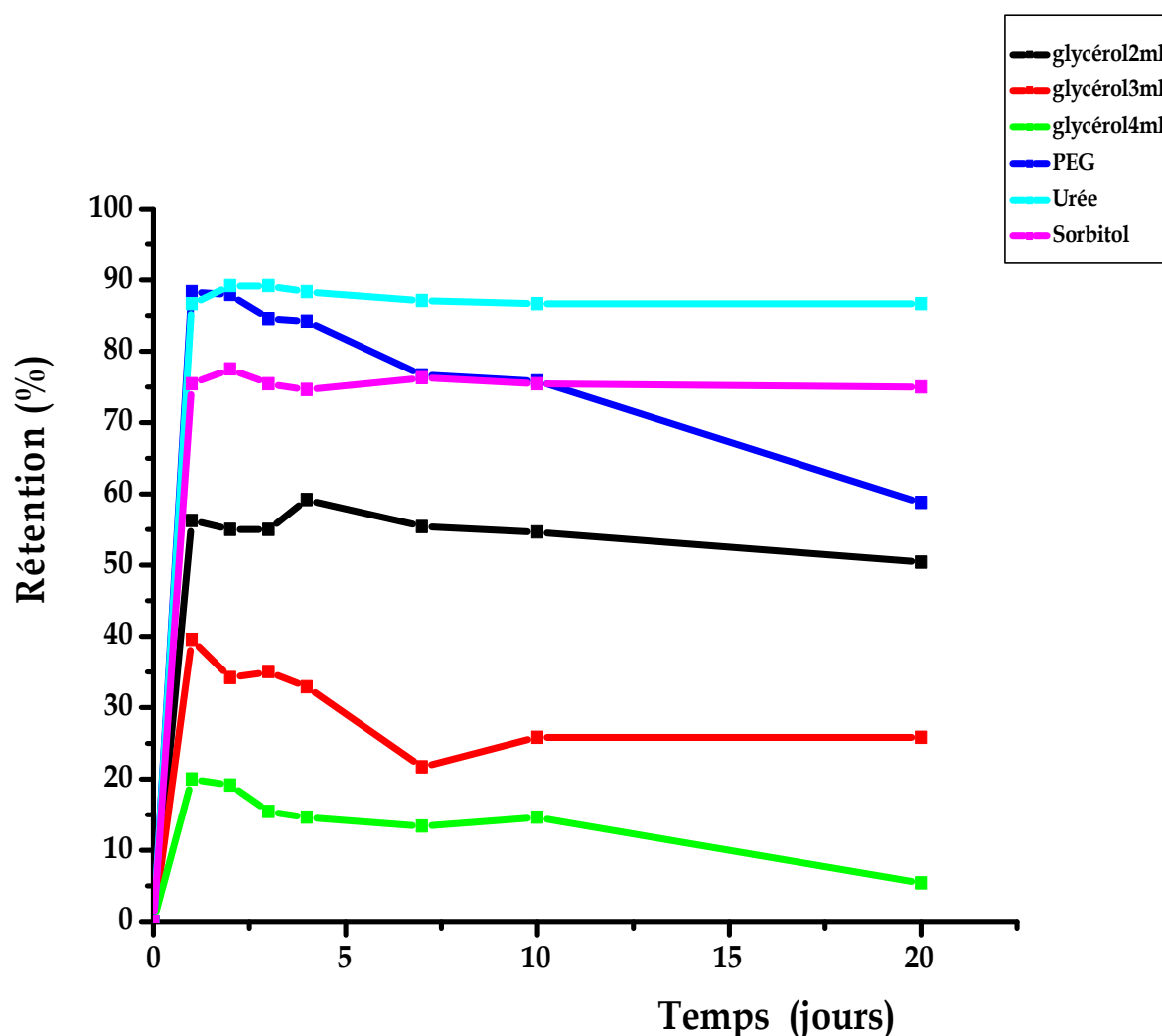


Figure III.9:L'effet du choix de plastifiant sur la rétention d'eau.

D'après la (Figure III.9) on remarque que la rétention d'eau atteint presque 90% pour le film plastique Amidon-PEG, Amidon-Urée donc la rétention est liée à la structure des plastifiants et le meilleur plastifiant pour une bonne absorption est l'Urée.

Le film plastique à base de glycérol 4 ml se retrouve avec le plus bas taux de rétention donc la structure joue un rôle très important dans le pouvoir d'absorption du plastique.

III.6. Etude de dégradation chimique des films plastiques

Dans cette partie nous allons étudier l'effet de **pH** sur la rétention d'eau et la dégradation chimiques des films plastiques.

a- pH=1.2

1-Film : Amidon-Glycérol (P1,P 2, P 3).

Tableau III.4: Rétention d'eau du film plastique Amidon-Glycérol dans **pH=1.2**.

$m_0=0.24g$ Plastiques	Masse de film après 1 jour (m_{hyd})	Masse de film après 2 jours (m_{hyd})	Masse de film après 3 jours (m_{hyd})	Masse de film après 4 jours (m_{hyd})	Masse de film après 7 jours (m_{hyd})	Masse de film après 10 jours (m_{hyd})	Masse de film après 20 jours (m_{hyd})
Amidon-Glycérol 2ml	$m_1=0.338g$	$m_2=0.343g$	$m_3=0.345g$	$m_4=0.345g$	$m_5=0.341g$	$m_6=0.343g$	$m_7=0.334g$
Amidon-Glycérol 3ml	$m_1=0.332g$	$m_2=0.327g$	$m_3=0.313g$	$m_4=0.313g$	$m_5=0.298g$	$m_6=0.311g$	$m_7=0.293g$
Amidon-Glycérol 4ml	$m_1=0.282g$	$m_2=0.273g$	$m_3=0.272g$	$m_4=0.270g$	$m_5=0.270g$	$m_6=0.266g$	$m_7=0.252g$

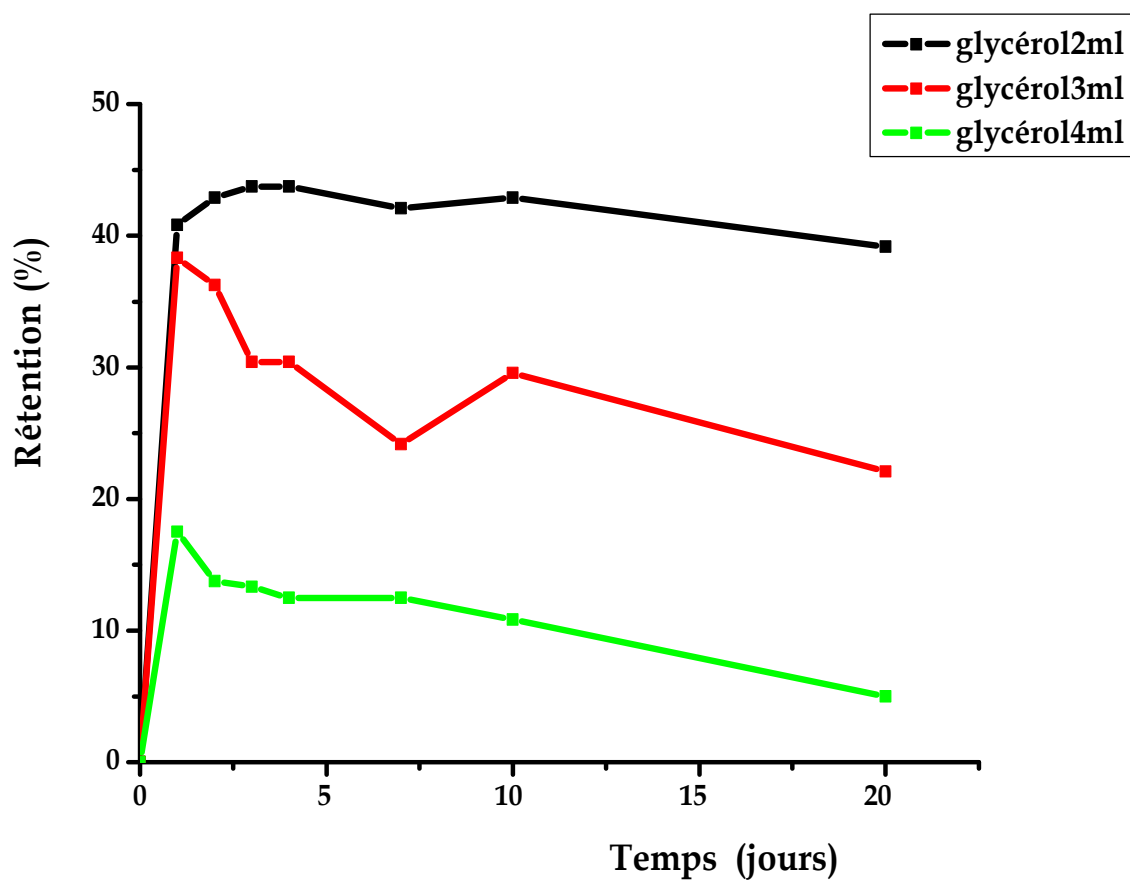


Figure III.10: Rétention d'eau du film plastique Amidon-Glycérol dans $\text{pH}=1.2$.

Nous remarquons le film plastique contenant **2 ml** glycérol résiste mieux au $\text{pH}=1.2$.

Le volume du plastifiant est inversement proportionnel à la rétention d'eau, nous remarquons aussi que le pourcentage de rétention du film Amidon-Glycérol dans le $\text{pH}=1.2$ est inférieur au pourcentage de rétention du film Amidon-Glycérol dans l'eau cela confirme que le pH acide influe sur l'absorption est on a constaté une perte de masse en comparant la rétention dans l'eau puisque on a pris la même masse du plastique.

2-Films : -Amidon-Glycérol (P 1, P 2, P 3).

-Amidon-Polyéthylène Glycol (P 4).

-Amidon-Urée (P 5).

-Amidon-Sorbitol (P 6).

La figure (III.11) montrée la dégradation avec le pourcentage de rétention d'eau des différents films plastiques.

Tableau III.5: Etude de rétention et dégradation des films dans le pH=1.2.

$m_0=0.24g$ Plastiques	Masse de film après 1 jour (m_{hyd})	Masse de film après 2 jours (m_{hyd})	Masse de film après 3 jours (m_{hyd})	Masse de film après 4 jours (m_{hyd})	Masse de film après 7 jours (m_{hyd})	Masse de film après 10 jours (m_{hyd})	Masse de film après 20 jours (m_{hyd})
Amidon-Glycérol 2ml	$m_1=0.338g$	$m_2=0.343g$	$m_3=0.345g$	$m_4=0.345g$	$m_5=0.341g$	$m_6=0.343g$	$m_7=0.334g$
Amidon-Glycérol 3ml	$m_1=0.332g$	$m_2=0.327g$	$m_3=0.313g$	$m_4=0.313g$	$m_5=0.298g$	$m_6=0.311g$	$m_7=0.293g$
Amidon-Glycérol 4ml	$m_1=0.282g$	$m_2=0.273g$	$m_3=0.272g$	$m_4=0.270g$	$m_5=0.270g$	$m_6=0.266g$	$m_7=0.252g$
Amidon-PEG	$m_1=0.424g$	$m_2=0.425g$	$m_3=0.416g$	$m_4=0.414g$	$m_5=0.404g$	$m_6=0.406g$	$m_7=0.381g$
Amidon-Urée	$m_1=0.453g$	$m_2=0.475g$	$m_3=0.455g$	$m_4=0.454g$	$m_5=0.451g$	$m_6=0.450g$	$m_7=0.453g$
Amidon-Sorbitol	$m_1=0.414g$	$m_2=0.421g$	$m_3=0.413g$	$m_4=0.414g$	$m_5=0.412g$	$m_6=0.410g$	$m_7=0.413g$

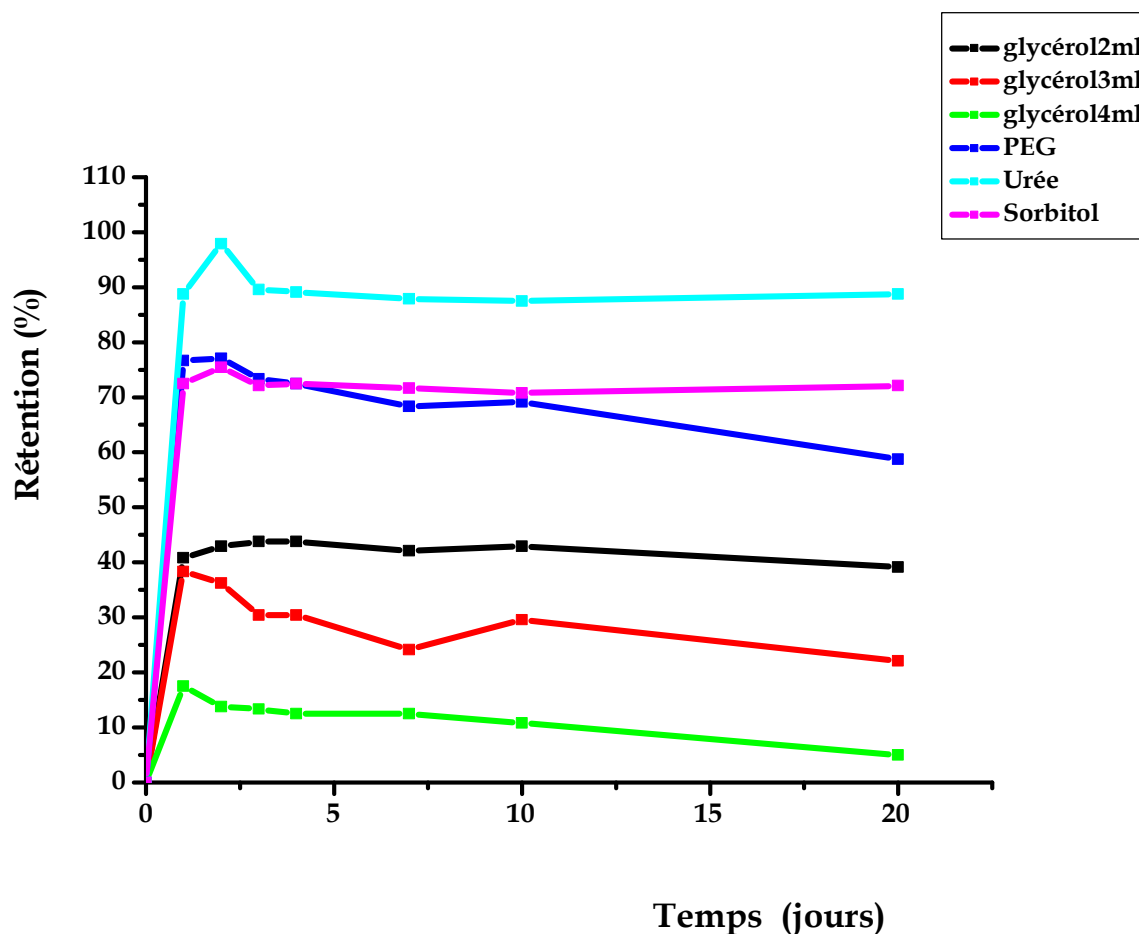


Figure III.11: Etude de rétention et dégradation des films dans le $\text{pH}=1.2$.

D'après la figure (III.11) le film plastique à base d'Urée est le meilleur plastifiant pour un pourcentage de rétention élevée, nous observons que la rétention de film plastique Amidon-Urée dans l'eau a baissé par rapport au $\text{pH}=1.2$ et ceci est pour les autres films plastiques. Ceci confirme la dégradation du film dans $\text{pH}=1.2$.

La dégradation est moins importante pour le film plastique Amidon-Urée peut-être à cause du caractère rigide du film plastique obtenu.

b- pH=7.4**1-Film : Amidon-Glycérol (P1, P 2, P 3).**

On varie le pH pour voir l'effet sur la dégradation et le taux de rétention d'eau.

Tableau III.6:Etude de rétention et dégradation des films Amidon-glycérol.

$m_0=0.24g$ Plastiques	Masse de film après 1 jour (m_{hyd})	Masse de film après 2 jours (m_{hyd})	Masse de film après 3 jours (m_{hyd})	Masse de film après 4 jours (m_{hyd})	Masse de film après 7 jours (m_{hyd})	Masse de film après 10 jours (m_{hyd})	Masse de film après 20 jours (m_{hyd})
Amidon-Glycérol 2ml	$m_1=0.356g$	$m_2=0.356g$	$m_3=0.355g$	$m_4=0.356g$	$m_5=0.341g$	$m_6=0.342g$	$m_7=0.318g$
Amidon-Glycérol 3ml	$m_1=0.324g$	$m_2=0.308g$	$m_3=0.301g$	$m_4=0.309g$	$m_5=0.302g$	$m_6=0.295g$	$m_7=0.225g$
Amidon-Glycérol 4ml	$m_1=0.268g$	$m_2=0.263g$	$m_3=0.261g$	$m_4=0.261g$	$m_5=0.254g$	$m_6=0.259g$	$m_7=0.247g$

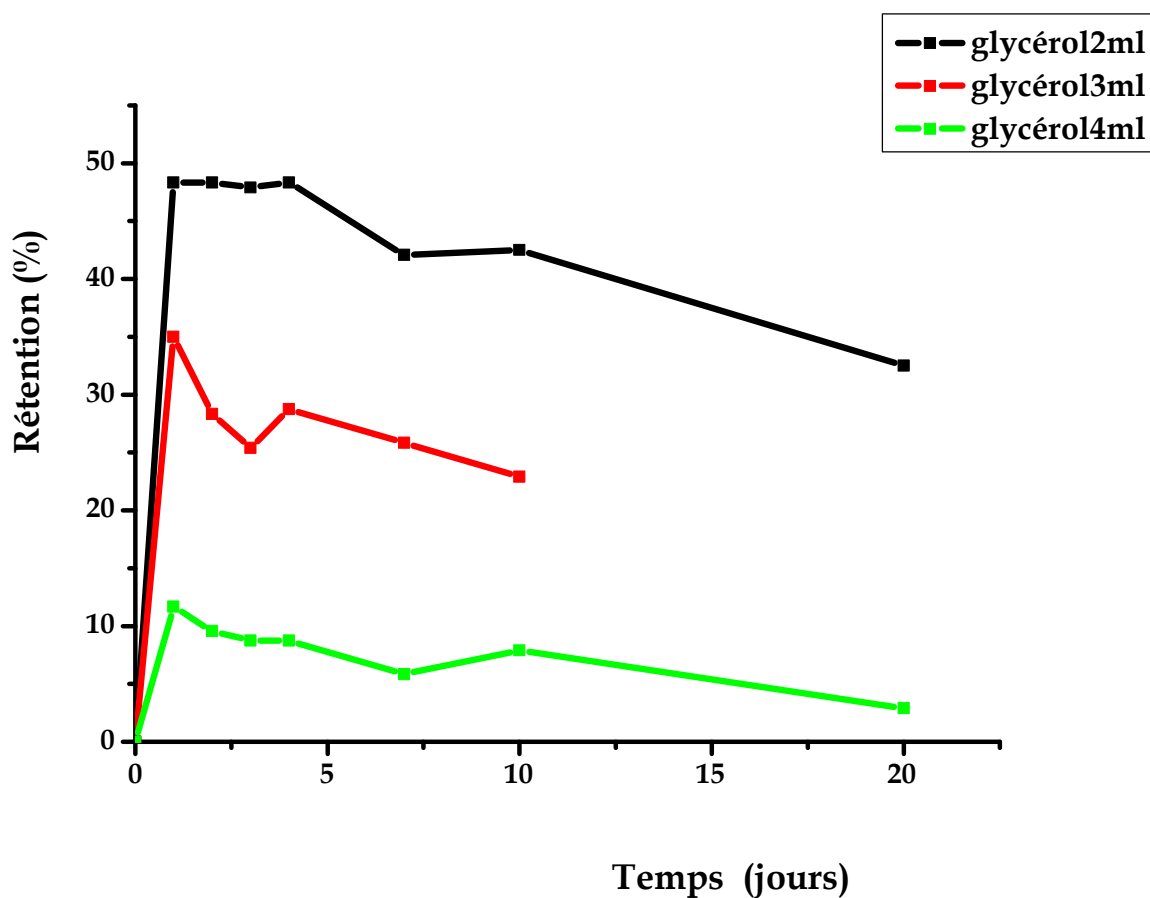


Figure III.12 : Etude de rétention et dégradation des films Amidon -glycérol.

D'après la figure (III.12) on remarque que le film plastique subit une dégradation même dans le $\text{pH}=7.4$, on comparant avec l'eau distillée. La même masse est utilisée pour tous les essais puisque le taux de rétention d'eau a baissé par rapport à celui observé par l'eau distillée.

2-Films : -Amidon-Glycérol (P 1,P 2, P 3).

-Amidon-Polyéthylène Glycol (P 4).

-Amidon-Urée (P 5).

-Amidon-Sorbitol (P 6).

La figure (III.13) montré la dégradation avec le pourcentage de rétention d'eau des différents films plastiques.

Tableau III.7: Etude de rétention et dégradation des films dans le pH=7.4.

$m_0=0.24g$ Plastiques	Masse de film après 1 jour (m_{hyd})	Masse de film après 2 jours (m_{hyd})	Masse de film après 3 jours (m_{hyd})	Masse de film après 4 jours (m_{hyd})	Masse de film après 7 jours (m_{hyd})	Masse de film après 10 jours (m_{hyd})	Masse de film après 20 jours (m_{hyd})
Amidon-Glycérol 2ml	$m_1=0.356g$	$m_2=0.356g$	$m_3=0.355g$	$m_4=0.356g$	$m_5=0.341g$	$m_6=0.342g$	$m_7=0.318g$
Amidon-Glycérol 3ml	$m_1=0.324g$	$m_2=0.308g$	$m_3=0.301g$	$m_4=0.309g$	$m_5=0.302g$	$m_6=0.295g$	$m_7=0.225g$
Amidon-Glycérol 4ml	$m_1=0.268g$	$m_2=0.263g$	$m_3=0.261g$	$m_4=0.261g$	$m_5=0.254g$	$m_6=0.259g$	$m_7=0.247g$
Amidon-PEG	$m_1=0.472g$	$m_2=0.474g$	$m_3=0.475g$	$m_4=0.475g$	$m_5=0.453g$	$m_6=0.448g$	$m_7=0.401g$
Amidon-Urée	$m_1=0.455g$	$m_2=0.467g$	$m_3=0.458g$	$m_4=0.455g$	$m_5=0.447g$	$m_6=0.447g$	$m_7=0.402g$
Amidon-Sorbitol	$m_1=0.386g$	$m_2=0.393g$	$m_3=0.377g$	$m_4=0.384g$	$m_5=0.380g$	$m_6=0.378g$	$m_7=0.382g$

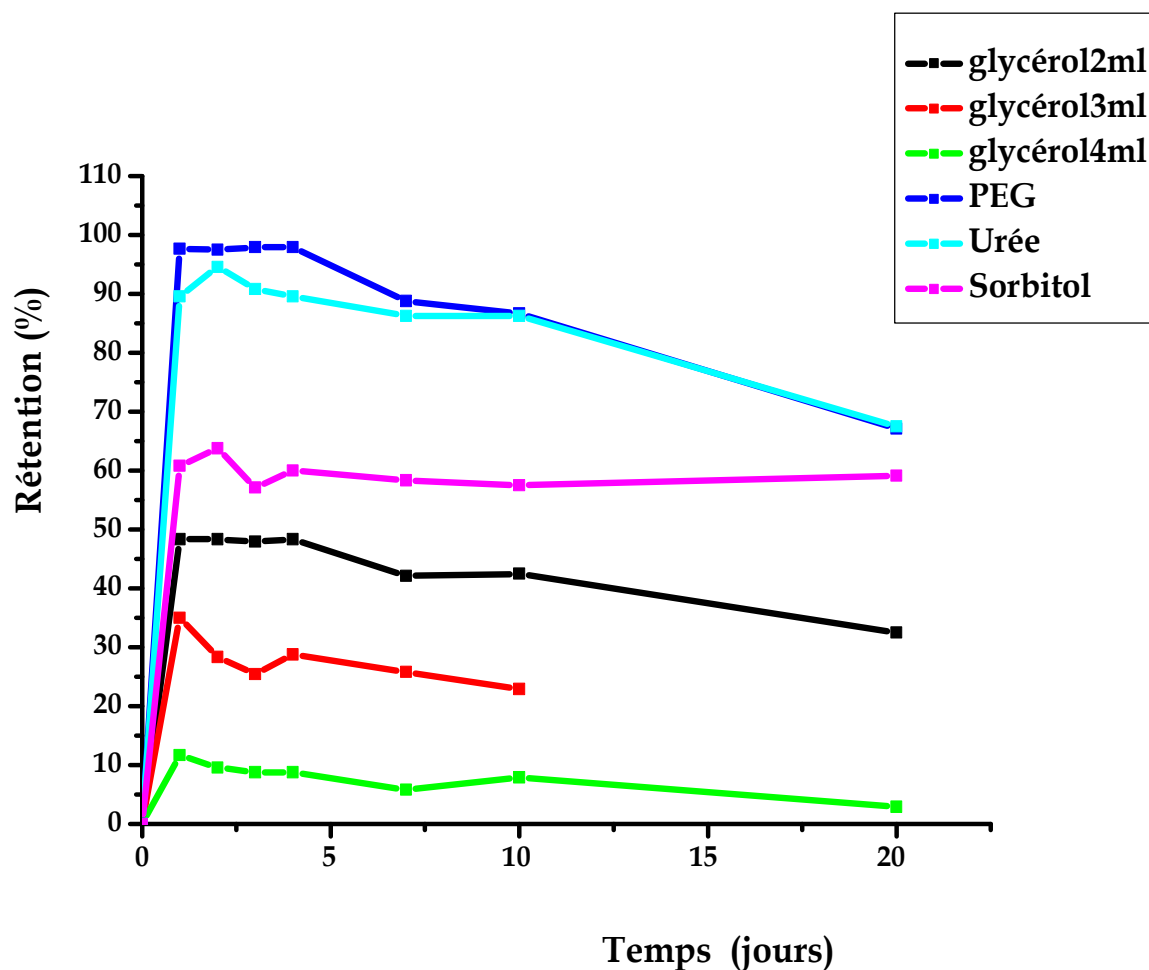


Figure III.13 : Etude de rétention et dégradation des films dans le pH=7.4.

D'après la figure (III.13) on remarque que le taux de rétention de film plastique Amidon-PEG (80% dans pH=1.2) a augmenté presque à (100% dans pH=7.4) ce qui nous laisse à dire que le PEG est le meilleur plastifiant pour une bonne rétention dans pH=7.4.

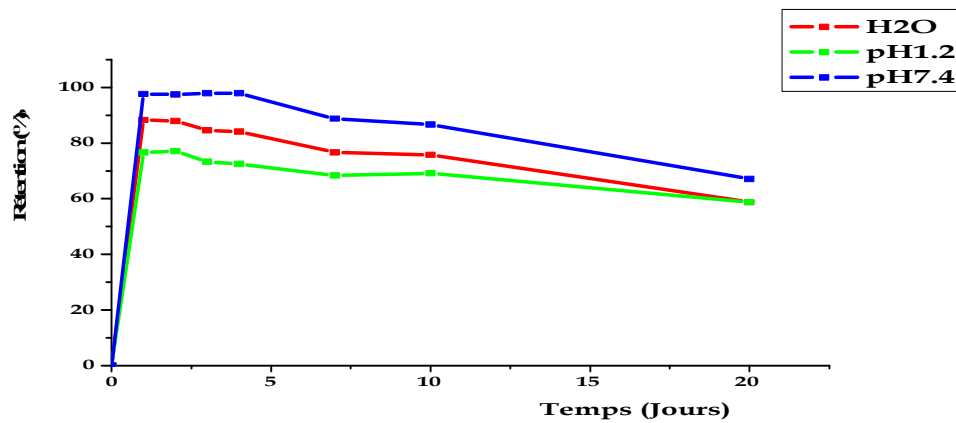
Les autres films plastiques on subit une petite dégradation dans pH=7.4.

III.7. Etude comparative entre les films PEG, Urée, Sorbitol dans l'eau et les pH 1.2, pH 7.4.

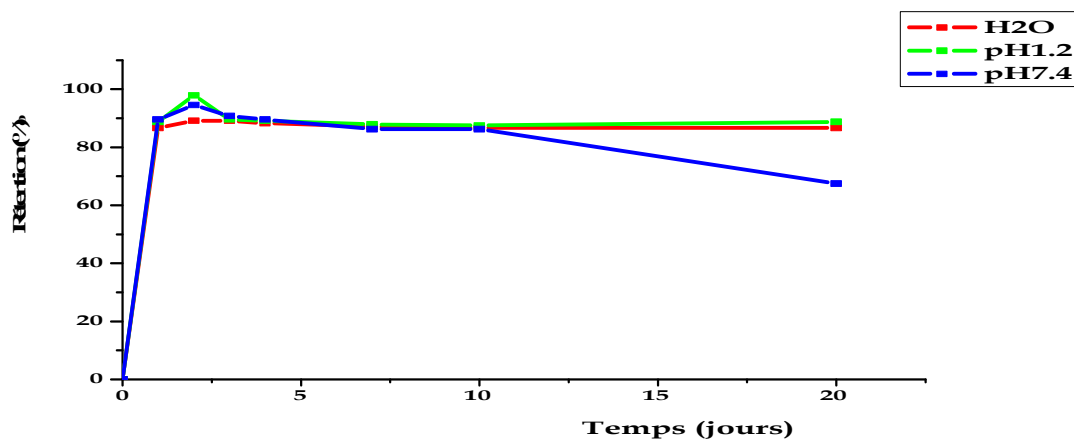
Tableau III.8 : Etude comparative entre les films plastiques.

	Rétention (%) après 1 jour	Rétention (%) après 2 jours	Rétention (%) après 3 jours	Rétention (%) après 4 jours	Rétention (%) après 7 jours	Rétention (%) après 10 jours	Rétention (%) après 20 jours
L'eau distillée							
PEG	88.33 %	87.91 %	84.58 %	84.16 %	76.66 %	75.83 %	58.75 %
Urée	86.66 %	89.16 %	89.16 %	88.33 %	87.08 %	86.66 %	86.66 %
Sorbitol	75.41 %	77.5 %	75.41 %	74.58 %	76.25 %	75.41 %	75 %
pH=1.2							
PEG	76.66 %	77.08 %	73.33 %	72.5 %	68.33 %	69.16 %	58.75 %
Urée	88.75 %	97.91 %	89.58 %	89.16 %	87.91 %	87.5 %	88.75 %
Sorbitol	72.5 %	75.41 %	72.08 %	72.5 %	71.66 %	70.83 %	72.08 %
pH=7.4							
PEG	96.66 %	97.5 %	97.91 %	97.91 %	88.75 %	86.66 %	67.08 %
Urée	89.58 %	94.58 %	90.83 %	89.58 %	86.25 %	86.25 %	67.5 %
Sorbitol	60.83 %	63.75 %	57.08 %	60 %	58.33 %	57.5 %	59.16 %

1-Film Amidon-polyéthylène Glycol



2-Film Amidon-Urée



3-Film Amidon-Sorbitol

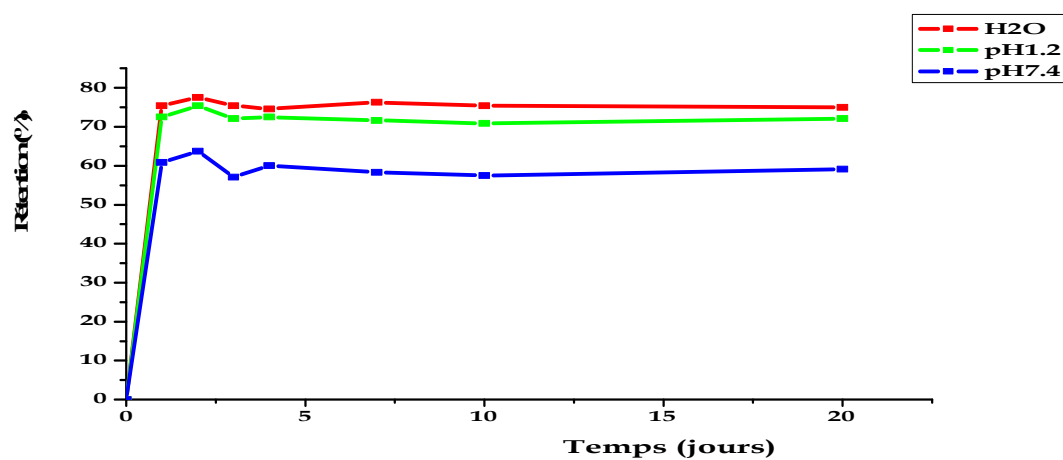


Figure III.14 : Etude comparative entre les films plastiques.

Les films plastiques sont tous influencés par le pH, ils subissent une dégradation si on compare le taux de rétention d'eau à celui de l'eau.

Le pH=7.4 est favorable pour l'absorption du film plastique Amidon-PEG et Amidon-Urée, le pH acide dégradé les films plastiques.

Cette étude a montré la sensibilité des films plastiques préparés qui au bout de 5 jours la rétention diminue pour stagner.

Après, ces résultats nous servent si nous voulons recycler les plastiques qui doivent subir une dégradation avant d'être recyclés.

Conclusion général

Dans la première partie nous avons réalisé une étude bibliographique sur l'amidon et ses propriétés et dédié aux plastifiants d'une manière générale.

La seconde partie a été consacrée à la synthèse des films à base d'amidon et plusieurs plastifiants, ensuite une étude de rétention a été effectuée dans l'eau, les **pH 1.2** et **pH 7.4**.

Cette étude a révélé en variant le volume du plastifiant le taux de rétention change le pourcentage de rétention baisse en augmentant le volume du plastifiant cela peut être expliqué par l'occupation des espaces vides dans la phase amorphe du polymère

Nous avons par cette étude révélé que les plastiques sont sensibles au pH puisque le taux de rétention est influencé par le milieu d'étude, ainsi que la structure du plastifiant si on utilise un carbamide comme Urée on obtient un plastique rigide par rapport au même volume du plastifiant le glycérol, on obtient un taux de rétention important.

Le meilleur plastifiant est l'Urée pour obtenir un bon taux rétention qui résiste à la dégradation chimique.

Dans nos perspectives nous allons essayer étudier la résistance des plastiques par une étude rhéologique pour une utilisation industrielle ultérieure.

Chapitre I

- [1] D.S. Rosa, D.R. Lopes, M.R. Calil, 2005; Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly(3-caprolactone) with starches; *Polymer Testing* 24, 756-761.
- [2] Xiaozhi Tang, Sajid Alavi, Thomas J. Herald, 2008; Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films; *Carbohydrate Polymers* 74, 552-558.
- [3] R. Zullo, S. Iannace, 2009; The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure; *Carbohydrate Polymers* 77, 376-383.
- [4] Xiaozhi Tang, Sajid Alavi, Thomas J. Herald, 2008; Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films; *Carbohydrate Polymers* 74, 552-558.
- [5] R. Zullo, S. Iannace, 2009; The effects of different starch sources and plasticizers on film blowing of thermoplastic starch: Correlation among process, elongational properties and macromolecular structure; *Carbohydrate Polymers* 77, 376-383.
- [6] Mingfu Huang, Jiugao Yu, Xiaofei M, 2006; High mechanical performance MMT-urea and formamide-plasticized thermoplastic cornstarch biodegradable nanocomposites; *Carbohydrate Polymers* 63, 393-399.
- [7] (Buléon et al., 1998 ; Singh et al., 2003 ; Hoover, 2001 ; Tester et al., 2004 ; Liu et al., 2009 ; Karim, 2000 ; Jayakody et al., 2007 et Morgan et al., 1995).
- [8] (Banks et Greenwood, 1975. *Starch and its Components*. Edinburgh (England): Edinburgh University Press).
- [9] (Liu et al. 2009 Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(12), 1348-1368.).
- [10] (Ball et al., 1998 ; Pfannemüller, 1987 et Potocki-Veronese et al., 2005).
- [11] R. Whistler, J. Bemilier, Paschall E. *Starch: Chemistry and Technology*, 2nd ed., Academic Press, New York, (1984), 146-187.
- [12] (Biot, 1844 Note sur les phénomènes de polarisation produits à travers les globules féculacés. *C. R. Hebd. Scéances Ac. Sci.*, 18, 795-797).
- [13] (Valbiom, 2011
<http://www.valbiom.be/files/gallery/amidonpla20111297333283.pdf> (30/11/2012))
- [14] (Kainuma et French, 1972 Nägeli amylopectin and its relationship to starch granule structure. II. Role of water in crystallization of B-starch.", *Biopolymers*, 11, 2241-2250.)

BIBLIOGRAPHIQUE

- [15] Moorthy S.N., (2002). Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches : A review. *Starch-Starke*, 54. 559-592.
- [16] Boursier B., (2005). Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, *Technique de l'ingénieur*. F 4 690.
- [17] Gallant, D. J.; Bouchet, B. *Journal of Food Microstructure* **1986**, 5, 141-155.
- [18] Buleon, A.; Le Bail, P.; Colonna, P.; Bizot, H. Reid, D. S. (ed.): *The Properties of Water in Foods ISOPOW 6* **1998**, 160-178.
- [19] E.Leveque, B. Haye, A. Belaribi. *L'amidon et ses dérivés, applications Industrielles*, Collection Bio Campus, Edition Scientifiques et médicales Elsevier SAS 2000.
- [20] D. Henri,cup , Jean-Louis,Malwiak , Marie-Irène et al. *Amidon Alimentation et nutrition humaine*. PARIS: ESF editeur (1992), 127.
- [21] P.C Trubiano ,*carbohydrPolym* , (1983), 4,369-308.
- [22] M .W Rutenberg et D. Solanek , edition.R.L.Whistler, J.N. BeMiller and .E.F Paschall.eds.,Academic Press inc., NEW YORK(1984).
- [23] O.B .Wurzburg , Ed. Stephan A.M., Dekker, New York, (1995), 67-97.

Chapitre II

- [24] P. Verrier, "Plastifiants", Techniques de l'Ingénieur, 1992, Vol. A 3231, Pages : 1-11.
- [25] E. Landreau, L. Tighzert, C. Bliard, F. Berzin, C. Lacoste. Morphologies and properties of plasticized starch/polyamide compatibilized blends. *Eur Polym J* ;45(9):2609-18.2009.
- [26] B.Y. Shin, S.H. Jang, B.S. Kim. Thermal, morphological, and mechanical properties of biobased and biodegradable blends of poly(lactic acid) and chemically modified thermoplastic starch. *Polym Eng Sci*;51(5):826-34.2011.
- [27] I.M. Ward, D.W. Hadley. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*; Wiley: New York, 1993.
- [28] L.H. Sperling. *Introduction to Physical Polymer Science*, 2nd ed.; Wiley: New York,; pp 16, 314, 358-359.1992
- [29] F. X. Budi Santosa et Graciela Wild Padua. Tensile Properties and Water Absorption of Zein Sheets Plasticized with Oleic and Linoleic Acids. *J. Agric. Food Chem.* 47, 2070- 2074. 1999.
- [30] Fabien Teyssandier, *Formulation et morphologie de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon*, thèse de doctorat, 2011
- [31] G. Champetier, L. Monnerie, *Composés macromoléculaires naturels et synthétiques* In : *Introduction à la chimie macromoléculaire*, Masson et Cie, Paris, 1969, Pages : 485-580.
- [32] Colonna P. *La chimie verte*. -2006.-Lavoisier.
- [33] Van soest J. J. G., Tournois, H., Wit, D. , Vliegthart, J., F. G. Short-range structure in (partially) crystalline potato starch determined with attenuated reflectance Fourier infrared spectroscopy [Revue] // *Carbohydrate Research*. - 1995. - Vol. 279. - pp. 201-214. Hulleman S.H.D., Janssen, F.H.P., Feil, H. the role of water during plasticization of native starches [Revue] // *Polymer*. - 1998. - 10 : Vol. 39. - pp. 2043-2048.
- [34] Van Soest J.J.G., De Wit, D., Vliegthart, J. F. G. Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch [Revue] // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1996. - 11 : Vol. 61. - pp. 1927-1937.
- [35] Bizot H., Le Bail P., Leroux B., Davy J., Roger P., Buleon A. Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched poly(1,3:6,2)-D-glucan compounds. [Revue] // *Carbohydrate Polymers*.-1997.-pp. 32, 33-50.
- [36] INERIS -DRC- MECO Version N°1-mai 05.

BIBLIOGRAPHIQUE

- [37] M. Carret, J.P. Vairon, Généralités sur les adjuvants ; Technique de l'Ingénieur, Paris 1996, Vol. AM 3230
- [38] Y. Georget, Mise en œuvre des plastiques, Technique de l'Ingénieur, Paris, Vol. AM 3665,1996.
- [39] A.C. Eouani, Etude comparative du potentiel micro adhésif de films de polymère a effet matriciel, Thèse de doctorat d'état en science, Université de la méditerranée, Marseille, 2001.
- [40] J. Cossut, B. Defrenne, C. Desmedt, Les corps gras : Entre Tradition et Modernité [en ligne] Disponible sur : < <http://www.Infonutrition.org/lipides/gras mono insaturés.>>, (2002).
- [41] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, Matériaux polymères (structure et application), HERMES Science Publication, Paris, 2000.
- [42] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, Matériaux polymères (structure et application), HERMES Science Publication, Paris, 2000.
- [43] J. Cossut, B. Defrenne, C. Desmedt, Les corps gras : Entre Tradition et Modernité [en ligne] Disponible sur : < <http://www.Infonutrition.org/lipides/gras mono insaturés.>>, (2002).
- [44] L. Nass , "Encyclopedia of PVC", Ed. Marcel Dekker, New York, Vol.1, 1976.
- [45] G. Champetier, L. Monnerie, Composés macromoléculaires naturels et synthétiques In : Introduction a la chimie macromoléculaire, Masson et Cie, Paris, 1969, Pages : 485-580.
- [46] Pagga, U. ; Beimborn, D.B.; Yamamoto, M.; Biodegradability and compostability of polymers-test methods and criteria for evaluation. Journal of Environmental Polymer degradation, 1997, vol. 4(3), 173-178
- [47] Bonhomme, S.; Cuer, A.; Delort, A-M. ; Lemaire, J. ; Sancelme, M. ; Scott, G. ; Environmental degradation of polyethylene. Polymer degradation and stability 2003, vol.81(3), 441-452.
- [48] Torres, A. ; Li, S. M. ; Roussos, S. ; Vert, M. ; Degradation of L-lactic acid and DL-lactic acid oligomers in the presence of fusarium moniliforme and pseudomonas putida. Journal of Environmental Polymer degradation ,1995 vol.4(4), 213-223.

BIBLIOGRAPHIQUE

[49] Albertsson, A-C.; Varma, I. K. ; Aliphatic polyesters: synthesis, properties and applications. (Degradable Aliphatic Polyesters), Advances in Polymer Science vol. 157 1-40. **2002.**

[50] Doi, Y.; Kanesawa, Y.; Kunioka, M.; Biodegradation of microbial copolyesters: Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate). Macromolecules vol.23, 26-31.**1990.**

[51] Kinetics and mechanism .Second.Edition .Arthur A.Forest .Ralph.G .Pearson.New York .January 1961 .by .Jhon Wiley and Sons ,INC.

Mémoire : Elaboration et caractérisation des biofilms `a base d'amidon de manioc renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles ; **Présenter par :** BELIBI Pierre Célestin ,2013 ; UNIVERSITE DE YAOUNDE I).

Mémoire MASTER ACADEMIQUE : ENCE D'HUILE DE TOURNESOL EPOXYDE COMME CO-PLASTIFIANT SUR LA STABILITE THERMIQUE DU PVC, **Présente par :** GHETTAS MOURAD, 2013 ; **UNIVERSITE :** KASDI MERBAH OUARGLA)

THESE Devant l'Université De Lorraine Présentée en vue de l'obtention du **Doctorat de l'Université de Lorraine Spécialité** « Génie des Procédés et des produits » Par Sara **RONASI** Soutenue publiquement le : 30 Novembre 2012. **Titre :** Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation.

Article: SIDS Initial Assessment Report for 13th SIAM (Bern, 7th - 9th November 2001).

Article : Ébauche d'évaluation préalable Groupe des trimellitates Nos de registre du Chemical. Environnement et Changement climatique Canada Santé Canada Janvier 2018.

Résumé

Le développement des polymères biodégradables pour l'emballage et les usages courants a pris un intérêt considérable. Parmi des polymères récemment connue comme un bon absorbant ; l'amidon dans le domaine des bio polymères, d'où l'intérêt que nous portons dans notre mémoire, dans ce travail nous avons préparé plusieurs plastiques afin d'étudier l'effet du plastifiant sur la structure du plastique obtenu et sa rétention. D'après les résultats obtenus la rétention des plastiques dans l'eau est inversement proportionnelle au volume du plastifiant. Le plastifiant qui a donné une meilleure rétention et l'urée, qui résiste à la dégradation dans la solution pH (1.2-7.4) ; ces résultats nous mène à dire que le choix du plastifiant et la quantité utilisé influe directement sur les propriétés chimiques.

Mots clés : Amidon, plastifiants, biodégradable, dégradation.

Abstract

The development of biodegradable polymers for packaging and common uses has taken a considerable interest. Among polymers recently known as a good absorbent; starch in the field of bio-polymers, hence the interest we carry in our memory, in this work we have prepared several plastics in order to study the effect of the plasticizer on the structure of the plastic obtained and its retention. According to the results obtained, the retention of plastics in water is inversely proportional to the volume of the plasticizer. The plasticizer that gave better retention and urea, which resists degradation in the pH solution (1.2-7.4); these results lead us to say that the choice of the plasticizer and the quantity used has a direct influence on the chemical properties.

Key words: Starch, plasticizers, biodegradable, degradation.

المخلص :

ان تطور البوليمرات القابلة للتحلل الحيوي للتعبئة والتغليف والاستخدامات الحالية تولى اهتماما كبيرا. من بين البوليمرات المعروفة مؤخرا كخاصة جيدة للماء النشاء في مجال البوليمرات العضوية، حيث الفائدة أن نحمل في ذاكرتنا، في هذا العمل نصنع عدة انواع من البلاستيك من أجل دراسة أثر الملدنات على هيكل البلاستيك التي تم الحصول عليها واحتفاظها بالماء. وفقا للنتائج المحققة الاحتفاظ بالماء من طرف البلاستيك يتناسب عكسيا مع حجم الملدنات. الملدن الذي يعطي أفضل احتفاظ هو اليوريا، التي يقاوم التحلل في المحلول الهيدروجيني (1.2;7.4)؛ هذه النتائج تؤدي بنا إلى القول بأن اختيار الملدن والكمية المستخدمة يؤثران مباشرة على الخصائص الكيميائية.

الكلمات الرئيسية: النشاء، الملدنات، القابلة للتحلل، التحلل.

