

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



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

Mémoire

Présenté par :

M^{elle} MEZLAH MEBARKA

M^{elle} ABDELAOUI NAWAL

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des polymères

Sujet :

*Elaboration d'un film plastique à base de
« amidon / fibre naturelle »*

Soutenu le : 15/06/2017

Devant le jury:

M^r DAHO	BOUABDELA	Président	UNIV .Tiaret
M^{elle} BENNABI	LAMIA	Examineur	UNIV .Tiaret
M^{elle} HENNI	MERIEM	Encadreur	UNIV .Tiaret

Année Universitaire : 2016/2017

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de chimie, de génie physique et de microbiologique de L'Université ibn Khaldoune de Tiaret.

Nous adressons le grand remerciement à notre encadreur Melle M. Henni qui a proposé le thème de ce mémoire, pour ses conseils et ses dirigés du début à la fin de ce travail.

Nous tenons à remercier monsieur Mr B.DAHO maitre assistance A à l'université de Tiaret, pour avoir accepté de présider le jury de cette mémoire.

Nous souhaitons exprimer notre gratitude à Melle L.BENNABI pour son aide précieuse, ses encouragements chaleureux et également d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous sommes très contentes d'exprimer nos profondes reconnaissances à Mr DJAKHDAN KHALED le chef de département de chimie pour son aide précieuse.

Nous tenons à remercier toute l'équipe de laboratoire de graduation de chimie et plus notamment: M^r A.Larbi et M^r Hadidi ainsi que M^{elle} Somia et M^{elle} Nadia et M^{me} Fatima de nous avoir aidé pendant la réalisation de ce travail.

Nous tenons également à remercier toute l'équipe de laboratoire de génie physique pour leurs aides à réaliser ce travail.

Nous adressons nos remerciements à tous les ingénieurs des laboratoires de Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie notamment M^{elle} Mebarqa, M^{elle} Samira et M^{me} Fatima pour leurs aide à réaliser ce travail.

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

Dédicace

Je remercie Allah de m'avoir donné le courage, la patience et par-dessus de tout la sante de mener à réaliser ce modeste travail

Je dédie ce mémoire,
A tous ceux et toutes celles
Qui m'ont accompagné et soutenu
Durant ces années de formation

Mes remerciement à mes chères parents qui sont eux tout cela n'aurai jamais était possible, je n'oublierai jamais leur dévouement et leurres sacrifices.

J'espère pouvoir un jour les remercier à la hauteur de ce qu'ils m'ont apportés

Mes remerciement à mon frère Ali et ma sœur Samia je le dirais « je vous aime beaucoup »

En fin, j'exprime toute ma reconnaissance envers mes proches mes amis sont : Mebarka, Djemaa, Sara benfarhat, Tourkiya, Sara Abdellaoui

A mon amie de travail Mebarka

Qui ont eu la tâche ardue de me supporter pendant ces toute années parfois entrecoupées de moments difficiles

Mes remerciement vont enfin a tout personnes qui a contribuer de près ou de loin à l'élaboration de se mémoire.

NAWAL



Dédicace

*Merci Allah (mon dieu) de m'avoir donné la capacité
D'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller Jusqu'au bout du rêve
et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et de dire (Ya kayoum).*

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui
S'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère Bakhta à mon père Kaddour,
Qui a été mon ombre durant toutes les années des études et Qui a veillé tout au long
de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

Que dieu les garde et les protéger.

A mes adorables sœurs Khadra marwa naima Zohra rabia

A mes chers frères Ahmad et mouloud.

A mes amies Nadjet , Nawal , Hadjer , chahra ,et Khadidja ,safia , Masouda

A mes belle nièce Aridje , Jodi

A mes neveux Yasser, Weil, Nadir

A mes amies de travail Nawal

A tous ceux qui me sont chère

MEBARKA

Liste des abréviations

AH : Fibre d'Alfa traité avec l'acide

AN : Fibre d'Alfa traité avec la soude

ALHP : Poudre de fibre d'alfa traité avec l'acide

ALHF : film à base fibre d'alfa traité avec l'acide sulfurique.

ALNa : Poudre de fibre d'alfa traité avec la soude

ALNF : film à base fibre d'alfa traité avec la soude

CES : La chromatographie d'exclusion stérique

DRX : Diffraction des rayons X

FAN : Film à base fibre traite avec la soude

FAH : Film à base fibre traite avec l'acide sulfurique.

HRGP : Hydroxyproline Rich Glyco Proteins

MAF : Angle micro fibrillaire.

MEB : Microscopie électronique à balayage

MMN : Milieu Minéral Nutritif

M_t : Le pourcentage d'absorption d'eau

P % : Le pourcentage de perte de poids

PBAT : Poly (butylène adipate téréphtalate)

PBSA : Poly (butylène succinate adipate)

PCL : Poly (-caprolactone)

PEA : Poly (ester amide)

PE : Polyéthylènes

PHB : Poly (β-hydroxybutyrate)

PHBV : Poly (hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate)

PHV : Poly (hydroxyvalérate)

PLA : Poly (Acide Lactique)

PP : Polypropylène

PS : Polystyrènes

PU : Polyuréthannes

PVC : Poly (chlorure de vinyle)

T_f : Température de fusion

T_g : Température de transition vitreuse.

THF :

Tétrahydrofurane

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
Partie bibliographie	
Chapitre I Généralité sur les matières plastiques	
<i>I.1 Introduction</i>	2
<i>I.2 Définition des matières plastiques</i>	2
<i>I.3 Préparation des matières plastiques</i>	2
<i>1.3.1 Les polymérisations par étapes</i>	2
<i>1.3.2 Les polymérisations en chaîne</i>	3
<i>I.4 Classification des polymères</i>	3
<i>I.4.1 Type de polymères selon le comportement avec la température</i>	3
<i>I.4.1.1 Polymères thermoplastiques</i>	3
<i>I.4.1.2 Polymères thermodurcissables</i>	3
<i>I.4.1.3 Élastomères entrant dans la composition de plastiques</i>	4
<i>I.4.2 Classification selon l'origine</i>	4
<i>I.4.2.1 Polymères naturels</i>	4
<i>I.4.2.2 Polymères artificiels (ou régénérés)</i>	4
<i>I.4.2.3 Polymères synthétiques</i>	4
<i>I.5 Applications des polymères</i>	4
<i>I.6 Les additifs</i>	5
<i>1.6.1 Les stabilisants</i>	5
<i>1.6.1.1 Les antioxydants</i>	5
<i>1.6.1.2 Les antilumières</i>	6
<i>1.6.2 Les adjuvants technologiques</i>	6
<i>1.6.3. Les plastifiants</i>	6
<i>1.6.4. Les charges</i>	6
<i>I.7 Biodégradation des polymères</i>	7
<i>I.8 Les grandes classes de matériaux polymères biodégradables</i>	7

<i>I.8.1 Polymères issus de la pétrochimie</i>	7
<i>I.8.2 Polymères issus d'agro-ressources</i>	8
<i>I.8.3 Polymères issus d'origine microbienne</i>	8
<i>I.8.4 Polymères issus des biotechnologies</i>	8
<i>I.9 Mécanisme de dégradation biologique</i>	9
<i>I.10 Les facteurs clés influençant la cinétique de biodégradation</i>	11
<i>I.11 Grandeurs permettant une évaluation de la biodégradation</i>	13

Chapitre II : Généralité sur les fibres végétales

<i>II.1 Introduction</i>	15
<i>II.2 Définition de la fibre végétale</i>	15
<i>II.3 Classification des fibres végétales</i>	15
<i>II.4 Structure de la fibre végétale</i>	16
<i>II.5 Composition chimique des fibres végétales</i>	17
<i>II.5.1 Cellulose</i>	17
<i>II.5.2 Hémicelluloses</i>	18
<i>II.5.3 Pectines</i>	19
<i>II.5.4 Lignine</i>	19
<i>II.5.5 Extractibles</i>	20
<i>II.6 Propriétés mécaniques de la fibre végétale</i>	20
<i>II.6.1 Propriétés physiques</i>	20
<i>II.6.2 Propriétés mécaniques des fibres végétales</i>	21
<i>II.7. Modification des fibres naturelles</i>	22
<i>II.7.1 Traitement à la soude</i>	22
<i>II.8 Les fibres d'Alfa</i>	23
<i>II.8.1 Présentation générale</i>	23
<i>II.8.2 Etude botanique</i>	23
<i>II.8.3 Domaines d'applications</i>	24

Chapitre III : Généralité sur l'amidon

<i>III.1 Introduction</i>	26
<i>III.2 L'amidon natif</i>	26
<i>III.3 La structure de l'amidon natif</i>	27
<i>III.3.1 L'amylose</i>	28

III.3.2 L'amylopectine.....	28
III.3.3 Structure des granules d'amidon.....	29
III.3.4 Type cristallin des amidons natifs.....	30
III.4 Propriétés physiques de l'amidon.....	31
III.5 Amidons modifiés.....	31
III.6 Utilisation de l'amidon dans l'industrie.....	32
III.6.1 Industrie pharmaceutique.....	32
III.6.2. Industrie alimentaire.....	33
III.6.3. Industrie des pâtes et papier.....	33
III.6.4. Industrie des textiles.....	33
III.6.5. Industrie des adhésifs.....	33
III.7 Elaboration des matériaux à base d'amidon.....	34
III.7.1 Gélatinisation.....	34
III.7.2 Plastification.....	34
III.7.3 Mise en forme des matériaux.....	35
III.7.3.1 Le procédé d'extrusion.....	35
III.7.3.2 Le casting.....	35
III.8 Le vieillissement des matériaux à base d'amidon.....	36

Partie expérimentale

Chapitre I Etude de la biodégradation en milieu solide

I.1 Introduction.....	37
I.2 Matériel et méthode.....	37
I.2.1 Matériels utilisés.....	37
I.3 Préparation des fibres.....	37
I.3.1 Traitement chimique des fibres.....	38
I.3.2 Caractérisation des fibres par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	38
I.3.3 Interprétation des résultats.....	39
I.4 Préparation des films selon la méthode de coulée.....	40
I.4.1 Caractérisation des films par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	41
I.4.2 Interprétation des résultats.....	42
I.5 biodégradation en milieu solide.....	43
I.5.1 Protocole.....	43

<i>I.5.2 Résultats et discussions</i>	46
<i>I.5.3 Caractérisation des Produits de dégradation par spectroscopie IR</i>	46
<i>I.5.3.1 Interprétation des résultats</i>	47
<i>I.6 Etude comparative de biodégradation des films PVC</i>	48
<i>I.6.1 Préparation des films</i>	48
<i>I.6.2 Tests de biodégradation</i>	48
<i>I.6.3 Interprétation des résultats</i>	49

Chapitre II Etude de la biodégradation en milieu liquide

<i>II.1 introduction</i>	50
<i>II.2 Suivi gravimétrique des cinétiques d'absorption d'eau</i>	50
<i>II.2.1 Principe</i>	50
<i>II.2.2 Immersion en eau distillée ou l'eau de mer</i>	50
<i>II.2.3 résultats</i>	53
<i>II.2.4 Discussion des résultats</i>	53
<i>II.3 Teste de biodégradation dans l'eau de mer</i>	54
<i>II.3.1 Résultats et discussions</i>	55
<i>II.4 Teste de la biodégradabilité en milieu liquide chargée en bactéries</i>	56
<i>II.4.1 Préparation de milieu culture</i>	56
<i>II.4.2 Culture bactérienne en milieu liquide</i>	56
<i>II. 4. 2.1 Préparation de l'inoculum à partir des boues activées</i>	56
<i>II. 4.2.2 Préparation de l'inoculum à partir d'un sol agricole</i>	57
<i>II.4.3 Le protocole</i>	57
<i>II.4.4 Résultats et discussions</i>	59
<i>II.5 Etude comparative de biodégradation des films PVC</i>	59
<i>II.5.1 Interprétation des résultats</i>	61
<i>Conclusion générale</i>	62

Liste des figures

Partie bibliographique

Chapitre I Généralité sur les matières plastiques

<i>Figure I.1 : Mode d'action d'une enzyme</i>	10
<i>Figure I.2 : Mécanisme global de la biodégradation</i>	11

Chapitre II : Généralité sur les fibres végétales

<i>Figure II.1 : Classification des fibres végétales selon l'origine</i>	15
<i>Figure II.2 : Structure des fibres de bois (observations multi échelles)</i>	16
<i>Figure II.3 : Représentation schématique d'une fibre de bois</i>	17
<i>Figure II.4 : Structure chimique de la cellulose</i>	17
<i>Figure II.5 : Liaison hydrogènes intra et intermoléculaires</i>	18
<i>Figure II.6 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses</i>	19
<i>Figure II.7 : Structure de la pectine</i>	19
<i>Figure II.8: Motifs élémentaires de la lignine</i>	20
<i>Figure II.9 : Traitement des fibres par une solution de soude</i>	23
<i>Figure II.10: Touffe d'Alfa</i>	23
<i>Figure II.11: Morphologie de la plante d'Alfa</i>	24

Chapitre III : Généralité sur l'amidon

<i>Figure III.1 : Secteur d'application de l'amidon</i>	27
<i>Figure III.2 : Structure de l'amylose</i>	28
<i>Figure III.3 : Structure de l'amylopectine</i>	29
<i>Figure III.4 : Grains de différents amidons observés en MEB</i>	29
<i>Figure III.5 : La structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation</i>	30
<i>Figure III.6: Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C</i>	31
<i>Figure III.7: Gélatinisation et rétrogradation de l'amidon</i>	34

Partie expérimentale

Chapitre I Etude de la biodégradation en milieu solide

<i>Figure I.1 : Montage expérimentale de Traitement des fibres</i>	38
<i>Figure I.2 : Spectre IR des fibres AH</i>	38
<i>Figure I.3 : Spectre IR des fibres A N</i>	39

Figure I.4 : Spectre IR d'amidon de maïs.....	39
Figure I.5 : Synthèse des films d'amidon/fibre	41
Figure I.6 : Spectre IR du film FAH.....	42
Figure I.7 : Spectre IR du film FAN	42
Figure I.8: L'enfouissement des films d'amidon/fibres dans les milieux solides	44
Figure I.9 : Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans le sol.....	45
Figure I.10 : Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans le sable.....	45
Figure I.11: Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans la boue activée...	46
Figure I.12 : Spectre IR du film dégradé FAN S4	47
Figure I.13 : Spectre IR du film dégradé FAH S4	47
Figure I.14: Pourcentage de biodégradation des films PVC enfouis dans milieux solides	49

Chapitre II Etude de la biodégradation en milieu liquide

Figure II.1 : Teste de suivi cinétiques d'absorption d'eau.....	51
Figure II.2 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAH immergé dans l'eau de mer	51
Figure II.3 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAN immergé dans l'eau de mer	52
Figure II.4 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAH immergé dans l'eau distillé	52
Figure II.5 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAN immergé dans eau distillé	53
Figure II.6 : Teste d'immersion dans l'eau de mer naturelle	54
Figure II.7 : Pourcentage de dégradation des films dans l'eau de mer à 15°C.....	55
Figure II.8 : Pourcentage de dégradation des films dans l'eau de mer à 30°C	55
Figure II.9 : Préparation des l'inoculum	57
Figure II.10 : Manipulation sur la biodégradation in vitro	58
Figure II.11 : Taux de dégradation des films avec la suspension de sol	58
Figure II.12 : Taux de dégradation des films avec la suspension de boue activée	58
Figure II.13 : Taux de dégradation des films avec la suspension d'eau de barrage	59
Figure II.14: Le pourcentage de biodégradation des films PVC dans les milieux liquides	60

Liste des tableaux

Partie bibliographie

Chapitre I Généralité sur les matières plastiques

Tableau I.1 : Propriétés spécifiques des biopolymères et leurs applications attendues	9
--	---

Chapitre II : Généralité sur les fibres végétales

Tableau II.1 : Composition chimique de quelques plantes à fibres	20
Tableau II.2 : Caractéristiques physiques de quelques fibres végétales	21
Tableau II.3 : Propriétés mécaniques de différentes fibres végétales	21

Chapitre III : Généralité sur l'amidon

Tableau III.1 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons	28
--	----

Partie expérimentale

Chapitre I Etude de la biodégradation en milieu solide

Tableau I.1 : Matériel et produits chimiques	37
Tableau I.2 : Pourcentage de perte de masse des films PVC dans le sol	48
Tableau I.3 : Pourcentage de perte de masse des films PVC dans la boue activée	49

Chapitre II Etude de la biodégradation en milieu liquide

Tableau II.1 : Pourcentage de perte de masse des films PVC dans la suspension	60
Tableau II.2 : Pourcentage de perte de masse des films PVC dans l'eau de barrage	60

Introduction Générale

Introduction Générale

Ces dernières années, les polymères issus des ressources renouvelables comme l'amidon ont fait l'objet de beaucoup d'études. L'amidon se trouve sous forme de granules dans les plantes comme le blé, le maïs, etc. Peu coûteux et abondant, l'amidon est de plus en plus utilisé comme charge ou comme un polymère thermoplastique. En effet, l'amidon peut être convertit en polymère thermoplastique en présence de plastifiants et dans des conditions spécifiques [1].

L'utilisation de fibres végétales en tant que renfort d'une matrice plastique est une pratique devenue courante notamment en Amérique du Nord, le principal marché étant le platelage (*decking*). En Europe, le secteur automobile développe et conçoit de nouveaux véhicules intégrant ces matériaux offrant un gain technique et environnemental conséquent par rapport aux matériaux composites classiques à base de fibres de verre.

Dans le secteur du bâtiment, les fibres végétales sont utilisées pour leurs capacités isolantes thermique et phonique. Associées à une matrice plastique, elles ne trouvent actuellement que peu d'applications. Pourtant, ces composites pourraient être une alternative écologique pour certaines pièces plastiques ou métalliques des bâtiments : cadres de fenêtres et portails par exemple, répondant ainsi au concept d'éco-conception [2].

Les principaux objectifs de ce travail visent la synthèse d'un film plastique à basse d'amidon/fibre végétale suivi d'un teste de dégradation des films plastiques dans les milieux solides et liquides.

Le présent manuscrit comprend deux parties :

- Partie bibliographique de ce mémoire est consacrée à une synthèse bibliographique sur Les matières plastiques, notion de la biodégradation des polymères, une généralité sur les fibres végétale, leur origine, classification, et composition chimique ainsi que leur propriétés et une généralité sur l'amidon.
- La partie expérimentale dans laquelle nous abordons la méthode utilisée pour l'élaboration des films amidon/fibre puis on évalue la biodégradation des films plastiques dans différents milieux, ensuite une caractérisation des polymères préparés par IR. Cette partie a été complétée par une étude comparative de la biodégradation d'un film en PVC dans un milieu liquide et solide, a la fin une conclusion générale.

Partie Bibliographie

Chapitre I

Généralité sur la matière plastique

I.1 Introduction

Les matières plastiques occupent une partie importante de la vie moderne. Voitures, ordinateurs, biberons, téléphones, vêtements, emballages ; aucun aspect de nos sociétés n'a été épargné par les plastiques. Leurs versatilités en termes de propriétés physiques et formabilité unique, qui rend le mot plastique tellement approprié, les ont rendues ubiquitaires. Avec la diversification de leurs utilisations et la baisse de leurs prix, les matières plastiques deviennent le symbole de la disponibilité dans le consumérisme et donc l'objet inévitable de la conscience publique de l'issue environnementale. Les plastiques ou les polymères organiques sont aujourd'hui la troisième composante de la science des matériaux avec les métaux et les céramiques. Leurs productions ne cessent d'augmenter. L'une des plus attractives propriétés de plusieurs structures polymériques est leurs caractéristiques mécaniques spécifiques [3].

I.2 Définition des matières plastiques

Le terme « plastique » désigne une large gamme de matériaux et composés. Il existe environ 50 familles et des centaines de variétés de plastiques. La plupart de ces plastiques sont fabriqués à partir de simples molécules d'hydrocarbure (monomères) dérivées du pétrole ou du gaz. Notons que 4 % du pétrole brut est investi pour la fabrication du plastique. Après polymérisation, ces molécules forment des polymères plus complexes permettant la fabrication des produits. Des additifs permettent de donner aux plastiques des propriétés spécifiques [4]. La Matière plastique est formée de résine de base, des adjuvants et des additifs.

I.3 Préparation des matières plastiques

Le plastique prêt à l'emploi est souvent constitué de longues chaînes carbonées. Ils sont en générale dérivés de combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon). Les matières plastiques sont synthétisées par polymérisation de monomères ou de pré-polymères :

La polymérisation est un processus important dans l'industrie car les polymères en résultant doivent présenter les propriétés souhaitées, notamment la durabilité, l'inertie chimique vis-à-vis de nombreux produit, l'élasticité, la transparence et les résistances mécaniques et thermiques. Il existe deux catégories de polymérisations [5].

1.3.1 Les polymérisations par étapes

Faisant appel à des polycondensations (conduisant par exemple aux polyamides, la réaction se fait par élimination de molécules simples surtout l'eau) ou à des polyadditions

(pour produire par exemple les polyuréthanes). les polymères obtenus contiennent souvent des hétéroatomes caténaux tels les polyamides avec l'atome d'oxygène.

1.3.2 Les polymérisations en chaîne

Concernent essentiellement les monomères vinyliques qui conduisent à des polymères constitués d'enchaînement (-c-c-). suivant le type du centre actif distingue les polymérisations :

- ❖ **Radicalaire** : Comprend trois étapes élémentaires, à savoir l'amorçage, la propagation et la terminaison. L'amorçage consiste en la création des centres actifs, par réaction d'un radical primaire issu par exemple de la décomposition thermique ou photochimique d'un amorceur sur une première molécule de monomère. La croissance de la chaîne polymère se fait alors par additions successives de molécule de monomères sur un macroradical en croissance. Enfin les macroradicaux disparaissent deux par deux lors des réactions de terminaison par couplage ou dismutation.
- ❖ **Cationique** : Les centres actifs sont des carbocations (polymérisation des oléfines) ou des cations issus d'hétéroatomes (polymérisation des hétérocycles). ces centres actifs sont des électrophiles.
- ❖ **Anionique** : Les centres actifs sont des anions. La réaction de base est une attaque nucléophile de l'anion sur le monomère. Les monomères impliqués sont des oléfines et des hétérocycles.
- ❖ **Coordinative** : Dans ce cas le centre actif est un complexe de coordination entre le monomère et un atome de métal de transition tel le titane ou le zirconium.

Il existe quatre procédés de préparation des polymères : polymérisation en masse, en solution, en suspension et en émulsion. Exemple : les polymères thermoplastiques PE, PVC et PS peuvent être synthétisés par ces quatre méthodes de polymérisation [6].

I.4. Classification des polymères

I.4.1 Type de polymères selon le comportement avec la température

I.4.1.1 Polymères thermoplastiques : Ils sont constitués de chaînes indépendantes : la cohésion entre macromolécules est assurée uniquement par les liaisons faibles, qui se dissocient au passage de la température de transition vitreuse, permettant un mouvement relatif des chaînes et un comportement visqueux à chaud. Les thermoplastiques sont le plus souvent obtenus par polyaddition [7].

I.4.1.2 Polymères thermodurcissables : Leurs chaînes sont fortement réticulées par des liaisons covalentes dans les trois directions de l'espace : ces liaisons résistent à l'agitation

thermique jusqu'à la température de pyrolyse ou de combustion. Ces polymères ne présentent donc ni transition vitreuse marquée, ni fusion [7].

I.4.1.3 Élastomères entrant dans la composition de plastiques : Les élastomères constituent une famille particulière de « hauts polymères » et se distinguent des plastiques (quelquefois appelés plastomères) par des comportements différents du point de vue, en particulier, de leur rigidité, de leur déformabilité et de leur résilience. Contrairement aux plastiques, les élastomères ont une température de transition vitreuse inférieure à la température ambiante [8].

I.4.2 Classification selon l'origine

I.4.2.1 Polymères naturels Sont obtenus à partir de sources végétales ou animales. A cette catégorie, appartiennent toutes les familles de polysaccharides (cellulose, amidon, etc.), des protéines (laine, soie, etc.), le caoutchouc naturel, etc.

I.4.2.2 Polymères artificiels (ou régénérés) Bien que le constituant de base soit d'origine naturelle, ils résultent d'une transformation chimique des fonctions portées par les unités monomères. Par exemple, les dérivés cellulosiques dont la molécule de base est la cellulose.

I.4.2.3 Polymères synthétiques Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par la synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels.

I.5 Applications des polymères

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets usuels et courants, dans lesquels, ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Les cinq familles les plus utilisées sont:

- Les polychlorures de vinyles (PVC) utilisés comme pièces rigides, tuyauterie, films d'étanchéité
- Les polyéthylènes (PE) utilisé comme emballages transparents, pièces rigides.
- Les polypropylènes (PP) et les polystyrènes (PS): pièces rigides, fibres.
- Les polyesters saturés: cosmétiques, revêtements de surface, peintures, vernis, plastifiants pour autres polymères; et les polyesters insaturés: films, fibres textiles, matériaux composites .
- les polyuréthanes (PU).

Citons également les élastomères, qui proviennent pour certains de ces différentes familles et ou du caoutchouc naturel, et dont la principale utilisation se trouve dans le domaine des pneumatiques.

Il existe également des polymères spécialement «dessinés» pour des applications plus particulières. Parmi ceux-ci, on retrouve les grandes familles déjà citées, mais aussi les polymères fluorés comme le Téflon ou les polymères minéraux comme les silicones [9].

1.6 Les additifs

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. Deux principales classes d'additifs sont à prendre en compte : les stabilisants et les adjuvants technologiques [10].

1.6.1 Les stabilisants

Ces additifs permettent de conserver les propriétés physico-chimiques des polymères au cours du temps en réagissant à la place du polymère. Ils s'opposent au vieillissement, c'est à-dire inhibent ou retardent le processus responsable des altérations de la structure pendant la mise en œuvre ou l'utilisation des matériaux. On distingue deux principaux types de stabilisants [11]:

1.6.1.1 Les antioxydants

Ces additifs permettent de protéger les polymères contre l'oxydation. L'oxydation est catalysée par la présence de résidu de catalyseur, de défauts dans les chaînes de polymères et aussi par la lumière et la température. Ils génèrent sur les chaînes de polymère des radicaux libres, puis par réaction avec l'oxygène des radicaux peroxydés et enfin des groupements hydro peroxyde. Les antioxydants primaires, en réagissant avec les radicaux peroxyde pour donner des Hydro peroxydes, inhibent l'arrachement de l'hydrogène au polymère. Les antioxydants secondaires désactivent les hydroperoxydes en les transformant en alcools. Les

deux types d'antioxydants sont généralement utilisés simultanément dans les polymères, car ils sont complémentaires.

1.6.1.2 Les antilumières

Ces additifs absorbent la lumière à la place du polymère (directement ou par transfert de l'énergie absorbée par le polymère) en empêchant la création de radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires. Généralement, ces substances transforment l'énergie lumineuse en chaleur.

1.6.2 Les adjuvants technologiques

Les adjuvants technologiques permettent de modifier les propriétés physiques et/ou chimiques des polymères. Il en existe une grande diversité, que l'on peut classer par leur mode d'action [11] :

- **Les modificateurs de propriétés mécaniques** : qui rendent le polymère plus résistant aux sollicitations mécaniques (charges, renforts, antichoc, plastifiants...etc.).
- **Les additifs de mise en œuvre** (plastifiants, stabilisants, agents de nucléation, agent de réticulation... etc.).
- **Les modificateurs des propriétés de la surface du polymère** : (Antistatique, lubrifiants... etc.) [12].

1.6.3. Les plastifiants

Les plastifiants sont des additifs utilisés pour améliorer la flexibilité ou la plasticité des polymères et occasionnellement ils sont utilisés pour faciliter le processus de la mise en forme d'un polymère [13].

Un plastifiant doit remplir deux conditions élémentaires :

- il doit être miscible avec le polymère considéré. En d'autres termes, il doit être solvant de ce polymère ;
- il doit avoir une température de transition vitreuse inférieure à celle du polymère considéré [14].

1.6.4. Les charges

Sont désignées par « charges » toutes substances inertes ajoutées à un polymère dans le but de modifier les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, et d'améliorer l'état de surface ou de réduire le prix de revient (du produit fini). Il s'agit généralement de

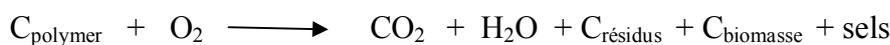
substances minérales (principalement des carbonates de calcium) mais elles peuvent parfois être également végétales [15,16]. En général, les charges minérales permettent une amélioration des propriétés diélectriques, par un effet « barrière » au transport des charges électriques ou aux arborescences électriques, ainsi qu'une augmentation du transfert thermique. Ce dernier permet d'améliorer une bonne tenue en température du matériau en augmentant sa conductivité thermique [17].

I.7 Biodégradation des polymères

D'une manière générale, la biodégradation est définie comme la décomposition/dégradation des matériaux organiques par des microorganismes (bactéries enzymes, champignons et algues). Ces matériaux perdent leurs propriétés mécaniques, ils sont modifiés chimiquement et ensuite convertis en H₂O, CO₂ et/ou CH₄, une nouvelle biomasse et éventuellement des résidus.

Le processus biochimique de la biodégradation en conditions d'aérobie et d'anaérobie est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone) :

Conditions d'aérobie :



Conditions d'anaérobie :



Les tests de biodégradation peuvent être effectués dans des conditions diverses : en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux [18, 19]:

I.8 Les grandes classes de matériaux polymères biodégradables

Les polymères biodégradables peuvent être classés en quatre grands groupes [20, 21]

I.8.1 Polymères issus de la pétrochimie

Il s'agit de matériaux polymères réalisés à partir de matières premières issues de ressources fossiles. Ils combinent les bonnes propriétés mécaniques d'usage et la capacité d'être dégradés par des micro-organismes. Basée sur l'incorporation de liaisons labiles tels que l'ester ou amide dans la chaîne principale facilement dégradables dans un composte spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly(ε-caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate adipate)

(PBSA) ou le poly(ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT).

I.8.2 Polymères issus d'agro-ressources

Les polymères naturels sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et micro-organismes. Ils possèdent des rôles structuraux ou servent de réserves en énergie. Ils peuvent être synthétisés directement au sein d'une plante au cours de sa croissance, ou être produits à partir de processus biologiques, par exemple la culture en anaérobiose de micro-organismes (champignons, bactéries) en présence de composés organiques. Leurs utilisations récentes dans la formulation de matières plastiques (polysaccharides, protéines) et dans le secteur médical, dépendent des modifications apportées à leurs propriétés physico-chimiques initiales. Parmi les polymères naturels, la famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon et la cellulose

I.8.3 Polymères issus d'origine microbienne

Ce sont des polyesters d'origine microbienne, issus de la fermentation par des bactéries (biotechnologie). Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres simples et l'amidon. Parmi ces polymères, les plus connus, il y a le poly(β -hydroxybutyrate), PHB, le poly(hydroxyvalérate), PHV et le poly(hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate), PHBV.

I.8.4 Polymères issus des biotechnologies

Ils sont produits au départ de ressources renouvelables (amidon, sucres) via une voie biotechnologique par la polycondensation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le (Poly(Acide Lactique)) ou PLA (amidon de maïs ou sucre de betterave transformé par fermentation).

Quatre domaines d'applications des biopolymères sont identifiés en fonction de leurs propriétés (tableau I.1): la médecine, l'agriculture, les emballages et l'automobile.

Tableau I.1 : Propriétés spécifiques des biopolymères et leurs applications attendues [22]

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensation, toucher naturel	Emballages et sac
Polymères à base de cellulose	Tranparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base protéines	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages, alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anti-condensations, brillances, antibactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (polyhydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériaux ostéosynthétique, emballage
Caoutchouc	Elastomère	Vulcanisation

I.9 Mécanisme de dégradation biologique

a. Fragmentation

La première étape concerne la fragmentation du matériau et peut être considérée comme élément déclencheur de la chaîne globale de dégradation. La détérioration mécanique et physico-chimique est généralement provoquée par des agents érosifs plus ou moins sévères (broyage ou ressac, irradiation UV, eau, vent...). Cette première étape, primordiale, a pour résultats le morcellement du matériau qui permet une augmentation de la surface en contact avec les micro-organismes. Parallèlement, la fragmentation peut être provoquée par des êtres vivants (bactéries, champignons, vers de terre, insectes ...), on parle alors d'hydrolyse enzymatique.

b. Hydrolyse enzymatique

Les champignons, les bactéries ou les algues de notre environnement disposent d'un important arsenal exo-enzymatique capable de permettre la dégradation de macromolécules organiques qu'ils sont incapables de bio-assimiler de manière directe du fait de leur masse molaire élevée. Réduire ce polymère en éléments beaucoup plus petits (faibles masses molaires) avant d'envisager de le consommer est nécessaire (Figure 1).

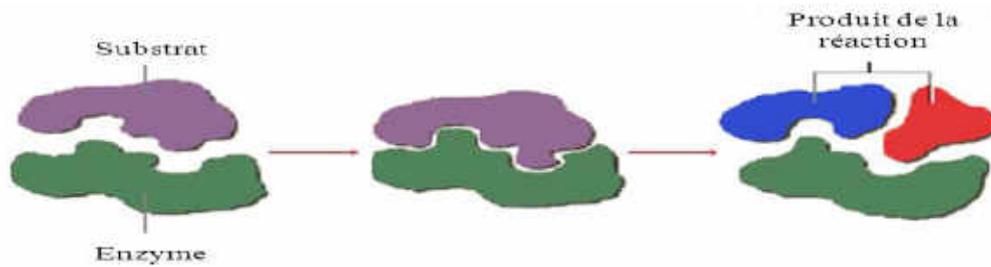


Figure I.1 : Mode d'action d'une enzyme

De plus, un certain nombre de ces actions exo-enzymatiques catalyse en fait des hydrolyses : c'est le cas, par exemple de l'action des amylases, des protéases, des nucléases, des cellulases, estérases, et autres hydrolases. L'hydrolyse enzymatique peut se dérouler de plusieurs manières. Dans le premier cas, des endo-enzymes provoquent les ruptures aléatoires des liaisons esters de la chaîne carbonée du polyester libérant ainsi des polymères de masse molaire plus faible. Le deuxième cas correspond à l'action des exo-enzymes qui hydrolysent spécifiquement les liaisons esters situées en bout de chaîne, libérant des monomères. Dans ce cas, la masse molaire moyenne du polymère n'en est que très peu affectée alors que l'on peut observer une perte de masse globale. Tsuji et Suzuyoshi [23] ont observé ce cas sur un PHB vieilli en mer pendant 10 semaines avec une perte de masse de plus de 10% sans aucune évolution de la masse molaire.

c. Bio-assimilation

C'est la dernière étape du processus de biodégradation. Les macromolécules ont été hydrolysées en molécules suffisamment petites pour pénétrer dans les cellules vivantes et être intégrées aux cycles physiologiques pour servir d'une part de matériaux constructeurs (maintien et réorganisation de la biomasse = anabolisme) et de sources d'énergie (catabolisme = minéralisation). Il s'agit de la digestion du matériau par les micro-organismes et les enzymes (bio-assimilation) qui vont le transformer en métabolites, assimilés par la suite dans les cellules puis minéralisés. Il y a alors formation de gaz (CO_2 , CH_4), d'eau et d'une nouvelle biomasse. La minéralisation peut être considérée comme le stade ultime de la bioassimilation. Pour résumer, la chronologie des différents mécanismes de biodégradation peut être schématisée de la façon suivante :

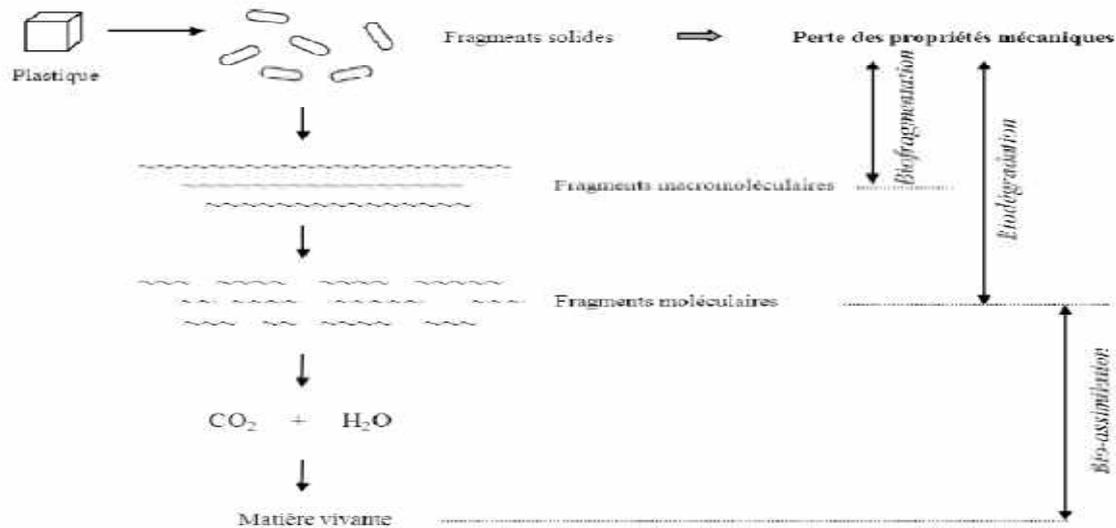


Figure I.2 : Mécanisme global de la biodegradation [24]

I.10. Les facteurs clés influençant la cinétique de biodégradation

a. Microbiologie du milieu

L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont placés en vue de leur élimination est essentiel puisqu'il abrite les agents biologiques capables de procéder à une attaque biologique, les micro-organismes. Ces agents, champignons et bactéries notamment, sont capables de synthétiser des enzymes actives sur le polymère cible, afin d'initier le processus de fragmentation et de minéraliser les monomères et oligomères.

- **Les micro-organismes**

Un micro-organisme est un être vivant de taille microscopique. L'analyse de la structure interne a permis de déterminer deux groupes principaux : les procaryotes (bactéries, cyanophycées) et les eucaryotes, qui possèdent un noyau isolé du cytoplasme (algues, les champignons...).

Les champignons sont non chlorophylliens, donc incapables de photosynthèse, et doivent trouver leur carbone dans les composés organiques. Les bactéries sont des êtres unicellulaires, aérobies ou anaérobies. Leur taille varie autant que leur forme, de 200 nm pour les diamètres les plus petits à 500 µm. Elles peuvent se développer à une température comprise entre - 12°C et +112°C, dans une gamme de pH qui peut varier de 1 à 12 et avec un degré de salinité allant de zéro jusqu'à saturation du milieu environnant. Avec les champignons, les bactéries jouent un rôle important comme agents de décomposition et sont d'une importance capitale pour l'équilibre du monde vivant.

Le PLA est plus résistant aux attaques microbiennes dans l'environnement que d'autres polymères microbiens tels que les PHA dans certaines conditions expérimentales [25].

- **Les enzymes**

Le rôle des enzymes est primordial puisque celles-ci catalysent les réactions chimiques se produisant dans les organismes vivants. Les enzymes sont des protéines (polypeptides de masse molaire élevée) résultant de la condensation d'acides aminés. Une chaîne peptidique est formée et se replie pour donner un édifice tridimensionnel spécifique pour chaque enzyme, dans lequel se trouve le site actif. Le substrat vient s'insérer dans le site actif (Figure 22) et est maintenu dans une certaine position par l'intermédiaire de liaisons non covalentes.

Pour les copolyesters de P(DL)LA, il a été mis en évidence une préférence de la protéinase K pour l'hydrolyse enzymatique des liaisons ester D-L, L-D et LL. Cette enzyme n'est, en revanche, pas capable de dégrader le P(D)LA [26].

b) température, pH...)

Parmi les paramètres influents sur la biodégradation, nous pouvons citer: la température [27-29], l'humidité ou encore le pH [30].

c) substrat (structure du polymère...)

Sachant que les structures moléculaires doivent d'abord se dégrader au-delà d'un certain seuil (taille de chaîne), les propriétés intrinsèques initiales du matériau influencent fortement sa biodégradabilité [31, 32].

d) Effet de la composition chimique

Lors de la dégradation du poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), une certaine sélectivité de la part des enzymes est observée. L'augmentation de la proportion d'unités HB favorise le taux de dégradation des copolymères PHBV en compost ou dans des conditions hydrolytiques [33]. En effet, de par leur caractère légèrement plus hydrophile [34], ces groupements activent l'activité enzymatique [35] comme par exemple par la formation de microorganismes sous forme de biofilms à la surface du polymère.

L'absorption d'eau dans les biopolymères, modulée par les groupements fonctionnels présents, augmente leur hydrophilie [36]. C'est donc un processus important dans le mécanisme de bio-assimilation [37].

e) Effet de la morphologie

Les polymères possèdent généralement des unités répétitives. Cette régularité permet d'augmenter le taux de cristallinité et de densifier le réseau macromoléculaire, rendant les groupes hydrolysables moins accessibles pour les enzymes. Cependant, il a été prouvé que les

polymères avec de longues unités répétitives sont plus facilement hydrolysables par les enzymes car ils disposent davantage de phases amorphes [38]. La dégradation chimiosélective des polymères semi-cristallins présentent régulièrement une augmentation du taux de cristallinité dénotant de la dégradation privilégiée de la phase amorphe [33]. De plus, la taille, la forme et le nombre de cristallites ont un effet accélérateur sur la mobilité des chaînes des régions amorphes et affectent donc la vitesse de dégradation.

f) Effet sur la masse molaire

L'évolution de la masse molaire est fonction du type d'enzymes présents. En effet, la biodégradation du polymère par des exo-enzymes affecte plus la masse molaire que celle engendrée par des endo-enzymes. De plus, les polymères restent relativement peu sensibles aux attaques microbiennes lorsque leur masse molaire est élevée [35]. Il existe donc une notion de seuil régissant les cinétiques de dégradation et donc les durées de vie des biopolymères.

Après avoir présenté les principaux facteurs influençant la cinétique de biodégradation, il convient maintenant d'étudier les différentes techniques permettant d'évaluer la biodégradation.

I.11 Grandeurs permettant une évaluation de la biodégradation

La biodégradabilité d'un matériau consiste en sa minéralisation totale par le métabolisme des micro-organismes, non seulement du polymère de base, mais aussi des additifs inclus. Plusieurs paramètres peuvent être suivis, dans des conditions expérimentales définies:

- **Le changement d'aspect du matériau**

Ceci consiste à observer la colonisation microbienne à la surface du polymère et à examiner les modifications macroscopiques (fragmentation, érosion,...) et/ou microscopiques (modification de la morphologie) de celle-ci. Les techniques utilisées sont notamment les microscopies optique, électronique ou à force atomique.

- **La perte de masse**

L'évolution de la masse est mesurée en fonction du temps.

- **L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques**

L'évolution des propriétés thermiques (T_g , T_f ,...) et mécaniques telles que la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, etc... sont des mesures indirectes de la biodégradation d'un polymère. Ces méthodes permettent d'estimer des degrés de biodégradabilité par rapport aux propriétés d'origine du matériau.

➤ **La distribution des masses molaires**

Cette distribution peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (CES). Cette méthode est analytique et permet d'affiner la compréhension des mécanismes de dégradation.

➤ **La consommation en oxygène**

C'est une méthode directe de mesure de l'activité biologique en présence du matériau. Elle nécessite néanmoins de bien connaître les mécanismes biochimiques impliqués afin de différencier les consommations en oxygène liées à la biodégradation du matériau de celles liées à d'autres processus (oxydation chimique, ...).

• **L'émission de CO₂**

Cette autre méthode directe de mesure de l'activité biologique est sans doute la plus utilisée à l'heure actuelle. Produit lors de la minéralisation du matériau, le CO₂ est en effet assez facilement détectable par spectroscopie infrarouge ou par chromatographie. Il est toutefois important de souligner que la totalité du carbone provenant du polymère n'est pas transformée en CO₂. En effet, une partie sera utilisée à d'autres fins par la biomasse (reproduction, stockage d'énergie, ..). Le rendement de transformation du carbone en CO₂ n'est donc pas de 100%. Dès lors, le CO₂ produit doit être ramené à la quantité de CO₂ total qui aurait pu être produit à partir de l'échantillon. Le degré de biodégradation est alors exprimé comme un pourcentage du CO₂ théorique total [39] .

Chapitre II

Généralité sur les fibres végétales

II.1 Introduction

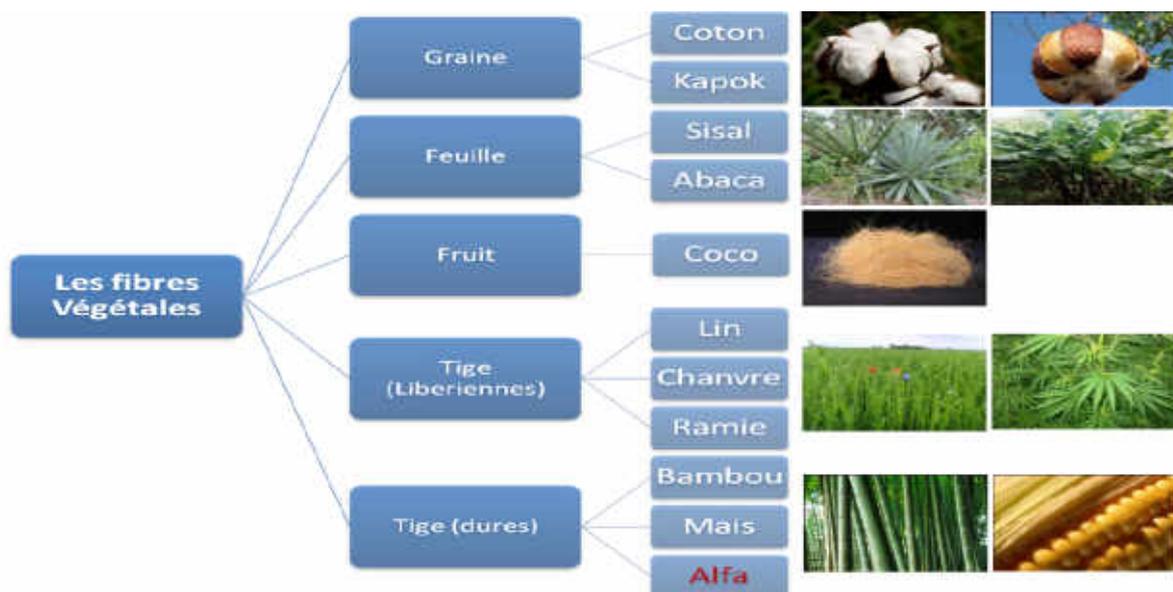
Depuis quelques années, les contextes économiques et écologiques ont poussé les industriels à donner plus d'importance aux fibres végétales et à leur utilisation dans les matériaux composites. C'est ainsi que de nouvelles applications allant de la construction et de l'automobile jusqu'aux composants aérospaciaux ont été développées. Dans ce chapitre, nous présenterons les propriétés et les caractéristiques des fibres naturelles d'origine végétale permettant de relier leur structure à leurs propriétés dans le matériau et nous exposerons également les connaissances relatives à leur utilisation comme renfort dans les matrices minérales, polymères, etc...

II.2 Définition de la fibre végétale

Les fibres végétales sont issues de la biomasse, elles peuvent être extraites du fruit, de la tige ou des feuilles d'une plante. Elles sont principalement composées de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et de pectines. Elles sont surtout utilisées pour leurs avantages inégalés : leur faible densité, leur pouvoir d'isolant thermique, leurs propriétés mécaniques, et notamment pour leur biodégradabilité et atouts écologiques [40].

I.3 Classification des fibres végétales

Nous pouvons subdiviser les fibres végétales en 5 groupes selon leur origine (figure II.1). Les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok), les fibres libériennes extraites de liber de plantes (lin, chanvre, jute, ramie), les fibres extraites de feuilles (sisal, abaca), d'enveloppes de fruits (noix de coco) ou les fibres dures extraites des tiges de plantes.



Figurer II.1 : Classification des fibres végétales selon l'origine [40]

II.4. Structure de la fibre végétale

La fibre végétale est un composite en elle-même. Le renfort est constitué par les couches de microfibrille cellulosiques en partie cristalline. Ce dernier est enrobé d'une matrice polysaccharidique amorphe (hémicellulose et pectine) qui est associée par liaison hydrogène et covalentes à la lignine [41].

La fibre végétale est composée de plusieurs parois parallèles à l'axe de la fibre et disposée en couche superposée dans le sens radiale. Ces différentes couches qui forment la lamelle mitoyenne, la paroi primaire et la paroi secondaire. Ces dernières bordent un lumen de diamètre variable suivant l'espèce. La paroi secondaire est composée de trois couches de microfibrilles (S1, S2, S3) (Fig. II. 2).

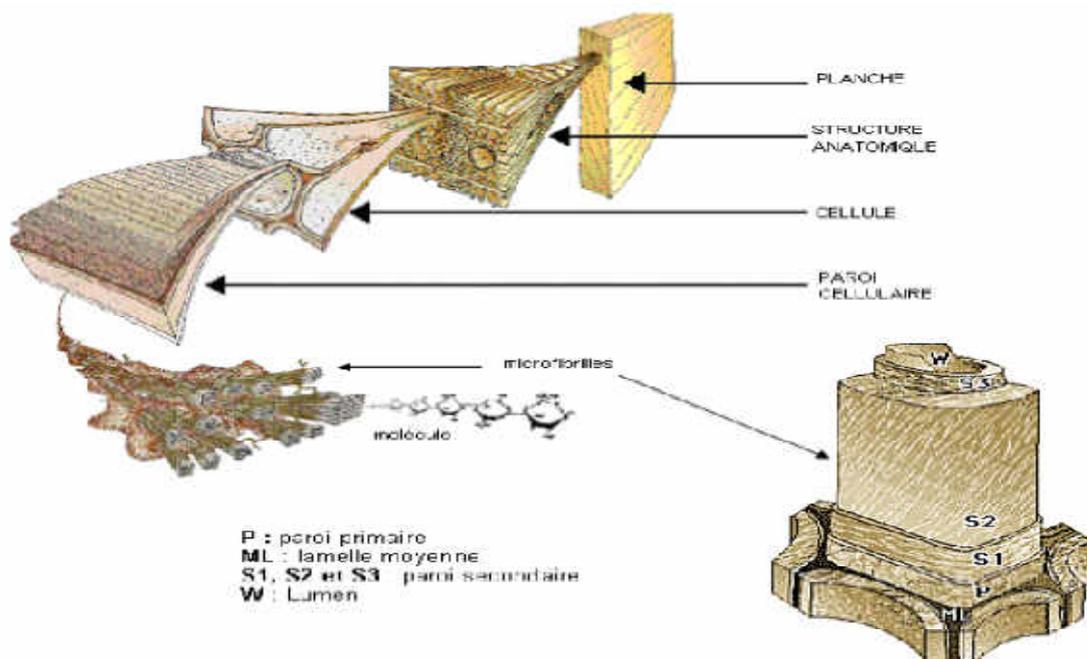


Figure II.2 : Structure des fibres de bois (observations multi échelles) [42]

Les microfibrilles décrivent par rapport à l'axe de la fibre, un angle microfibrillaire (MAF) dont la valeur varie d'une espèce à l'autre. L'orientation des microfibrilles par rapport à l'axe de la cellule joue un grand rôle dans les propriétés mécaniques des parois des fibres, plus que l'angle des microfibrilles augmente, le module de Young (une mesure de la rigidité) décroît, tandis que l'extensibilité des parois augmente [43].

La lamelle moyenne est la couche intercellulaire. Elle constitue un ciment formé de pectine d'où le caractère hydrophile et polyanionique de cette enveloppe. Son épaisseur varie entre 0,5 et 1,5 μm [44].

II.5 Composition chimique des fibres végétales

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Comme nous l'avons vu précédemment les composées les plus majoritaire sont la cellulose, l'hémicellulose les pectines et les lignines. Ces différents constituants sont agencés de manière très complexe. Dans le bois, la cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre (Figure II.3). Les parois extérieures de la fibre sont composées principalement de lignines et d'hémicelluloses et les lamelles de jonction inter fibres sont composées presque uniquement de lignine. Un réseau supplémentaire de pectines (polymères de polysaccharides acides) augmente la complexité de la matrice. Le réseau polysaccharidique peut également être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxyproline Rich Glyco Proteins).

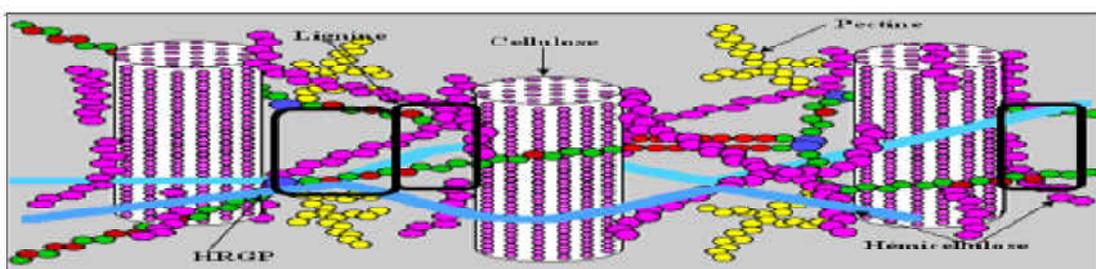


Figure II.3 : Représentation schématique d'une fibre de bois [45]

II.5.1 La cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant dans la nature. 830 millions de tonnes de cellulose sont produits annuellement par photosynthèse. Il s'agit d'un homopolymère formé par l'enchaînement d'unités de cellobiose (formé de 2 unités de glucose) liées entre elle par une liaison glucosidique β -(1 4) (Figure II.4) [46].

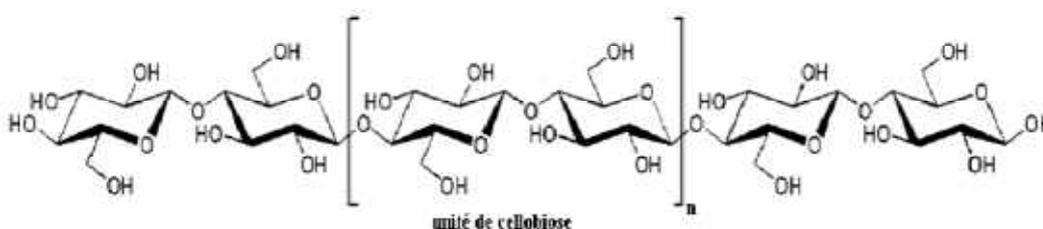


Figure II.4 : Structure chimique de la cellulose [47]

L'orientation des molécules de la cellulose ainsi que la présence des groupements hydroxyles libres permettent la formation des liaisons hydrogènes inter et intra-caténares, ce qui est à l'origine de formation des « microfibrilles » (Figure II.5). Le repliement de ces dernières

donne les macrofibrilles [44]. Les liaisons hydrogènes jouent également un rôle important dans la formation des zones cristallines. Plus la densité de la cellulose est élevée, plus les zones cristallines sont formées. Les microfibrilles de cellulose présentent donc des régions bien ordonnées et cristallines et des régions désordonnées, dites amorphes.

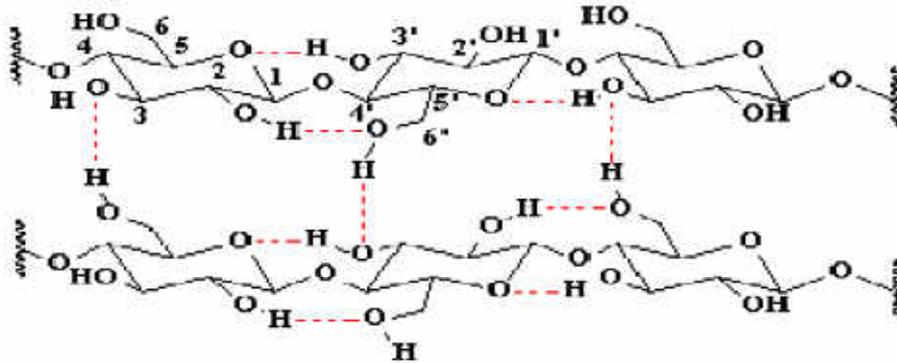


Figure II.5: Liaison hydrogènes intra et intermoléculaires entre deux chaînes cellulose [48]

La cellulose n'est pas hydrosoluble mais est fortement hydrophile. Elle est insoluble dans la plupart des solvants mais en même temps elle est sensible à l'hydrolyse acide ce qui conduit à des sucres solubles dans l'eau [49 ;50].

II.5.3. Hémicelluloses

On désigne par hémicellulose tout polysaccharide soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions acides. Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents). La figure 6 montre les unités monosaccharidiques les plus représentatives des différentes familles d'hémicelluloses. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée respectivement de xylose, de mannose et de galactose [45,51].

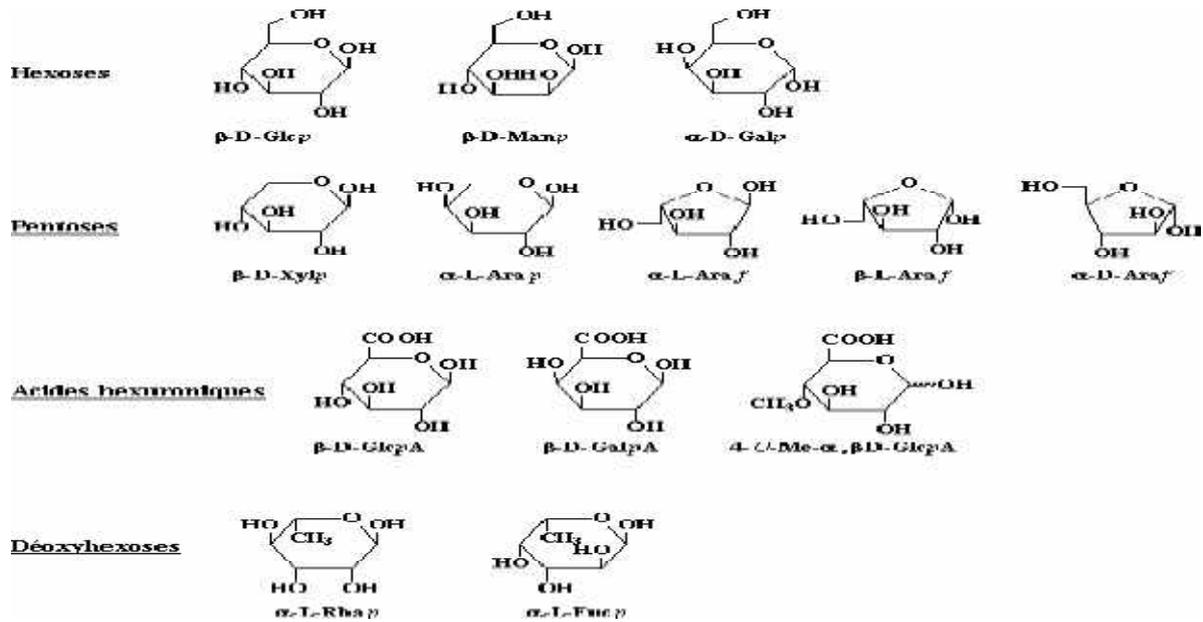


Figure II.6 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses [51]

II.5.4. Pectines

Sur le plan structural, les pectines sont une famille de polysaccharides complexes qui contiennent un enchaînement d'unités d'acide α -D-galacturonique liées entre elles par des liaisons α (1-4), interrompu par la présence d'unités Lrhamnopyranose.

Les pectines portent aussi des substances non sucrées, essentiellement le méthanol, l'acide acétique, l'acide phénolique et parfois des groupes d'amide [52].

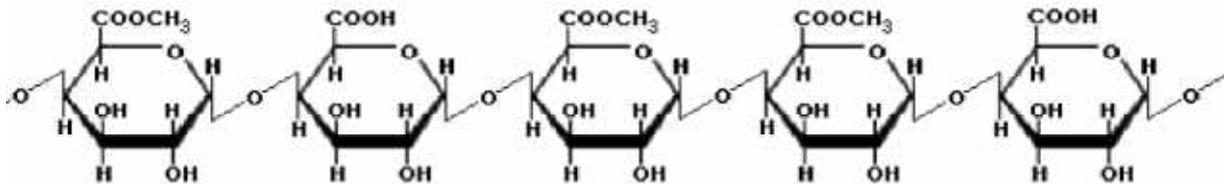
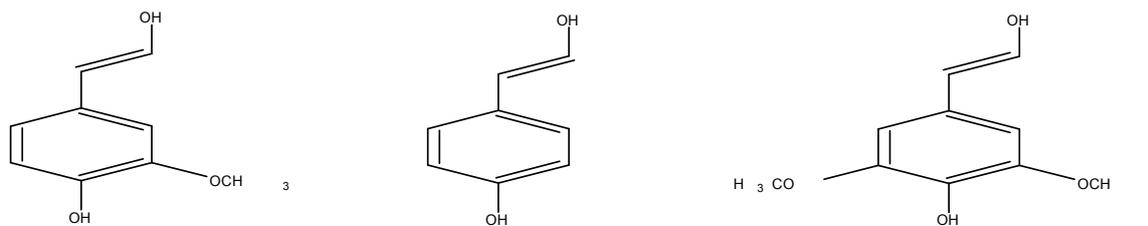


Figure II.7 : Structure de la pectine [52]

II.5.5 Lignine

La lignine originelle ou "protolignine" constitue la plus importante fraction non saccharique des fibres végétales. C'est la matière "incrustante" de la cellulose. La lignine est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels, amorphes possédant trois unités différentes de type pénylopropane (La figure II.8): les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique [53].



alcool coniférylique

alcool p-coumarylique

alcool sinapylique

Figure II.8: Motifs élémentaires de la lignine [45].

La lignine est peu sensible à la dégradation biologique et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires [45].

II.5.6 Extractibles

Ce sont des molécules de faible masse molaire qui remplissent la lumière des cellules. Ils représentent 2 à 5 % de la masse sèche. La plupart de ces extractibles sont solubles dans l'eau ou des solvants organiques, d'où leur dénomination. La composition en extractibles varie en fonction de l'essence considérée et influe sur la couleur et l'odeur. Il s'agit de tanins, de pectines, de sucre et d'autres composés [54].

Tableau II.1 : Composition chimique de quelques plantes à fibres [55-57]

Types de fibre	Cellulose	hémicellulose	Lignine
cotton	82.7	5.7	-
jute	64.4	12.0	11.8
Zoster	57	28	5
Ramie	68.6	13.1	0.6
Sisal	65.8	12.0	9.9
Chanvre	57 – 77.7	14-17	9-13
Kénafe (écorce)	44-60.8	20.3 -23	10 - 19
Kénafe (bois)	37-49	18.24	15 -21
Résineux	48.0	15.0	25.3

II.6 Propriétés usuelles des fibres végétales

Les fibres végétales présentent de nombreux intérêts ;

II.6.1 Propriétés physiques

En général les fibres végétales sont caractérisées physiquement par leur longueur, leur diamètre, et leur densité. D'après une recherche bibliographique sur les caractéristiques

physiques de quelques fibres végétales qui ont été traitées par plusieurs auteurs, qui sont représentées sur le tableau suivant :

Tableau II.2 : Caractéristiques physiques de quelques fibres végétales

Fibres	Longueur (mm)	Diamètre (μ m)	Densité (g/cm^3)
Coton	35	19	1.5-1.6
Lin	4-77	5 – 76	1.54
Sisal	200	0.08 - 0.3	0.75 -1.07
Coco	/	0.11 - 0.53	0.67 -1
Alfa	5- 50	5 - 95	1.51
Jute	9 - 70	25 -200	1.44

II. 6.2 Propriétés mécaniques des fibres végétales

Les propriétés mécaniques des fibres végétales sont induites par les caractéristiques intrinsèques de ces fibres (composition chimique ; cellulose, hémicellulose, lignine et pectines ; structure de la fibre : section, porosité, angle micro-fibrillaire, facteur de forme, rapport longueur/diamètre, etc...), par des caractéristiques anthropiques (type de défibrage, itinéraire technique, etc...) ou par des caractéristiques indépendantes et variables (taux d'humidité, localisation des fibres dans la tige, défauts naturels, conditions de croissance, etc...). Globalement, même s'il existe des variations inter-espèces, le module d'Young des fibres végétales est similaire à celui des fibres de verre et les propriétés spécifiques rapportées à la densité sont meilleures que celles des fibres de verre [58, 59].

Fibres	Resistance à la traction (MPa)	Déformation à la rupture %	Module d'Young (GPa)
Coton	287-597	7-8	5.5-12.6
Lin	1339	3.27	58
Chanvre	389	1.6	35
Jute	393 -773	1.5-1.8	26.5
Sisal	350-700	3-7	9-21
Alfa	75-154	1.6	12.7

Tableau II.3 : Propriétés mécaniques de différentes fibres végétales [60].

II.7. Modification des fibres naturelles

Les fibres de cellulose sont incompatibles avec les polymères hydrophobes. Or, la qualité de l'interface fibre-matrice est importante pour l'utilisation des fibres naturelles comme fibres de renfort pour les polymères. Il est donc très souvent nécessaire de modifier la surface des fibres pour optimiser cette interface. Les méthodes de modification sont différemment efficaces en ce qui concerne l'adhésion entre la matrice et les fibres [61-64].

Les fibres de renfort peuvent être modifiées par des méthodes physiques ou chimiques. Les méthodes physiques, telles que l'étirage, le calandrage, le traitement thermique, le laser, les rayons gamma, les UV, plasma... modifient les propriétés structurales et de surface de la fibre et influencent ainsi les liaisons avec les polymères [62,65,66].

Les modifications chimiques comprennent des traitements avec de la soude, du silane (alcoxyde de silicium fonctionnalisé), de l'acide acétique, ou encore des molécules à base de benzoyl, d'isocyanate, de triazine ou d'imidazolidinone, ect [61-67].

La méthode de couplage chimique est l'une des méthodes chimiques importantes, qui permet l'amélioration de l'adhérence interfaciale. La composition chimique des agents de couplage leur permet de réagir avec la surface des fibres formant un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice. En général, les agents de couplage sont des molécules possédant deux fonctions, la première fonction réagit avec les groupes -OH de la cellulose et la seconde avec les groupes fonctionnels de la matrice [65].

II.7.1 Traitement à la soude

Le traitement à la soude ou mercerisage est l'un des traitements chimiques les plus utilisés avec les fibres naturelles lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les thermoplastiques et thermodurcissables [63, 64,68]. La modification importante apportée par un traitement alcalin est la diminution des liaisons hydrogène entre la cellulose et les deux autres principaux constituants : hémicellulose et lignine [62, 64].

Le traitement par la soude change la topographie de la surface des fibres, supprime la cire, la pectine, une partie de la lignine, et l'hémicellulose ce qui est favorable à l'utilisation ultérieure des fibres comme renfort de matériaux polymères. En effet, l'élimination de ces composants est nécessaire car du fait de leur structure amorphe, ils conduisent à une résistance en traction plus faible [62, 69].

En plus, après le traitement à la soude, beaucoup de groupes -OH sont présents sur la surface des fibres (Figure II.9) et on peut donc traiter les fibres facilement avec d'autres constituants chimiques comme les silanes, l'acide acétique...



Figure II.9 : Traitement des fibres par une solution de soude

II.8 Les fibres d'Alfa

II.8.1 Présentation générale

L'Alfa est une herbe vivace typiquement méditerranéenne, elle pousse en touffes d'environ 1m à 1m 20 de haut formant ainsi de vastes nappes. Elle pousse spontanément notamment dans les milieux arides et semi arides, elle délimite le désert, là où l'Alfa s'arrête, le désert commence (Figure II.10) [70].



Figure II.10 : Touffe d'Alfa

II.8.2 Etude botanique

La plante d'Alfa comprend une partie souterraine et une autre aérienne. La partie souterraine, appelée le de 30 à 50 cm, qui se terminent par les jeunes pousses. Rhizome, est formée d'un réseau complexe de racines très ramifiées de 2 mm de diamètre environ et profondes

➤ **La partie aérienne** est constituée de plusieurs branches portant des gaines emboîtées les unes dans les autres, surmontées de limbes longs de 30 à 120 cm. La face inférieure des limbes est légèrement brillante, la face supérieure porte de fortes nervures. L'une et l'autre sont recouvertes d'une cire isolante qui permet à la plante de résister à la sécheresse [71].

➤ **La tige** est creuse et cylindrique, et régulièrement interrompue au niveau du noeud par des enchevêtrements des faisceaux. Au même niveau, se trouvent des bourgeons qui donneront naissance soit à un entre-noeud, soit à une tige, ou reste sous la forme d'une réserve qui entrera en activité lorsque la souche sera épuisée.

➤ **Les feuilles** sont cylindriques, très tenaces, longues de 50 à 60 centimètres. La fleur

est protégée par deux glumes de longueur égale. La glumelle supérieure semble partiellement séparée en 2 parties et la glumelle inférieure est plus fine. Le fruit est un caryopse (une sorte de grain) qui mesure 5 à 6 mm de longueur.

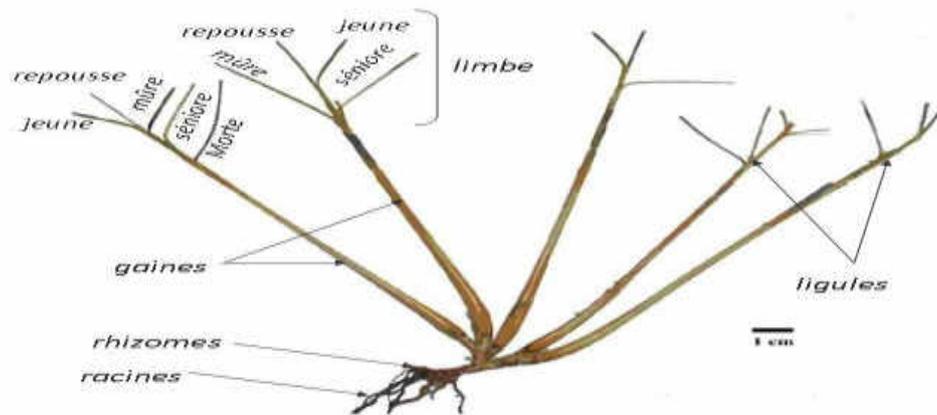


Figure II.11 : Morphologie de la plante d'Alfa

II.8.3 Domaines d'applications

Les applications de l'Alfa sont multiples et diversifiées, et peuvent être classées en 2 catégories selon la nature de la matière :

a) Les tiges de l'Alfa

Applications artisanales : Ces tiges, une fois filées ou tressées, s'emploient pour la fabrication de cordages et d'objets de sparterie (tels que : des tapis, des paniers, des paillassons, des plateaux, des ficelles ...). L'utilisation artisanale par les riverains qui habitent dans les régions alfatières peut être évaluée à 50 kg/ménage/an .

➤ **Pâturage :** Les nappes alfatières constituent un espace pastoral de réserve tant pour le bétail (boeufs, moutons, chameaux...) que pour la faune sauvage (gazelle...). Du fait qu'elle est relativement délaissée par les animaux en présence d'autres ressources pastorales plus appétentes, vu sa faible valeur alimentaire, elle constitue un énorme stock qui permet la survie des animaux pendant les années de disette.

➤ **Combustible :** Le pouvoir calorifique supérieur de l'alfa varie de 4666 Kcal/kg pour les brins de 1 an et de 5160 et 5163 Kcal/kg pour les brins âgés de 2 ans et de 3 ans respectivement, ce qui lui confère un usage énergétique important sous forme de briquettes combustibles en remplacement ou d'appoint au bois de feu [72].

b) Les fibres de l'Alfa

➤ **La pâte à papier** : A la fin du 19^{ème} siècle, le papier d'Alfa est apparu, c'est un papier de bonne qualité qui met bien en évidence la valorisation de cette plante et lui donne une grande importance économique. La pâte à papier représente la branche qui consomme le plus d'Alfa [73]. Cette pâte est essentiellement utilisée dans la fabrication du papier noble usage, du papier cigarette, du papier filtre et du papier condensateur (diélectrique).

➤ **Non tissés** : Des travaux ont été effectués afin de remplacer des fibres de verre et de carbone, qui ont un coût élevé influençant le prix de revient du produit fini. Les non tissés sont utilisés comme couche de renfort pour des emboitures dans le domaine orthopédique par exemple [74].

➤ **Composites** : Analogiquement, des études ont été réalisées pour développer des composites à base de fibres d'Alfa dans une matrice de polypropylène, de polyester ou de PVC. Ce recours aux fibres naturelles se produit de plus en plus de nos jours afin de réaliser des composites biodégradables avec des bonnes performances mécaniques et acoustiques et avec moins d'impact sur l'environnement. Mais ce type d'application connaît quelques difficultés pour la mise en oeuvre telles que des problèmes de cohésion avec la matrice utilisée [75,76].

Par ailleurs, la feuille d'Alfa fournit également des sous-produits puisqu'elle possède des acides gras insaturés, notamment l'acide oléique et l'acide linoléique, pouvant être valorisés dans le domaine diététique et des cires utilisées pour les cosmétiques.

Chapitre III

Généralité sur l'amidon

III.1 Introduction

L'amidon est après la cellulose, la substance de réserve la plus répandue chez les végétaux supérieurs, synthétisée à partir de l'énergie solaire. L'amidon est présent dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30 à 70%), les tubercules (60 à 90%), les légumineuses (25 à 50%) et dans certains fruits. L'amidon est un polysaccharide naturel semi cristallin qui suscite un intérêt croissant dans des applications alimentaires et non alimentaires.

Les applications de l'amidon sont diverses et variées dans de nombreux secteurs industriels non alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc... Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol, en tant que carburant. Néanmoins, dû à leurs valeurs nutritionnelles, les amidons sont surtout utilisés dans l'industrie agroalimentaire. Mis à part cette valeur nutritive propre aux glucides, les amidons sont ajoutés aux préparations alimentaires car ils exercent une grande influence sur la viscosité, la texture et le goût des produits dans lesquels ils sont incorporés. Les amidons natifs sont adaptés à la plupart des applications industrielles [77].

III.2 L'amidon natif

L'amidon est la principale substance glucidique de réserve des végétaux supérieurs. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30 % à 70 %), les tubercules (60 % à 90 %) et les légumineuses (25 % à 50 %). C'est un composé peu coûteux, renouvelable, qui trouve dans les médicaments comme agent liant et comme excipient et dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est employé sous forme hydrolysé.

Le terme amidon est gardé pour les céréales (maïs, blé, riz) alors que le terme fécule est préféré pour les amidons de tubercule (pomme de terre) ou de racine (manioc). Les différentes origines des amidons croisées avec les modifications chimiques et physiques applicables peuvent a priori rendre complexe l'approche des amidons et rebuter le formateur [78].

Aujourd'hui, les principales utilisations de l'amidon n'ont pas beaucoup changé, avec près de 60% utilisé pour la nourriture et 40% pour les applications industrielles (comme décrit dans la figure III. 1).

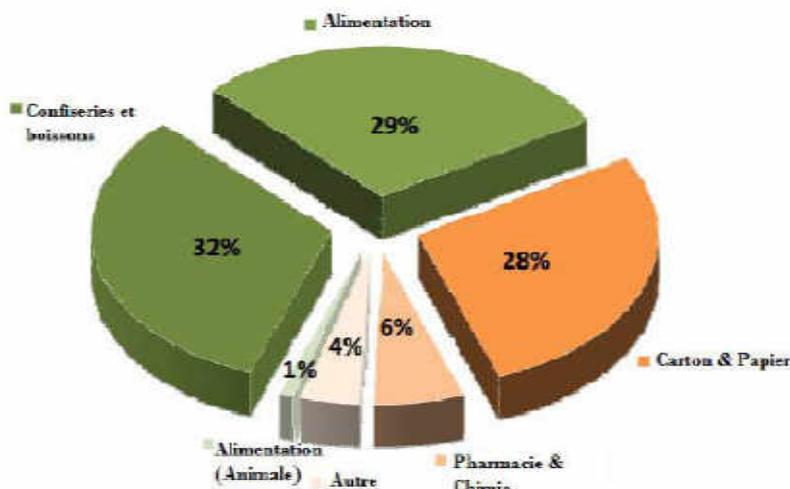


Figure III.1 : Secteur d'application de l'amidon [79]

L'amidon peut être utilisé comme extrait de la plante, est appelé « amidon natif », ou il subit une ou plusieurs modifications chimiques pour atteindre des propriétés spécifiques, est appelé « amidon modifié ». Cependant, la plupart des amidons ont dans leurs formes natives des limitations qui les rendent moins idéaux pour la diversité des applications souhaitées [80].

III.3 La structure de l'amidon natif

Bien qu'hydrophile, l'amidon est un mélange de polymères organisé insoluble dans l'eau froide. C'est sous cette forme condensée que les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- l'amylose qui représente 5 à 30% de l'amidon
- l'amylopectine qui représente 70 à 95% de l'amidon

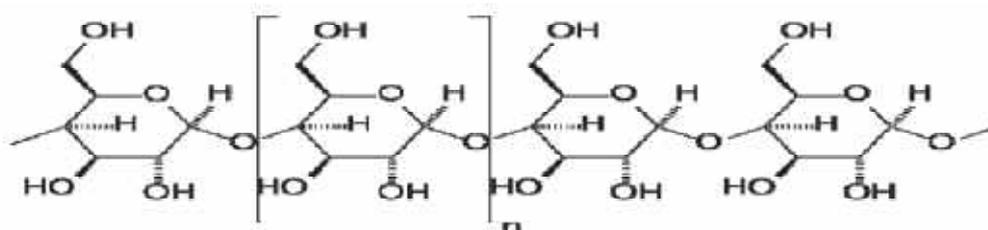
Ces deux polymères sont constitués d'unités de glucose. Les proportions respectives de ces deux constituants varient suivant l'origine botanique [81]. La farine d'amidon contient également d'autres matières non polysaccharidiques dans des proportions très faibles : des lipides, des protéines (amidon) et des matières minérales [82]. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (Tableau III.1).

Tableau III.1 : 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

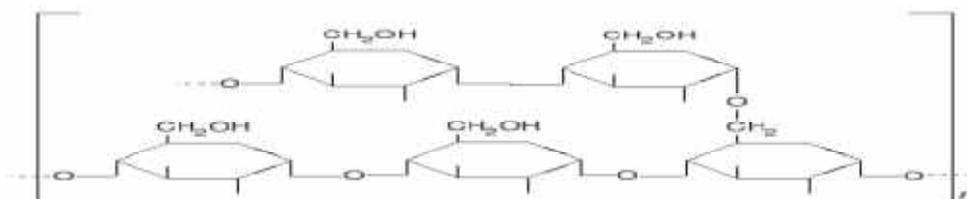
III.3.1 L'amylose

L'amylose est un polymère à chaîne linéaire formé d'unités de D-glucose liées par des liaisons α -1,4 glucidiques (Figure III.3). La conformation et le mode de liaison permettent à l'amylose d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6 à 8 unités glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène [83].

**Figure III.2** : Structure de l'amylose

III.3.2 L'amylopectine

L'amylopectine est un polymère ramifié, composé de multiples courtes chaînes d'unités D-glucose liées par des liaisons glucidiques α -1,4 mais sur lesquelles viennent s'attacher, par des liaisons α -1,6 glucidiques aux points de ramifications, formant ainsi une molécule arborescente (Figure III.4).

**Figure III.3** : Structure de l'amylopectine

Les ramifications ne sont pas régulièrement arrangées mais sont regroupées dans des zones plus ou moins limitées ; il en résulte la formation de sorte de grappes plus ou moins étagées [84,85]. Comme les points de ramification ne sont pas distribués au hasard mais regroupés, la disposition des grappes est régulière. Une association peut ainsi intervenir entre des ramifications appartenant à des molécules différentes. L'organisation est alors ordonnée sous forme cristalline.

III.3.3 Structure des granules 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 III.4) [86].

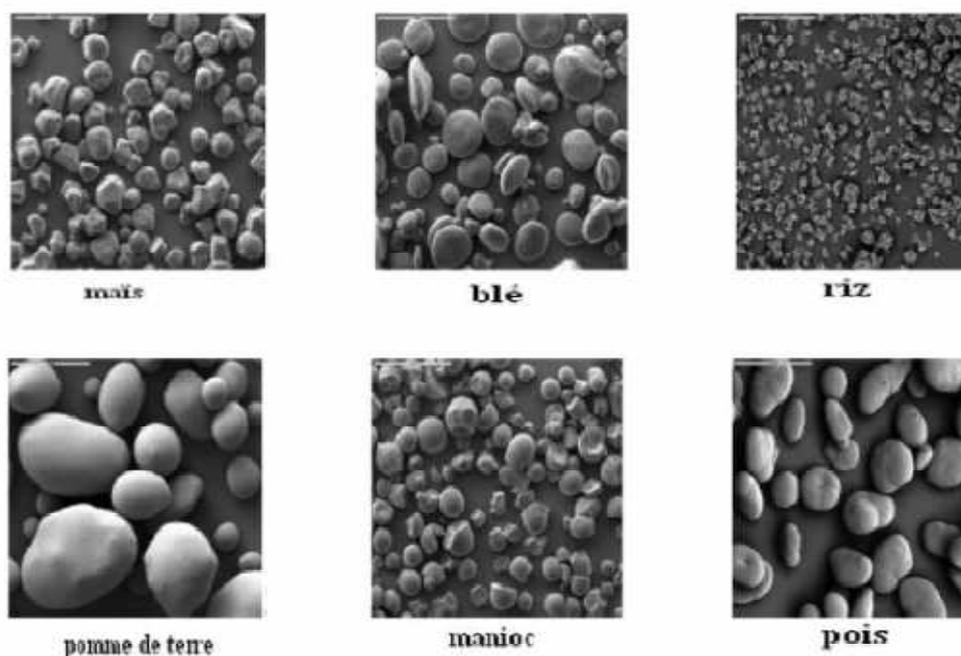


Figure III.4 : Grains de différents amidons observés en MEB (grossissement x 280) [87]

Les granules d'amidon sont organisés macroscopiquement en anneaux (Figure III.5), avec des alternances d'anneaux cristallins et d'anneaux amorphes [88]. Les zones amorphes sont composées d'amylose libre, et d'eau liée [89]. 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.

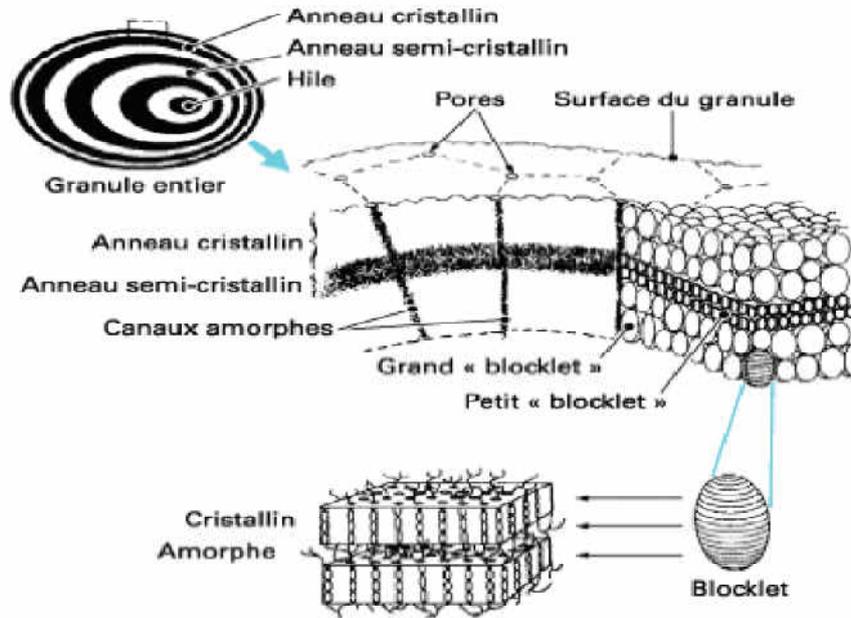


Figure III.5 : la structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation [90]

III.3.4 Type cristallin des amidons natifs

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin [91]. Selon le type de diagramme de diffraction, les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes (Figure III.6): A, B et C. Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B caractérise des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose. Enfin, le type C est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B.

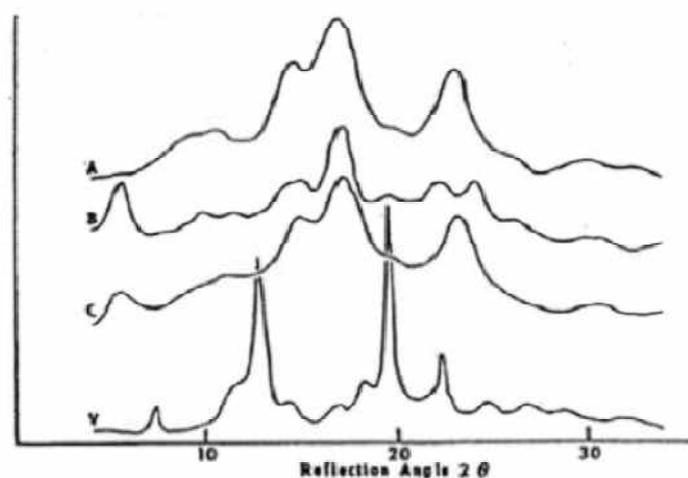


Figure III.6: Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C [92]

III.4 Propriétés physiques d'amidon

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres [93].

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'oeuf, les crèmes aux oeufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition.

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, enzymatique [93].

Actions thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.

Actions 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 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.

III.5 Amidons modifiés

Dans le but de modifier les propriétés rhéologiques des gels et donc d'étendre les possibilités d'empois de l'amidon, il est possible de modifier la structure initiale et ce de plusieurs façons :

- a) **En faisant varier les proportions respectives d'amylopectine et d'amylose**, c'est là, pour l'essentiel, un travail de sélection variétale ;
- b) **Par traitement physique**, amidons prégélatinisés (cuisson préalable et déshydratation), extrudés ou compactés ;

➤ La gélatinisation

La gélatinisation se définit comme un processus endothermique de dispersion du granule par un bris des liens hydrogène entre les chaînes α -D-(1,4)-glucosidiques des cristallites. Le

phénomène se produit également mais de façon moins marquée dans la phase amorphe. Thermodynamiquement, la gélatinisation s'accompagne d'un gain d'entropie important puisqu'il y a perte d'ordre lors du processus [94,95].

On définit la température de gélatinisation (T_{gel}) comme étant la température à laquelle se produit cette dispersion du granule en milieu aqueux. Cette température dépend de l'origine de l'amidon utilisé.

c) **Par modification chimique**, en jouant sur la réactivité des fonctions alcools secondaires et primaires :

- Oxydation par l'hypochlorite de sodium,
- Estérification par l'anhydride acétique (acétate d'amidon), par des acides phosphoriques (phosphates d'amidon),
- Ethérisation : obtention d'hydroxyalkylamidons (amidons non ioniques), de carboxyméthylamidon (anionique) et « cationisation » par greffage d'amines tertiaires ou d'ammoniums quaternaires [96].

III.6 Utilisation d'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 modifié ou non [97].

Comme le montre les figures 14 et 15, 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.

III.6.1 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 [98].

III.6.2. 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 [97,99]. 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. L'amidon est largement utilisé comme additif ou agent de remplissage à fermentation lente dans certains types de nourriture tels la nourriture pour bébés, la nourriture pour animaux, la nourriture dite « faible en gras », les aliments instantanés et dans certaines boissons. Les propriétés liantes de l'amidon peuvent aussi être mises à profit dans certaines nourritures en granules (par exemple : nourriture pour animaux, céréales, craquelins etc.) [100].

III.6.3. 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 acétatifiés, amidons cationiques et amidons oxydés [97,99]. Ces amidons sont utilisés dans plusieurs étapes du processus de fabrication de la feuille de papier. La plus grande partie c'est cependant après la formation et le séchage de la feuille.

III.6.4. 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 pénètre 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. Certains amidons modifiés sont utilisés à l'étape de la finition pour lier entre elles les fibres textiles ensemble et donner une surface lisse, surtout pour les tissus qui doivent être imprimés [97,99].

III.6.5. Industrie des adhésifs

À 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 [99]. Une gamme beaucoup plus importante d'adhésifs à base d'amidon modifié est fabriquée industriellement, depuis les gommes mouillables (ex. pour les enveloppes) et celles résistantes à l'eau, jusqu'aux 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" [97,100].

III.7 Elaboration des matériaux à base d'amidon

III.7.1 Gélatinisation

La première étape de mise en œuvre d'un matériau à base d'amidon est la gélatinisation ou déstructuration de la partie semi-cristalline des grains d'amidon. Elle s'obtient sous excès d'eau (>50%) et pour des températures supérieures à 60°C. La gélatinisation peut également être obtenue en jouant sur la variable pression [101]. La gélatinisation est définie en trois étapes (Figure III.7): la sorption (gonflement du grain), l'empesage (gélatinisation du grain) et la dispersion (solubilisation).

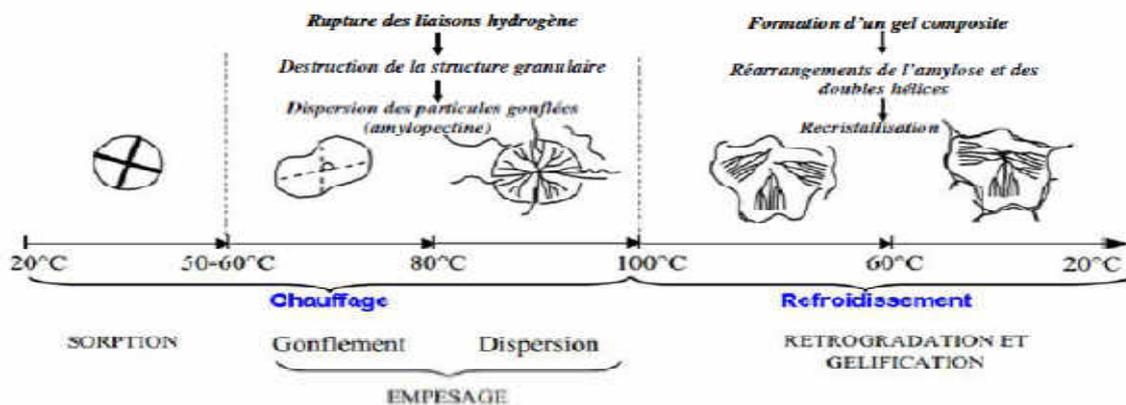


Figure III.7 : Gélatinisation et rétrogradation de l'amidon [102]

Selon l'espèce botanique et le type cristallin de l'amidon natif, les conditions de gélatinisation diffèrent [103] :

- Amidon de blé: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = [50-80]^{\circ}\text{C}$
- Amidon de pomme de terre: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = [55-78]^{\circ}\text{C}$
- Maïs cireux: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = [64-82]^{\circ}\text{C}$
- Amylomaïs: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = [66-120]^{\circ}\text{C}$

III.7.2 Plastification

➤ **Principe :** La plastification consiste à améliorer la ductilité du matériau (allongement à la rupture) et plus généralement son comportement face à une sollicitation mécanique. D'un point de vue thermodynamique, la plastification diminue la température de transition vitreuse du matériau.

➤ **Type de plastifiants** : Les plastifiants doivent avoir une bonne solubilité et une bonne mobilité avec le polymère à plastifier. L'amidon étant un matériau polaire à travers ses groupements hydroxyles, l'eau est ainsi son meilleur plastifiant. Les matériaux à base d'amidon sont plastifiés à l'aide de composés non-volatils qui permettent de fixer un degré minimum de plastification. Les principaux plastifiants étudiés sont les suivants:

- Les sucres : xylitol, fructose, glucose (Mathew et al. 2002; Zhang et al. 2006)
- Les polyols : glycérol, glycols, sorbitol, maltitol, etc...(Lourdin et al. 1997; Mali et al. 2005; Talja et al. 2007)
- L'urée, acétamide, formamide (Ma et al. 2005; Huang et al. 2006)
- Les acides aminés (Stein et al. 1999)

III.7.3 Mise en forme des matériaux

Les techniques de mises en œuvres des matériaux à bases d'amidon comme l'extrusion, l'injection, le casting, sont identiques aux techniques utilisées dans le domaine des polymères traditionnels. Néanmoins la mise en œuvre des matériaux à base d'amidon est bien plus compliquée et difficile à contrôler du fait de ses propriétés particulières: haute viscosité, hydrophilie, rétrogradation, etc.

III.7.3.1 Le procédé d'extrusion

L'extrusion est une technique classique de transformation et de mis en oeuvre des polymères synthétiques. Appliquée à l'amidon, elle provoque la perte de la structure granulaire de l'amidon à travers le traitement thermomécanique et permet d'obtenir un matériau amorphe.

III.7.3.2 Le casting : Le phénomène de gélatinisation de l'amidon à température et en présence d'excès d'eau permet l'obtention de films par casting aqueux. Les films sont obtenus à partir de suspensions aqueuses de 1 à 6% d'amidon natif et selon deux techniques principales :

- En réacteur de type Brabender sous pression atmosphérique par traitement thermomécanique à 90-95°C [104] avec suivi du couple mécanique de mélange.
- En réacteur haute pression : chauffage sous pression et sous atmosphère inerte à 120-140°C [105-107].

La solution obtenue est ensuite coulée dans un moule anti-adhérent et laissée à température ambiante où à température plus élevée (prévention de la recristallisation) pour évaporer le solvant plus ou moins rapidement.

III.8 Le vieillissement des matériaux à base d'amidon

En plus du taux de plastifiant utilisé, les propriétés mécaniques des matériaux à base d'amidon sont influencées par les conditions de stockage. Trois facteurs sont susceptibles de provoquer des modifications au niveau de la structure de l'amidon:

- La température
- Le temps
- L'humidité relative du conditionnement

L'amidon peut subir deux types de vieillissement en fonction de la température de stockage :

- Vieillissement physique ;
- Vieillissement par rétrogradation.

Plusieurs auteurs ont montré que le vieillissement physique pour des matériaux à base d'amidon se produit à des températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g) contrairement à la rétrogradation qui est observée à des températures supérieures à la T_g [108]. Selon [109], le phénomène de vieillissement physique de l'amidon est le même que celui observé dans le cas des polymères d'origine synthétique.

Partie expérimentale

chapitre 1

Etude de la biodégradation en milieu solide

I.1 Introduction

Les tests réalisés pour mesurer la biodégradabilité diffèrent généralement par le choix de l'environnement (liquide, solide) et de la méthode employée (qualitative, quantitative). Ces tests sont menés au laboratoire d'où le matériau testé est placé dans un milieu qui simule à l'environnement naturel ou le matériau est placé in situ (sol, compost, décharge, eau de mer, effluent de rejet). Les tests au laboratoire sont mieux maîtrisés et plus reproductibles que ceux réalisés en milieu naturel qui se déroulent en conditions connues (température, pH, humidité) mais non maîtrisées.

I.2 Matériel et méthode

I.2.1 Matériels utilisés

L'ensemble de matériels, verreries et réactif sont représentés dans le tableau ci-après

Tableau I.1 : Matériel et produits chimiques

Appareillages	Verrerie	Solutions et réactifs
Agitateur magnétique	Fioles jaugées 100ml	Glycérol HCl (0,1M) NaOH (0,1M) Acide sulfurique H ₂ SO ₄ L'amidon de maïs
Bain marie	Verres de montre	
Balance	Entonnoirs.	
Autoclave	Creusé	
Bec bunsen	Erlenmeyer (500ml)	
Etuve	Pipettes graduées	
PH mètre	Pipettes pasteur	
Chauffe ballon	Des flacons	
Barreau aimanté	Bêcher	
Broyeur à couteaux		

I.3 Préparation des fibres

Les tiges d'alfa sont lavées à l'eau de robinet pour se débarrasser des substances étrangères collées à la surface, puis séchées dans une étuve à 50°C pendant 48 heures jusqu'à un poids constant, ensuite le matériau est broyé à l'aide d'un broyeur à couteaux (modèle SM100) puis tamisé à un diamètre 0,25 mm.

I.3.1 Traitement chimique des fibres

On mélange chaque fois 250 cm³ de la solution d'acide sulfurique H₂SO₄ (1N) ou une solution de soude (1N) avec 50 g des fibres dans un ballon de 500 cm³. A l'aide d'un chauffe ballon on laisse le mélange bouillir pendant une heure à reflux. Après refroidissement le mélange est filtré, puis lavé à l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat, a la fin du traitement chimique les échantillons sont désigné par :

AH : fibre d'Alfa traité avec l'acide

AN: fibre d'Alfa traité avec la soude

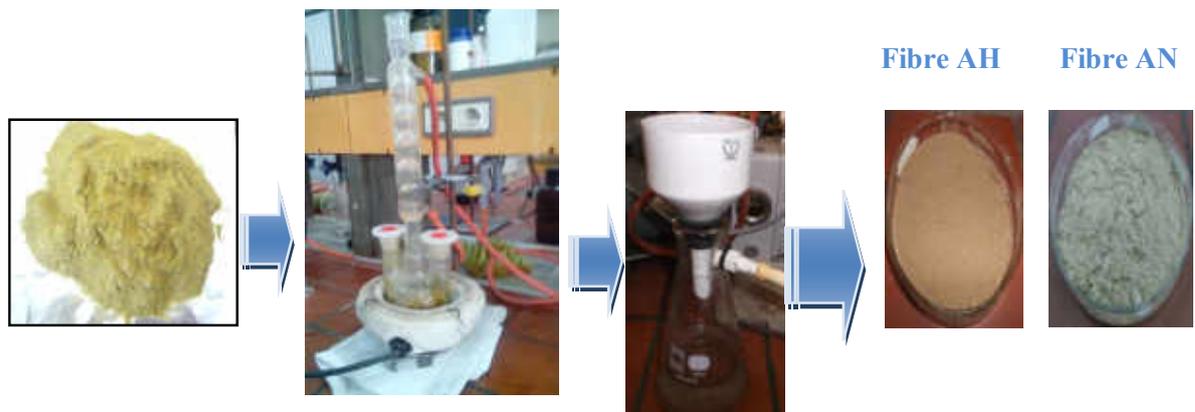


Figure I.1 : Montage expérimentale de Traitement des fibres

I.3.2 Caractérisation des fibres par spectroscopie d'absorption infrarouge

Pour déterminer l'ensemble des changements de la structure causée par le traitement acide et alcalin de la fibre on a effectué une analyse par IR, les spectres des fibres traitées sont représentés sur les figures suivantes :

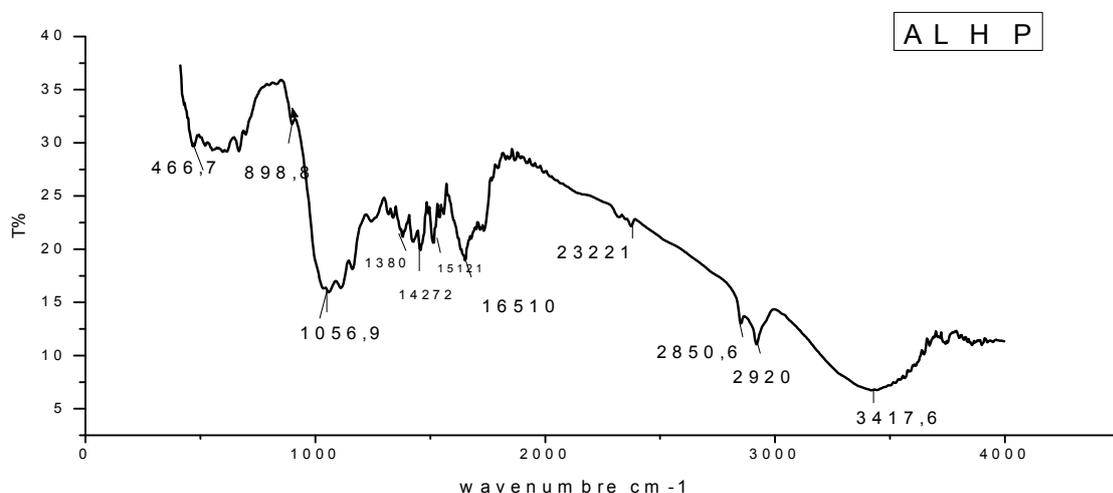


Figure I.2 : Spectre IR des fibres AH

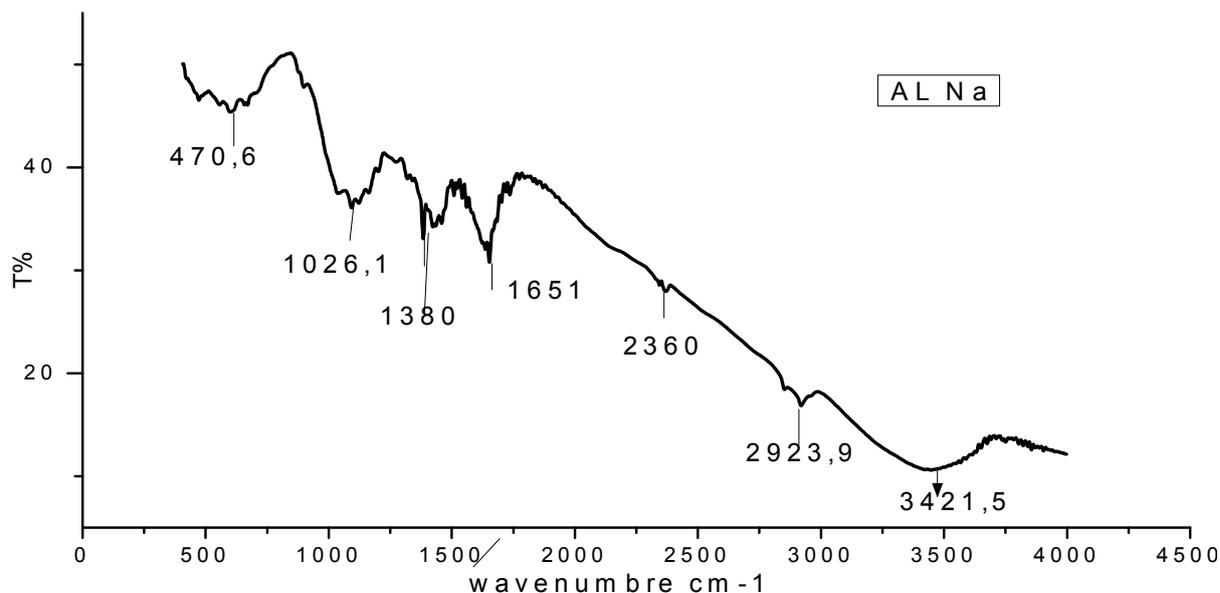


Figure I.3 : Spectre IR des fibres A N

I.3.3 Caractérisation d'amidon par spectroscopie infrarouge

Pour déterminer l'ensemble des groupements fonctionnelle qui existe sur la surface d'amidon de maïs on a effectué une analyse par IR, le spectre obtenu est représenté sur la figure suivante :

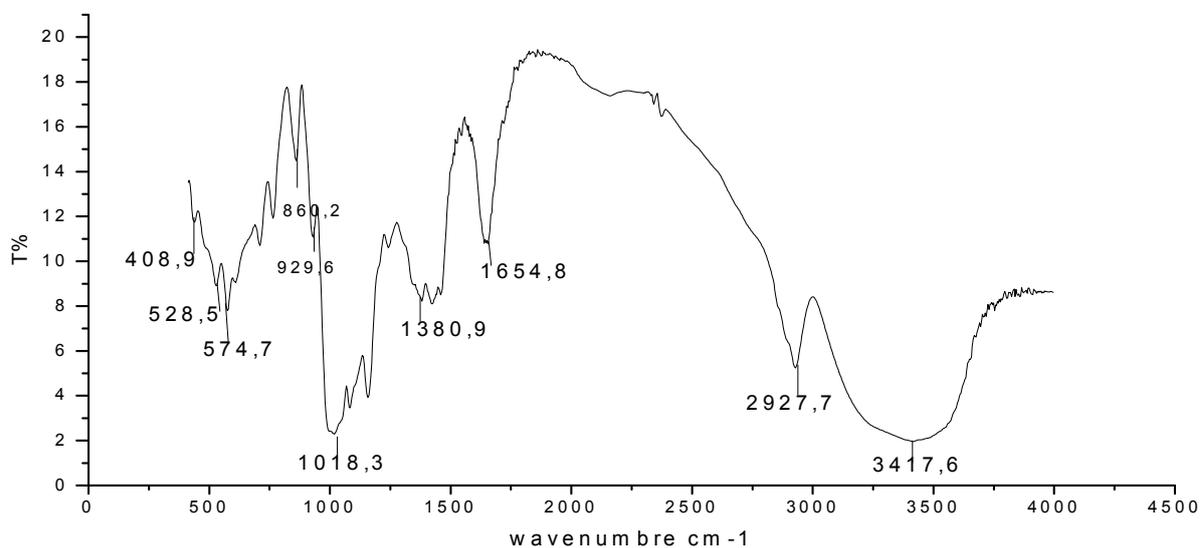


Figure I.4 : Spectre IR d'amidon de maïs

On observe une large bande à 3417 cm^{-1} de groupement hydroxyle OH, un bande à 2927 cm^{-1} correspond aux vibrations des chaînes aliphatiques C-H, une bande à 1018 cm^{-1} correspond aux vibrations des liaisons simple C-O, et deux bandes situées à 860 cm^{-1} et 929 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux liaisons de vibration déformation $\delta_{\text{C-H}}$ aromatique)

I.3.4 Interprétation des résultats

➤ le spectre de fibre traité Avec l'acide AH

On observe une large bande à 3500 cm^{-1} elle est du principalement aux groupements OH existants dans la structure des fibres .on note également la présence d'une bande à 1056cm^{-1} et une seconde bande à 1651 cm^{-1} ce qui traduit l'existence des liaison simple C-O et double C=O ,le nombre d'onde 2920 cm^{-1} correspond aux vibrations des chaines aliphatiques C-H.

➤ le spectre de fibre traité Avec l'acide AN

On observe une large bande à 3421 cm^{-1} elle est du principalement aux groupements OH existants dans la structure des fibres.une bande à 2923 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des laissons C-H, on remarque une bande à 1026 cm^{-1} et un autre bande à 1651 cm^{-1} ce qui traduit l'existence des liaison simple C-O et double C=O .

I.4 Préparation des films selon la méthode de coulée

On introduire dans un bécher 2,5 g d'amidon de maïs 0.8 g de fibre d'alfa traité (AH ou AN), 2 ml de glycérol (à 50 % en volume), 3 ml d'acide chlorhydrique 0.1 M et 25 ml d'eau distillée. La solution est mise sous agitation sur une plaque chauffante (réglée à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant 15 minutes, de façon à ce que la solution ne soit pas à ébullition.

A la moitié du temps, ajouter 1 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L. neutraliser avec 2 ml de solution d'hydroxyde de sodium 0.1 M restant pour diminuer la viscosité du mélange. Verser la solution dans une boîte de pétri en étalant avec une spatule. Sécher dans l'étuve à 50°C pendant 2 heures puis finir le séchage à l'air libre. On obtient alors des films plastiques notés FAH et FAN.

FAH : film à base fibre traité avec l'acide sulfurique.

FAN : film à base fibre traité avec la soude

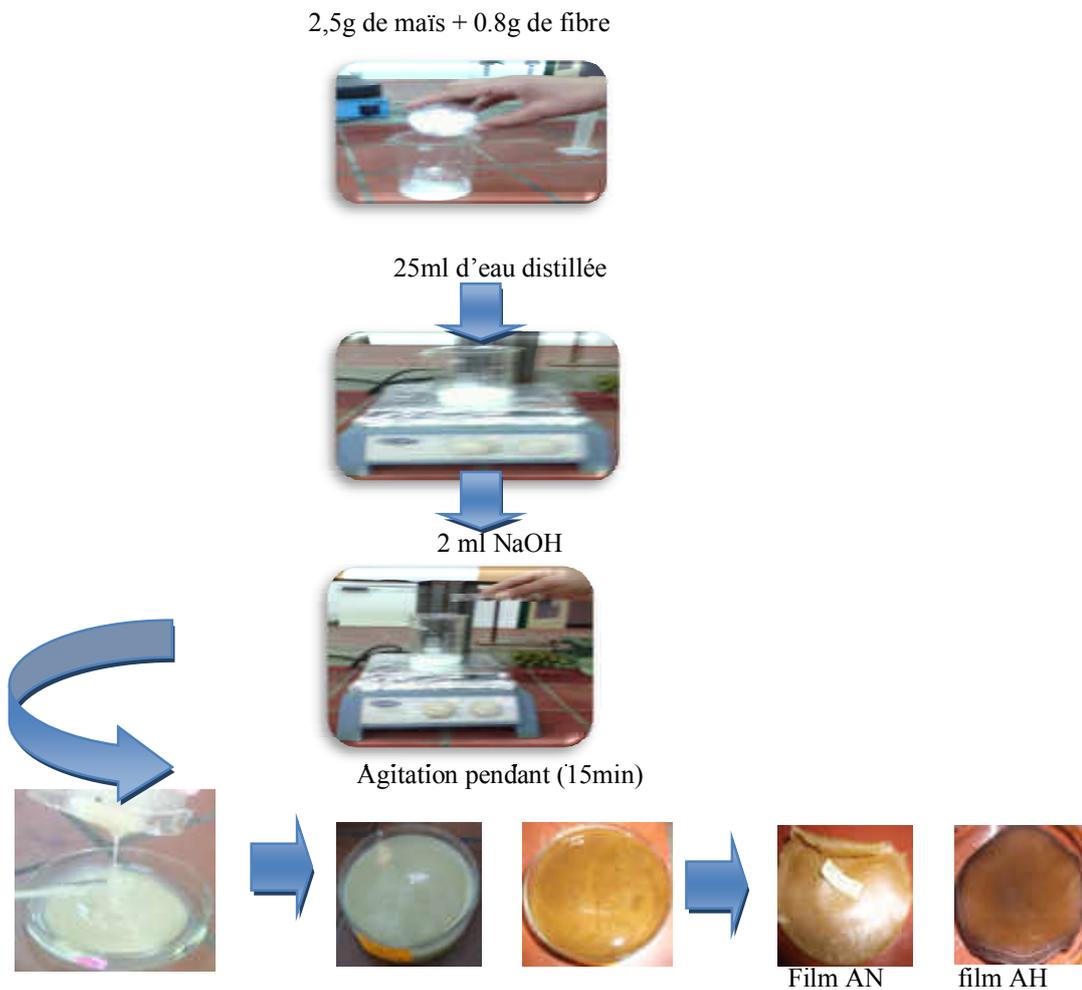


Figure I.5 : Synthèse des films d'amidon/fibre

I.4.1 Caractérisation des films par spectroscopie d'absorption infrarouge

L'analyse des polymères par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au Laboratoire des génie physique, afin d'identifier le plus complètement possible Les principales fonctions chimiques présentes à la surface des films d'amidon fibre.

Les spectres Infrarouge obtenus sont présentés ci-dessous :

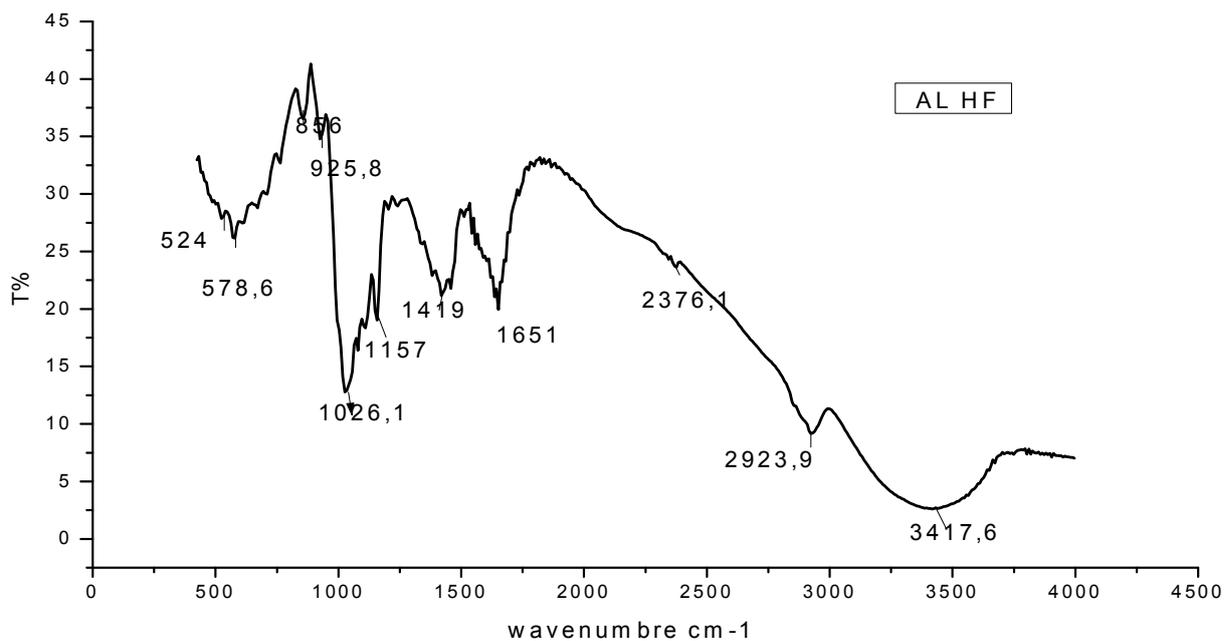


Figure I.6 : Spectre IR du film FAH

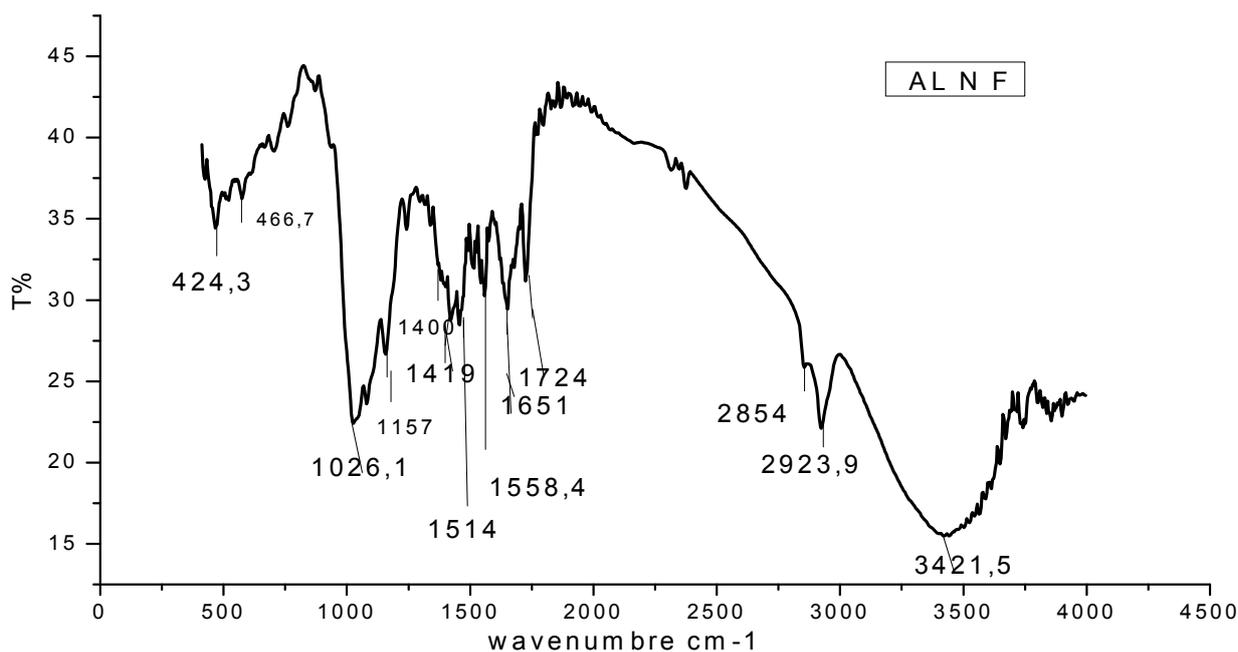


Figure I.7 : Spectre IR du film FAN

I.4.2 Interprétation des résultats

a) Le spectre du film FAH est caractérisé par la présence des pics suivants

- Un forte bande situé 1050 à 1419 cm^{-1} qui est attribuée a la vibration d'élongation $\nu\text{C-O}$ ester, présent dans les fibres.

- Une bande d'absorption situées à 1651 cm^{-1} correspond à la vibration élongation ($\nu_{\text{C=O}}$) ;
- Une faible bande faible située à 2923 cm^{-1} correspond à la vibration élongation ν_{CH_2} .
- Une large bande à 3417 cm^{-1} est caractéristique des fonctions hydroxyle ν_{OH} . présent dans l'amidon, glycerol et dans les fibres.

b)Le spectre du film FAN est caractérisé par la présence

- Une large bande à 3425 cm^{-1} est caractéristique des fonctions hydroxyle ν_{OH} présent dans l'amidon, glycérol et les fibres.
- Une bande située à 2923cm^{-1} résultant de la vibration élongation du groupe C-H présent dans l'amidon et les fibres.
- Une bande d'absorption situées à 1651 cm^{-1} correspond à la vibration élongation du groupe Carbonyl C = O. ($\nu_{\text{C=O}}$) ; présent dans les fibres.
- des bandes d'absorption caractéristiques des fonctions ester situées à $1050\text{-}1380\text{cm}^{-1}$ élongation $\nu_{\text{C-O}}$ ester.

I.5 biodégradation en milieu solide

Le but de cette partie est de présenter les différents matériaux utilisés, le processus expérimental et la méthode employée pour l'évaluation du taux de biodégradation des films d'amidon/fibre après enfouissement dans les milieux solide, cela est réalisé en calculant la perte de masse des résidus de dégradation au fil du temps

I.5.1 Protocole

Les milieux choisis pour cette étude ont été tamisés avec un tamis à mailles de 2 mm. Les films sont coupés en bandes (30 x 30mm), la dégradation de film amidon/fibre a été évaluée dans trois milieux :

1. un sol agricole (pH =8,6)
2. sable (pH =8,5)
3. une boue activée

Les films plastiques ont été enterrés dans le sol, sable et la boue activée de 10 cm de profondeur durant différents période 7, 14, 21 et 28 jours à la température ambiante $T= 13^{\circ}\text{C}$ dans des pots. L'addition de l'eau de robinet a été effectuée une fois chaque semaine pour maintenir l'humidité du sol constante pendant la phase expérimentale.

Après cette période de temps, les films ont été retirés du sol rincé avec l'eau du robinet, en suite séché dans l'étuve à 50°C pendant 20 min. La biodégradation de polymère à été évaluée en mesurant le pourcentage de perte de masse des films (la masse de chaque échantillon à été mesurée avant et après la dégradation).

Le pourcentage de perte de poids dans le milieu est calculé on utilisant la relation suivante :

$$P\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

m_i : masse des films avant la biodégradation.

m_f : masse des films après la biodégradation.



Figure I.8 : L'enfouissement des films d'amidon/fibres dans les milieux solides

Les résultats sont donnés dans les tableaux (annexe I.1) et représentés sur les figures suivantes

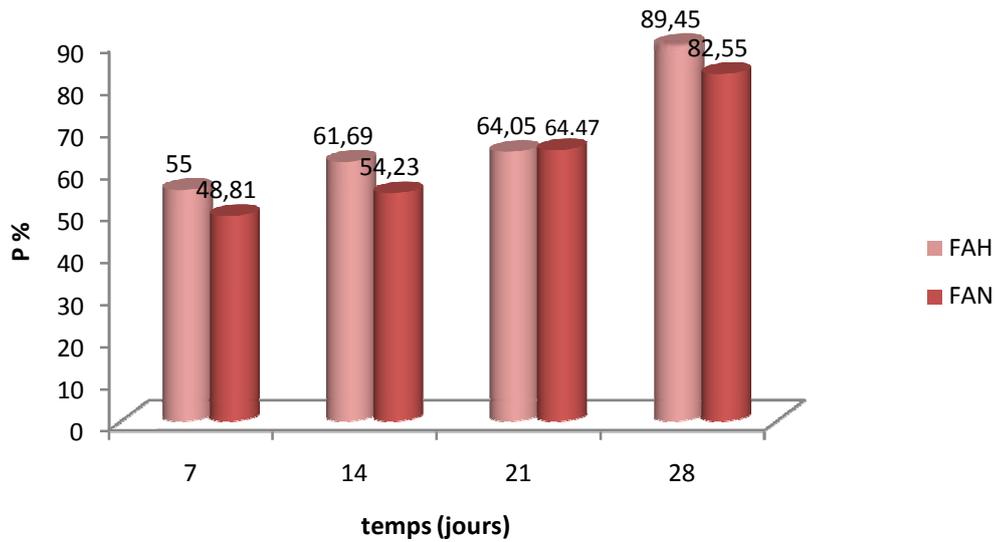


Figure I.9 : Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans le sol

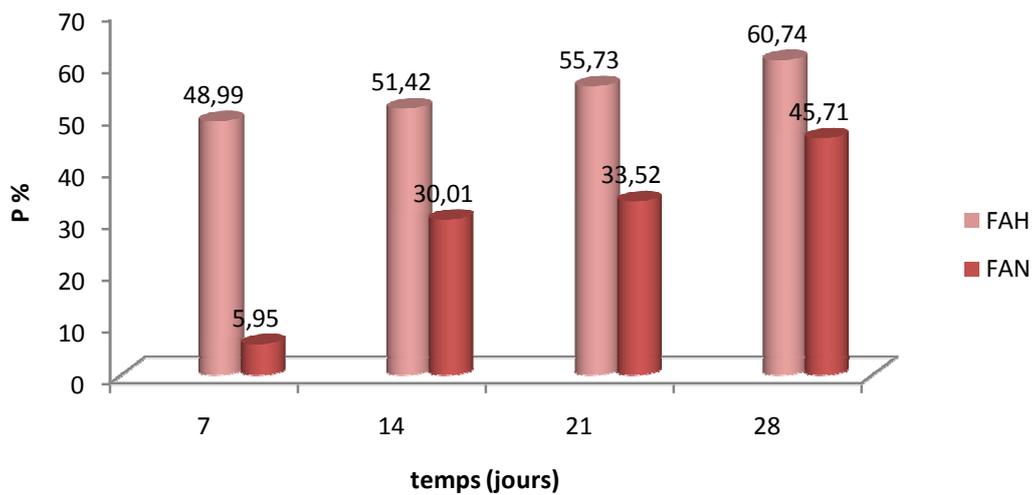


Figure I.10: Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans le sable

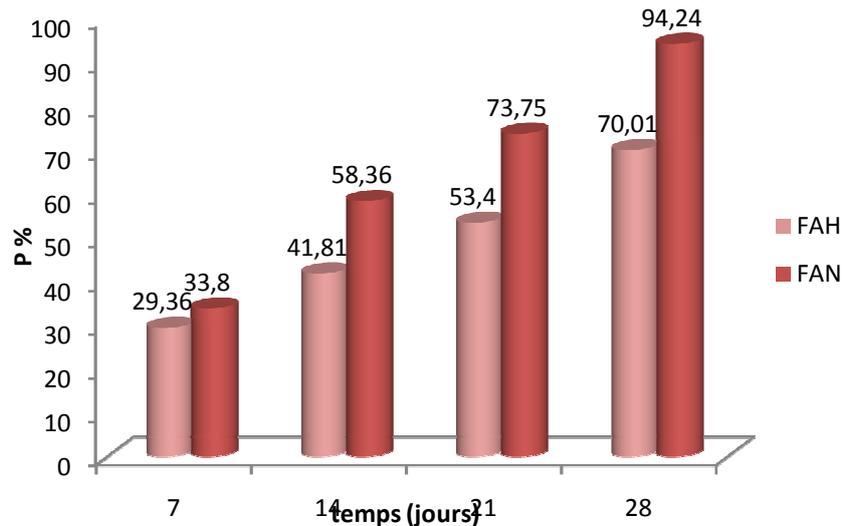


Figure I.11: Le pourcentage de biodégradation des films enfouis dans la boue activée

I.5.2 Résultats et discussions

- Les différentes données expérimentales obtenues indiquent clairement que le pourcentage de perte de masse des films augmente en fonction du temps pour tous les polymères enterrés dans le sol, sable et la boue activée.
- On constate que les taux de biodégradation des polymères sont variables selon la nature du milieu solide et la nature des films.
- On note que la biodégradation des films dans la boue activée se manifeste d'une manière considérable, qui atteint une valeur maximale de 94.24% au bout de 28 jours pour le film FAN, cette efficacité du milieu est due à la grande activité de ces micro-organismes dans ce milieu.
- On mentionne que la dégradation des films FAH dans Le sol est notable avec un
- pourcentage de 89,45% au bout de 28 jours.
- La différence dont le taux de biodégradation des deux films pourrait s'expliquer par l'hétérogénéité de la structure des films, ainsi que par la densité des microorganismes qui existe dans le milieu solide.

I.5.3 Caractérisation des Produits de dégradation par spectroscopie IR

Les résidus des films enfouis dans le sol après quatre semaines ont été analysés par spectroscopie Infrarouge.

Les spectres IR obtenus sont présentés ci-dessous :

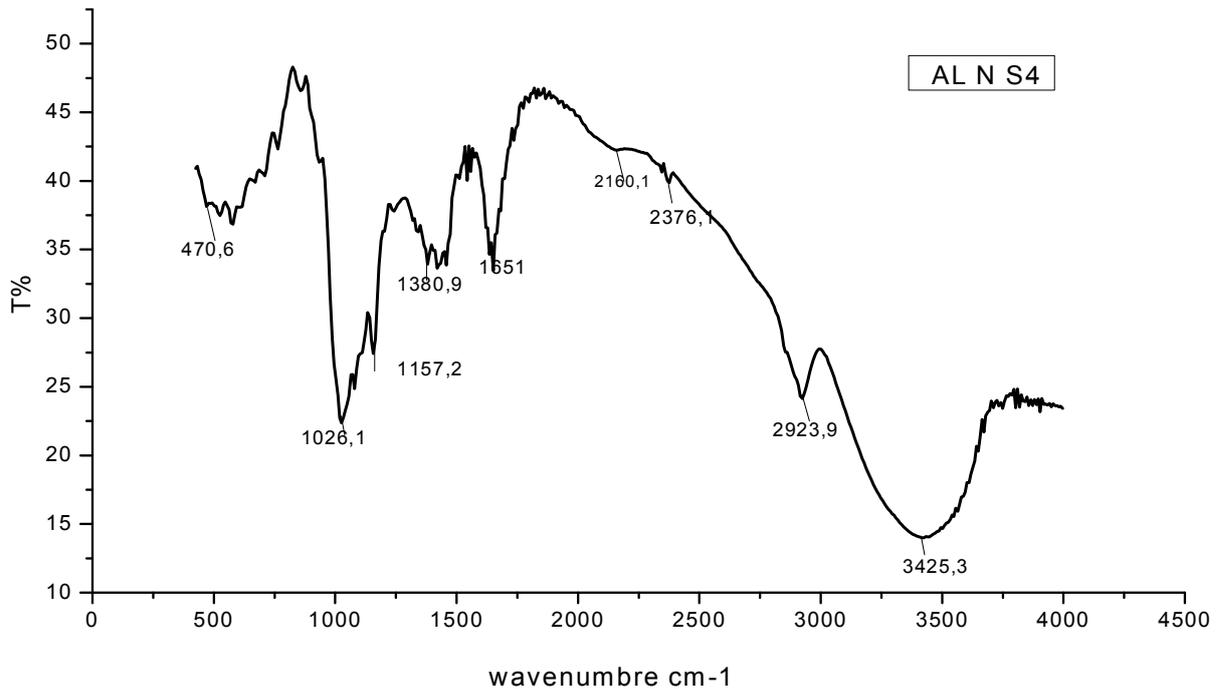


Figure I.12 : Spectre IR du film dégradé FAN S4

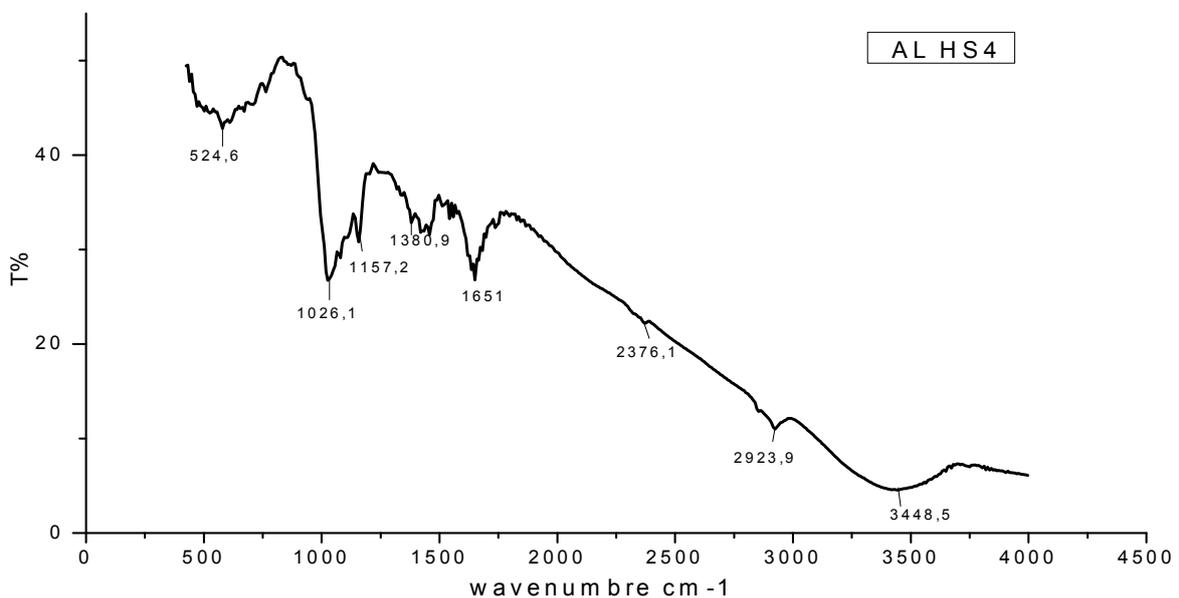


Figure I.13 : Spectre IR du film dégradé FAH S4

I.5.3.1 Interprétation des résultats

- Le spectre IR du film FAH dégradé est caractérisé par une forte diminution des bandes d'absorption caractéristiques des esters situées à 1651 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$), cette diminution traduit l'hydrolyse enzymatique de la fonction ester,

Une diminution dans la zone de 1050-1450 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$) et des bandes d'absorption fonctions hydroxyle ν_{OH} situées à 3448cm^{-1} .

- Le spectre IR du film FAN dégradé est caractérisé par une forte diminution des bandes d'absorption caractéristiques de fonction ester à 1651cm^{-1} et dans la zone de 1026-1480 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$). cette diminution des pics peut être expliquée l'hydrolyse enzymatique de la fonction ester, suivi par une chaut des masse de polymère.

I.6 Etude comparative de biodégradation des films PVC

I.6.1 Préparation des films

Dans un bécher on ajoute 0.5g de PVC poudre plus 15ml de THF, on place un barreau magnétique, ensuite on le chauffe à 40 - 45°C jusqu'à obtention d'un mélange homogène, puis on verse le mélange homogène au fond d'une boîte de pétri et on étale dessus à l'aide d'une spatule, on laisse sécher à l'étuve à 60°C pendant une trentaine de minutes. On obtient alors un film plastique.

I.6.2 Tests de biodégradation

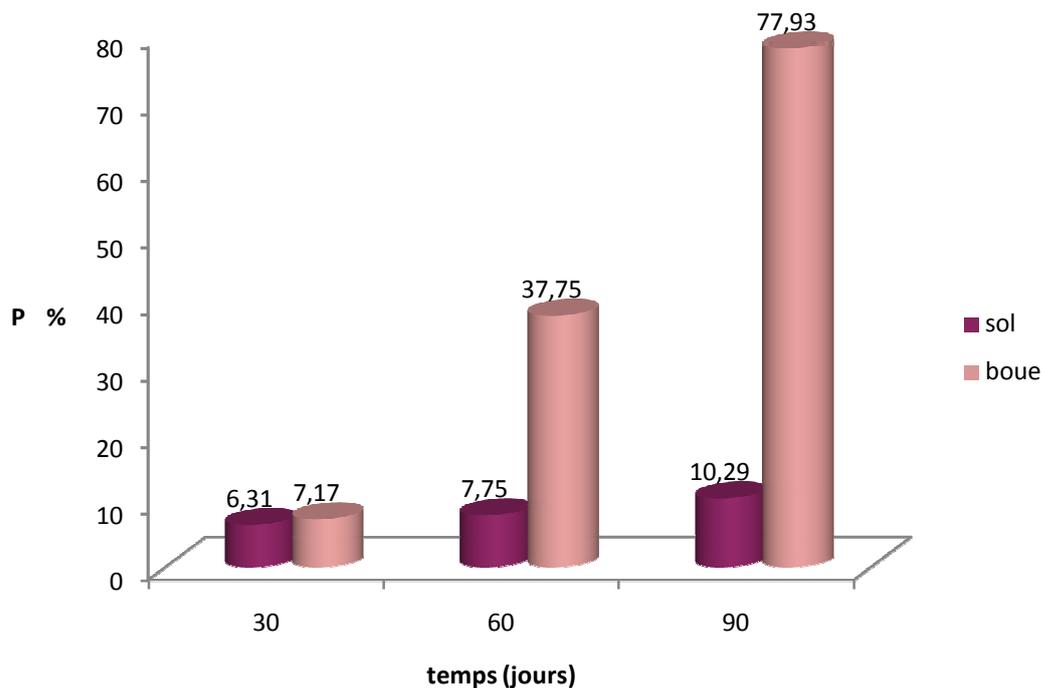
Les films plastiques de polychlorure de vinyle PVC ont été enterrés dans le sol et dans la boue activée de 10 cm de profondeur durant différents période 30, 60 et 90 jours à la température ambiante $T= 13^{\circ}\text{C}$ dans des pots. L'addition de l'eau de robinet a été effectuée une fois chaque semaine pour maintenir l'humidité du sol constante pendant la phase expérimentale. Après cette période de temps, les films ont été retirés du sol rincer avec l'eau du robinet, en suite séché dans l'étuve à 40°C pendant 20 min. Le suivi de la dégradation des polymères dans le milieu solide à été évaluée par les mesures de pourcentage de la perte de masse. Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux (2 ,3) et sur la (figure 14).

Tableau I.2 : Pourcentage de perte de masse des films PVC enfouis dans le sol

<i>Temps (jours)</i>	<i>30</i>		<i>60</i>		<i>90</i>	
Masse initiale m_i (g)	0.0803	0.0836	0.1123	0.1019	0.2192	0.2106
Masse finale m_f (g)	0.0764	0.0771	0.1027	0.0948	0.1902	0.1951
P%	4.85	7.77	8.3036	6.96	13.23	7.36
$P\%_{\text{moy}}$	6.31		7.75		10.29	

Tableau I.3 : Pourcentage de perte de masse des films PVC enfouis dans la boue activée

<i>Temps (jours)</i>	30	60	90
Masse initiale m_i (g)	0.0948	0.1139	0.2870
Masse finale m_f (g)	0.0880	0.0709	0.06334
P%	7.17	37.75	77.93

**Figure I.14:** Le pourcentage de dégradation des films PVC enfouis dans les milieux solides

I.6.3 Interprétation des résultats

- On constate que les milieux solides testés ont approuvé leur aptitude à dégrader les films plastiques PVC à des taux de biodégradation variables.
- On note que la dégradation des films de PVC est plus grande dans la boue activée que dans le sol, ce qui est dû à la grande activité des micro-organismes qui renferme ce milieu.
- D'après les résultats obtenus du taux de biodégradation, on constate que la vitesse de dégradation des films PVC est très lente dans le sol.

chapitre 2

Etude de la biodégradation en milieu liquide

II.1 introduction

L'objectif de cette partie en premier lieu est de comparer les cinétiques de dégradation des films amidon/ fibre en fonction du milieu d'immersion (eau de mer et eau distillée) et de température du milieu. L'eau de mer est un système complexe (sels minéraux, microorganismes...) qui peut influencer la dégradation des polymères.

En deuxième lieu on teste en phase liquide, l'influence de la concentration bactérienne des plusieurs inoculum (boue activée, sol) sur la biodégradation des films.

II.2 Suivi gravimétrique des cinétiques d'absorption d'eau

II.2.1 Principe

Le suivi gravimétrique est une méthode classique pour suivre le vieillissement d'un matériau en milieu aqueux. Un protocole très précis pour le prélèvement, le séchage superficiel et la pesée doit être mis au point. En effet, cette méthode nécessite une grande précision et une bonne répétabilité, car en fonction du séchage, la masse de l'échantillon pesé peut varier dans des proportions importantes.

II.2.2 Immersion en eau distillée ou l'eau de mer

L'absorption d'eau par les divers échantillons a été déterminée en utilisant des films coupés de dimensions (3 cm x 3 cm). Avant l'essai d'absorption, les morceaux des films ont été complètement séchés à température ambiante plusieurs jours et immédiatement pesés pour obtenir le poids initial de l'échantillon (m_0). Les échantillons conditionnés ont ensuite été immergés dans de l'eau distillée ou l'eau de mer à des différentes températures 16 °C et 30°C. A des intervalles prédéterminés (1heurs), des échantillons ont été prélevés de l'eau et pesés pour obtenir le poids de l'échantillon après immersion dans l'eau (m_t). Avant chaque pesée, la couche d'eau éventuelle à la surface de l'échantillon est éliminée à l'aide d'un papier absorbant. Le pourcentage (%) d'absorption d'eau des échantillons à chaque instant t , M_t est déterminé par l'équation suivante :

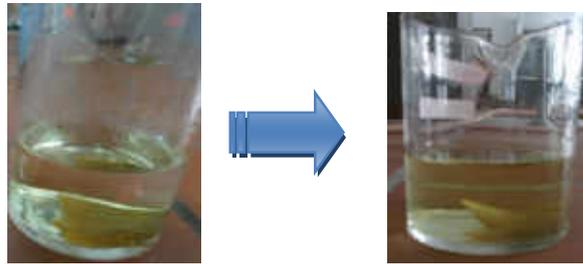
$$M_t(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_0} \cdot 100$$

m_0 : masse initiale de l'échantillon

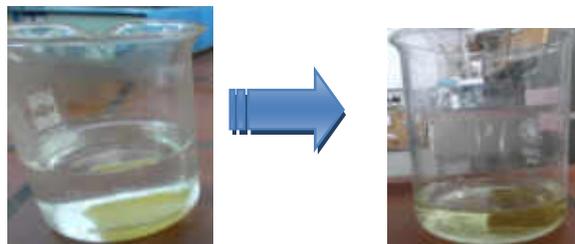
m_t : masse de l'échantillon au temps t .

L'évolution de Le taux d'absorption d'eau par les échantillons à chaque instant t est donc tracée en fonction du temps.

Les résultats sont exposés dans les tableaux de l'annexe (II.1) et sur les figures suivantes .



a) un film immergé dans l'eau distillée



b) un film immergé dans l'eau de mer

Figure II.1 : Teste de suivi cinétiques d'absorption d'eau

Les cinétiques de sorption sont présentées les figures suivantes :

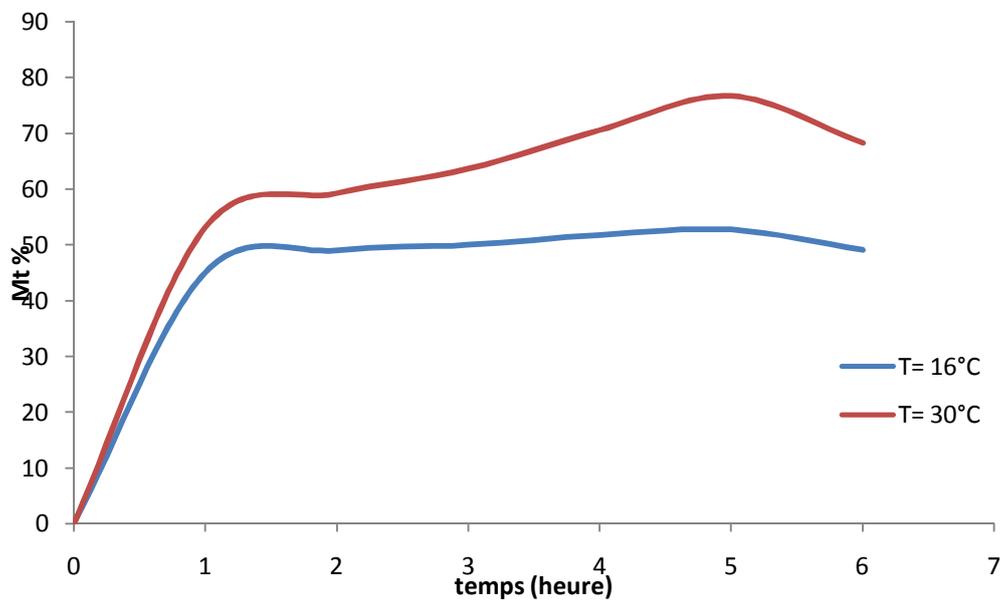


Figure II.2 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAH immergé dans l'eau de mer

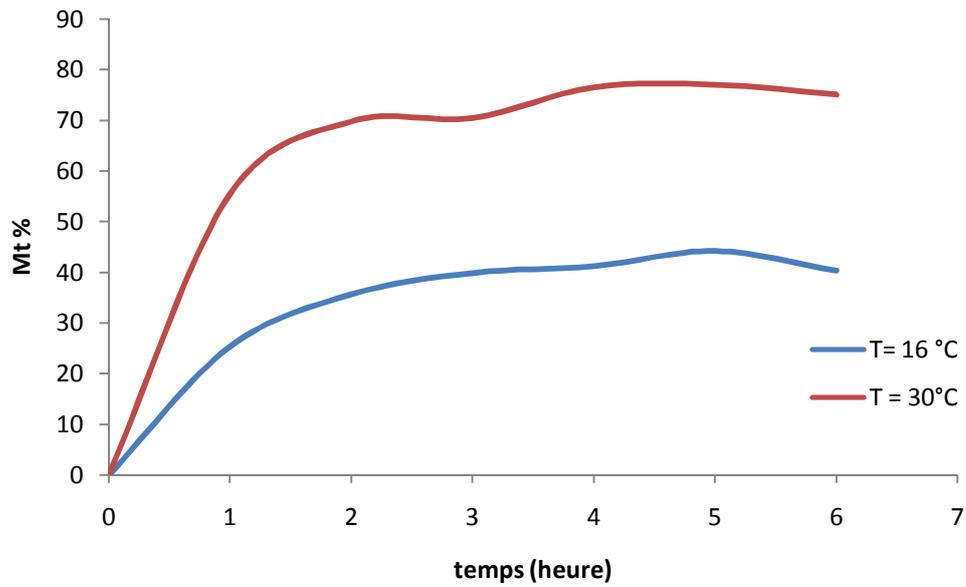


Figure II.3 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAN immergé dans l'eau de mer

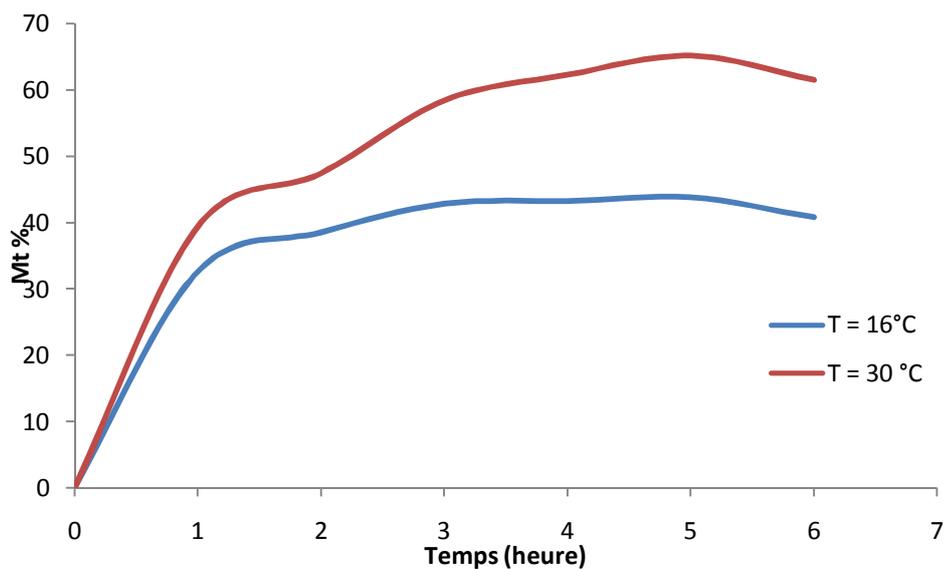


Figure II.4 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAH immergé dans l'eau distillé

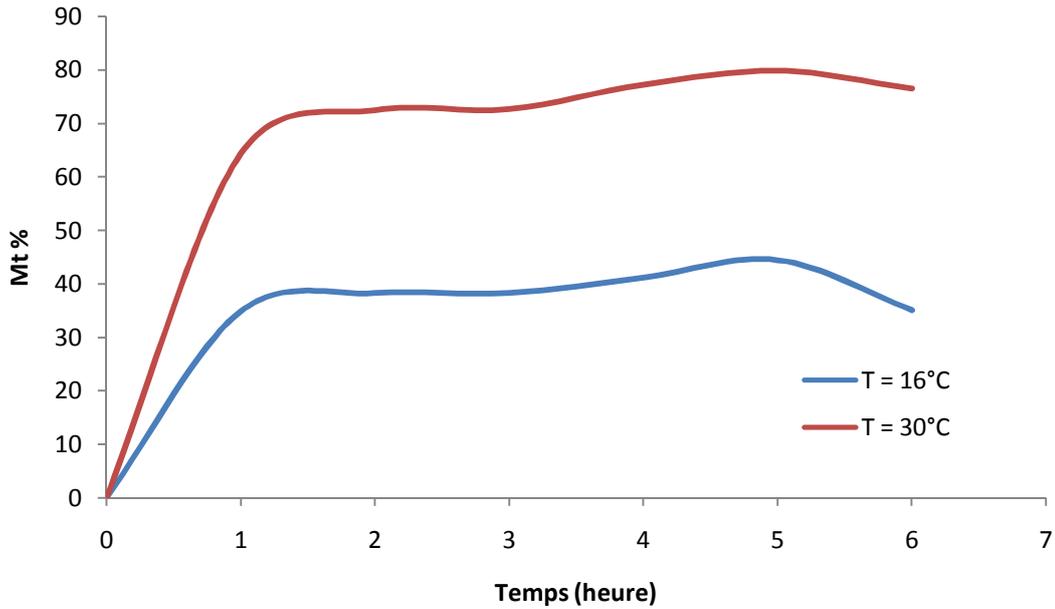


Figure II.5 : Cinétiques d'absorption d'eau de film FAN immergé dans eau distillé

II.2.3 Résultats

- Les deux polymères absorbent relativement moins d'eau lorsqu'ils sont immergés dans l'eau distillée que lorsqu'il se trouve au contact avec l'eau de mer.
- La température a une forte influence sur la cinétique d'absorption. En effet, plus la température est élevée, plus l'absorption initiale est rapide et plus le plateau de saturation est atteint rapidement.
- le taux d'absorption à la saturation est plus grande dans l'eau de mer ce qui explique que l'eau de mer est plus agressive que l'eau de distillée.

II.2.4 Discussion des résultats

- Les courbes d'absorption pour l'eau de mer présentent la même allure que celles de l'eau distillée. Les remarques seront donc les mêmes. Chaque courbe présente trois parties:
- La première partie représente la phase de diffusion de l'eau dans le polymère, elle correspond qu'au début de l'immersion, les molécules d'eau diffusent et pénètrent rapidement dans le volume du matériau pour occuper les nombreux vides existant à l'interface fibre polymère, conduisant à une forte augmentation du poids de l'échantillon.

- La deuxième partie, pourrait être approchée par une droite parallèle à l'axe des abscisses, c'est le régime permanent de diffusion (l'équilibre est atteint). Il s'agit de l'état de saturation de l'eau dans l'échantillon,
- La troisième partie présente une diminution de la courbe. Après une durée de temps dans cet environnement, ce la peut être attribué aux dégradations physiques ou chimiques ou à une hydrolyse du matériau, ce qui explique la perte de matière et la baisse de la masse globale, malgré l'absorption d'eau.

II.3 Teste de biodégradation dans l'eau de mer

Dans des flacons contenant 50ml de l'eau de mer naturelle on a introduit des films d'amidon/fibre sous forme de petits morceaux de taille (2×2 mm²) comme seule source de carbone. Avant de transférer vers le milieu, les films ont été coupés en morceaux pesé, Ces essais étaient réalisés à différentes température (15°C et 30°C) durant différents période 7, 14, 21, et 28 jours. Le pourcentage de perte de poids est déterminé en utilisant la formule suivante:

$$P\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Où m_i et m_f représentent la masse des films avant et après la biodégradation, respectivement.

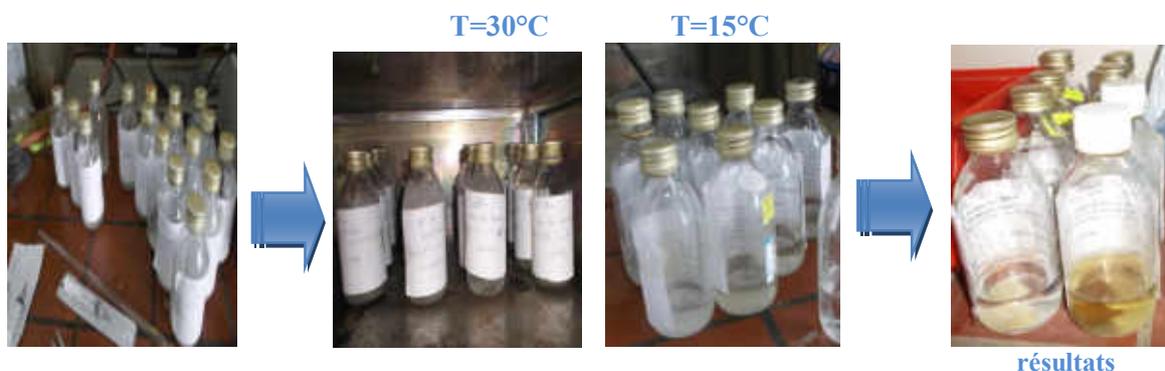


Figure II.6 : Teste d'immersion dans l'eau de mer naturelle

Les résultats sont donnés dans les tableaux (annexe II.2) et représentés sur les figures suivantes

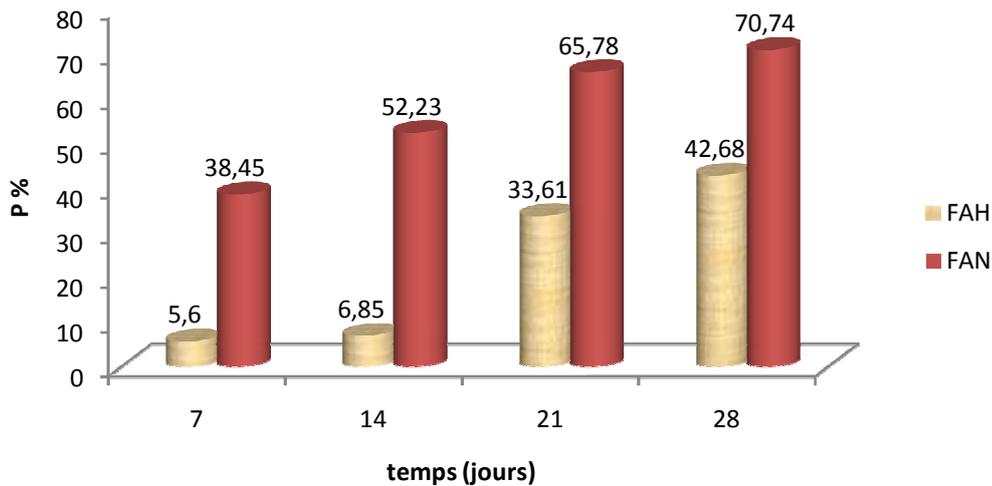


Figure II.7 : Pourcentage de dégradation des films dans l'eau de mer à 15°C

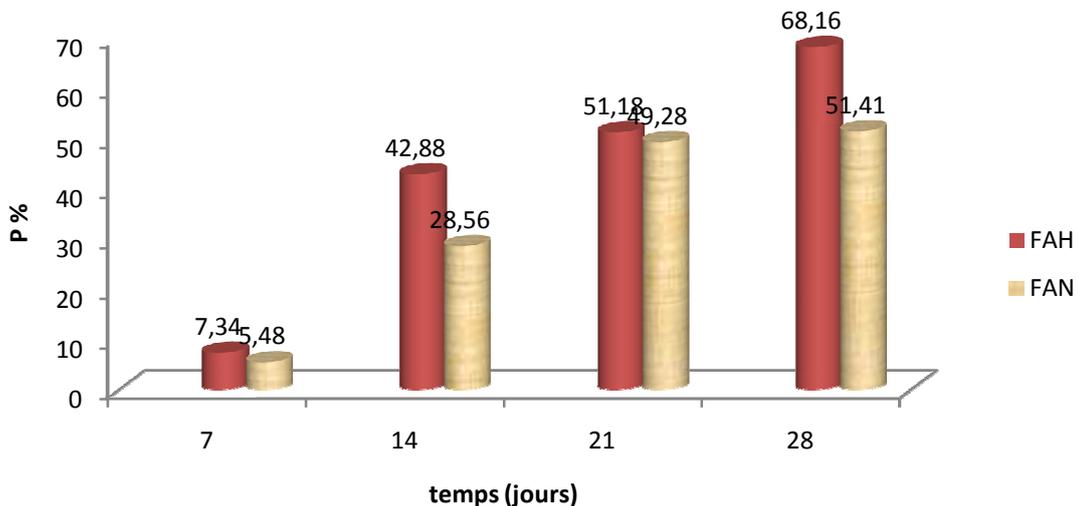


Figure II.8 : Pourcentage de dégradation des films dans l'eau de mer à 30°C

II.3.1 Résultats et discussions

- On constate que la dégradation des films dans l'eau de mer se manifeste d'une manière significative durant cette période d'immersion.
- on note que les pourcentages de dégradation des films sont variables selon la durée d'immersion et la température du milieu.
- A travers les résultats obtenus, on constate que le film FAH se dégrade plus rapidement dans l'eau de mer à température 30°C, qui atteint une valeur maximale de 68.16% au bout de 28 jours, cela peut être expliqué par la différence de structure des films.

- On constate que la dégradation des films FAN immergée dans l'eau de mer à température 15°C, est plus importante, qui atteint une valeur maximale de 70.74% au bout de 28 jour.
- Ces résultats confirment que l'eau de mer est chargée par certains micro-organismes susceptible d'attaquer les films d'amidon/fibre.

II.4 Teste de la biodégradabilité en milieu liquide chargée en bactéries

Le but de cette partie est de quantifier la biodégradation de ces polymères en milieu aqueux (chargée en microorganisme). A l'issue de la synthèse bibliographique réalisée sur les tests de biodégradation en milieu liquide, certains paramètres ont été arbitrairement fixés selon les normes et les tests décrits tels que la méthode de détection de la biodégradation, le pH, la température et la composition du milieu minéral.

II.4.1 Préparation de milieu culture

Le milieu de culture utilisé dans la suivi de la biodégradation des polymères est un milieu Minéral Nutritif MMN composé de :

Un tampon phosphate (0,35 g de KH_2PO_4 , 1.825g de Na_2HPO_4) ainsi que des sels minéraux (0,244 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0,0198g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 0.015g de NaCl ; 0.0614 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 0.032g de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et 1g extrait de levure.

Chaque masse est pesée soigneusement puis dissoute sous agitation magnétique dans environ de 1000 ml d'eau distillés, le pH du milieu est ajusté à 7. Le milieu est préserver dans des flacons stérile, le milieu liquides est ensuite stérilisé par autoclavage à 120°C pendant 20 minutes.

II.4.2 Culture bactérienne en milieu liquide

Les communautés microbiennes choisies pour cette étude sont trois milieux

- un échantillon de boue activée est prélevé in situ à la station d'épuration biologique des eaux de "L'OROLAIT" de TIARET
- un échantillon de sol qui a été prélevé d'une parcelle agricole.
- un échantillon de l'eau de barrage (de barrage de DAHMOUNI) qui a été prélevé in situ et conservé dans un flacon stérile.

II. 4. 2.1 Préparation de l'inoculum à partir des boues activées

Une masse de 3g de la boue activée à été mise dans 150ml de l'eau distillée stérile, la solution a été maintenue sous agitation pendant 4h à température 30°C, ensuite elle sera

filtrée pour récupérer le filtrat. Ce dernier dépourvu de matières en suspension et d'aspect limpide, est utilisée comme inoculum pour réaliser les tests de biodégradation en milieu liquide avec la communauté bactérienne des boues activées.

II. 4.2.2 Préparation de l'inoculum à partir d'un sol agricole

Une masse de 3g de le sol à été mise dans 150ml de l'eau distillée stérile, la solution a été maintenue sous agitation pendant 4h à température 30°C, ensuite elle sera filtrée, le filtrat obtenu est utilisé comme inoculum pour réaliser les tests de biodégradation en milieu liquide avec la microflore du sol.

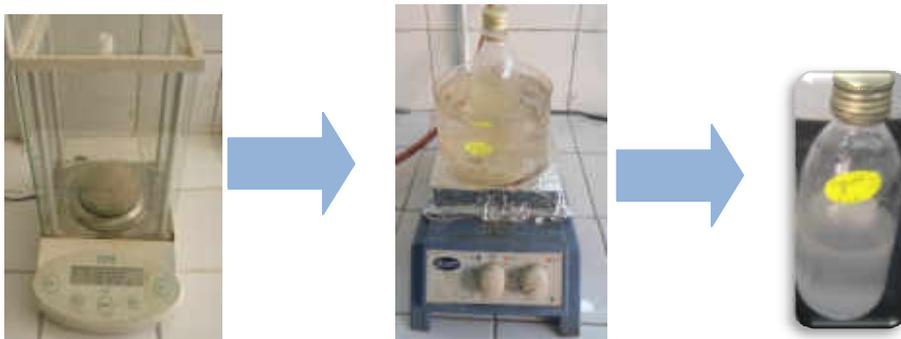


Figure II.9 : Préparation des l'inoculum

II.4.3 Le protocole

Un volume de 5ml de ces trois suspensions à été inoculé des flacons contenant 45 ml de milieu synthétique avec un film d'amidon/fibre comme seule source de carbone. Avant de transférer vers les milieux de culture liquides, les films ont été coupés en morceaux (20x 20mm) pesé, désinfectés (30 min dans l'éthanol), rincé et séché pendant 15 minutes. Ces essais étaient réalisés pour les trois suspensions durant différents période 7, 14,21, et 28 jours. le pourcentage de perte de poids est déterminé en utilisant la formule suivante:

$$P\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Où m_i et m_f représentent la masse des films avant et après la dégradation, respectivement.



Figure II.10 : Manipulation sur la biodégradation in vitro

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (annexe II.2) et les figures suivantes :

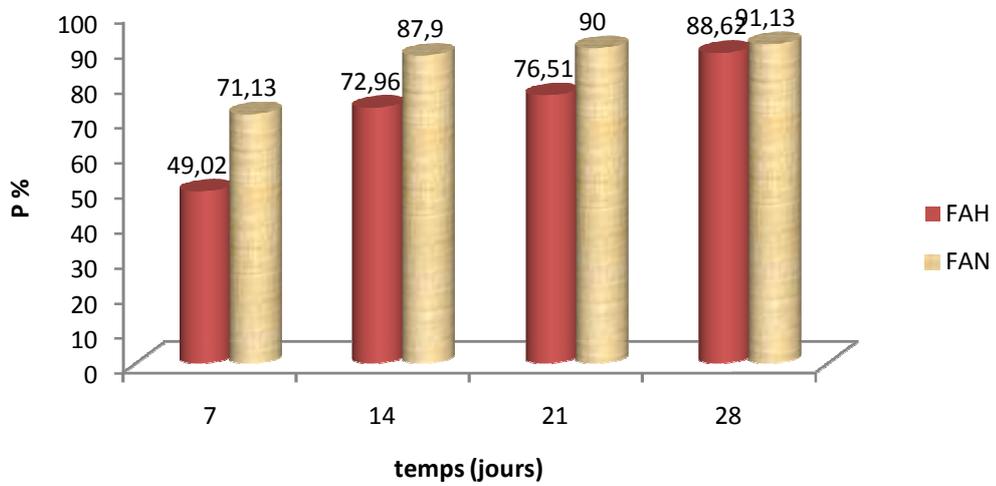


Figure II.11 : Taux de dégradation des films avec la suspension de sol

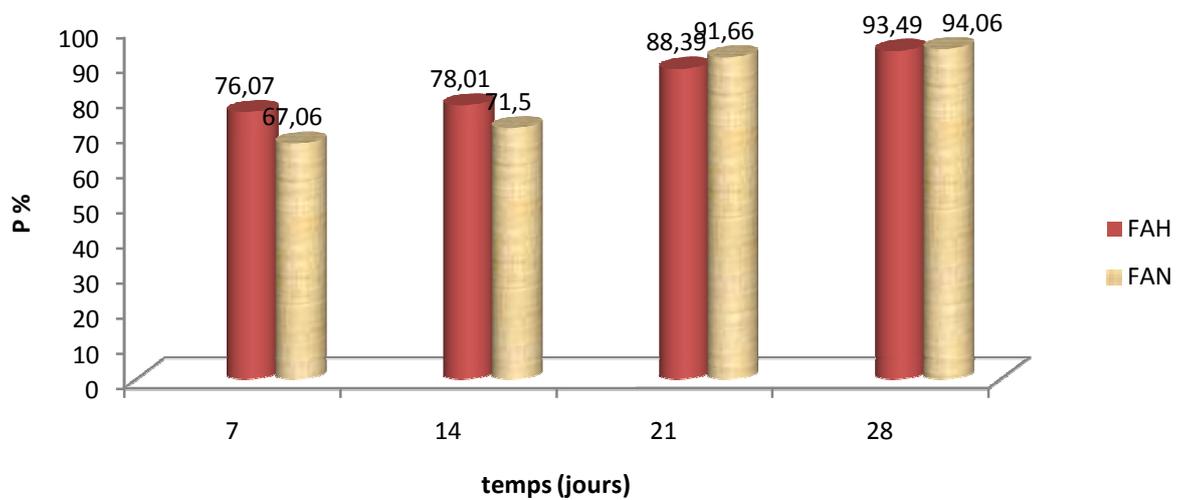


Figure II.12 : Taux de dégradation des films avec la suspension de boue activée

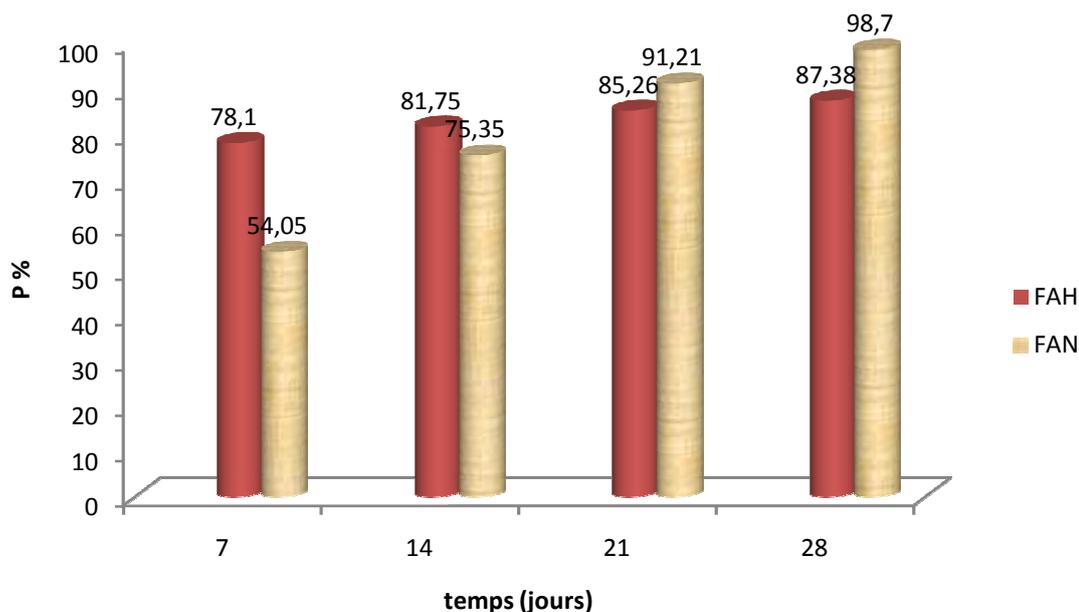


Figure II.13 : Taux de dégradation des films avec la suspension d'eau de barrage

II.4.4 Résultats et discussions

- On constate que les taux de biodégradation des films sont variables selon la nature de suspensions testées et la durée d'incubation.
- A travers ces résultats, on constate la suspension de la boue activée à un grand pouvoir à dégrade les films plastique, ce la peut être expliqué par la grand intensité des micro-organismes qui existe dans ce milieu.
- A travers les valeurs de taux de biodégradation on note que le film FAN, ce dégrade plus facilement dans les trois milieux liquide.
- Ces résultats confirment que ces trois suspensions sont capables de dégrader les films d'amidon/fibre.
- Ces résultats mettant en évidence que la biodégradation en milieu liquide est plus rapide qu'en milieu solide.

II.5 Etude comparative de biodégradation des films PVC

Un volume de 5ml de ces deux suspensions (boue activée, l'eau de barrage) à été inoculé des flacons contenant 45 ml de milieu synthétique avec un film de polychlorure de vinyle PVC comme seule source de carbone. Avant de transférer vers les milieux de culture liquides, les films ont été coupés en morceaux (20x 20mm) pesé, désinfectés (30 min dans l'éthanol) et séché pendant 15 minutes. Ces essais étaient réalisés pour les deux suspensions durant

différents période 30, 60 et 90 jours. Après cette période de temps, les films ont été retirés du milieu liquide en suite rincé et séché dans l'étuve puis peser.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (1,2) et la figure suivante :

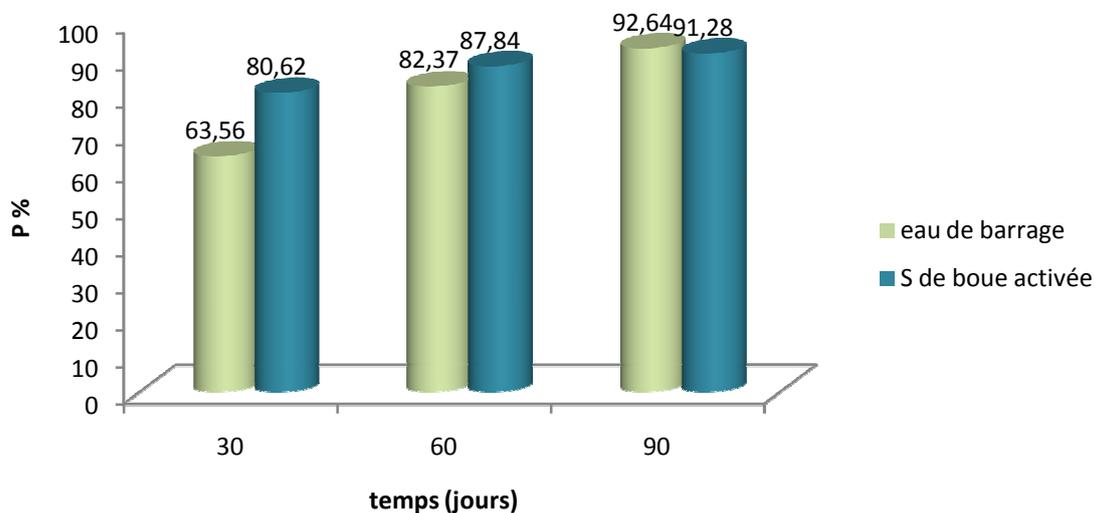


Figure II.14 : Le pourcentage de biodégradation des films PVC dans les milieux liquides

Tableau II.1 : Pourcentage de perte de masse des films PVC dans la suspension

<i>Temps (jours)</i>	30	60	90
Masse initiale m_i (g)	0.0160	0.0241	0.0830
Masse finale m_f (g)	0.0031	0.00293	0.00724
P%	80.62	87.84	91.28

Tableau II.2 : Pourcentage de perte de masse des films PVC dans l'eau de barrage

<i>Temps (jours)</i>	30	60	90
Masse initiale m_i (g)	0.01180	0.01390	0.0431
Masse finale m_f (g)	0.0043	0.00245	0.00317
P%	63.56	82.37	92.64

II.5.1 Interprétation des résultats

- On constate que les deux milieux liquides testé ont approuvé leur aptitude à dégradé les films plastique PVC à des taux de biodégradation variable.
- On note que la biodégradation des films de PVC est plus grand dans la suspension de boue activée ce la est due à la grande intensité des micro-organismes qui renferme ce milieu.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Notre travail a été réalisé en deux parties, la première partie est consacrée à la préparation et la caractérisation des films plastique à basse d'amidon/fibre suivi d'un teste de dégradation des films plastiques dans les milieux solides, par une évaluation du taux de biodégradation.

La deuxième partie consiste à examiner la dégradation du polymère en milieu liquide, en premier lieu, on a fait un suivi cinétique d'absorption d'eau ,suivi par un test d'immersion dans l'eau de mer puis un teste de dégradation des films dans un milieu chargée en bactéries (suspension de sole, suspension de la boue activée), à la fin une étude comparative avec des films de PVC.

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les milieux solides testés ont approuvées leur capacité de dégrader les films d'amidon/fibres.
- Les expériences d'enfouissement dans le sol confirment que la biodégradation des films est considérable durant cette phase d'incubation.
- La dégradation des polymères dans le sol se manifeste d'une façon significative, cela indique que le sol renferme certaine micro-organismes susceptible d'attaquer les films d'amidon.
- Les expériences d'immersion dans l'eau de mer ont confirmé leur aptitude à dégrader les films, ce la affirme que l'eau de mer est chargée de micro-organismes susceptible d'attaquer les films d'amidon/fibre.
- Les résultats de la cinétique d'absorption d'eau révèle que les polymères ont subi une dégradation chimiques.
- Les résultats de la biodégradation des films dans la suspension de la boue activée ont montré que ces microorganismes peuvent utiliser ces polymères comme nutriment.
- A travers des valeurs des taux de biodégradation on constate que la dégradation en milieu liquide est plus rapide qu'en milieu solide.
- Le film FAN présente une biodégradation beaucoup plus importante que l'autre film.
- L'étude comparative révèle que la vitesse de dégradation de film PVC dans le milieu solide est plus lente que le film d'amidon/fibre.

➤ Références Bibliographiques

- [1] Sara RONASI ,Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation ;Thèse de Doctorat de l'Université de Lorraine, spécialité « Génie des Procédés et des produits »(2012).
 - [2] M. Laurent AUGIER ;Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC/bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité , thèse de doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse, spécialité : sciences des agroressources (2007).
 - [3] Cherfa Nassima ; université de Bumerdas, Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé ; mémoire de magister option polymères et composites (2007).
 - [4] ACRR . Guide de bonnes pratiques pour le recyclage des déchets plastiques. Guide conçu par et destiné aux autorités locales et régionales. ACRR / APME / ECVM / EUPR / EUPC. 2004,98p.
 - [5] matières plastiques / wiki pedia, l'encyclopédie libre.
 - [6] Exercices et problèmes de chimie macromoléculaire/H. THIERRY, M. BARTHOLI (1999). [79, 171,129].
 - [7] Aide-mémoire science des matériaux livre écrit par Michel Dupeux.
 - [8] Nomenclature, classification et formules chimiques des polymères Cécile-Anne NAUDIN Ingénieur de l'École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon Responsable de traités aux Techniques de l'Ingénieur.
 - [9] Gottfried W .Ehrenstein, fabienne montagne matériaux polymères : structure, propriétés et applications ; hermès science publications, (2000).
 - [10] J.DorlotT, J. Massounave et al, "des matériaux", édition de l'ecole polytechnique des matériaux, Juillet, (1995).
 - [11] LAU, O., WONG, S. Contamination in food from packaging material. Journal of Chromatography A, (2000), Vol. 882, 255-270
 - [12] CARETTE, L., DEFOSSE, R. Techniques de l'ingénieur, 1996, Vol. A32
 - [13] Danials, C.A. Polmers: Structure and properties; Technomic: Lancaster, Pennsylvania, p21-27.1989
 - [14] Pierre QUENNEHEN ; Étude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC, thèse de doctorat ; université de Grenoble ; 2006
 - [15] Hruska Z., Guesnet P., Salin C., Couchoud J-J. Poly (chlorure de vinyle ou PVC). Techniques de l'Ingénieur. AM3325 v2.
 - [16] Nass, L.I. et Heiberger, C.A. Encyclopedia of PVC, Vol. 2, Compound, design and additives. Marcel Dekker Inc. chap. 6, 1986, pp. 503-546.
-

- [17] Benhabiles, K. Evolution de la résistivité électrique des isolations PVC des câbles de centrales en fonction du vieillissement thermique et de la diffusion des plastifiants des différents constituants. 1994. thèse de l'ENSAM.
 - [18] Kaplan D.L., Mayer J.M., Ball D., Mac Cassie J., Allen A.L., Stenhouse P., Fundamentals of biodegradables polymers. In. Ching C., Kaplan D.L., Thomas E.L. (eds), Biodegradables polymers and packing, Technomic publishing, Inc., Lankaster, Pennsylvanie, 1-42, (1993)
 - [19] Van der Zee M., Structure-Biodegradability relationships of polymeric materials, Thèse de doctorat, université de Twente, Pays-Bas, (1997)
 - [20] Chandra, R.; Rustgi, R. Progress in Polymer Science 1998, 23, 1273-1335.
 - [21] Rabetafika H.N. , Paquat M ., Dubois P ., les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, Biotechnol. Agron. Soc.Environ. 10(3), p 185-196 (2006).
 - [22] Rabetafika H.N. , Paquat M ., Dubois P ., les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique, Biotechnol.Agron. Soc.Environ. 10(3), p 185-196 (2006).
 - [23] H. Tsuji and K. Ikarashi, "In vitro hydrolysis of poly(L-lactide) crystalline residues as extended-chain crystallites. Part I: long-term hydrolysis in phosphate-buffered solution at 37°C," Biomaterials, 25, 24, 5449–5455, 2004.
 - [24] K. Kasuya, K. Takagi, S. Ishiwatari, Y. Yoshida, and Y. Doi, "Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters," Polymer Degradation and Stability, 59, 1–3, 327–332, 1998.
 - [25] AFNOR, NF U52-001 : Matériaux biodégradables pour l'agriculture et l'horticulture - Produits de paillage - Exigences et méthodes d'essai. 2005.
 - [26] R. Crétois, N. Follain, E. Dargent, J. Soulestin, S. Bourbigot, S. Marais, and L. Lebrun, "Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites," Journal of Membrane Science, 467, 56–66, 2014.
 - [27] K. Mukai, K. Yamada, and Y. Doi, "Enzymatic degradation of poly(hydroxyalkanoates) by a marine bacterium," Polymer Degradation and Stability, 41, 1, 85–91, 1993.
 - [28] K. Mukai, K. Yamada, and Y. Doi, "Efficient hydrolysis of polyhydroxyalkanoates by Pseudomonas stutzeri YM1414 isolated from lake water," Polymer Degradation and Stability, 43, 3, 319–327, 1994.
 - [29] N. T. Lotto, M. R. Calil, C. G. F. Guedes, and D. S. Rosa, "The effect of temperature on the biodegradation test," Materials Science and Engineering: C, 24, 5, 659–662, 2004.
 - [30] S. S. Shah, K. J. Zhu, and C. G. Pitt, "Poly-DL-lactic acid: Polyethylene glycol block copolymers. The influence of polyethylene glycol on the degradation of poly-DL-lactic acid," Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 5, 5, 421–431, 1994.
-

- [31] M. Agarwal, K. W. Koelling, and J. J. Chalmers, “Characterization of the Degradation of Polylactic Acid Polymer in a Solid Substrate Environment,” *Biotechnol Progress*, 14, 3, 517–526, 1998.
 - [32] M. Itävaara, S. Karjomaa, and J.-F. Selin, “Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions,” *Chemosphere*, 46, 6, 879–885, 2002.
 - [33] C. Eldsäter, B. Erlandsson, R. Renstad, A.-C. Albertsson, and S. Karlsson, “The biodegradation of amorphous and crystalline regions in film-blown poly(ϵ - caprolactone),” *Polymer*, 41, 4, 1297–1304, (2000).
 - [34] S. K. Saha and H. Tsuji, “Effects of molecular weight and small amounts of d-lactide units on hydrolytic degradation of poly(l-lactic acid)s,” *Polymer Degradation and Stability*, 91, 8, 1665–1673, 2006.
 - [35] K. Sudesh and H. Abe, *Practical Guide to Microbial Polyhydroxyalkanoates*. iSmithers Rapra Publishing, 2010.
 - [36] L. Gautier, B. Mortaigne, V. Bellenger, and J. Verdu, “ Osmotic cracking nucleation in hydrothermal-aged polyester matrix,” *Polymer*, 41, 7, 2481–2490, 2000.
 - [37] F. Jacquemin, S. Fréour , and R. Guillén, “Prediction of local hygroscopic stresses for composite structures – Analytical and numerical micro-mechanical approaches,” *Composites Science and Technology*, 69, 1, 17–21, 2009.
 - [38] D. M. Zhang, F. Z. Cui, Z. S. Luo, Y. B. Lin, K. Zhao, and G. Q. Chen, “Wettability improvement of bacterial polyhydroxyalkanoates via ion implantation,” *Surface and Coatings Technology*, 131, 1–3, 350–354, 2000.
 - [39] Clarinval, A.M. and F. Montfort Windels , *Les polymères biodégradables*. CRIF Centre de recherche collective des secteurs, 2003.
 - [40] *Fibres et renforts végétaux Solutions composites* », Fibres Recherche Développement (FRD), Troyes – France (Mars 2012)
 - [41] A.K. Bledzki, J. Gassan , *Composites reinforced with cellulose based fibres*’, *Prog. Polym. Sci.* 24 221–274, (1999)
 - [42] Harish, S., Michael D.P, Bensely, A, Mohan Lal, D, Rajadurai, A. *Mechanical property evaluation of natural fiber coir composite*. *Materials Characterization*, 2009, v.60, p.44-49.
 - [43] F.Laurans, A.Déjardin, J.Pilate, ’’*Physiologie de la formation des parois de fibres de bois*’’, *composites et matériaux avancés*, Vol.16, pp.27-39,2006.
 - [44] Le Digabel-Houllier F. *Incorporation de co-produits de paille de blé dans des matrices thermoplastiques : approche de la compatibilité charge-matrice et propriétés des composites*, Thèse de doctorat, Université de Reims Charpagne Ardene, 2004, pp 1-177.
 - [45] C Couhert. *Pyrolyse flash à haute température de la biomasse lignocellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse*’, Thèse de pour obtenir le de Doctorat de l’Ecole des Mines de Paris Energétique.2007.
-

- [46] Rowell R.M; Han J.S; Rowell J.S. Characterization and Factors Effecting Fiber Properties, Natural Polymers and agrofibers Composites, 2000, 115- 134.
 - [47] Thiebaud S. Valorisation chimique de composites lignocellulosiques: Obtention de nouveaux matériaux, these de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1995, pp 1-194.
 - [48] Satge C. Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides, Thèse de doctorat, université de Limoges, 2002 (consulté sur http://www.unilim.fr/theses/2002/sciences/2002limo0025/these_front.html, le 24/05/2010).
 - [49] Jacob John M; Thomas S. Biofres and biocomposites, Carbohydrate Polymers, 2008,71, 343-364.
 - [50] Sedan D. Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007, pp 1- 129.
 - [51] D, Hatsch, "Interaction hôte/pathogène : étude du modèle Cumulus lupulus Fusarium graminearum. Identification, génomique et transcriptomique du pathogène," thèse de doctorat de l'université de Louis Pasteur Strasbourg I, Sciences du Vivant – Aspects moléculaires et cellulaires de la biologie.2004.
 - [52] B.R. Sharma, Naresh L., N.C. Dhuldhoya, S.U. Merchant and U.C. Merchant Lucid "Colloids Limited Jodhpur"-342005, Rajasthan, India,2006.
 - [53] S, Thiebaud, "Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Sciences des Agroressources, 1995.
 - [54] P, Boustingorry, "Élaboration d'un matériau composite à matrice gypse renforcé par bois fragmenté -amélioration de la résistance au vissage de produits préfabriqué en gypse," thèse de doctorat de l'école Nationale Supérieure des Mine de Saint Etienne, Génie des procédés, 2002.
 - [55] P.Davies, C.Morvan, O.Sire, C.Baley,' propriétés de fibres extraites de phanérogames marines (ZOSTERA marina)", revue des composites et des matériaux avancées, Vol 16, pp41-48,2006.
 - [56] A. Y. Nenonene,"Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kéraf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage", thèse de doctorat de l'université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse, Sciences des Agro ressources, 2009.
 - [57]: A.K. Bledzki, J. Gassan,"Composites reinforced with cellulose based fibres", Prog. Polym. Sci. 24 221–274, 1999
 - [58] Ch. Baley., "Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites". (AM6 AM5130):P.1-12.(2004).
-

- [59] AK. Bledzki, J. Gassan, "Composites Reinforced With Cellulose Based Fibres". Progress in Polymer Science, Vol 24, p. 221-274, 1999.
 - [60] M. Dallel, "Evaluation du potentiel textile des fibres d'alfa (Stipa Tenacissima L): Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil". Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, Laboratoire De Physique et Mécanique Textiles (LPMT), 2013.
 - [61] Xue Li, Lope G. Tabil, Satyanarayan Panigrahi; Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review; J Polym Environ (2007)15, 25-33.
 - [62] Maya Jacob John, Rajesh D. Anandjiwala; Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites; Polymer composites, (2008),187-207.
 - [63] M. S. Sreekala, M. G. Kumaran, Sabu Thomas, Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties; Journal of Applied Polymer Science(1997); Vol. 66, 821-835.
 - [64] L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell; The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement; Die Angewandte Makromolekulare Chemie (1999);272, 108-116.
 - [65] A.K. Bledzki, J. Gassan; Composites reinforced with cellulose based fibres; Prog. Polym. Sci.(1999); 24, 221-274.
 - [66] K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, Chung IJ; Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites; Polym (2001);J 42, 9819-9826.
 - [67] D. Nabi Saheb, J. P. Jog, 1999; Natural Fiber Polymer Composites: A Review Advances in Polymer Technology; Vol. 18, No. 4, 351-363. 2. Xue Li, Lope G. Tabil, Satyanarayan Panigrahi, 2007; Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review; J Polym Environ 15, 25- 33.
 - [68] Dipa Ray, B K Sarkar, A K Rana, N R Bose, Effect of alkali treated jute fibres on composite properties; Bull. Mater. Sci.,(2001); Vol. 24, No. 2, 129-135.
 - [69] K. Murali Mohan Rao, K. Mohana Rao; Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo; Composite Structures (2007);77, 288-295.
 - [70] G.G.Giménez « Aportaciones a la química del esparto español ». Anales de la Universidad de Murcia. Vol 13, N° 1. Curso 1954-55.
 - [71] M.Benchrik and S.Lakhdhari « Contribution à l'étude de l'entomofaune de la nappe alfatière de la région de Zaafrane. W.Djelfa », Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en agropastoralisme, Centre Universitaire ZIANE ACHOUR Djelfa (2002).
-

- [72] L'alfa : Importance écologique et socio-économique , Portail de l'agriculture marocaine, Terre et Vie, N°61-62, (Novembre 2002)
 - [73] Le site de la Société Nationale de Cellulose et de Papier Alfa <http://www.sncpa.com.tn>
 - [74] M.Ben Hassen « Elaboration de non tissés à base de fibres d'alfa » disponible sur : non-woven.blogspot.fr.
 - [75] S.Ben Brahim and R.Ben Cheikh « Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite », Composites Science and Technology, Volume 67, Issue 1 (2007)
 - [76] B.Vermeulen « Réalisation de prothèses orthopédiques en fibres naturelles : Des matériaux composites de fibres de verre substitués par des composites de fibres d'Alfa », Le Journal de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles, Fil d'Ariane N°:24 (Mai 2008).
 - [77] Seyed Amir Bahrani, Médication des propriétés physico-chimiques de l'amidon par procédés hydrothermiques : Contribution à l'étude des transferts couplés chaleur-masse, thèse de doctorat , l'université de la rochelle ; Spécialité : Génie des Procédés
 - [78] J. Be Miller, R. Whistler, "Starch: Chemistry and Technology", 3ème édition , Elsevier, (2009).
 - [79] Association des Amidonniers et Féculiers, The markets: Sectors of application of starch products. <http://www.aaf-eu.org/html/markets.php>, 2009, Access (July 9th 2011).
 - [80] Huber. K. C, BeMiller. J. N, Modified starch : Chemistry and Properties. In Starches: Characterization, Properties and Applications, Bertolini, A. C., Ed. CRC Press: Boca Raton, 2010, 145-203.
 - [81] Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. International Journal of Biological Macromolecules 1998, 23, 85-112.
 - [82] Ellis, R. P.; Cochrane, M. P.; Dale, M. F. B.; Duffus, C. M.; Lynn, A.; Morrison, I. M.; Prentice, R. D. M.; Swanston, J. S.; Tiller, S. A. Journal of the Science of Food and Agriculture 1998, 77, 289-311.
 - [83] Zobel, H. F. Starch 1988, 40, 44.
 - [84] Hizukuri, S. Carbohydrate Research 1986, 147, 342-347.
 - [85] Gallant, D. J.; Bouchet, B.; Baldwin, P. M. Carbohydrate Polymers 1997, 32, 177-191.
 - [86] Moorthy S.N; Physicochemical and functional properties of tropical tuber starches : A review. Starch-Starke, (2002) ;54. 559-592.
 - [87] Boursier B. Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, Technique de l'ingénieur. (2005) ;F 4 690.
 - [88] Gallant, D. J.; Bouchet, B. Journal of Food Microstructure 1986, 5, 141-155.
 - [89] Buleon, A.; Le Bail, P.; Colonna, P.; Bizot, H. Reid, D. S. (ed.): The Properties of Water in Foods ISOPOW 6 1998, 160-178.
-

- [90] Gallant, D. J., Bouchet, B. & Baldwin, P. M. ,Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. Carbohydrate polymers.(1997); 32, 177–191.
 - [91] Katz J. Uber die Anderungen im Rontgenspektrum der Starke beim Backen und beim Altbackenwerden des Brotes., Z Physik. Chem., 150, 37-59. 1930.
 - [92] Zobel. H.F, Starch crystal transformations and their industrial importance, Starch/Stärke, 1988, 40(1), 1-7.
 - [93] AM Regiant, E Frollini, GA Marson, OA El Seoud, Second International Symposium on Natural Polymers ans composites 235-239. 1998.
 - [94] J.M.V. Blanshard, 6Physicochemical aspects of starch gelatinization on polysaccharides in food6. J. M. V. Blanshard and J.R. Mitchell eds., Londres (1979).
 - [95] W.H. Leach, 7Gelatinisation of Starch: Chemistry and Technology6. 2nd edition, Academic Press inc., New York (1984).
 - [96] J. Bruneton, "Pharmacognosie phytochimie plantes médicinales", 3ème édition, TEC et DOC, Paris, (1999), pp.61,62.
 - [97] J.A.Radley, "Industrial Uses of Starch and its Derivatives6. Applied Science Publishers, Londres, (1976).
 - [98] P.C. Trubiano, 6Low swelling starches as tablet disintegrants6. O. S. Patent, (1983),4 pp. 369-308
 - [99] M. W. Rutenburg, et D. Solanek, 6 Starch derivatives: production and uses of Starch: Chemistry and Technology6, 2nd edition, Academic Press inc., New York, (1984).
 - [100] L.N. Bemiller,Starch amylose dans Industrial Gums, Academic Press inc,New York,(1973).
 - [101] Liu, H., L. Yu, et al. "Starch gelatinization under pressure studied by high pressure DSC." Carbohydrate Polymers (2009) ;75(3): 395-400.
 - [102] Sihem Ben Haj. Nanoparticules d'amidon : préparation, pouvoir renforçant et utilisation comme agent de stabilisation, Thèse de doctorat, Spécialité, Chimie ; l'université l'université de Sfax(2015).
 - [103] Shogren, R. L., J. W. Lawton, et al. "Structure and morphology of baked starch foams." Polymer (1998);39(25): 6649-6655.
 - [104] Rindlav-Westling, A., M. Stading, et al "Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films." Carbohydrate Polymers (1998);36(2-3): 217-224.
 - [105] Lourdin, D., L. Coignard, et al. "Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials." Polymer (1997);38(21):5401-5406.
 - [106] Gaudin, S., D. Lourdin, et al. "Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films." Carbohydrate Polymers (2000);43(1): 33-37.
-

- [107] Myllärinen, P., R. Partanen, et al. "Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films." *Carbohydrate Polymers* (2002)50(4): 355-361.
- [108] Kalichevsky, M. T., & Blanshard, J. M. V. The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin. *Carbohydrate Polymers*, (1993);20(2), 107-113.
- [109] Thiewes, H. J., & Steeneken, P. A. M. The glass transition and the sub-Tg endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content. *Carbohydrate Polymers*,(1997);32(2), 123-130.

Les résultats de dégradation des films dans le milieu solide

1. Le pourcentage de pertes de masse des films enfouis dans le sol agricole

Tableau 1: Pourcentage de perte de masse des films FAN enfouis dans le sol

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.4601	0.4687	1.1576	2.9277
Masse finale m_f (g)	0.2355	0.2145	0.4113	0.5110
P %	48.81	54.23	64.47	82.55

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse des films FAH enfouis dans le sol

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.5924	0.7575	0.6844	1.0220
Masse finale m_f (g)	0.2666	0.2902	0.246	0.1078
P %	55	61.69	64.05	89.45

2. Le pourcentage de pertes de masse des films enfouis dans le sable

Tableau 1: Pourcentage de perte de masse des films FAN enfouis dans le sable

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.41616	0.5744	0.7205	1.06832
Masse finale m_f (g)	0.3914	0.402	0.479	0.5800
P %	5.95	30.01	33.52	45.71

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse des films FAH enfouis dans le sable

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.7462	0.809	0.942	1.2030
Masse finale m_f (g)	0.3807	0.5873	0.417	0.4766
P %	48.99	51.42	55.73	60.38

3. Le pourcentage de pertes de masse des films enfouis dans la boue activée

Tableau 1: Pourcentage de perte de masse des films FAN enfouis dans la boue activée

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	2.0854	2.4948	2.612	3.38460
Masse finale m_f (g)	1.3806	1.0386	0.6855	0.1948
P %	33.80	58.36	73.75	94.24

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse des films FAH enfouis dans la boue activée

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	2.2000	2.1948	2.629	3.5647
Masse finale m_f (g)	1.5540	1.2771	1.225	1.0689
P %	29.36	41.81	53.4	70.01

Les résultats de dégradation des films dans le milieu solide

1. Le pourcentage de pertes de masse des films enfouis dans le sol agricole

Tableau 1: Pourcentage de perte de masse des films FAN enfouis dans le sol

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.4601	0.4687	1.1576	2.9277
Masse finale m_f (g)	0.2355	0.2145	0.4113	0.5110
P %	48.81	54.23	64.47	82.55

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse des films FAH enfouis dans le sol

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.5924	0.7575	0.6844	1.0220
Masse finale m_f (g)	0.2666	0.2902	0.246	0.1078
P %	55	61.69	64.05	89.45

2. Le pourcentage de pertes de masse des films enfouis dans le sable

Tableau 1: Pourcentage de perte de masse des films FAN enfouis dans le sable

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.41616	0.5744	0.7205	1.06832
Masse finale m_f (g)	0.3914	0.402	0.479	0.5800
P %	5.95	30.01	33.52	45.71

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse des films FAH enfouis dans le sable

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	0.7462	0.809	0.942	1.2030
Masse finale m_f (g)	0.3807	0.5873	0.417	0.4766
P %	48.99	51.42	55.73	60.38

3. Le pourcentage de pertes de masse des films enfouis dans la boue activée

Tableau 1: Pourcentage de perte de masse des films FAN enfouis dans la boue activée

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	2.0854	2.4948	2.612	3.38460
Masse finale m_f (g)	1.3806	1.0386	0.6855	0.1948
P %	33.80	58.36	73.75	94.24

Tableau 2: Pourcentage de perte de masse des films FAH enfouis dans la boue activée

Temps (jour)	7	14	21	28
Masse initiale m_i (g)	2.2000	2.1948	2.629	3.5647
Masse finale m_f (g)	1.5540	1.2771	1.225	1.0689
P %	29.36	41.81	53.4	70.01

Les résultats Les cinétiques d'absorption d'eau des films

Tableau 1 : Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAH dans l'eau distillé T=30°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	3.0980g					
Masse finale m_f (g)	4.3170	4.5668	4.9067	5.0260	5.1155	5.0028
P%	39.35	47.41	58.38	62.23	65.12	61.48

Tableau 2 : Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAN dans l'eau distillé T=30°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	1.97203					
Masse finale m_f (g)	3.2540	3.4001	3.4034	3.4950	3.5458	3.4806
P%	39.35	47.41	58.38	62.23	79.80	76.50

Tableau 3 : Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAH dans l'eau distillé T=16°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	2.5882					
Masse finale m_f (g)	3.4320	3.5852	3.6968	3.7075	3.7212	3.6440
P%	32.60	38.52	42.83	43.25	43.78	40.80

Tableau 4 : Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAN dans l'eau distillé T=16°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	2.2845					
Masse finale m_f (g)	3.0814	3.1590g	3.1600	3.2260	3.3006	3.0867
P%	34.88	38.28	38.32	41.21	44.47	35.11

Tableau 5: Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAH dans l'eau de mer T=30°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	0.3221g					
Masse finale m_f (g)	0.4932	0.5129	0.5270	0.5494	0.5685	0.5420
P%	53.12	59.24	63.61	70.56	76.65	68.27

Tableau 6: Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAN dans l'eau de mer T=30°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	2.0739					
Masse finale m_f (g)	3.2233	3.5201	3.6080	3.6603	3.6710	3.520
P%	55.42	69.73	70.42	76.50	77.00	75.03

Tableau 7: Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAH dans l'eau de mer T=16°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	0.3265					
Masse finale m_f (g)	0.4737	0.4866	0.4897	0.4955	0.4987	0.4868
P%	45.08	49.03	50.00	51.80	52.74	49.09

Tableau 8: Résultats de la cinétique d'absorption d'eau de FAN dans l'eau de mer T=16°C

Temps (heure)	1	2	3	4	5	6
Masse initiale m_i (g)	3.4415					
Masse finale m_f (g)	4.3136	4.6692	4.81450	4.86.4	4.9609	4.8307
P%	25.34	35.67	39.89	41.23	44.23	40.36

Résumé : L'objectif de ce travail est d'étudier la biodégradation du film plastique à base d'amidon fibre végétale par certaines suspension bactériennes, deux milieux ont été envisagées ; En premier lieu, on a testé la dégradation des films d'amidon/fibre dans des milieux solides (sol agricole, sable, et boue activée); Les résultats obtenus révèlent que ces milieux ont une bonne capacité de dégradé ces films avec perte de masse considérable.

En deuxième lieu on fait un suivi cinétique d'absorption d'eau pour les deux films, puis une évaluation de taux de biodégradation dans un milieu liquide naturel (l'eau de mer) puis un milieu chargée par des microorganisme (une suspension de sol et une suspension de boue activée) ces teste ont approuver que ces suspension ont une grande affinité à dégrader ces films. Cette étude est complétée par une étude comparative de la biodégradation de film de PVC, ces essais de biodégradation en milieu liquide et solide ont montré que ces derniers peuvent dégrader considérablement le polymère.

Mots clés : amidon, fibre végétale, biodégradation, micro- organisme, boues activées

Abstract: The objective of this work is to study the biodegradation of plastic film based on vegetable fiber starch by certain bacterial suspension, two mediums were considered; First, the degradation of starch / fiber films was tested in solid media (agricultural soil, sand, and activated sludge); The results obtained reveal that these media have a good ability to degrade these films with considerable loss of mass. Secondly, a kinetic water absorption monitoring is carried out for the two films, followed by an evaluation of the rate of biodegradation in a natural liquid medium (sea water) and then a medium loaded with microorganisms (a soil suspension And activated sludge suspension) these tests have approved that these suspensions have a great affinity to degrade these films . This study is complemented by a comparative study of the biodegradation of PVC film, these tests of biodegradation in liquid and solid medium showed that the latter can degrade the polymer considerably.

Key words: starch, vegetable fiber, biodegradation, microorganism, activated sludge
