

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*  
**Melle MESSEBEL AICHA**  
**Melle MESLEM NACIRA**

*Pour obtenir le diplôme de*  
**Master II**  
Filière : Chimie  
Spécialité: Chimie des matériaux

Sujet :

### *Préparation des films plastiques à base de chitosane*

Soutenu le : 27/06/2018

Devant le jury:

Mme S. SOUALMI	Présidente	MCA	UNIV .Tiaret
Mme T. BOUMETHRED	Examinatrice	MCB	UNIV .Tiaret
Mme I. ABDELMALEK	Encadreur	MCB	UNIV .Tiaret

Année Universitaire : 2017/2018

## REMERCIEMENTS

*Ce travail de master a été réalisé au laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences de la matière de l'Université « IBN KHALDOUN » de Tiaret sous la direction de Madame I. ABDELMALEK.*

*Il nous est particulièrement agréable, avant la présentation de cette étude, d'exprimer nos reconnaissances et nos sincères remerciements à Madame I. ABDELMALEK Maître de conférence classe « B » à l'Université "IBN KHALDOUN", pour nous avoir encadrées, guidées et éclairées dans notre travail, nous la saluons respectueusement pour son dévouement ainsi que pour l'apport précieux qu'elle nous a prodigué.*

*Nos sincères remerciements vont à Madame S. Soualmi, Maîtres de conférences classe « A » à l'Université "IBN KHALDOUN", de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury.*

*Nous tenons également à remercier Mlle T. Boumethred Maître de conférence classe « B » à l'Université "IBN KHALDOUN" qui a accepté de juger ce travail. Nous l'adressons nos sentiments les plus respectueux.*

*Nous remercions également les ingénieurs de laboratoire de chimie Mlle S. Kouadria, Mr A. Larbi et Mr A. Hadidi pour leurs aides précieuses et ses encouragements.*

*Il va de soi que nous adressons, en cette circonstance un vibrant hommage à tous nos Enseignants qui n'ont permis de ne retrouver là, grâce à leurs hautes compétences et à leur dévouement sans limite.*

*Enfin, nous réservons nos pensées les plus sincères à nos ami(e)s et nos collègues de master qui nous ont comblés par leurs sympathies*

# Dédicaces

*Je dédie cette mémoire à ...*

*Ma très chère mère Fatima Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.*

*La mémoire de mon Père Abed Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

*Mes très chères sœurs : DJAWIDA et Agouna, son mari Abdou et leurs petites filles Roaya.*

*Mes très chers frères : Noreldine et Salim.*

*Tous les membres de la famille Messebel et Açairi, petits et grands*

*Mon très cher binôme : NACIRA et toute sa famille.*

*Tous mes camarades de promotion.*

*Tous ceux qui m'aiment de près ou loin.*

*Messebel Aicha*

## *Dédicaces*

*Grace à dieu tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce mémoire. Je dédie ce modeste travail que j'espère utile:*

*A mon très cher père , qui a toujours fait preuve d'amour et de courage pour assurer à tous une bonne éducation, qu'il puisse jouir de ce qui à été le fruit de ses encouragements et de ses sacrifices, il a toujours été pour moi l'un de ces extraordinaires pères aux talents multiples, je n'ai rien de plus cher à lui dédié que ce modeste mémoire en témoignage de ma gratitude.*

*A ma très chère mère, qui m'a toujours été d'un grand soutien moral, par ses encouragements, elle à toujours demeuré dévouée à mon bien être, ce témoignage est en guise de reconnaissance de ma part. Je tiens à remercier spécialement tous mes chers frères, Et à tous mes amis, pour leur soutien moral.*

*Meslem Nacira*

## Liste des abréviations

### Liste des abréviations :

[A]	Concentration de la base conjuguée
AMP	Adénosine-5'-monophosphate
ATP	Adénosine-5'-triphosphate
DDA	degré de déacétylation
<i>D<sub>p</sub></i>	Degrés de polymérisation
F1	acide lactique
F2	acide acétique
[HA]	Concentration de l'acide
IRTF	infrarouge à transformée de Fourier
%L	Pourcentage du liquide absorbé
l'ADEME	Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie
<i>M</i>	la masse moléculaire
<i>m</i> (g)	Masse (gramme)
<i>N<sub>i</sub></i>	le nombre de chaînes
PCL	Le polycaprolactone
PHA	Polyhydroxyalcanoates
PVC	Le polychlorure de vinyle
RMN	résonance magnétique nucléaire
T (C°)	Température
<i>t</i> (jour)	Temps

### Liste des tableaux :

N° tableaux	La légende	La page
1	Grandes classes de bio polymère.	12
2	Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications.	16
3	Quelques propriétés et applications de chitosane.	23
4	Les quantités utilisées pour la préparation des films	35
5	Les bandes caractéristiques des films F1 et F2 préparés	37
6	Compositions chimiques des milieux d'étude préparés	38
7	Concentrations de la base conjuguée en fonction de l'acide dans les 3 pH	45

**Liste des Figures :**

N° figure	La légende	La page
1	Exemple de polymérisation en chaîne (polymérisation radicalaire).	5
2	Exemple de polymérisation en chaîne (polymérisation anionique).	5
3	Exemple de polymérisation par étapes (polycondensation).	6
4	Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé (Ni est le nombre de chaînes et M la masse moléculaire).	7
5	polymères linéaires	8
6	Polymère ramifiés.	8
7	polymère réticulé.	9
8	Représentation schématique de différentes morphologies des polymères.	9
9	Schéma simplifié des trois formes cristallines de la chitine.	19
10	molécule de la cellulose (a) de la chitine (b) et de la chitosane (c)	20
11	Préparation de la chitine et de la chitosane	21
12	Schéma général de la mise en œuvre des polymères thermoplastiques.	24
13	Structure chimique de l'amylose	29
14	Structure chimique de l'amylopectine	29
15	Images représentatives de la préparation des films F1 et F2	35
16	FTIR du F1	36
17	FTIR du F2	37
18	Observations de dégradation de F1 dans le pH=1,2	39
19	Observations de dégradation de F2 dans le pH=1,2	39
20	Suivie de masses des films (F1 et F2) dans pH=1,2	39
21	Pourcentage du liquide absorbé (pH=1,2) des films (F1 et F2)	40
22	Observations de dégradation de F1 dans le pH= 7	40
23	Observations de dégradation de F1 dans le pH= 7	41
24	de masses des films (F1 et F2) dans le pH= 7	41
25	Pourcentage du liquide absorbé (pH =7) des films (F1 et F2)	42
26	Observation de dégradation de F1 dans le pH= 9	42
27	Observation de dégradation de F1 dans le pH= 9	43
28	Suivie de masses des films (F1 et F2) dans le pH= 9	43
29	Pourcentage du liquide absorbé (pH =9) des films (F1 et F2)	44
30	L'enfouissement des films F1 et F2 dans le sol	46

## Listes des figures

31	Suivie de masses des films enfouis dans le sol	46
32	Le pourcentage de dégradation des films enfouie dans le sol	47
33	Suivie de masses du F1 en cours du temps dans l'eau à température ambiante	48
34	Suivie de masses du F2 en cours du temps dans l'eau à température ambiante	48
35	Le pourcentage du liquide absorbé par les films immergés dans l'eau	48
36	Le four utilisé pour la dégradation thermique	50
37	Suivie de masse en fonction de la température	50
38	Spectres FTIR du F1 à différentes températures	52
39	Spectres FTIR du F2 à différentes températures	53
40	Le suivie de masse en cours du temps à T=150°C	54

## Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

**Introduction générale**

1

**Chapitre I : Rappels bibliographiques sur les polymères**

3

I.I.Introduction

3

I.II. Définitions

3

I.II.I. Polymère

3

A. Un homopolymère

3

B. Un copolymère

3

I.II.II. Monomère

3

I.II.III. La polymérisation

3

A. Polymérisation par étape

3

B. Polymérisation en chaîne

4

I.III.Représentation schématique de polymérisation

4

A. Une polymérisation en chaîne

4

B. La polymérisation par étapes

5

I.IV. Degrés de polymérisation et masse moléculaire

6

I.V. Structure des polymères

7

A. Polymères linéaire

7

B. Polymères ramifiés

8

C. Polymères réticulés

8

D. polymère amorphe et polymère cristallisé

9

**Chapitre II: Rappels bibliographiques sur le bio polymère**

11

II.I. Introduction

11

II.II. Définitions

11

II.III. Différentes familles de biopolymères

11

II.IV. Les propriétés des biopolymères

13

A. La biodégradabilité

13

B.Perméabilité a la vapeur d'eau

14

C.Biocompatibilité et biorésorbabilité

14

D.Propriétés chimique

15

E. Autre propriétés

15

II.V. Applications des polymères biodégradables

16

II.VI. Les polysaccharides

17

A. Présentation de la chitine

17

B.Présentation de la chitosane

19

B.1.Définition

19

B.2. Préparation de chitosane

20

B.3.Le solution de chitosane

22

B.4.Propriété et application de chitosane

22

<b>Chapitre III : La plastification des polymères</b>	<b>24</b>
III.I. Plastification des polymères	24
III.II. Grands procédés de plastification	25
III.II.I. Extrusion	25
A. <i>l'extrudeuse monovis</i>	25
B. <i>Filières et dispositifs de post-extrusion</i>	25
III.II.II. Soufflage de gaine (ou extrusion-gonflage)	26
III.II.III. Injection	26
III.II.IV. Soufflage de corps creux	27
A. <i>Extrusion-soufflage</i>	27
B. <i>Injection-soufflage (ou biétirage-soufflage)</i>	27
III.II.V. Filage textile	28
III.II.VI. Calandrage	28
III.III. Présentation de l'amidon	28
III.IV. Plastification de l'amidon	30
III.V. Plastification de la chitosane	30
<b>Chapitre IV : Partie expérimentale</b>	<b>34</b>
1.1. Les produits utilisés	34
1.2. Mode opératoire	34
1.2.1. Préparation des Films	34
1.2.2. Caractérisation des films préparés par FTIR	36
1.3. Étude de la dégradation des films préparés dans différents milieux	38
a. Étude de la dégradation dans des différents pH	38
Préparation des Milieux	38
Dans le pH =1,2	38
Dans le pH= 7	40
Dans le pH = 9	42
b. Étude de la dégradation des films dans le sol	45
c. Étude de la dégradation des films dans l'eau	47
d. Étude thermique de la dégradation des films	49
<b>Conclusion générale</b>	<b>54</b>
<b>Références</b>	

# Introduction générale

## *Introduction Générale :*

L'environnement est rempli de matériaux utilisés quotidiennement tels que les matériaux d'emballage qui ne se dégradent pas ou qui prennent des dizaines, voire des centaines d'années pour se dégrader, pour cette raison que plusieurs recherches sont menés pour résoudre ce problème (1-3). L'emballage plastique est l'un des matériaux le plus utilisé, on le retrouve dans tous les secteurs : agroalimentaire, hygiène, santé, beauté, parfumerie, produits d'entretien, industrie (chimie, phytosanitaire, peinture...), commerce et distribution, transport. Ainsi, dans l'agro-alimentaire et la cosmétique, l'emballage plastique protège et respecte l'hygiène. Il s'adapte aux différents modes de distribution des produits ainsi qu'aux conditionnements à haute mesure nécessaires aux produits de grande consommation.

La matière plastique est un mélange contenant une matière de base, un polymère. C'est un ensemble formé de plusieurs macromolécules. Le plus souvent un polymère est organique, il peut être naturel, artificiel, ou encore synthétique par polymérisation.

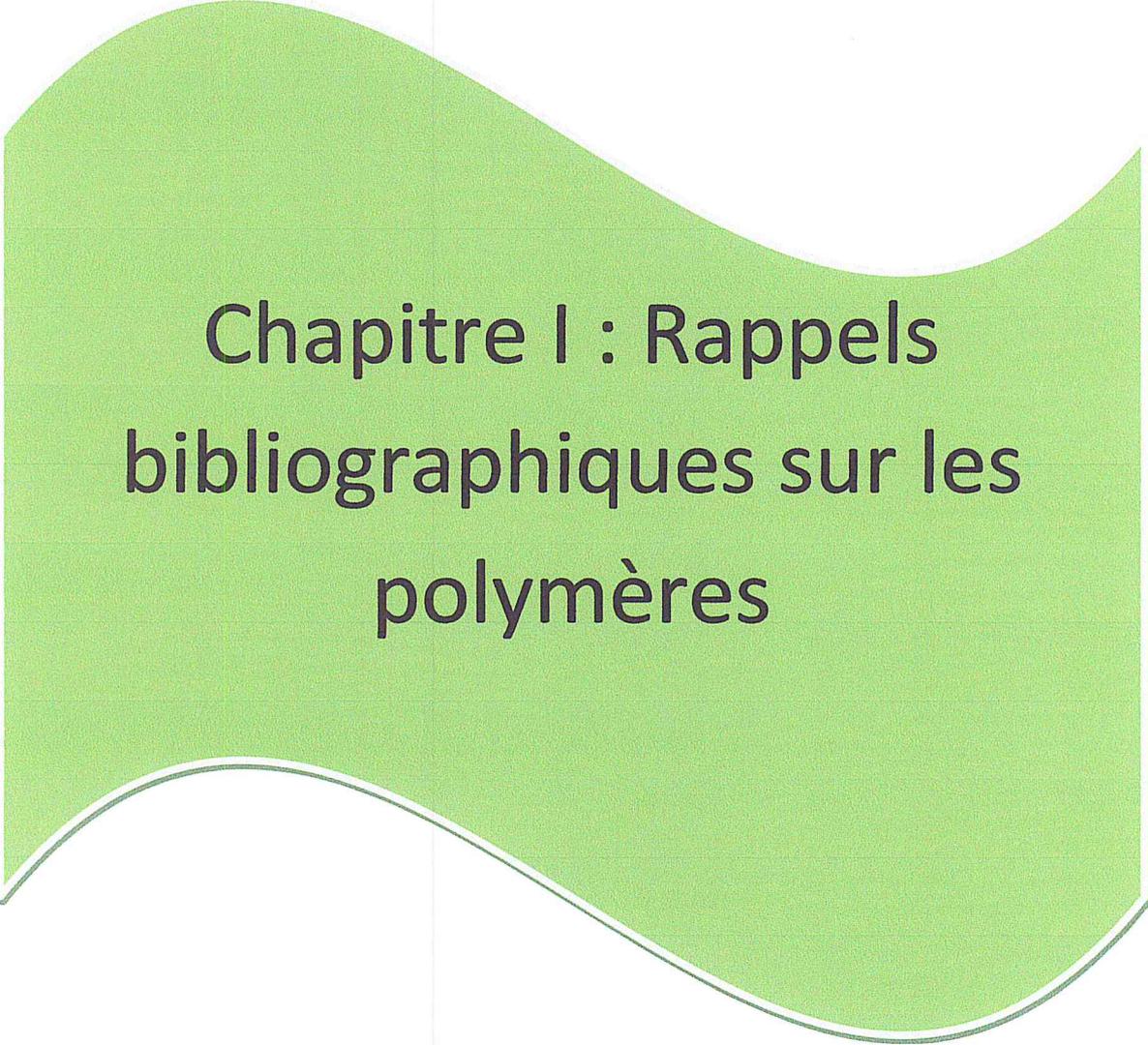
L'emballage plastique à base des biopolymères issus à des applications spécifique (matériaux jetables, quelques matériaux d'emballage) peut minimiser les problèmes de pollutions. Parmi les biopolymères naturels, le chitosane est considéré comme une matière première prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement. Ceci est dû à sa faible densité, à son caractère renouvelable et à sa biodégradabilité complète, à sa disponibilité dans le monde entier. Les principaux inconvénients des matériaux amylicés par rapport aux matériaux à base de polymères issus du pétrole, sont leur caractère hydrophile et leurs mauvaises propriétés mécaniques qui conduisent à une faible stabilité (4).

Le premier objectif de notre étude a consisté à préparer des films plastiques à base de chitosane en variant les paramètres de formulation. Le deuxième objectif de notre travail sera l'étude de la dégradation de ces films dans différents milieux d'études.

Ce Manuscrit sera organisé comme suivant :

- Le chapitre un présente un rappel bibliographique générale sur les polymères précisant les définitions, les modes de synthèse et les propriétés des polymères.

- Le chapitre deux consiste à présenter dans une première partie des généralités sur les biopolymères particulièrement sur la chitosane, et dans une deuxième partie l'exemple de plastification de l'amidon et un rappel bibliographique sur la plastification du chitosane.
- Le chapitre trois se concentre sur la préparation des films plastiques à base de chitosane ainsi l'étude de la dégradation des ces films dans différents milieux.
- Et on termine par une conclusion générale.



**Chapitre I : Rappels  
bibliographiques sur les  
polymères**

### I.I.Introduction :

Les polymères sont des matériaux omniprésents dans différents domaines, que ce soit comme matériaux de reconstitution ou comme matériaux d'infrastructure. On les retrouve ainsi dans les applications pharmaceutiques, cosmétiques, et agricultures etc.... Ils rentrent également dans la constitution de cires ou des fils de sutures. Les propriétés des polymères font appel à une stratégie chimique de plus en plus élaborée pour tenter de répondre à l'application recherchée. Pour mettre en œuvre correctement ces matériaux, il est important de connaître les propriétés des polymères avec leurs avantages et leurs inconvénients spécifiques.

Le but de ce chapitre est d'expliquer clairement et simplement la chimie macromoléculaire intéressant notre discipline.

### I.II. Définitions (5) :

**I.II.I. Polymère :** On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

*A. Un homopolymère* est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

*B. Un copolymère* est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

**I.II.II. Monomère :** est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire.

**I.II.III. La polymérisation :** est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules. Les noyaux des monomères sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés). Deux mécanismes entièrement différents sont utilisés pour la synthèse de polymères lors de la polymérisation :

**A. Polymérisation par étape :** c'est une réaction où la croissance des macromolécules est le résultat de réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels réactifs

des monomères. Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau...) est une réaction de polymérisation par étape.

**B. Polymérisation en chaîne** : est résulte de la formation d'un centre actif  $A^*$  qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère :



Le polymère obtenu présente un degré de polymérisation  $n+1$ .

Une réaction de polyaddition sans libération de sous produit est une réaction de polymérisation en chaîne. Dans ce cas, le mécanisme implique généralement l'ouverture d'une double liaison ( $C=C$ , par exemple) ou l'ouverture d'un cycle.

### I.III. REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DE POLYMERISATION

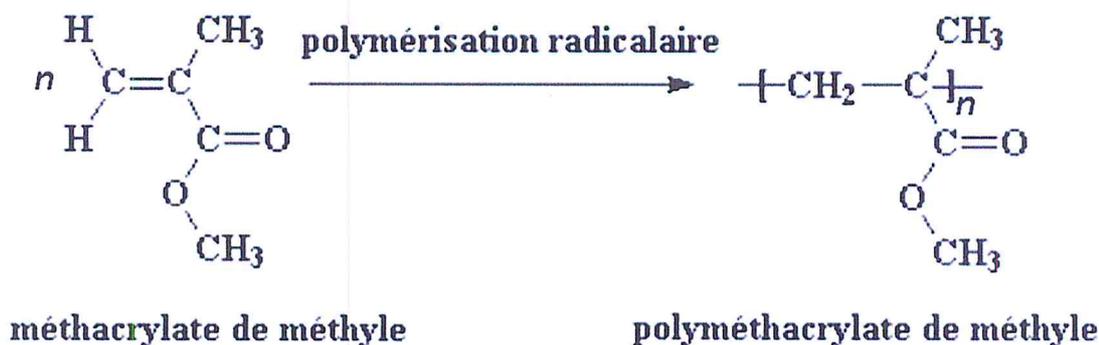
**A. Une polymérisation en chaîne** est une polymérisation dans laquelle la croissance d'une chaîne polymère résulte exclusivement d'une ou plusieurs réactions entre un monomère et un site réactif de la chaîne polymère, avec régénération du ou des sites réactifs à la fin de chaque étape de croissance. Une polymérisation en chaîne comporte des réactions d'amorçage et de propagation et peut également inclure des réactions de terminaison et de transfert de chaîne (6).

À la différence de la polymérisation par étapes, on obtient des polymères de degré moyen beaucoup plus élevé ( $n$  de 103 à 106) en des temps beaucoup plus courts ( $t$  de 1 s à 1 min). Un centre actif additionne une molécule de monomère en un temps très bref (de l'ordre de  $10^{-5}$  s) et donne naissance à un nouveau centre actif.

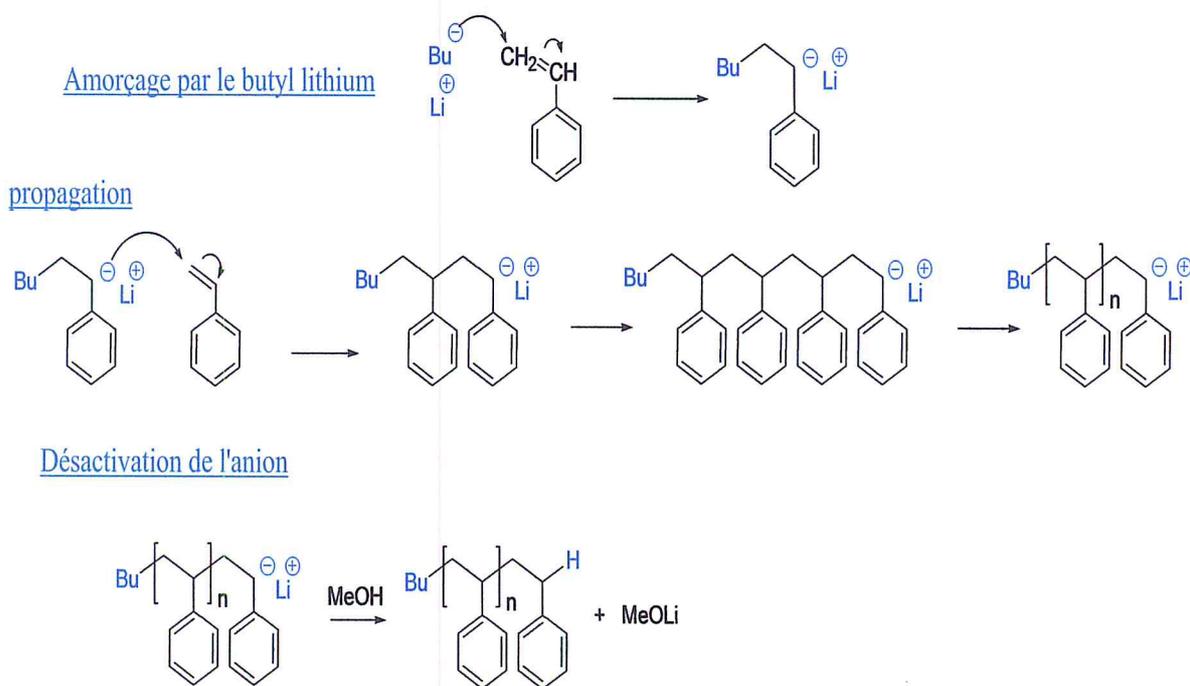
Parmi les monomères susceptibles de polymériser par polymérisation en chaîne, figurent :

- les monomères contenant des liaisons insaturées ;
  - ✓ carbone-carbone : alcènes (vinyle), alcynes,
  - ✓ carbone-oxygène : aldéhydes, cétones ;
- les hétérocycles : éthers cycliques, lactames. Dans ce cas, la polymérisation s'effectue par ouverture de cycle.

La polymérisation par chaîne peut être radicalaire ou ionique (cationique ou anionique)



**Figure 1 :** Exemple de polymérisation en chaîne (polymérisation radicalaire).



**Figure 2 :** Exemple de polymérisation en chaîne (polymérisation anionique).

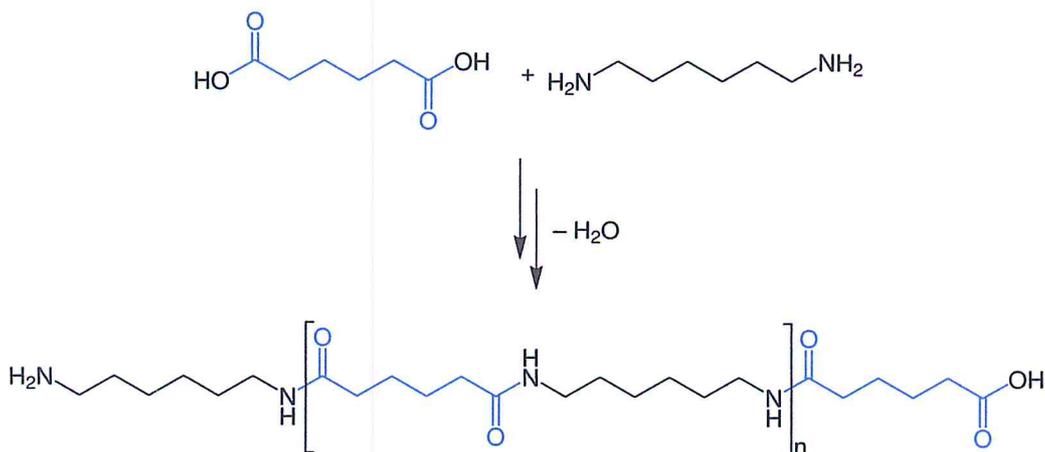
**B. La polymérisation par étapes** est un mécanisme de polymérisation qui procède par des étapes indépendantes. Les monomères avec deux ou plusieurs groupes fonctionnels réagissent pour former d'abord des dimères, ensuite des trimères et oligomères plus longs, et ensuite des polymères à chaîne longue. Ce mécanisme est à distinguer de la polymérisation en chaîne, qui procède plutôt par l'addition successive et rapide de molécules sur un centre actif. La polymérisation par étapes est un procédé de synthèse très utilisé au plan industriel (5).

Deux types de polymérisations par étapes sont à distinguer :

- La plupart des polymérisations par étapes sont des polycondensations : chaque étape est une réaction de condensation qui se fait avec élimination de petites molécules

(sous produits). Un exemple est la polycondensation des diamines et des diacides carboxyliques qui conduit à des polyamides (ou nylons) avec perte d'eau à chaque étape.

- Certaines polymérisations par étapes sont des polyadditions : chaque étape est une réaction d'addition qui se fait sans aucune élimination de petite molécule. Par exemple, la polyaddition par étapes des diols sur les diisocyanates conduit aux polyuréthanes.



**Figure 3 :** Exemple de polymérisation par étapes (polycondensation).

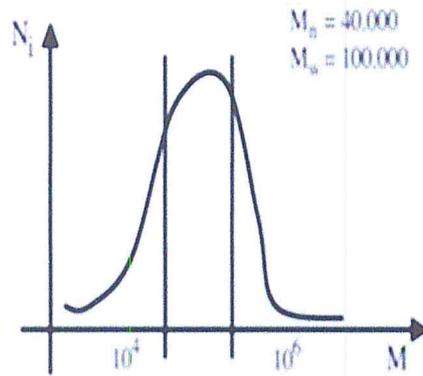
#### **I.IV.DEGRÉ DE POLYMÉRISATION ET MASSE MOLÉCULAIRE :**

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule (7).

Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère.

Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturel, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents.

La masse moléculaire  $M$  d'un matériau polymère est calculée de deux façons :  $M_w$  : est la masse moléculaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau,  $M_n$  : est la masse moléculaire majoritaire dans le mélange.



$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

**Figure 4 :** Distribution des masses moléculaires d'un polymère poly-dispersé  
( $N_i$  est le nombre de chaînes et  $M$  la masse moléculaire)

Lorsque  $M_n$  est égale à  $M_w$ , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse moléculaire et le même degré de polymérisation.

#### I.V. STRUCTURE DES POLYMÈRES :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés (8).

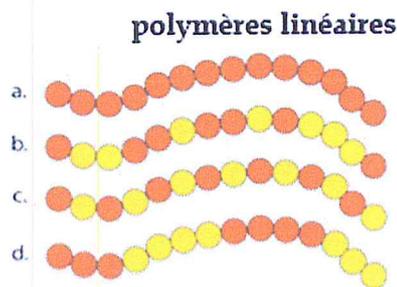
##### A. Polymères linéaires :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux.



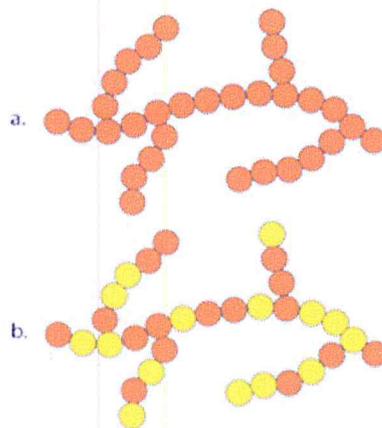
(a.: homopolymère, b. : copolymère statistique, c. : copolymère alterné, d. : copolymère séquencé)

**Figure 5 :** Polymères linéaires

### **B. Polymères ramifiés :**

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires.

#### **Homopolymère ramifié (a) et copolymère ramifié (b)**

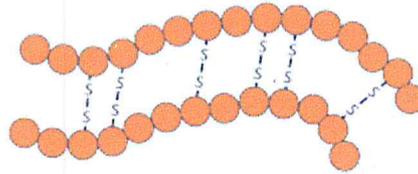


**Figure 6 :** Polymère ramifiés.

### **C. Polymères réticulés :**

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau.

polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.



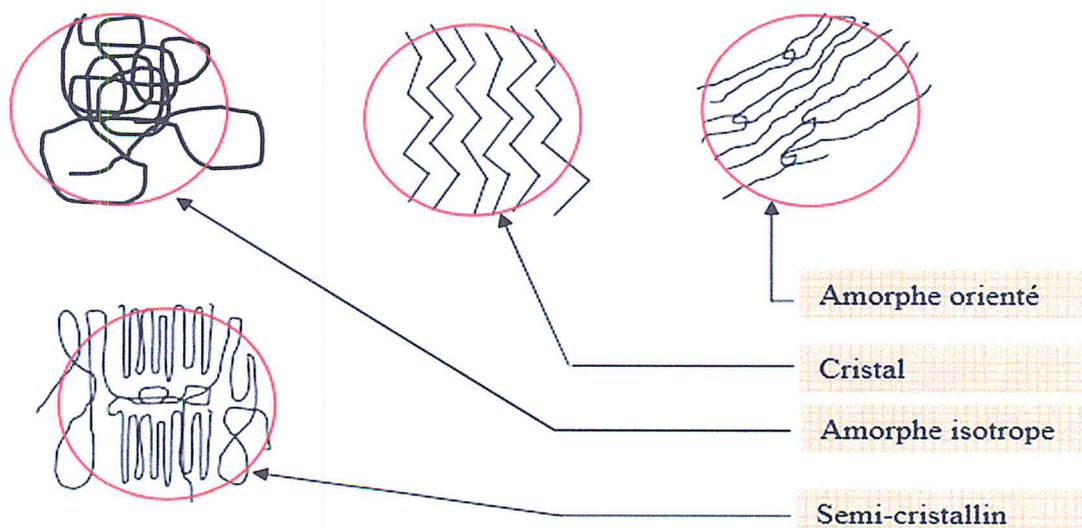
**Figure 7 :** Polymère réticulé.

**D. Polymères amorphes et polymères cristallisés :**

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance. Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

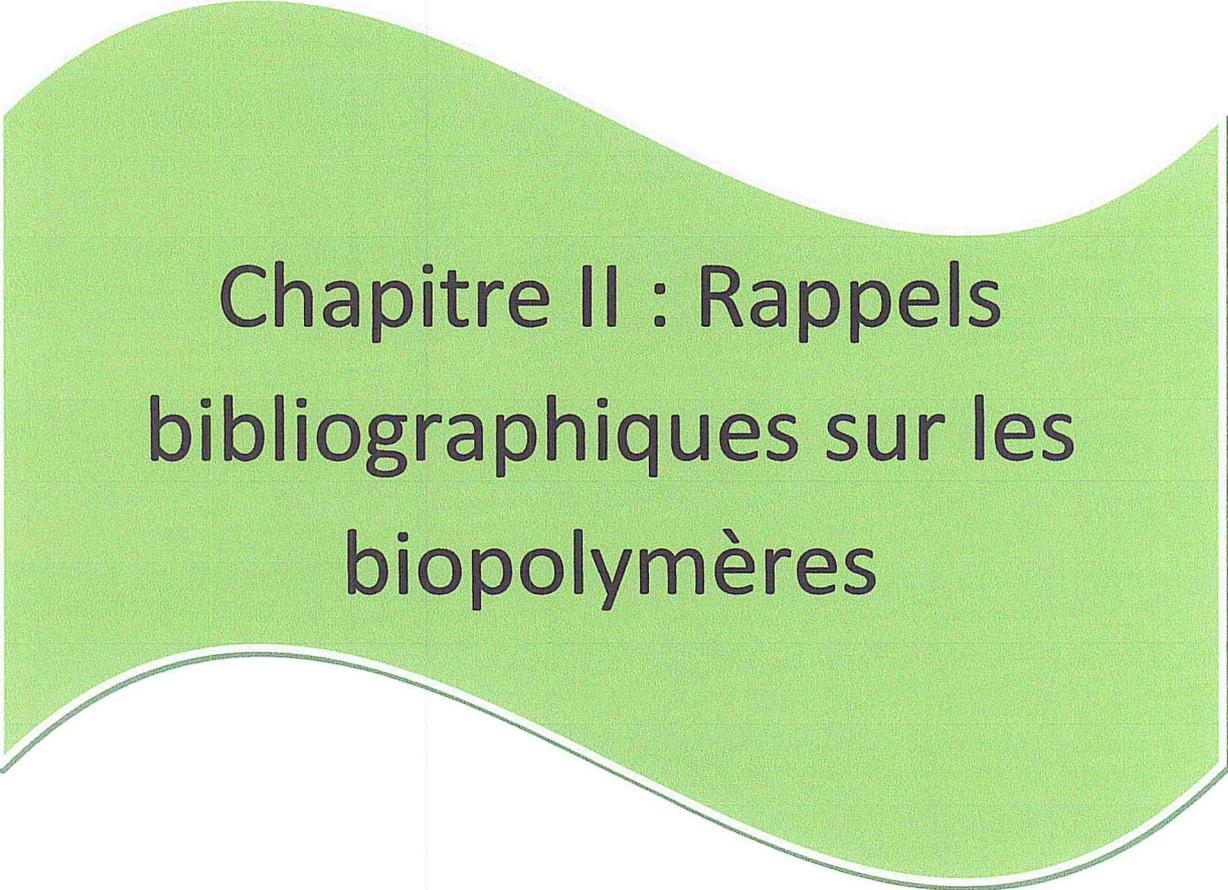
Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être objectivables en lumière polarisée.

Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline.



**Figure 8 :** Représentation schématique de différentes morphologies des polymères.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides... Dans ce travail on va effectuer la plastification d'un biopolymère. Pour cela il est nécessaire d'entamer un rappel sur les biopolymères.



**Chapitre II : Rappels  
bibliographiques sur les  
biopolymères**

### **II.I. Introduction :**

La Science des biopolymères connait depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leurs caractères biocompatibles, biodégradables, biorésorbables et perméables à la vapeur d'eau. Leurs utilisations en substitution aux polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés.

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures des chercheurs. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20<sup>ème</sup> siècle. A l'heure actuelle, les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications. Ces matières polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus : biomédical, pharmaceutique, optoélectronique.

### **II.II. Définitions**

Selon l'UIPAC, Les biopolymères se définissent comme étant des bio-macromolécules synthétisées par des organismes vivants. Et selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux.

Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels et par la fermentation des micro-organismes (9).

### **II.III. Différentes familles de biopolymères**

Les biopolymères d'origine biologique peuvent être classés en trois familles :

- a) les polymères issus directement des ressources végétales et animales comme les polysaccharides, les protéines et les polynucléotides.
- b) les polymères issus d'origine bactérienne comme les Polyhydroxyalcanoates (PHA).

c) les polymères obtenus indirectement par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales.

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

**Tableau 1:** Grandes classes de biopolymères

#### II.IV. Les propriétés des biopolymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels...).

##### A. La biodégradabilité

Le terme biodégradable a d'abord été employé à tort, dans les années 1980, pour des matériaux plastiques issus de la pétrochimie rendus fragmentables par ajout d'un additif peroxydant (photodégradable) ou d'une charge biodégradable comme l'amidon (fragment biodégradable), dans le but de résoudre le problème des déchets engendrés par les matières plastiques et de leur pollution. A ce jour, le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle c'est-à-dire réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$  en présence d'oxygène (ou à la formation de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  et d' $\text{H}_2\text{O}$  en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse (10).

La biodégradation d'un biopolymère dépend de différents facteurs que l'on peut regrouper en trois grandes catégories :

*Les paramètres physico-chimiques* du milieu de dégradation : La température favorise l'activité microbienne ; la teneur en eau du milieu doit être suffisante pour permettre aux fonctions des micro-organismes de s'exprimer. Le pH, la présence d'oxygène et l'action des UV vont également influencer sur le phénomène. On comprend aisément que la dégradation ne sera pas la même dans un désert, en haute montagne ou dans un marécage.

*Les paramètres microbiologiques* du milieu de dégradation : selon le matériau considéré, la nature et l'abondance des micro-organismes présents sur le site vont avoir un impact sur la vitesse de dégradation.

*La structure chimique et la morphologie du polymère constituant le matériau* : Un matériau hydrophile, poreux et possédant une faible masse molaire aura une vitesse de dégradation supérieure à celle d'un matériau massif et dense. Pour être conformes aux normes et respecter les temps de dégradation imposés, certains produits ne peuvent parfois pas

dépasser quelques dizaines de microns d'épaisseur. La cristallinité du polymère, qui dépend de sa structure mais aussi des conditions de mise en œuvre, a également une influence sur sa biodégradabilité. Les plastifiants et autres additifs vont également modifier les caractéristiques du matériau et influencer sur son aptitude à la biodégradation.

### **B. Perméabilité à la vapeur d'eau :**

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles, ce qui leur confère des propriétés de perméabilité à la vapeur d'eau. Ces propriétés sont dues notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et/ou amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par formation de ponts hydrogènes (10) ; ce qui leur confère aussi une propriété antistatique.

La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un inconvénient dans certaines applications, notamment pour les emballages alimentaires. Par exemple, les viennoiseries ne peuvent pas se trouver dans un endroit trop humide pour conserver leur fraîcheur. Par contre, pour certains types d'emballage, elle est avantageuse. En effet, en évitant les condensations, la durée de conservation des produits frais est allongée. Cette propriété trouve également une application dans les emballages des produits humides leur laissant la possibilité de continuer de sécher pendant les étapes de stockage et de transport.

### **C. Biocompatibilité et biorésorbabilité :**

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. La réponse biologique d'un matériau dépend de 3 facteurs : ses propriétés, la caractéristique de l'hôte et la demande fonctionnelle pour le matériau. Les biopolymères par leur origine naturelle, remplissent logiquement cette fonction et les implants médicaux en matériau inerte comme les céramiques sont de plus en plus remplacées par des polymères d'origine naturelle (11). En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant.

**D. Propriétés chimiques :**

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile (12). La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Une autre particularité des biopolymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains bio-monomères comme l'acide lactique. Cette propriété influence les propriétés physiques des polymères. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications. Dans l'exemple du PLA, suivant la proportion des formes L et D, la structure du polymère est différente. Un PLA à plus de 93 % de la forme L présente une structure semi-cristalline par exemple tandis qu'un PLA contenant moins de 93 % de forme L possède une structure amorphe (13).

**E. Autres propriétés :**

Certains biopolymères possèdent des fonctionnalités qui leur apportent des propriétés physico-chimiques ou mécaniques particulières. On peut relever dans le tableau N°2, quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des biopolymères et les applications potentielles.

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensation, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz Galénique attendus	emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peintures, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anticondensation, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique

**Tableau 2 :** Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications.

#### **II.V. Applications des polymères biodégradables :**

La plupart des bioplastiques sont utilisés dans l'emballage comme les bouteilles, les films, les déchets et les cartons. Ceux-ci sont également utilisés dans la fabrication des sacs poubelles, et pour autres emballages de légumes, de fruits, et divers produits. Ils sont également utilisés dans les films de paillis et les ustensiles de service alimentaire tels que les couteaux, les pièces automobiles mineures et les boîtiers électroniques.

Les bioplastiques à base d'amidon sont utilisés pour fabriquer des articles de service alimentaire. L'amidon mélangé avec des polymères à base de pétrole brut est utilisé pour des sacs de transport. L'amidon extrudé peut remplacer l'emballage en vrac en polystyrène expansé. Les produits de fermentation de l'amidon tels que l'acide poly lactique (PLA) sont utilisés dans les tasses et les bouteilles de boissons froides, les films et les récipients d'emballage alimentaire, les tapis et les vêtements. PLA peut également être utilisé pour fabriquer des CD et des boîtiers électroniques.

Le polycaprolactone (PCL) est facile à traiter et avec un temps de dégradation très court. Il n'est pas utilisé pour l'application alimentaire, mais s'il est mélangé avec de l'amidon,

il est possible d'obtenir un bon matériau biodégradable à bas prix, utilisé pour les sacs poubelles.

Les Polyesters PET sont couramment utilisés pour manger des ustensiles (fourchette, couteau, cuillère, vaisselle, etc.) et des bouteilles.

Les polyéthylènes et les polyuréthanes sont utilisés en orthopédie, tendons artificiels, cathéters, greffes vasculaires, reconstruction faciale et des tissus mous. HDPE est utilisé dans les bouteilles pharmaceutiques, tissus, sacs, sachets, tubes, etc.

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA, plexiglas) est utilisé dans les restaurations dentaires, dans les membranes pour dialyse, les lentilles oculaires et les lentilles de contact ciments osseux.

Le polychlorure de vinyle (PVC) est utilisé dans les sacs de sang et de solution, l'ensemble d'emballage, les dispositifs de dialyse, le cathéter, et les canules.

Le PHB a la propriété avantageuse d'être dégradé en D-3-hydroxybutyrate, constituant naturel du sang humain. En conséquence, le PHB convient aux applications biomédicales. Il est utilisé dans les transporteurs de médicaments et les échafaudages de génie tissulaire. Composites en CFRC, auto-renforcés ou hybrides sont utilisés en orthopédie, échafaudages.

Les hydrogels de la cellulose, les copolymères acryliques sont utilisés dans l'administration de médicaments, les implants vitréens, la cicatrisation des plaies.

## **II.VI. Les polysaccharides :**

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (végétales, animales, et microbiennes). Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon, l'alginate, la chitine, et le chitosane.

### **A. Présentation de la chitine :**

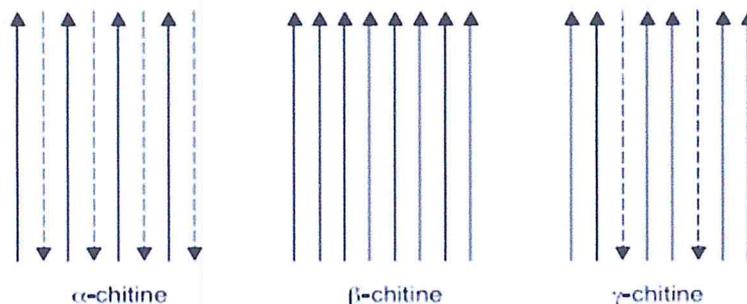
La chitine est un polymère naturellement synthétisé qui constitue le constituant principal structural de l'exosquelette des arthropodes comme les crustacés et les insectes (14). Ce biopolymère a été découvert en 1811 par le chimiste français Braconnot qui l'a isolé à

partir d'un champignon. Il appela cette substance « fungina ». En 1823, en étudiant la cuticule de coléoptères, Odier isolait ce même polymère et le nomma « chitine » à partir du grec « χιτών » qui veut dire tunique (enrobage). Le chitosane a été découvert en 1859 par Rouget, qui, en traitant la chitine avec de la potasse concentrée à température élevée, observa un produit soluble dans une solution aqueuse acide. La production de la chitine a débuté en 1920, mais la structure des biopolymères (chitine et chitosane) n'a été identifiée que 50 ans plus tard à travers la cristallographie et la spectroscopie infrarouge (15).

La chitine est parmi les polysaccharides les plus abondants sur Terre, produits à raison de 1011 tonnes/an. Ce polymère naturel a une structure similaire avec un groupement acétamide à la place du groupement hydroxyle en position C2 sur le cycle glucosidique. Le nom conventionnel de la chitine est poly(1→4)-2-acétamido-2-désoxy- β-D-glucopyranose. La présence des groupements acétamide lui confère des fonctions biologiques telles que la biodégradabilité et la biocompatibilité, ce qui fait de la chitine un matériau fonctionnel de grande importance (16). La chitine est donc caractérisée par une composition similaire à celle de la cellulose. Elle possède également une grande stabilité structurale tertiaire due à la présence de fortes liaisons hydrogène intra- et inter-moléculaires. Elle est insoluble dans l'eau pure mais se solubilise en milieu acide.

Les trois principales caractéristiques d'un lot de chitine sont sa masse moléculaire, son degré d'acétylation et sa cristallinité. Ces paramètres sont importants car ils conditionnent nombre de leurs propriétés. La chitine présente trois formes cristallines, α-, β- et γ-chitine, qui diffèrent par l'arrangement de la chaîne polysaccharidique et par la disposition des liaisons hydrogène (16). Toutefois, l'α-chitine est la forme la plus stable et la plus abondante (système orthorhombique), présente chez les crustacés et les champignons avec des macromolécules alignées antiparallèles constituant une structure cristalline régulière. Les liaisons hydrogène intermoléculaires confèrent au polymère une grande stabilité vis-à-vis des solvants et des solutions aqueuses. Cependant, l'utilisation de solvants spécifiques tels que le N,N-diméthylacétamide (DMAC) contenant de 5-10 % de LiCl et des solutions à base de fluorine hexafluoroacétone et hexafluoro-2-propanol favorise la solubilisation de l'α-chitine. Cette solubilité dépend également de la source du polymère. Concernant la β-chitine, les macromolécules sont organisées sous un arrangement parallèle conduisant à des liaisons intermoléculaires de faible énergie (système monoclinique). En opposition avec l'α-chitine, la β-chitine a une grande affinité pour les solvants organiques et l'eau (14). Elle se trouve

essentiellement dans les épines des diatomées et l'endosquelette de seiche. La  $\gamma$ -chitine a été identifiée dans les cocons des insectes (16) comme un mélange des deux formes précédentes ( $\alpha$  et  $\beta$ ) avec un arrangement parallèle et antiparallèle conférant des caractéristiques intermédiaires. La cristallinité est déterminée par des mesures de diffraction X, par résonance magnétique nucléaire (RMN) ou par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

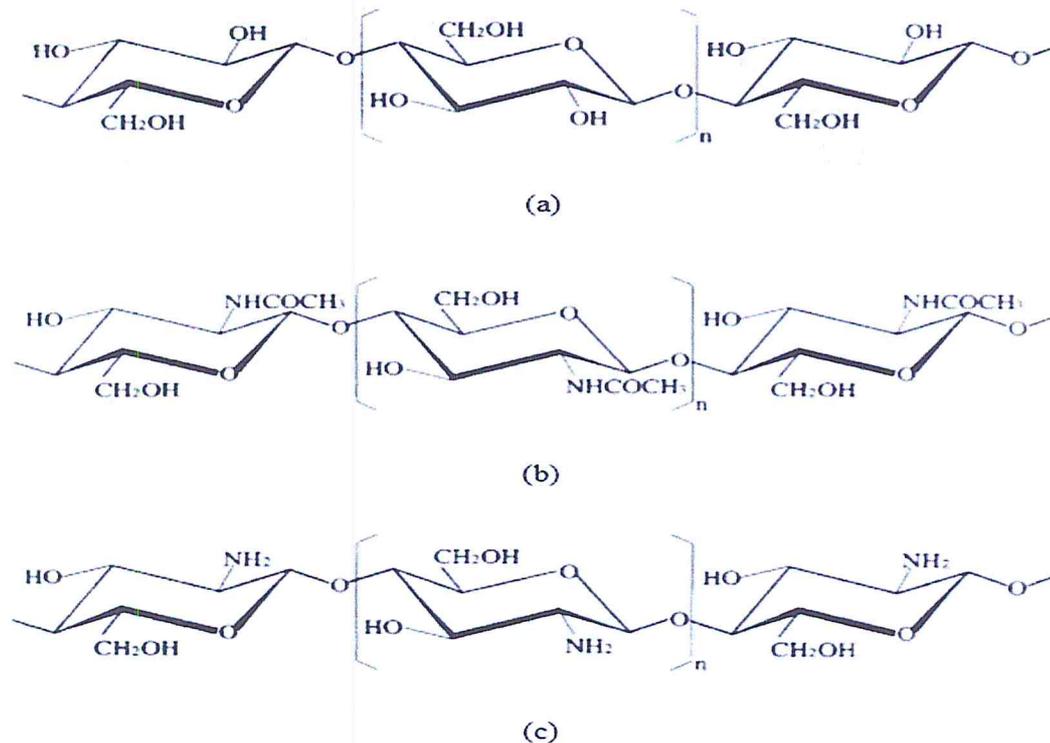


**Figure 9** : Schéma simplifié des trois formes cristallines de la chitine.

## **B.PRESENTATION DU CHITOSANE :**

### **B.1.Définition :**

Le chitosane est un copolymère linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy- $\beta$ -D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy- $\beta$ -D-glucopyranose liés en  $\beta$  (1-4). C'est un polysaccharide tel la cellulose. Cette macromolécule est obtenue par N-déacétylation d'un des polymères naturels les plus abondants, la chitine, extraite des carapaces de crustacés tels que les crabes et les crevettes (17). La Figure ci-dessous représente les motifs de la cellulose, de la chitine et du chitosane. Leurs structures diffèrent uniquement au niveau des groupements en position C2 ; hydroxyle pour la cellulose, acétamide pour la chitine et amine pour le chitosane.

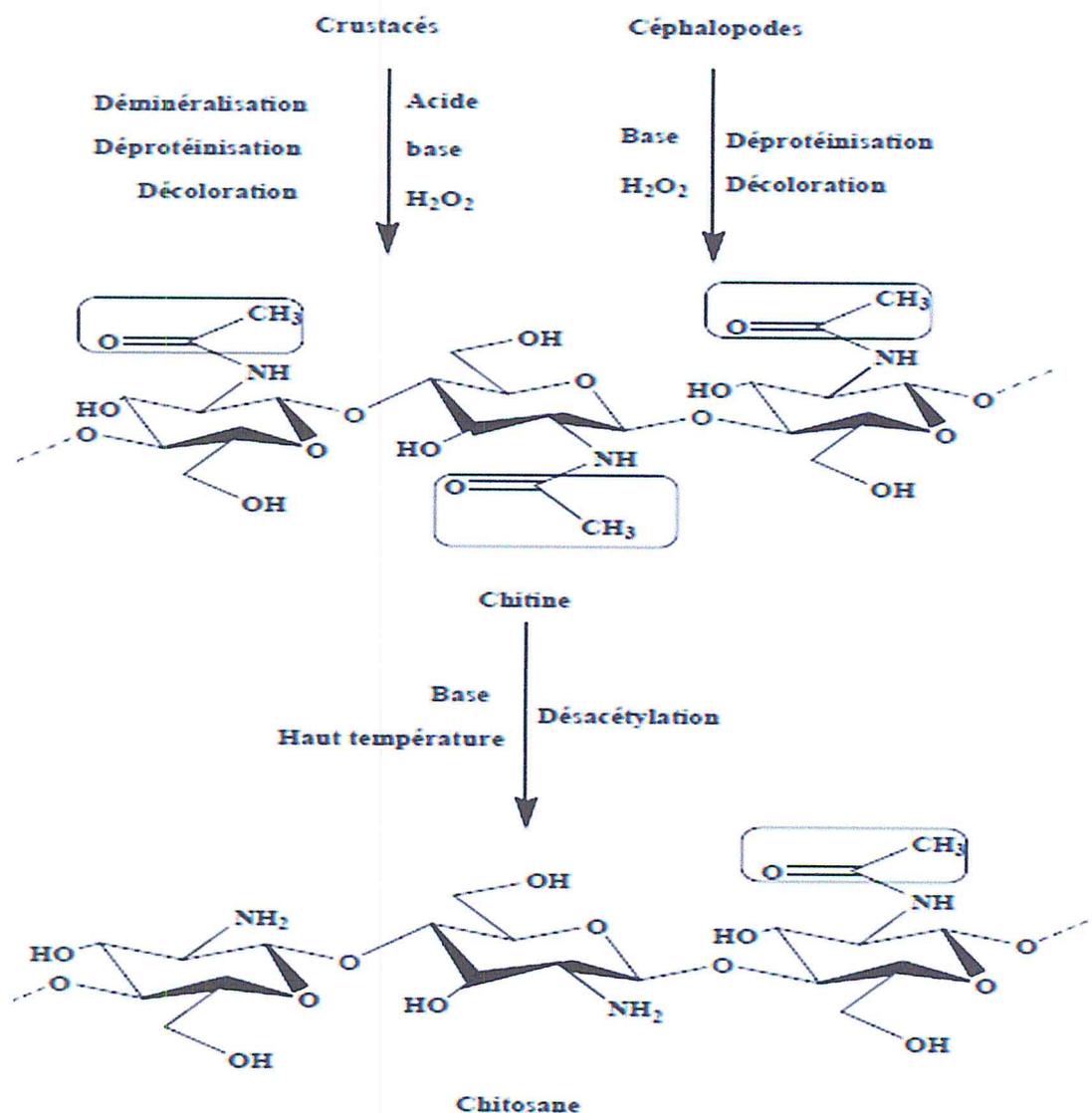


**Figure 10** : Molécule de la cellulose (a) de la chitine (b) et de la chitosane (c)

### **B.2.Préparation du chitosane :**

Le chitosane est produit par une désacétylation de la chitine (modification chimique, réaction de dégradation) conduisant à un produit final soluble en milieu acétique à 5 %. Deux processus peuvent être suivis. Le premier est décrit par Broussignac (18) et consiste à utiliser un mélange de KOH (50 %), d'éthanol (25 %) et de monoéthylèneglycol (25 %). La chitine est ajoutée progressivement tout en assurant une augmentation progressive de la température. Après la filtration, le chitosane obtenu est neutralisé par un rinçage à l'eau. Le second processus est celui décrit par Kurita et al. (19). Il s'agit de chauffer une suspension de chitine (500 mg dans 30 ml de NaOH à 50 %) soumis à un flux d'azote et à une agitation. Le produit solide obtenu est filtré et rincé respectivement par de l'eau distillée (jusqu'à pH neutre), du méthanol et de l'acétone, puis séché pendant 12 heures à 50 °C. Rhazi et al (20) ont montré que la source de chitine a un effet sur l'évolution et le pourcentage de N-désacétylation du chitosane produit. Selon la méthode de Broussignac (18), le temps minimal nécessaire pour obtenir un produit soluble dans 5 % d'acide acétique dépend de la source de chitine. Dans le cas de la  $\beta$ -chitine obtenue à partir de seiches ou de calamars, un temps de réaction d'une heure est suffisant. Alors que dans le cas d' $\alpha$ -chitine obtenue à partir de calamars gris ou de cigales de mer, le temps nécessaire est approximativement de 2 h ; 2 à 3

heures sont également nécessaires pour celui obtenu à partir des crevettes et des écrevisses. Le produit soluble dans l'acide acétique à 5 % extrait de la chitine provenant du de homard, du crabe rouge ou d'araignée de mer est obtenu au bout de 6 ou 7 heures de traitement. L'efficacité de désacétylation de chitine produite à partir de champignons est variable suivant l'espèce.



**Figure 11 :** Préparation de la chitine et de la chitosane

**B.3. Le chitosane en solution :**

Les propriétés du chitosane sont dépendantes principalement de la masse molaire qui est souvent très élevée comme pour tous les polysaccharides et du degré de déacétylation (DDA) défini comme le pourcentage d'unités 2-acétamido-2-déoxy-glucopyranose de la chitine de départ qui sont, après déacétylation, des unités 2-amino-2-déoxy-glucopyranose. Le DDA varie considérablement selon le procédé de fabrication et sa valeur influence fortement la solubilité du chitosane.

En effet, le chitosane se dissout uniquement en milieu acide par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule. L'équilibre suivant décrit l'état d'ionisation du polyélectrolyte en solution :



Le pKa du chitosane est approximativement 6,3. Ainsi, lorsque le DDA est peu élevé c'est-à-dire lorsque les groupements amine sont en petite quantité, le chitosane est peu soluble. En général, on utilise du chitosane avec un DDA supérieur à 70 % pour avoir une grande partie soluble.

De même, la conformation des chaînes du polymère en solution et donc la viscosité de ces solutions dépendent du pH et du DDA. En effet, ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité. Un certain nombre d'auteurs ont étudié l'effet du pH et du DDA sur la viscosité du chitosane en solution (17).

Les chaînes de chitosane, dont le DDA vaut 85%, sont flexibles pour des pH supérieurs à 3. Dans le cadre de notre travail (pH > 4), les chaînes de chitosane peuvent être considérées comme flexibles.

**b.4. Propriétés et applications du chitosane :**

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier à cause de ses propriétés physico-chimiques et biologiques (9). Il est entre autres non fermentable, biocompatible, biodégradable et non toxique. De plus, son coût de fabrication est peu élevé.

A titre d'exemple, quelques propriétés utilisées dans les différents champs d'application du chitosane sont données dans le Tableau suivant :

Champ d'application	Application	Propriétés
Pharmacie	Encapsulation de médicaments	Matériel absorbable avec possibilité de contrôle de libération de principe actif enzyme médicament
Cosmétiques	Crème, shampoing, démêlant	Rétention de l'humidité anti électrostatique surfactant
Clinique	Membrane de dialyse pansements	Rétention d'eau, d'ions simulation de la régénération des tissus
Industrie agroalimentaire	Restructurations des purées de fruits, de légumes ou de viande	Formation de film, épaississant
Traitement des eaux	Agent flocculant de cation	Polyélectrolyte ; chélation des métaux

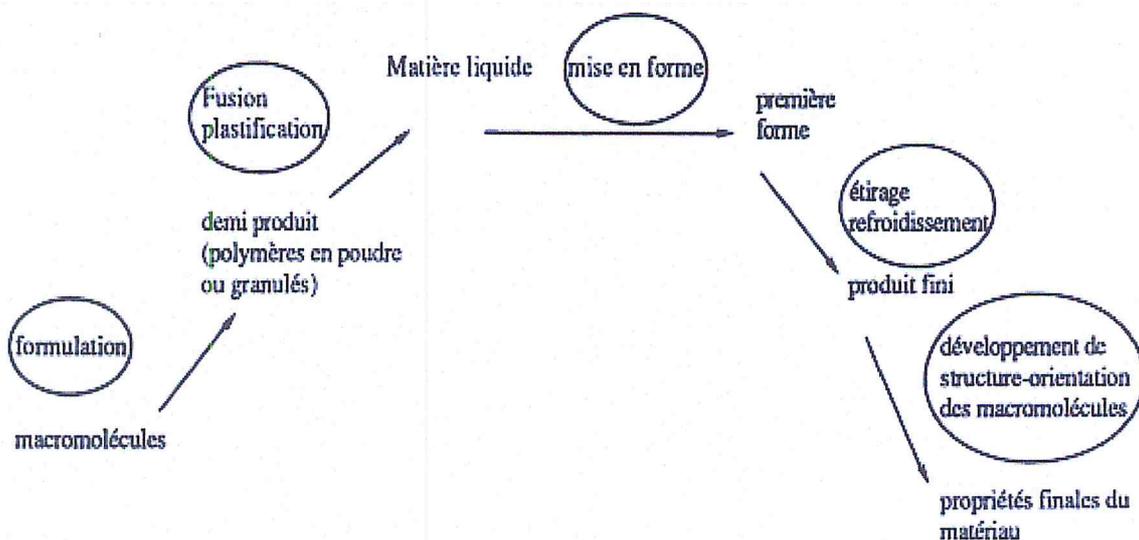
**Tableau 3:** Quelques propriétés et applications de chitosane



# Chapitre III : Plastification des polymères

III.I. Plastification des polymères :

La mise en œuvre des polymères thermoplastiques s'effectue selon le schéma général de la Figure ci-dessous. Le polymère est mélangé à différents produits (stabilisants, lubrifiants, plastifiants, charges, etc.) pour élaborer une formulation qui se présente le plus souvent sous forme de poudre ou de granulés. Cette formulation est ensuite fondue (cas des polymères semi-cristallins) ou plastifiée (cas des polymères amorphes), à la fois par conduction thermique depuis les parois de l'outillage de mise en forme et par dissipation d'énergie mécanique. Cette matière liquide très visqueuse est ensuite forcée dans un outillage qui va donner une première forme au produit : tube, jonc, film, pièce injectée, etc. Cette matière thermoplastique mise en forme est alors refroidie, dans certains cas étirée et bi-étirée, pour obtenir le produit final. De ce processus de mise en forme, des paramètres d'étirage et de refroidissement, vont dépendre la microstructure du polymère, et donc ses propriétés (21).



**Figure 12 :** Schéma général de la mise en œuvre des polymères thermoplastiques.

L'originalité de la mise en œuvre des polymères thermoplastiques tient à un certain nombre de caractéristiques résultant de leur composition chimique et de leur structure moléculaire en longues chaînes linéaires (ou ramifiées) et enchevêtrées : forte viscosité,

comportement pseudoplastique et viscoélastique, faible conductivité thermique. En outre, si les chaînes sont régulières, elles ont la possibilité de contribuer à la formation de cristaux.

### III.II.Grands procédés de plastification :

#### III.II.I. Extrusion :

**A. L'extrudeuse monovis :** L'extrusion est de loin le procédé le plus important, la plupart des polymères passant au moins une fois dans une extrudeuse, ne serait-ce que pour être granulés. Une extrudeuse monovis est constituée d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau chauffé. Ce système, issu de l'industrie alimentaire et de l'industrie du caoutchouc, assure les trois fonctions suivantes (21):

- une fonction de convoyage : le polymère descendant de la trémie sous forme de poudre ou de granulés est compacté et convoyé : c'est le principe de la vis d'Archimède ;
- une fonction de plastification : le passage de l'état solide à l'état liquide est réalisé progressivement grâce à la fois à la chaleur fournie par conduction et à la dissipation d'énergie de cisaillement ;
- une fonction de pompage : le diamètre de la vis augmente entre la zone d'alimentation et la zone terminale de l'extrudeuse, ce qui aboutit à mettre le polymère liquide en pression pour obtenir un débit régulier dans la filière.

**B. Filières et dispositifs de post-extrusion :** A la sortie de l'extrudeuse, le polymère fondu entre dans une filière, qui a pour but de répartir le flux de matière et de le faire passer à travers un orifice, qui lui donne une forme correspondant à différents types de produits (21) :

- joncs, qui sont coupés sous eau à grande vitesse pour produire des granulés, ou qui servent à l'usinage de pièces mécaniques.

- plaques, feuilles et films : quand l'épaisseur du polymère est importante, de 1 à plusieurs millimètres, on parle de plaque. Celle-ci est généralement conformée et refroidie entre des cylindres, puis découpée à la dimension désirée. Les feuilles et les films sont des produits plus minces pouvant être enroulés sous forme de bobines. Les feuilles correspondent à une épaisseur supérieure à 250 - 500  $\mu\text{m}$ , les films étant les produits les plus minces. Toutefois, il y a souvent confusion entre les deux termes dans la gamme de 250 à 500  $\mu\text{m}$ . Le polymère est extrudé à travers la filière plate, étiré sur une courte distance dans l'air, de

l'ordre de 10 cm, et refroidi par contact avec un rouleau thermostaté. Une des applications est de fournir des feuilles et des films, dits primaires, destinés au monoétirage (bandelettes de polyéthylène et de polypropylène), au biétirage (films de polypropylène pour condensateurs, films de PET pour bandes audio et vidéo) et au thermoformage (pots de yaourts).

- tubes : en sortie de filière, le tube passe dans un conformateur, constitué d'un anneau refroidi et percé de trous par lesquels l'eau sous pression vient figer la surface extérieure du tube tout en lubrifiant son déplacement. Une légère surpression appliquée à l'intérieur du tube permet de lui conserver la géométrie cylindrique et de le plaquer sur le conformateur. Le tube poursuit son refroidissement par déplacement dans un ou plusieurs bacs d'eau avant d'être découpé à la longueur requise.

- gainage de câbles : le refroidissement s'effectue comme précédemment par passage dans des bacs d'eau de longueur variable selon l'épaisseur de l'isolant et la vitesse d'extrusion.

- profilés : pour conserver la forme du profilé en sortie de filière, on le fait passer dans un conformateur analogue à celui présenté pour les tubes.

### **III.II.II. Soufflage de gaine (ou extrusion-gonflage) :**

Il s'agit d'un cas particulier d'extrusion, mais qui a pris une importance économique considérable du fait des tonnages de films en polyéthylène de haute, moyenne ou basse densité qu'il permet de réaliser. Le polymère fondu passe d'abord dans une filière de tube. A la sortie de la filière, il est étiré longitudinalement par un système de rouleaux pinceurs. Une certaine quantité d'air emprisonnée à l'intérieur de la gaine assure son gonflage, c'est-à-dire son étirage transversal. La gaine est refroidie par un jet d'air comprimé appliqué en sortie de filière par un anneau de refroidissement. A partir d'une certaine ligne, appelée ligne de figeage, elle est entièrement solidifiée et ne se déforme plus ok.

### **III.II.III. Injection :**

Le procédé d'injection permet de fabriquer des pièces de géométrie complexe en une seule opération. Les différentes phases du cycle d'injection se déroulent de la manière suivante (22):

- Le polymère est fondu dans un dispositif vis-fourreau semblable à celui de l'extrudeuse monovis, mais dans lequel la vis possède une possibilité de mouvement supplémentaire.
- Dans un premier temps, la buse à l'extrémité du fourreau étant obturée, la vis tourne en reculant et le polymère fondu s'accumule en tête de vis.
- Une fois que la quantité de polymère nécessaire à la fabrication de la pièce a été fondue, la buse s'ouvre et la vis se transforme en piston qui injecte à grande vitesse le polymère chaud dans un moule fermé et froid : c'est la phase de remplissage.
- Le refroidissement du polymère est lent du fait de sa faible conductivité thermique. Il est donc possible de compenser en partie la variation de volume spécifique du polymère en continuant à injecter du polymère liquide sous forte pression : c'est la phase de compactage.
- Une fois que le canal reliant la buse de la presse à injecter au moule est solidifié, il n'y a plus de compactage possible. La pièce continue à se refroidir dans le moule puis, après éjection, à l'extérieur du moule.

#### III.II.IV. Soufflage de corps creux :

Deux grands types de procédés sont actuellement utilisés (23) :

**A. Extrusion-soufflage** : Elle permet de fabriquer des bouteilles de lait, des flacons de détergents, des réservoirs d'essence. Un tube de polymère ou paraison est extrudé, pincé mécaniquement à sa partie basse, découpé dans sa partie haute, puis transféré dans un moule et soufflé. La viscoélasticité du polymère, responsable d'une augmentation de la viscosité élongationnelle avec le taux d'élongation, permet d'obtenir une épaisseur finale régulière. La température d'interface élevée entre le polymère et l'air permet d'effectuer ces opérations successives en série sans avoir à réchauffer le polymère. La température d'interface basse entre le polymère et l'acier du moule aboutit à une solidification instantanée de la pièce et autorise des cadences de fabrication élevées.

**B. Injection-soufflage (ou biétirage-soufflage)** : Elle permet de fabriquer des bouteilles pourvues de bouchons et résistant à la pression : eau et boissons gazeuses, produits d'entretien, etc. Une préforme de polymère, généralement du PET, est injectée, réchauffée

grâce à un chauffage infrarouge, puis transférée dans un moule et soumise simultanément à un étirage à l'aide d'une canne, et à un soufflage.

#### **III.II.V. Filage textile :**

Il existe une très grande variété de procédés de filage textile selon que l'on s'intéresse à des polymères fondus ou en solution, selon que le polymère est étiré et refroidi dans l'air sur une grande distance, ou selon qu'il est étiré dans l'air sur une courte distance puis refroidi dans l'eau. Le filage à haute vitesse, jusqu'à 5000 m/min, permet de réaliser la plupart des fils en polyamide et en polyester. Le polymère est filtré à la sortie de l'extrudeuse dans un « pack de filage », puis réparti sur une plaque filière qui peut comporter plusieurs centaines de trous de diamètre inférieur au millimètre. Les filaments sont étirés dans une soufflerie d'air à des taux d'étirage (rapport de la vitesse d'appel à la vitesse d'extrusion) supérieurs à 100, ensimés puis rassemblés en fibres, qui sont bobinées à vitesse constante. Ici, également, c'est la conjonction d'une forte viscoélasticité et d'une température d'interface élevée qui permet de réaliser des filaments très fins (diamètre final 10  $\mu\text{m}$ ), à très grande vitesse (23).

#### **III.II.VI. Calandrage :**

C'est un procédé réservé au caoutchouc et au PVC. Les opérations successives ont pour but de mélanger le polymère à un certain nombre d'additifs (stabilisants, lubrifiants, etc.), de gélifier progressivement le mélange obtenu en dissipant de l'énergie par cisaillement sans atteindre la température de dégradation, puis de forcer le polymère entre les cylindres successifs d'une calandre (entre 3 et 5 cylindres selon les cas). La feuille obtenue est étirée puis refroidie avant d'être enroulée (23).

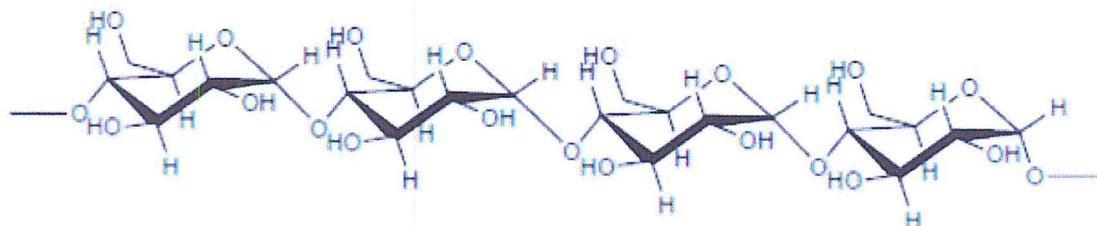
Dans la suite de cette partie on va présenter la plastification de l'amidon car sa structure chimique est très proche de celle du chitosane, ce sont, en effet, des polysaccharides tous les deux ; de plus la plastification de l'amidon a été beaucoup plus étudiée depuis les années 80. En suivra l'exemple par un rappel bibliographique de la plastification des chitosane.

#### **III.III. Présentation de l'amidon :**

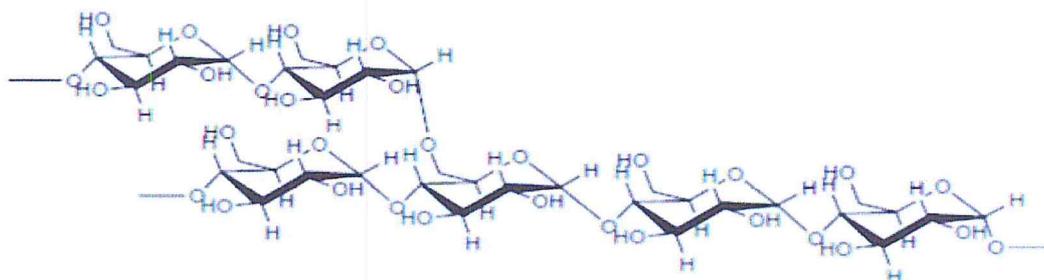
L'amidon est le polysaccharide le plus répandu dans le monde végétal. Il constitue l'essentiel des réserves énergétiques des plantes et est une composante du régime alimentaire de l'Homme. Il fait partie du groupe des sucres lents. L'amidon dont la formule brute est

$C_6H_{10}O_5$  est formé de l'association de deux polymères du glucose : l'amylose et l'amylopectine. Selon les plantes (maïs, blé, pois, pomme de terre, manioc, etc.), l'amylose et l'amylopectine sont présentes dans l'amidon en quantités différentes (24).

Les granules d'amidon sont des entités semi-cristallines organisées sur une échelle à quatre niveaux : l'échelle moléculaire ( $\sim \text{Å}$ ), l'échelle lamellaire ( $\sim 90\text{Å}$ ), l'échelle dite de croissance radiale ( $\sim 0,1 \mu\text{m}$ ) et l'échelle granulaire. La structure granulaire est assurée par des liaisons glucosidiques qui forment les homopolymères (amylose et amylopectine) à la base de la formation des granules, ainsi que par des interactions de Van der Waals et des ponts hydrogène qui stabilisent l'organisation des polymères d'hydrates de carbone en doubles hélices (échelle moléculaire).



**Figure 13:** Structure chimique de l'amylose



**Figure 14:** Structure chimique de l'amylopectine

L'empilement des doubles hélices en structures cristallines (échelle lamellaire) et la succession des phases amorphes et cristallines (échelle de croissance radiale) constituent le granule d'amidon. À l'état natif, le granule d'amidon comporte des zones cristallines et des

zones amorphes disposées sous forme de structures lamellaires concentriques. Les parties cristallines, dispersées dans une phase amorphe discontinue, sont constituées principalement de chaînes d'amylopectines organisées en doubles hélices, groupées densément, parallèles les unes aux autres (25).

#### **III.IV. Plastification de l'amidon :**

L'utilisation de l'amidon dans le domaine de l'emballage (origine naturelle, biodégradable) des recherches pour sa plastification ont déjà été menées de manière plus approfondie que pour la plastification du chitosane. Le but de la plastification de l'amidon est de rendre sa structure, qui est semi-cristalline, amorphe. La déstructuration de cette structure cristalline se fait par la rupture d'une partie des liaisons d'hydrogène intermoléculaires à haute température et en présence d'un excès d'eau ou d'un autre plastifiant capable de former des liaisons hydrogènes avec les groupes hydroxyles de l'amidon. La plastification peut se faire en une ou deux étapes (25):

- Procédé en une étape : l'extrudeuse est alimentée en amidon natif, l'eau et le glycérol (polyol choisi ici) sont introduits le long du fourreau. L'eau en excès est souvent éliminée avant la sortie de l'extrudeuse par évaporation. L'amidon est totalement déstructuré et fondu dans la zone de plastification de la vis.

- Procédé en deux étapes : la première étape est la préparation du mélange sec d'amidon et de glycérol dans un mélangeur à haute vitesse. Le mélange est placé dans un four ventilé pour permettre au glycérol de pénétrer dans les granules et de les gonfler. Après le refroidissement du mélange, l'eau est ajoutée, le mélange est alors à nouveau mixé. Il est finalement introduit dans l'extrudeuse.

Le degré de désorganisation de la structure cristalline de l'amidon va dépendre du type et de la quantité du plastifiant utilisé et des conditions de mise en forme (température et traitement thermomécanique).

#### **III.V. Plastification de la chitosane :**

Contrairement à la plastification de l'amidon, la plastification du chitosane a été assez peu étudiée et est une technique plus récente. Elle a surtout été développée au début des

années 2000. Le chitosane peut-être plastifié par voie liquide ou plus récemment par voie fondue.

Une étude de plastification de chitosane a prouvée que les concentrations de chitosane et de glycérol dans les solutions filmogènes affectent directement les propriétés des films synthétisés (26). Dans ce travail, les concentrations élevées de chitosane ont induit à des coefficients de cohérences importantes et une résistance forte avec une faible rupture lors d'une attraction du film préparé. Les concentrations de glycérol ont également une influence sur les propriétés mécaniques des films ainsi que la teneur en humidité et la solubilité dans l'eau. En particulier, puisque le glycérol a un caractère hautement hygroscopique. Des concentrations plus élevées de glycérol permettaient d'obtenir des films plus solubles dans l'eau avec une teneur en humidité plus élevée. Cette recherche montre qu'il y a encore des effets importants de la combinaison entre la concentration de chitosane et de glycérol : "polymères/plastifiant" à étudier dans la science des matériaux alimentaires (26).

Un autre travail de recherche montre que les propriétés des films préparés à base de chitosane étaient influencées par le degré de désacétylation du chitosane, par le type de solvant utilisé et le pH des solutions filmogènes. La structure ou la taille des acides choisis, en tant que ions intermédiaire, peuvent influencer les interactions intermoléculaire et intramoléculaire (27). Ceci indiquait qu'un faible degré désacétylation de la chitosane induit à une perméabilité élevée du film à la vapeur d'eau, et une bonne résistance à la traction, mais il n'influence pas sur l'élongation. De même le pH influença sur ces paramètres lors de son augmentation, la perméabilité à la vapeur l'eau augmente alors que la résistance à la traction diminuera.

Les films à base de chitosane préparées avec l'acide acétique et l'acide propénoïque permet d'avoir des films avec une fiable perméabilité à la vapeur d'eau et une résistance élevé à la traction(27).

Dans une autre recherche, des films biodégradables à base de chitosane ont synthétisés avec des propriétés spécifiques(28). Les films obtenus sont conducteurs, flexibles et mécaniquement résistants. Ces caractéristiques ont été eues utilisant l'acide sulfurique comme réactif de réticulation et du glycérol comme plastifiant. L'analyse thermique des thermogrammes TG-DTG et DSC a montré que les films conducteurs de chitosane sont résistants a la chaleur de 110°C. Les températures de la première et la deuxième

décomposition sont respectivement la température de la transition vitreuse et la température de la fusion lors du changement morphologique des films de chitosane. De plus, la décomposition thermique des films de chitosane réticulés (sel de chitosane) est observée à des températures plus basses que celles des films à liaison croisée (base de chitosane). La conductivité ionique des films de chitosane dopés était de l'ordre d'environ  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>, qui se situe dans la gamme des semi-conducteurs ( $10^{-2}$  à  $10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup>). Ces résultats ont montrés que les films de chitosanes dopés à l'acide sulfurique pouvaient être utilisés comme des films d'électrolytes pour fabriquer des cellules électrochimiques (28).

Une recherche se base sur l'élaboration des films minces à base de chitosane mélangé aux nanoliposomes constitués de lécithines naturelles et d'étudier leurs caractéristiques physico-chimiques, structurales, biocompatibles, et biodégradables. Dans un premier temps, les caractérisations des propriétés physico-chimiques des nanoliposomes (taille, mobilité électrophorétique, potentiel zêta, composition chimique, classification des lipides, tension superficielle) par différentes méthodes (DDL, CPG, CCM, et tensiomètre) ont été réalisées. Les résultats obtenus montrent que la taille moyenne et la tension superficielle sont influencées par la composition lipidique des nanoliposomes.

Les caractéristiques multi-échelles des films de chitosane mélangé aux nanoliposomes sont forcément liés aux ceux des nanoliposomes. Lorsqu'on ajoute 10 % des nanoliposomes dans les films de chitosane, la hydrophobicité de la surface s'améliore de 18 % à 36 %. Ce fait est attribué à la présence des composants polaires ; la cristallinité de film de chitosane mélangé aux nanoliposomes est légèrement augmentée ; à 37 °C, le module de Young diminue de 6 GPa jusqu'à près de 5 GPa. Aucune nouvelle liaison ne se crée entre le chitosane et les nanoliposomes. Une diminution de Degré de désacétylation est observée, elle peut être due à la conformation des nanoliposomes au sein de films de chitosane.

La mouillabilité de surface des films mince de chitosane et de chitosane mélangé aux nanoliposomes est améliorée par le traitement par plasma froid. Les groupes fonctionnels tels que C-O, -NH, -NH<sub>2</sub> sont greffés sur la surface des films, qui entraînent une amélioration de l'énergie de surface des films minces. L'effet du traitement par plasma dépend de la nature du film, en particulier de la nature de nanoliposomes. Il a également fourni plus d'efficacité et plus d'avantages que l'incorporation des nanoliposomes dans les films. Cependant, la stabilité de l'effet de traitement par plasma dépend des conditions de stockage, de la nature et du

mélange gazeux du traitement des échantillons traités. Les liaisons hydrogènes entre les groupes polaires créés par le traitement peuvent être éliminées partiellement après un temps donné, ce qui peut expliquer pourquoi de nombreux chercheurs n'ont pas réussi à trouver une meilleure mouillabilité dans leurs échantillons traités. Par voie de conséquence, la fonctionnalisation en volume par l'ajout des nanoliposomes est meilleure du point de vue de la stabilité pour des applications d'ingénierie tissulaire (29).



## Chapitre IV : Partie Expérimentale

### **1. Partie expérimentale :**

L'industrie des plastiques a commencé à chercher d'autres sources de matières premières au cours des dernières décennies et les solutions naturelles et renouvelables suscitent un intérêt considérable [8]. Les biopolymères sont des produits de sources naturelles et renouvelables, ils présentent de nombreux avantages environnementaux comme la diminution de la pollution.

Dans cette partie, on présentera la préparation d'un plastique à base d'un biopolymère "chitosane", ainsi la dégradation des films préparés dans différents milieux "dans différents pH, dans le sol, dans l'eau " et la dégradation thermique.

**1.1. Les produits utilisés :** tous les produits sont fournis de sigma-Aldrich (référence article)

- Chitosane : poly (D-glucosamine)
- Acide acétique 80% :  $d=1,07$  Kg/L
- Acid lactique 92%: acide (S)-2-hydroxy propénoïque
- Glycérol 87%,  $d=1,23$  kg/L
- Hydroxyde de sodium.

**1.2. Mode opératoire :**

#### **1.2.1. Préparation des Films :**

- Introduire dans un bécher de 500mL des quantités désirées de chitosane, de glycérol, de l'acide choisi et 100mL d'eau distillé.
- Chauffer la solution au bain marie sur plaque chauffante préalablement réglée à 150°C pendant 30 min toute en agitant avec une baguette d'agitation en verre.
- On ajoute 6 mL de NaOH de concentration molaire de 0,1 mole/L. Le chauffage et l'agitation sont toujours maintenues.
- On verse la solution sur une plaque en verre contenant le talc pour éviter le collage du film sur la plaque.
- Laisser le produit se refroidie à l'air libre et le placer à l'étuve à une température de 90C° pendant 1h.

Sur le tableau suivant, on présente les quantités utilisées pour la préparation des films :

Produits	Chitosane (g)	Glycérol (ml)	Acide (ml)	Eau distillé (ml)	NaOH 0,1 mole/L
Film 1 (F1)	5	8	6 ml d'acide lactique	100	6 (ml)
Film 2 (F2)	5	8	6 ml d'acide acétique	100	6 (ml)

**Tableau 4:** Les quantités utilisées pour la préparation des films.

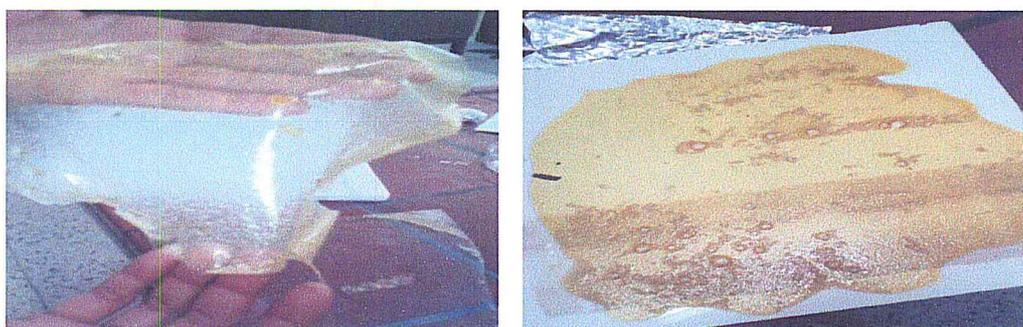


5g de chitosane

100 ml H<sub>2</sub>O

8 ml glycérol

6 ml d'acide utilisé

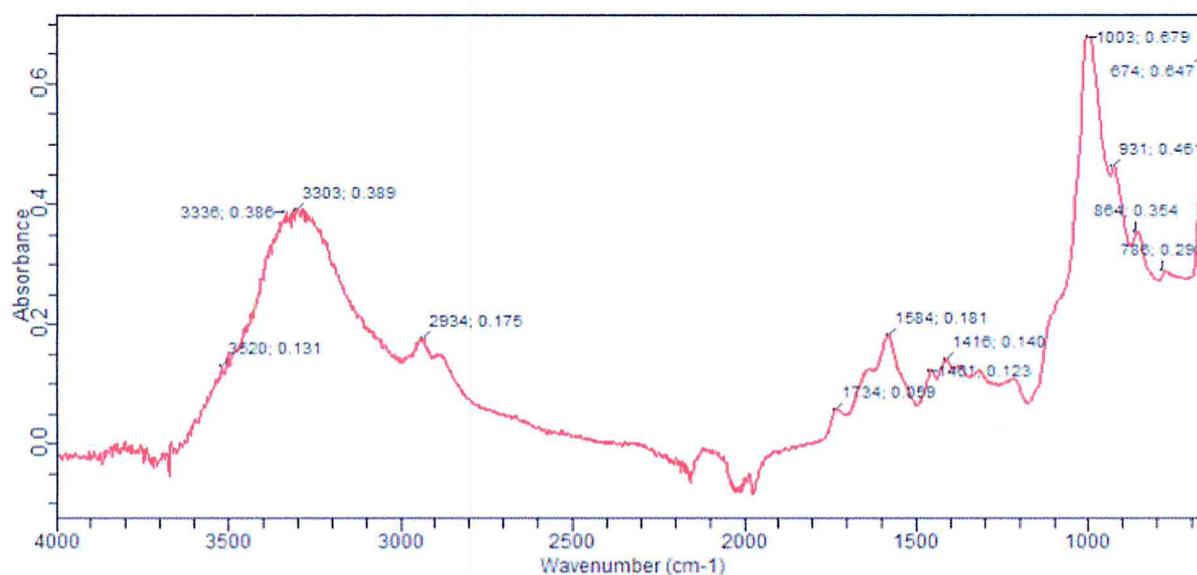


**Figure 15 :** Images représentatives de la préparation des films F1 et F2.

### 1.2.2. Caractérisation des films préparés par FTIR :

Les spectres IR ont été enregistrés sur l'appareil FTIR-8300, Bruker Alpha du Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux, Faculté des Sciences Exactes de l'université de Mascara.

Les spectres IR indiquent la transmittance T (inverse de l'absorbance) exprimée en pourcentage, en fonction du nombre d'onde  $\sigma$  (inverse de la longueur d'onde) exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ . Une transmittance de 100 % signifie qu'il n'y a pas d'absorption ; de ce fait les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent vers le bas.



**Figure 16:** FTIR du F1.



### 1.3. Étude de la dégradation des films préparés dans différents milieux :

#### a. Étude de la dégradation dans des différents pH :

On dépose des quantités préalablement pesées des films dans les boîtes pétris contenant les pH choisis. Les boîtes ont été introduites dans l'étuve à 30 C°. Les masses ont été suivies et mesurées chaque trois jour.

#### ➤ Préparation des milieux :

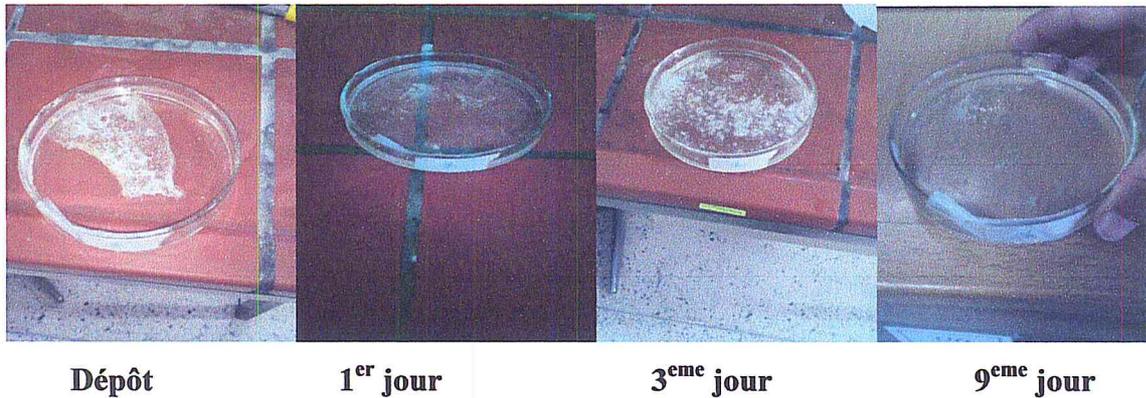
Pour l'étude de la dégradation des films dans des milieux aqueux, on a choisi 3 milieux reconstitués de pH acide, neutre et basique, pour voir l'effet du pH sur la dégradation des films. La composition des milieux est classée dans le tableau suivant :

pH	La composition
1, 2	HCl (1N) :80mL + NaCl : 02g + Ajusté avec l'eau distillée jusqu'à 1L
7	250 mL de dihydrogénophosphate de 0,2M + 80 mL d'hydroxyde de sodium de 0,2 M Ajusté avec l'eau distillée jusqu'à 1L
9	Borax (0,025N) :2,5g + HCl (0,1 N) :10mL+ Ajustée avec l'eau distillée

**Tableau 6 :** Compositions chimiques des milieux d'étude préparés.

#### ➤ Dans le pH =1,2 :

A partir des images prises pour chaque mesure, on note que les films (F1et F2) sont initialement gonflés dans le milieu acide (pH=1,2) puis commencent à se dégrader.



Dépôt

1<sup>er</sup> jour

3<sup>eme</sup> jour

9<sup>eme</sup> jour

**Figure 18 :** Observations de dégradation de F1 dans le pH=1,2.



Dépôt

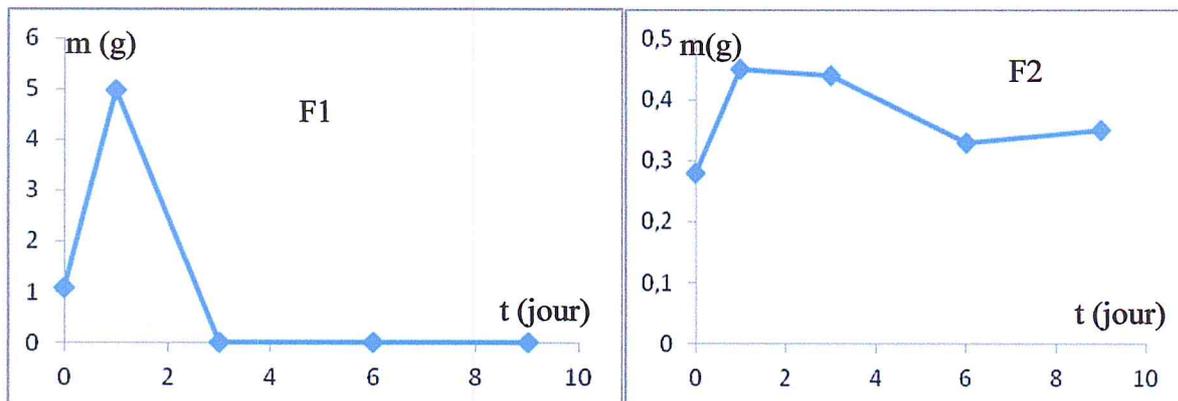
1<sup>er</sup> jour

3<sup>eme</sup> jour

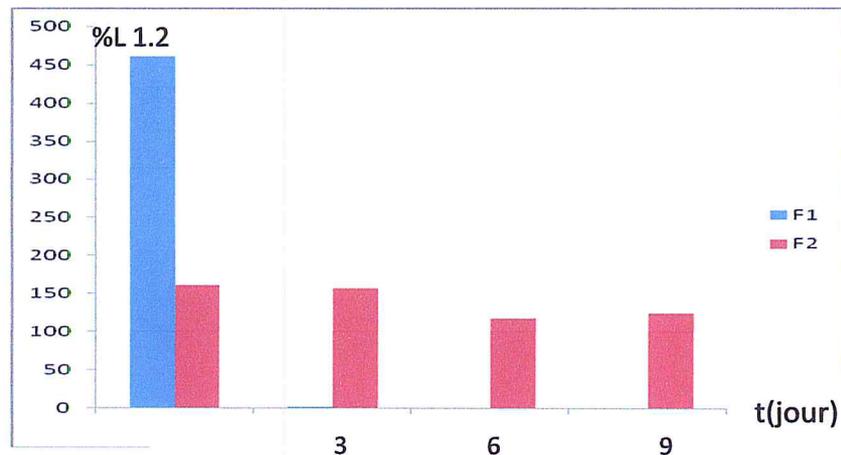
9<sup>eme</sup> jour

**Figure 19:** Observations de dégradation de F2 dans le pH=1,2.

Le gonflement et la dégradation des films dans le milieu acide ont été ainsi confirmés par les mesures des masses. Sur les courbes suivantes, on donne la variation des masses au cours du temps.



**Figure 20 :** Suivie de masses des films (F1 et F2) dans pH=1,2



**Figure 21 :** Pourcentage du liquide absorbé (pH=1,2) des films (F1 et F2).

Selon les courbes de suivie de masses et le pourcentage du liquide absorbé, On note que le film F1 absorbe beaucoup du liquide "pH=1,2" et il se dégrade rapidement contrairement au film F2 qui absorbe 3fois moins de F1.

➤ **Dans le pH= 7 :**

Dans le pH neutre, les images prises montrent que les films (F1et F2) gonflent initialement puis commencent à se dégrader. On note que le film F1 est disparu dans ce milieu.



Dépôt

1<sup>er</sup> jour

3<sup>eme</sup> jour

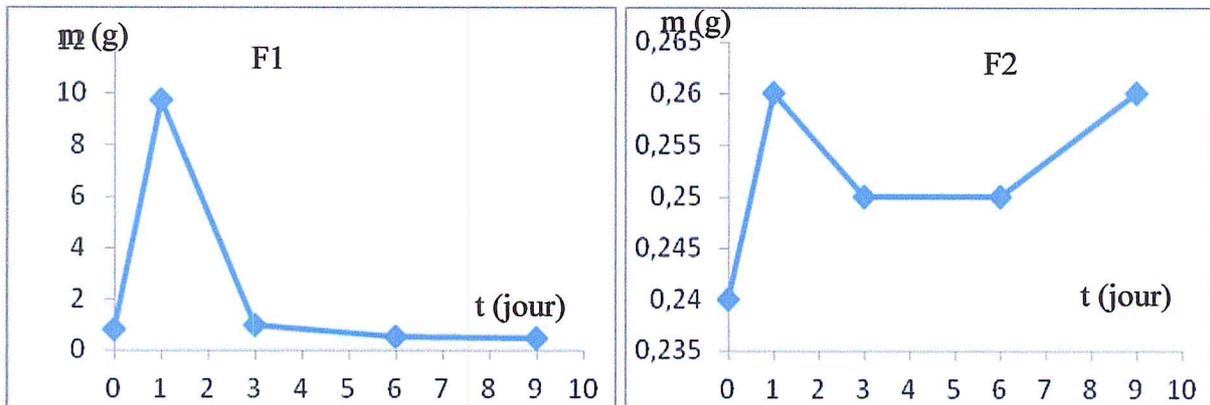
9<sup>eme</sup> jour

**Figure 22:** Observations de dégradation de F1 dans le pH= 7.

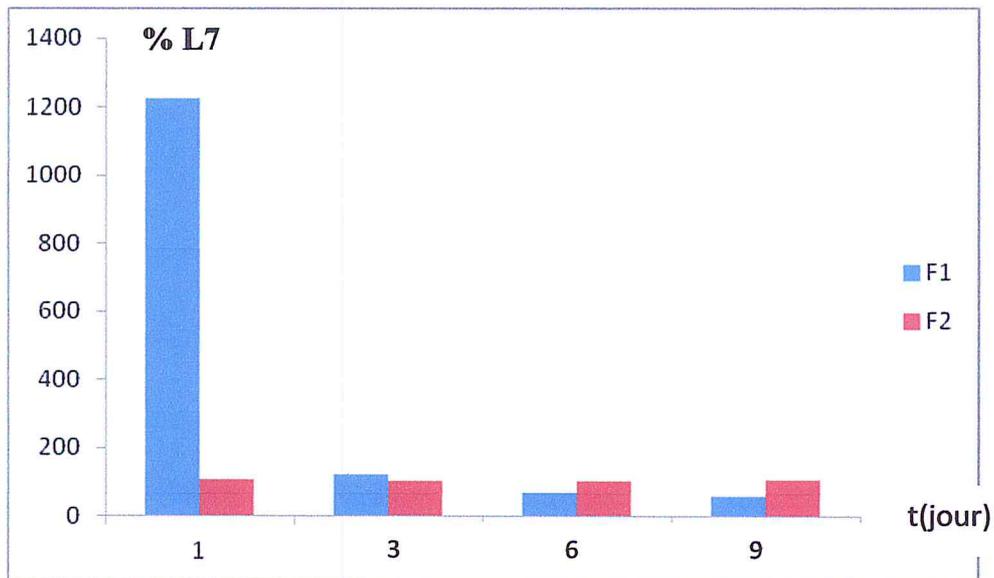


Dépôt                      1<sup>er</sup> jour                      3<sup>eme</sup> jour                      9<sup>eme</sup> jour

**Figure 23 :** Observations de dégradation de F1 dans le pH= 7.



**Figure 24 :** Suivie de masses des films (F1 et F2) dans le pH= 7.

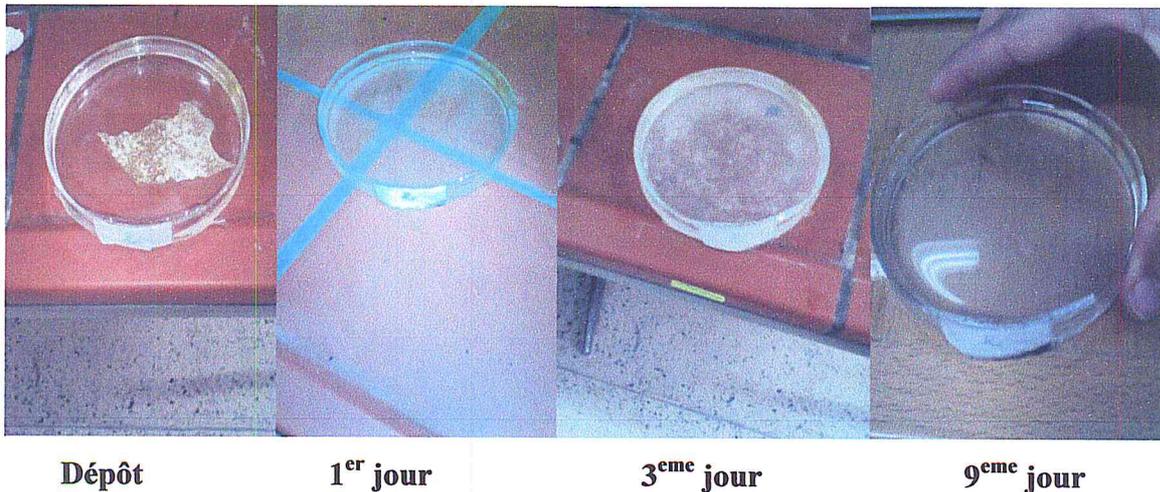


**Figure 25 :** Pourcentage du liquide absorbé (pH =7) des films (F1 et F2).

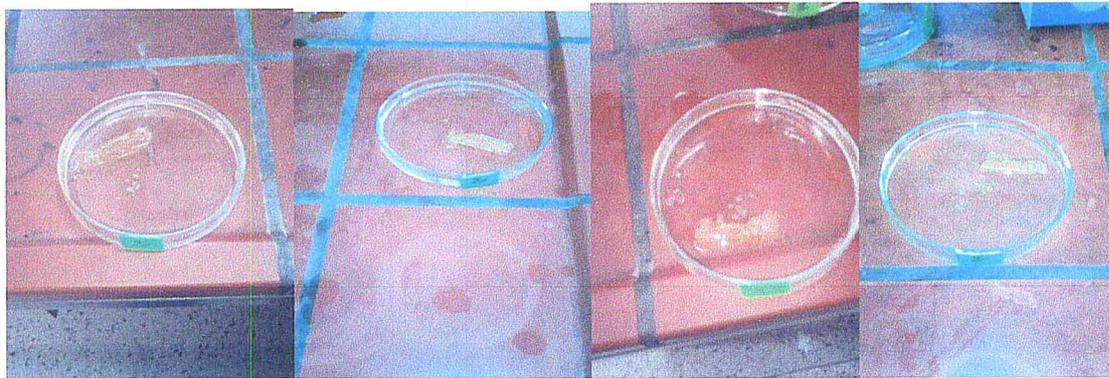
Dans le premier jour, le pourcentage du liquide absorbé par le film F1 est 12 fois plus élevé que le liquide absorbé par le film F2, puis on note que les masses des films (F1 et F2) se maintient presque constante dans le reste des jours.

➤ **Dans le pH = 9 :**

De même, les images montrent le gonflement initial des films introduits dans le milieu basique (pH= 9), suivie par une dégradation massive. Cette dégradation sera ainsi présentée sur des courbes représentatives.



**Figure 26:** Observation de dégradation de F1 dans le pH= 9.



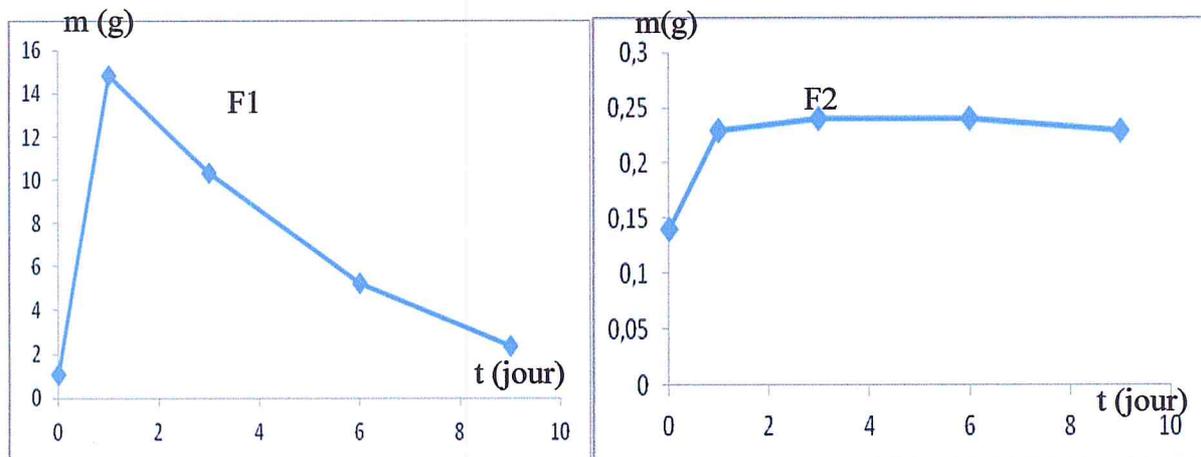
Dépôt

1<sup>er</sup> jour

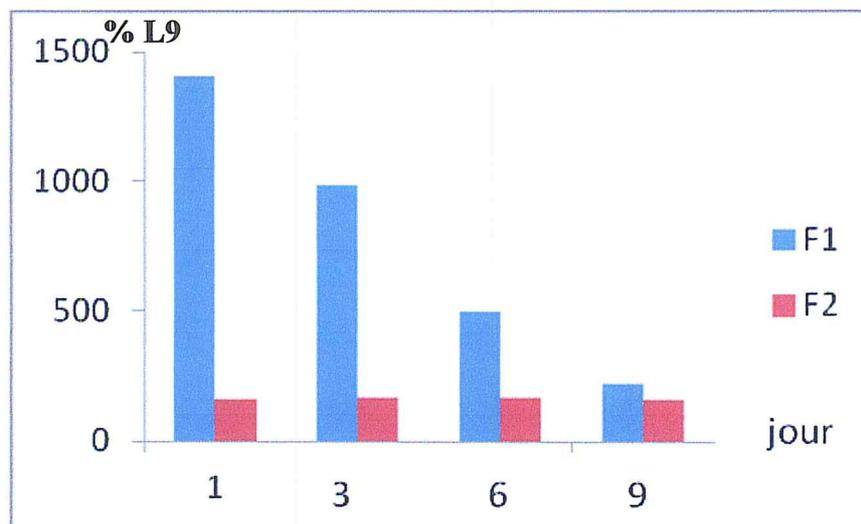
3<sup>eme</sup> jour

9<sup>eme</sup> jour

**Figure 27 :** Observation de dégradation de F1 dans le pH= 9.



**Figure 28 :** Suivre de masses des films (F1 et F2) dans le pH= 9.



**Figure 29 :** Pourcentage du liquide absorbé (pH =9) des films (F1 et F2).

Comme les 2 milieux précédents (pH =1,2 et pH =7) le taux d'absorption du liquide est très élevé par le film F1 que le film F2.

A partir des résultats obtenues, on peut conclure que l'augmentation des valeurs du pH favorise l'ionisation des groupements acides (les acides lactique et acétique) et par conséquent les répulsions électrostatique entre sites chargés ce qui facilite la pénétration de l'eau dans les films. Cette ionisation est liée à la formation de la base conjuguée de l'acide utilisé.

Selon les pKa des acides acétique et lactique (4,75 et 3,08 respectivement), on a calculé les concentrations des bases conjuguée ionisée des deux acides utilisant l'équation d'Henderson.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

[A<sup>-</sup>]: Concentration de la base conjuguée

[HA]: Concentration de l'acide

On Présente un exemple de calcul de la concentration de la base conjuguée de l'acide acétique dans le pH=1,2 :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4 \text{H}_2]}$$

$$1,2 = 4,75 + \log \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4 \text{H}_2]}$$

$$\log \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{C}_2\text{O}_4 \text{H}_2]} = 1,2 - 4,75$$

$$\log [\text{HC}_2\text{O}_4^-] / [\text{C}_2\text{O}_4 \text{H}_2] = -3,55$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] / [\text{C}_2\text{O}_4 \text{H}_2] = \exp(-3,55)$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] / [\text{C}_2\text{O}_4 \text{H}_2] = 0,028$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 2,8 \cdot 10^{-2} [\text{C}_2\text{O}_4 \text{H}_2]$$

On peut dire que la forme ionisée se trouve dans le milieu acide plus que la forme neutre.

Sur le tableau suivant, on donne les concentrations de la base conjuguée en fonction de l'acide correspondant dans les différents milieux d'étude.

pH	$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = A [\text{C}_2\text{O}_4 \text{H}_2]$	$[\text{C}_3 \text{H}_5\text{O}_3^-] = A [\text{C}_3\text{O}_3 \text{H}_6]$
1,2	$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 2,8 \cdot 10^{-2} [\text{C}_2\text{O}_4 \text{H}_2]$	$[\text{C}_3 \text{H}_5\text{O}_3^-] = 0,15 [\text{C}_3\text{O}_3 \text{H}_6]$
7	$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 9,48 [\text{C}_2\text{O}_4 \text{H}_2]$	$[\text{C}_3 \text{H}_5\text{O}_3^-] = 9,48 [\text{C}_3\text{O}_3 \text{H}_6]$
9	$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 70,10 [\text{C}_2\text{O}_4 \text{H}_2]$	$[\text{C}_3 \text{H}_5\text{O}_3^-] = 72 [\text{C}_3\text{O}_3 \text{H}_6]$

**Tableau 7 :** Concentrations de la base conjuguée en fonction de l'acide dans les 3 pH.

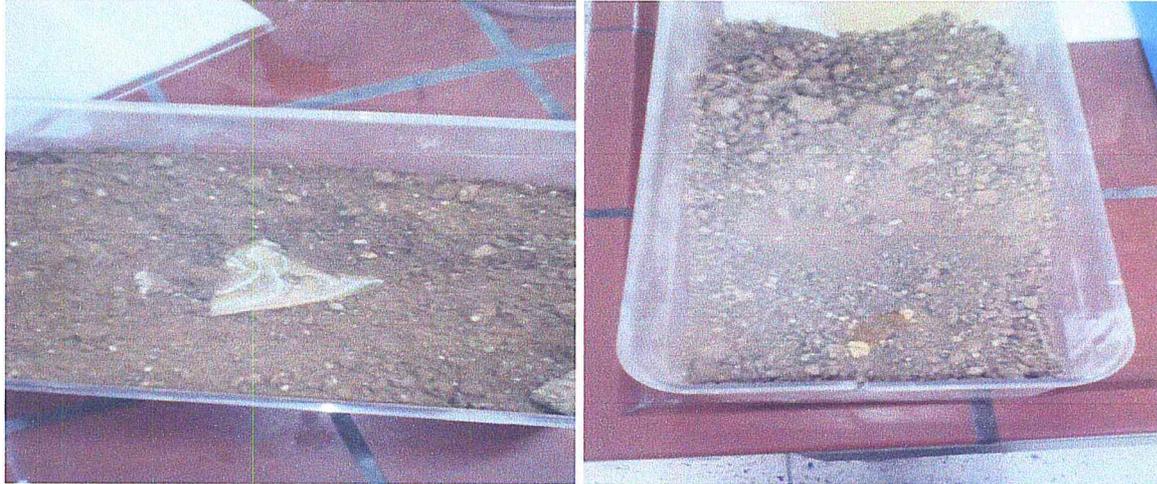
On remarque ainsi que le film F1 absorbe beaucoup d'eau, comparant avec le film F2. On peut justifier cette différence par le taux de cristallinité des films préparés.

On note que la chitosane utilisée est un polymère semi-cristallin, ce qui lui offre la propriété d'absorber l'eau. En vue de la différence entre le pourcentage du liquide absorbé par les deux films, on peut déduire que l'acide Lactique augmente la partie amorphe du chitosane lors de la préparation du film, qui induit à une grande absorbance du liquide contrairement à l'acide acétique.

### ***b. Étude de la dégradation des films dans le sol :***

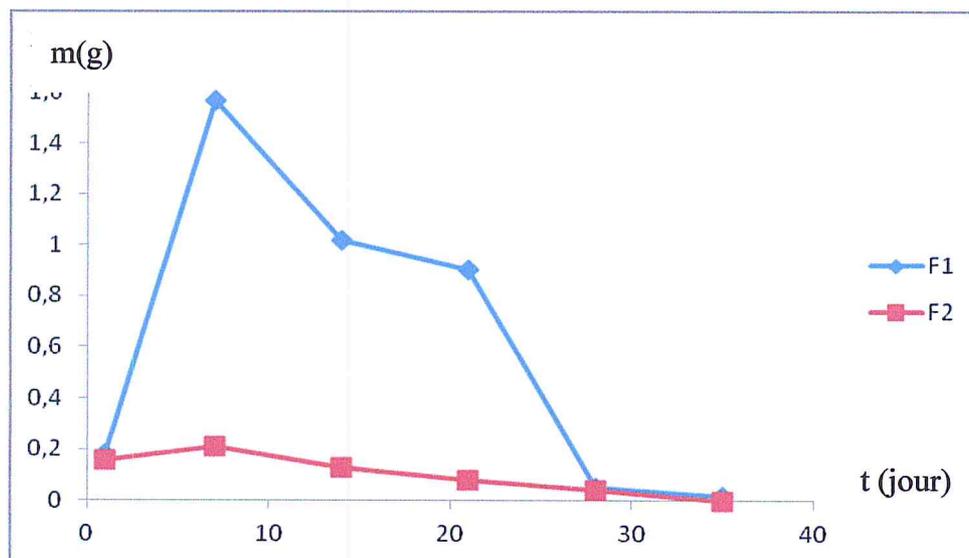
Dans cette partie, les films préparés sont enterrés dans le sol durant 35 jours. Le but de ces tests est de déterminer les taux de biodégradation des films plastiques (F1 et F2) après enfouissement dans le sol, Cela est réalisé en suivant la variation de masse des films au cours du temps.

Les films de différentes masses sont coupés et enterrés dans le sol, les mesures sont effectuées durant différentes périodes 7, 14, 21, 28 et 35 jours à la température ambiante.

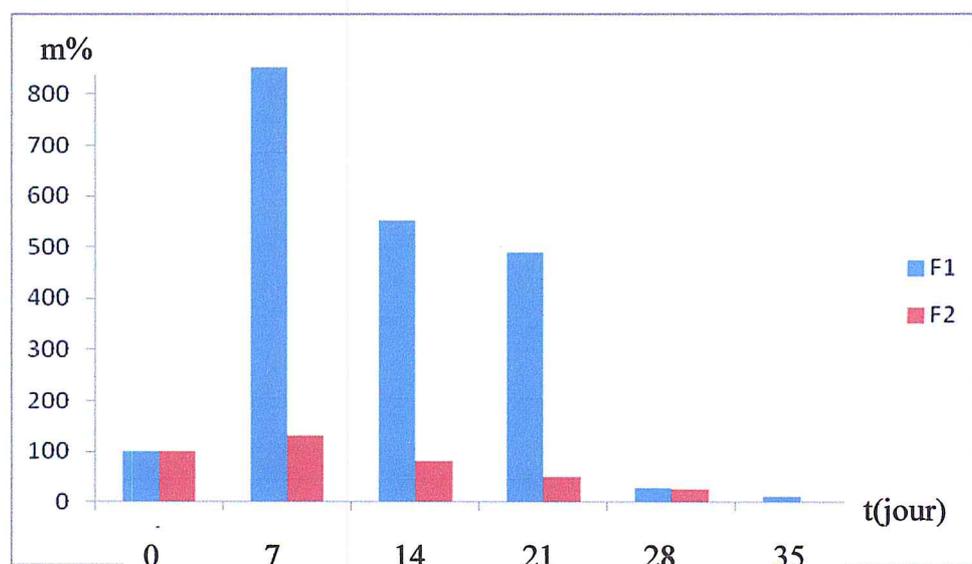


**Figure 30 :** L'enfouissement des films F1 et F2 dans le sol.

La perte de masse et le pourcentage de dégradation ont été résumés sur les courbes et les histogrammes respectivement présentés ci-dessous :



**Figure 31 :** Suivi de masses des films enfouis dans le sol.



**Figure 32 :** Le pourcentage de dégradation des films enfouie dans le sol.

Ces résultats mettant en évidence que la biodégradation du film F1 est plus importante que le film F2.

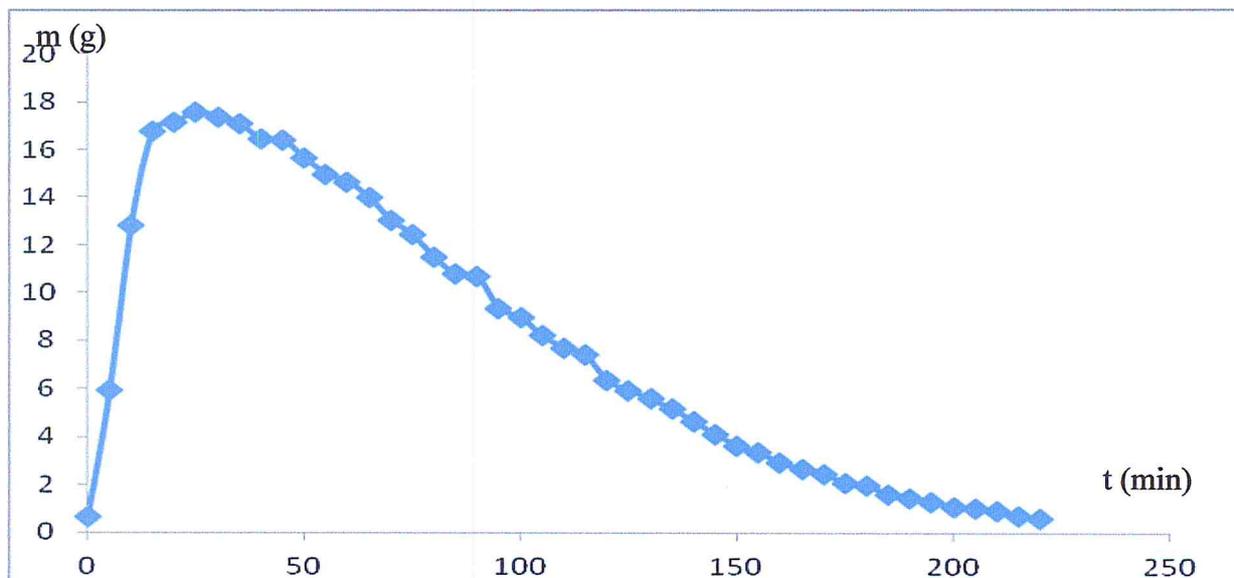
On remarque que les films gonflent dans les premiers prélèvements, cela est du à l'humidité du sol.

On constate que la suspension du sol utilisée a un grand pouvoir de dégrader les films plastiques, cela peut être expliqué par la grande intensité des micro-organismes qui existe dans ce milieu.

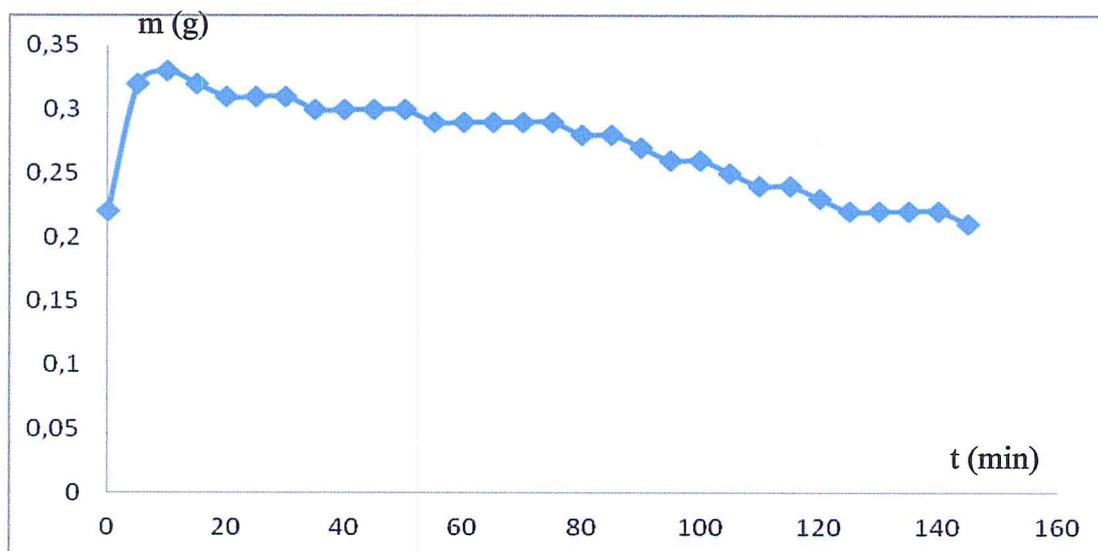
On constate que les taux de biodégradation des films sont variables selon les suspensions testées et la durée d'incubation.

### ***c. Étude de la dégradation des films dans l'eau :***

Dans cette partie, les échantillons des films F1 et F2 respectivement de masse (0,63 et 0,22 g) sont immergés dans 100mL d'eau distillé. Les masses sont pesées chaque 5 min pour suivre la perte de masse en cours du temps.

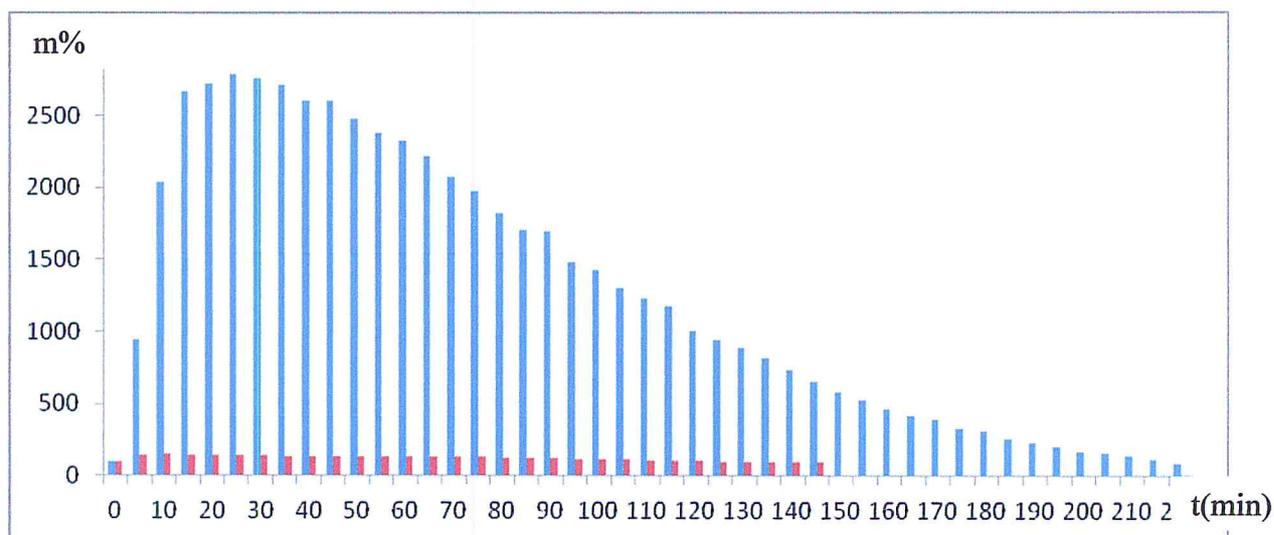


**Figure 33 :** Suivre de masses du F1 en cours du temps dans l'eau à température ambiante.



**Figure 34 :** Suivre de masses du F2 en cours du temps dans l'eau à température ambiante.

On présente ainsi le pourcentage du liquide absorbé par les deux films dans les histogrammes suivant :



**Figure 35:** Le pourcentage du liquide absorbé par les films immergés dans l'eau.

L'augmentation de masse des deux films (F1 et F2) résulte par l'absorption de l'eau distillée. On constate que la dégradation des films dans l'eau distillée se manifeste d'une manière significative durant cette période d'immersion.

On note que le pourcentage 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 F1 se dégrade plus rapidement dans l'eau distillée que le film F2, cela peut être expliqué par la différence de structure cristalline des films.

#### ***d. Étude thermique de la dégradation des films :***

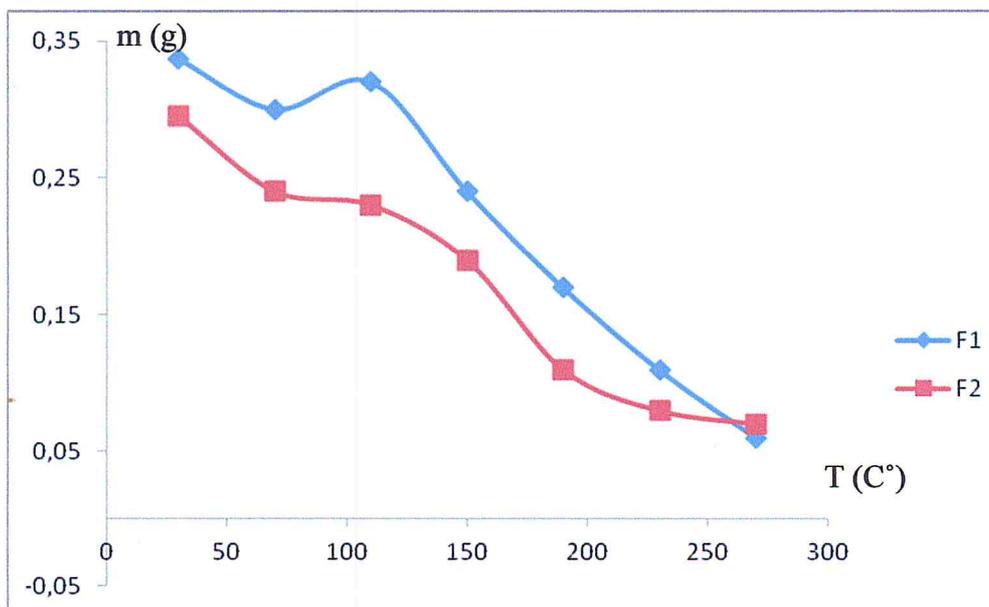
Cette étude s'inscrit dans le cadre de l'analyse de l'effet de la chaleur sur les propriétés des films préparés. Ces derniers sont synthétisés à base de chitosane et contiennent d'autres réactifs.

Notre travail s'effectue en deux parties :

- ✚ Dix échantillons de masse de 0,3g ont été préalablement coupés et mesurés pour chaque film. Les échantillons sont soumis à différentes températures (30°C - 230°C) dans un four. A chaque température, on laisse les échantillons pendant 30min, et on note la perte de masse par pesée.



**Figure 36:** Le four utilisé pour la dégradation thermique.



**Figure 37 :** Suivie de masse en fonction de la température.

On remarque que la dégradation se fait à chaque température, et lorsque la température augmente, la perte de masse est élevée.

La perte de masse des films est liée avec la composition chimique et la masse moléculaire du chitosane.

On note que la dégradation du film F2 est importante par rapport au film F1, elle est justifiée par le taux de cristallinité du F2 qui est important on comparant avec le F1. On note que ces résultats confirment les résultats obtenus lors de l'absorbance du liquide décrite précédemment. Cette dégradation a été confirmée par FTIR. On donne ci-après l'analyse FTIR des échantillons dégradés à chaque température.

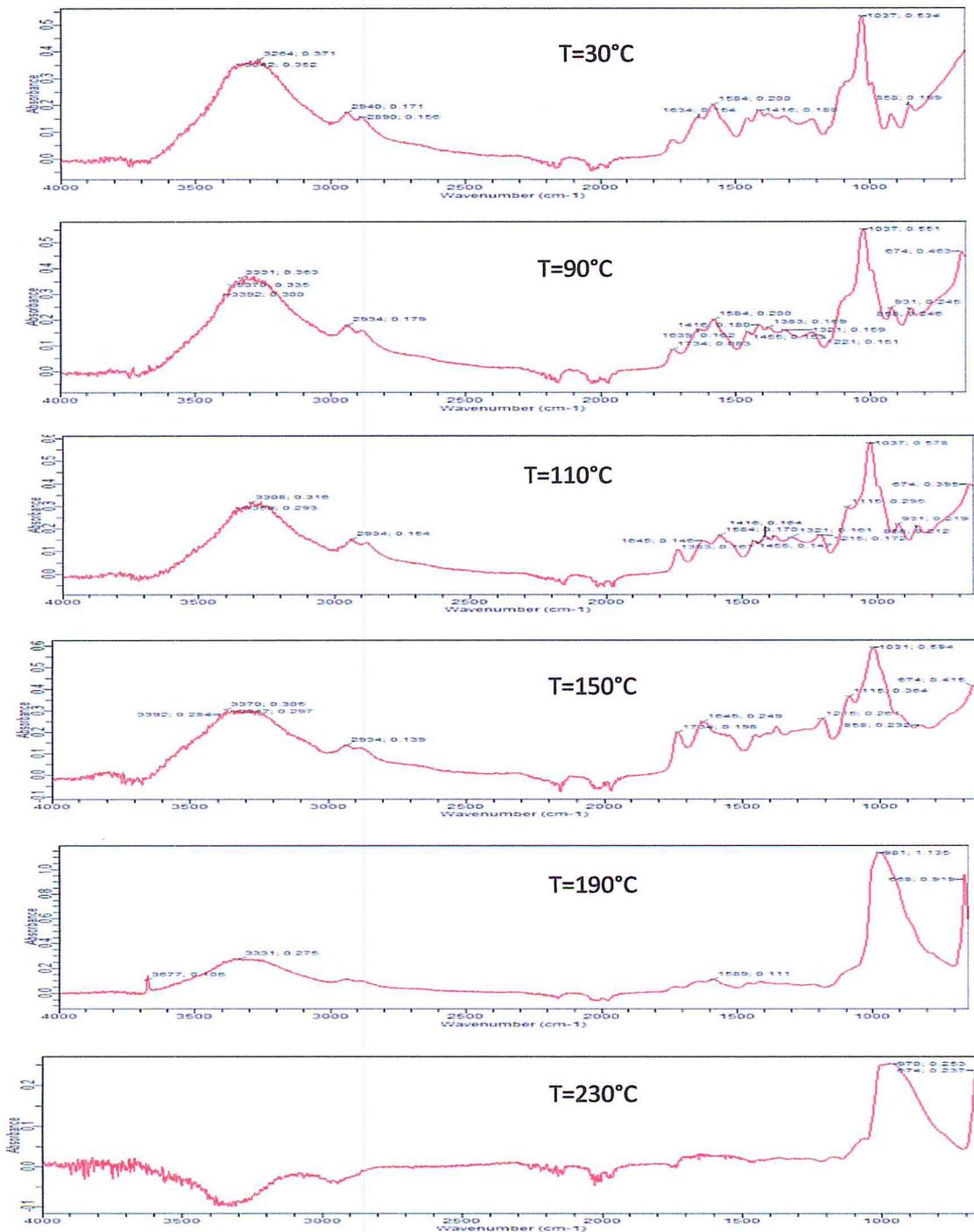
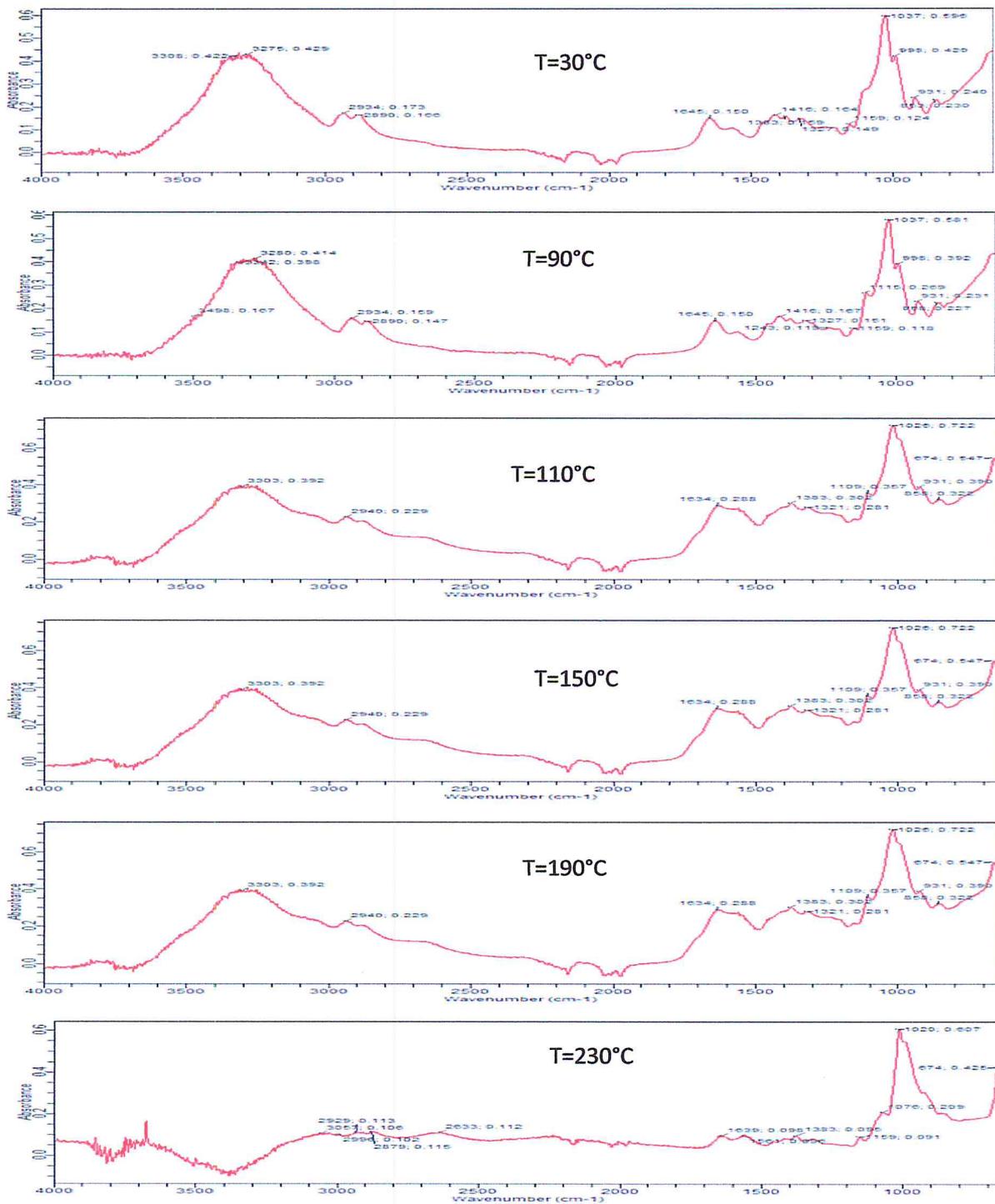


Figure 38 : Spectres FTIR du F1 à différentes températures.



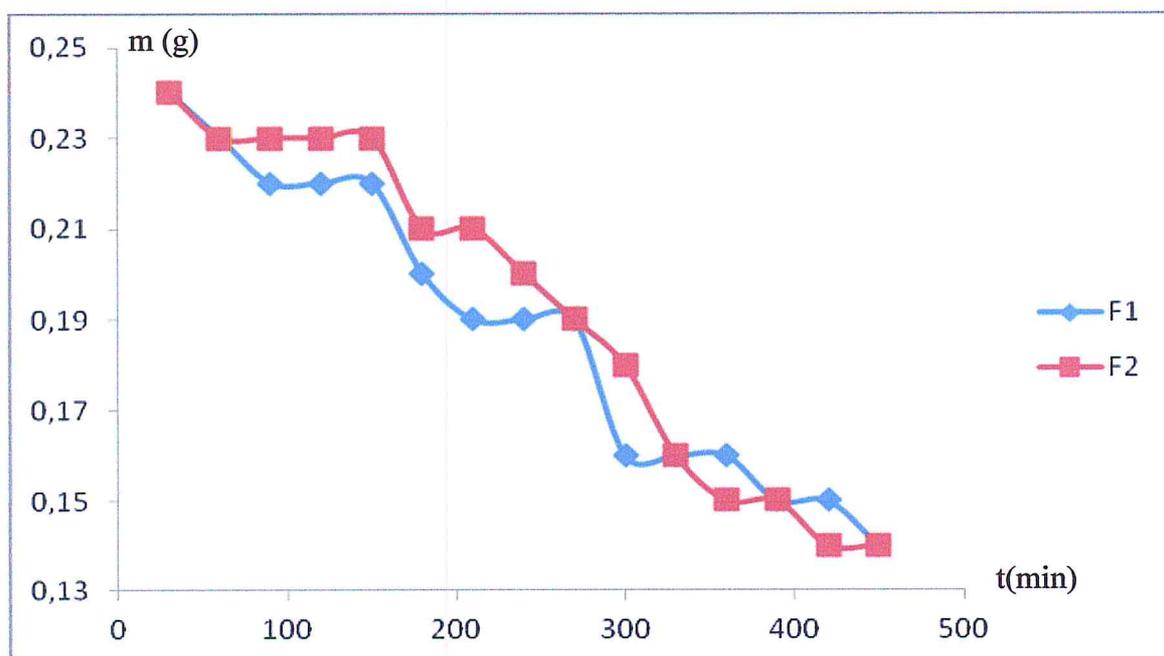
**Figure 39:** Spectres FTIR du F2 à différentes températures.

La spectroscopie IR à différentes températures (30-90-110-150-190) montre la présence de bandes caractéristiques des films F1 et F2.

On remarque aussi une diminution de l'intensité des bandes avec l'augmentation de la température, cela confirme la dégradation thermique.

A  $T=230^{\circ}\text{C}$ , les films sont complètement dégradés puisque l'intensité des pics détectés auparavant est presque nulle.

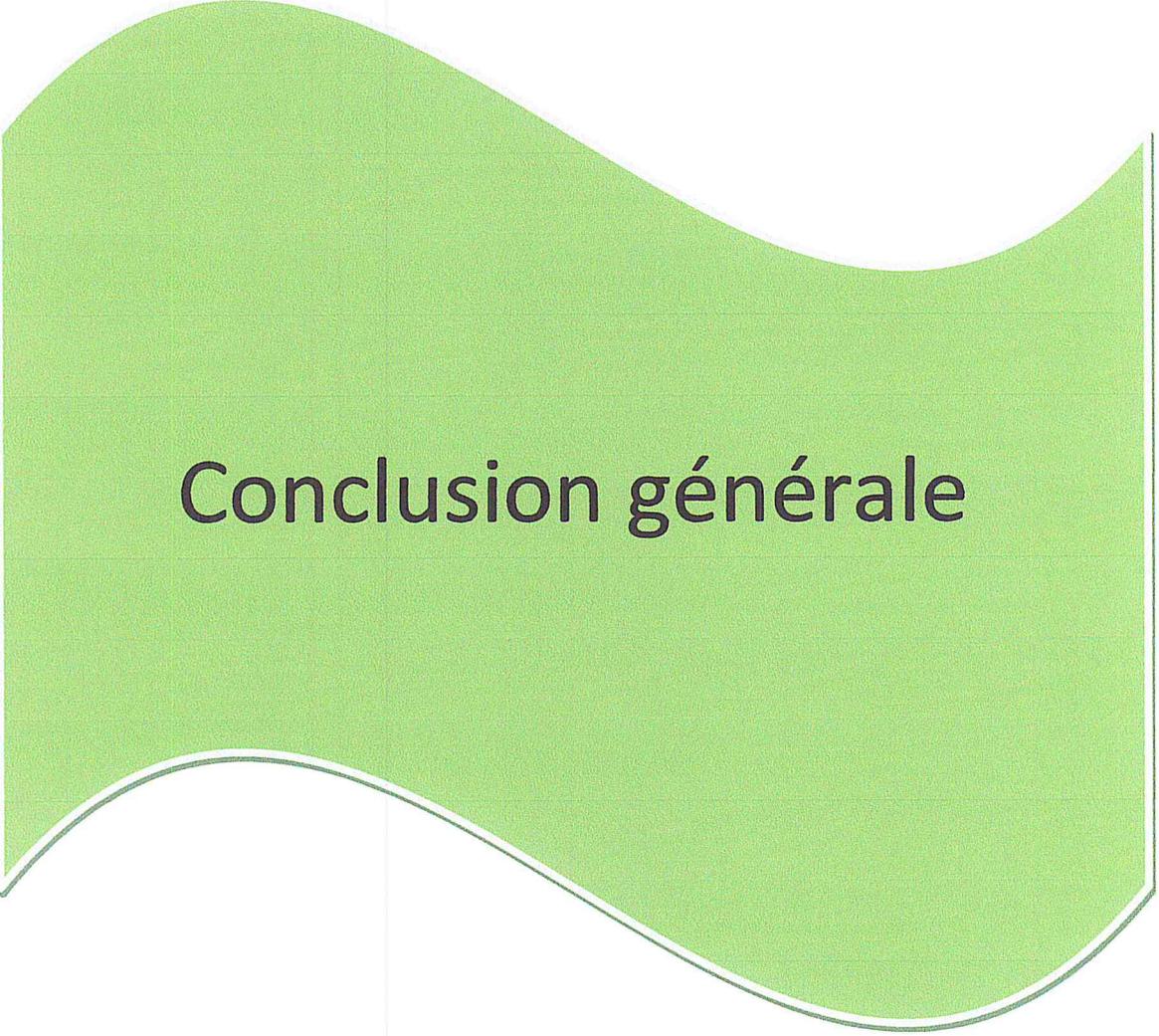
- ✚ Nous avons réalisés un suivi cinétique pondérale, on mettait deux échantillons des films F1 et F2 de masse 0,3g à une température fixe de  $150^{\circ}\text{C}$ . Toutes les 30min, on pèse les échantillons pour noter la perte de masse.



**Figure 40 :** Le suivi de masse en cours du temps à  $T=150^{\circ}\text{C}$ .

A cette température ( $T=150^{\circ}\text{C}$ ), les films F1 et F2 montrent une sensibilité donc une perte de masse pendant un temps large (0-450min).

On peut conclure, l'augmentation de la perte de masse est maintenue avec l'augmentation de temps de chauffage.

A green wavy banner with a white outline, centered on a white background. The banner has a wavy top and bottom edge. The text "Conclusion générale" is written in a dark grey, sans-serif font in the center of the banner.

# Conclusion générale

### *Conclusion générale*

Un film plastique biodégradable peut être fabriqué à base de différents matériaux polymériques. La chitosane est l'un des polymères omniprésents dans plusieurs domaines (pharmaceutique, alimentaire...) du à ses caractéristiques de biodégradation et de biocompatibilité.

Dans ce travail, on a effectué la préparation des films plastique utilisant deux solvants différents "l'acide acétique et l'acide lactique". Ces derniers influent sur la cristallinité du polymère choisi lors la plastification.

On note que le chitosane est un polymère semi-cristallin, et l'utilisation de l'acide lactique permet d'augmenter le taux de la phase amorphe par rapport à l'acide acétique, donc on peut déduire que c'est un bon solvant du polymère étudié.

Ces résultats ont été confirmés par l'étude de la dégradation dans les différents pH choisis "1,2, 7 et 9", dans le sol et dans l'eau.

L'étude de la dégradation thermique a été réalisée dans un four par un suivi pondéral qui a montré que la perte de masse s'effectue avec l'augmentation de la température. Cette étude a été appuyée par spectroscopie FTIR de différents échantillons dégradés à chaque température.

On note ainsi que la dégradation est complète à une température de 230 pour les deux films préparés.

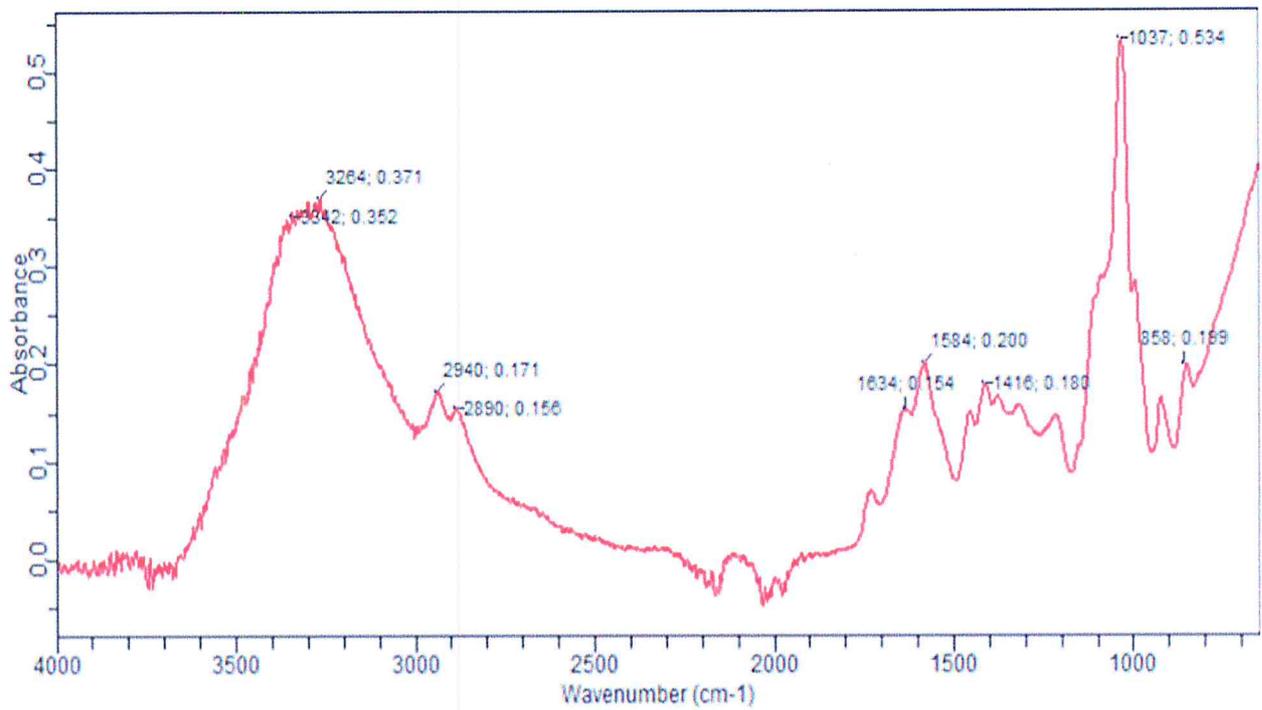
On remarque qu'à une température fixe "150°C", la dégradation est maintenue durant une gamme de temps lente.

L'étude de la dégradation a été poursuivie, afin de valoriser les déchets plastiques une fois leur utilisation est interrompue puisque le recyclage n'est pas une solution permanente et cela par préserver l'environnement et utiliser le polymère comme une source de carbone pour les bactéries dans le sol.

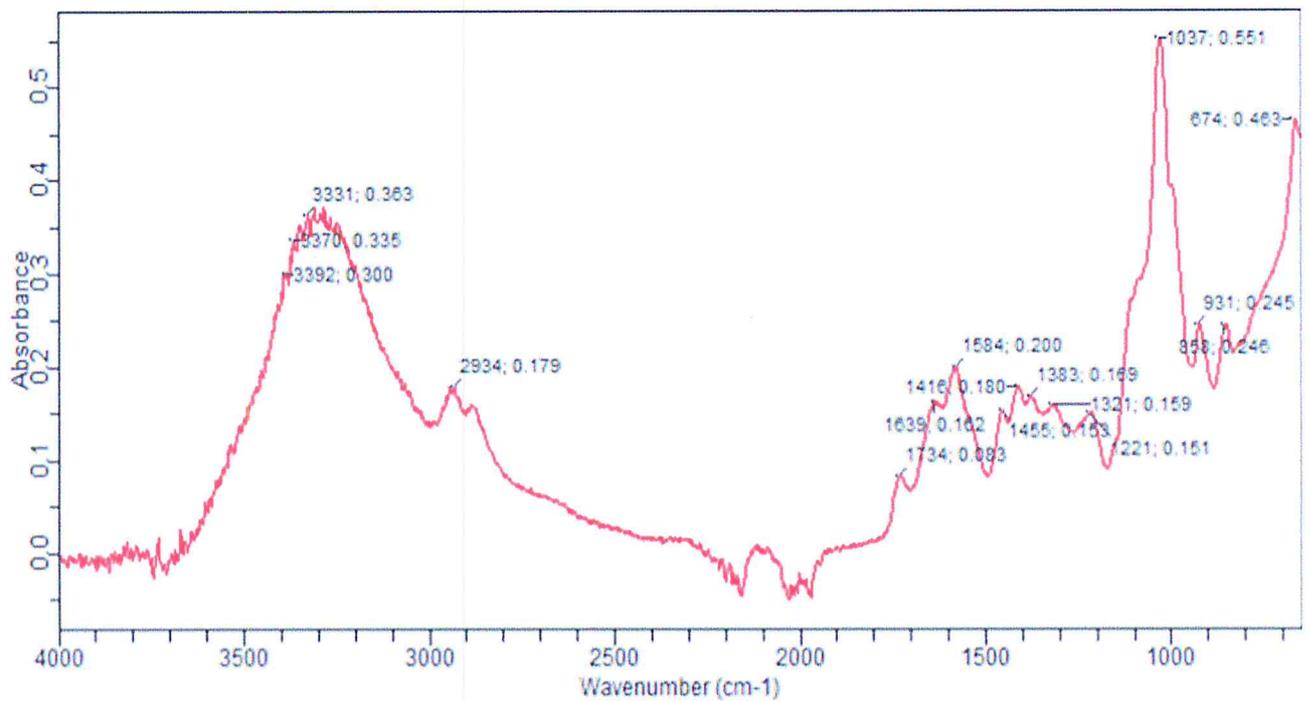
- (1).Chomon P, "Technique de l'ingénieur: Emballages plastiques- Procédés de transformation", 2008, Saint-Denis France.
- (2). Bouquerel F, "Etude théorique et expérimentale de l'enroulement d'un film plastique mince: rôle des effets aérodynamiques", 1993, 193.
- (3). Tortochot E, "Design : de la conception à la diffusion", 2004, Edition Bréal.
- (4). Stellman J-M, "Encyclopédie de la sécurité et de la santé", 2002, 3eme édition, Genève.
- (5). Michel F, Yves G, "Chimie et physico-chimie des polymères", 2013, 3ème édition, Dunod paris, 59-123.
- (6). Bicerano J, "Prediction of Polymer Properties", 1993, CRC Press Book, 60-97.
- (7). Jean-Luc S, Laurent F, Thierry H, "Chimie et physico-chimie des polymères", 2010, 2ème édition, Dunod paris, 59-123.
- (8). Krzysztof M, Martin M, "Polymer Science, A Comprehensive Reference", 2012, Newness, 200-215.
- (9). Akiyama S, Wheeler J-C, Meier D-L, Lichtenstadt I, The Astrophysical Journal, 2003, 584(2), 954-970.
- (10) . Holy N-R, Michel P, Philippe D, Biotechnol. Agron. Soc. Environ, 2006, 10 (3), 185-196.
- (11) .Batdorj B, Dalgalarondo M, Choiset Y, Pedroche J, Métro F, Prevost H, Chobert H, Chobert J-M, Haertlé T, journal of applied microbiology, 2006, 101(4), 837–848
- (12) .Larré C-S, Penninck B, Bouchet V, Lollier O, Tranquet S, Denery-Papini F, Guillon H-R, Journal of Experimental Botany, 2010, 61(6), 1771–1783.
- (13) .Corinne R-M, Alain B, Marc L, Comptes Rendus Chimie, 2008, 11(4-5), 370-379.
- (14). Vincent JFV. Arthropod Struct Dev, 2004, 33, 187.
- (15). Muzzarelli RAA, Jeuniaux C, Gooday GW, "Chitin in Nature and Technology", 1986, New York: Plenum Publishing Corporation.
- (16). Muzzarelli RAA, "Chitin", 1977, Oxford: Pergamon Press.
- (17). Crini G, Badot P-M, Guibal E, "chitine et chitosane du bipolymère à l'application", 2009, Presse Univ Franche-Comté.
- (18). Broussignac P, Chim Ind Genie Chim, 1968, 99, 1241.
- (19). Kurita K, Tomita K, Tada T, Ishii S, Nishimura SI, Shimoda K, J Polym Sci Part A Polym Chem, 1993, 31, 485.
- (20). Rhazi M, Desbrieres J, Tolaimate A, Alagui A, Vincendon M, Vottero P, Polym Int, 2000, 49, 337.

- (21). Agassant J.F., Haudin J.M., « Mise en forme des polymères thermoplastiques », 1991, in M. Carrega (éditeur), Dunod, Paris.
- (22). Agassant J.F., Avenas P., Sergent J.P., Vergnes B., Vincent M., « La Mise en forme des matières plastiques », 1996, 3ème édition, Technique et Documentation (Lavoisier), Paris.
- (23). Agassant J.F., Haudin J.M., « Mise en forme des polymères thermoplastiques », 2000, Matériaux industriels. Matériaux polymères, Dunod, Paris.
- (24). Andréa Stanojlovic D., « Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire », Université du Sud Toulon Var , 2006 , 43 .
- (25). Paul M, Sébastien J, Claude D, Thaddée M, François B, *Biotechnol Agron Soc Environ*, 2011, (15)2, 315-326.
- (26). Joana F .F., Mafalda A.C.Q., Cristina L.M.S., *Food and applied Bioscience Journal*, 2009,53, 963.
- (27). Ki-Myong K., Jeong H., Sung –Koo K., Curtist L.W., Milford H., *journal of food science E : Food engineering and physical properties*, 2006, 71(3),119-124 .
- (28). Hlaing H. , Kyaw N., Kyaw Myo N., Tin Tin A., Nyunt W. , *Jour. Myan. Acad. Arts & Sc*, 2005, 3(1), 60-72.
- (29). Ana-Maria D, « Synthèse et étude d'amidons modifiées pour le développement de procédés d'oxydation du benzopyrene, un modèle de polluant organique » ,2016, Université du Littoral Cote d'Opale, 2011, 51 -55.

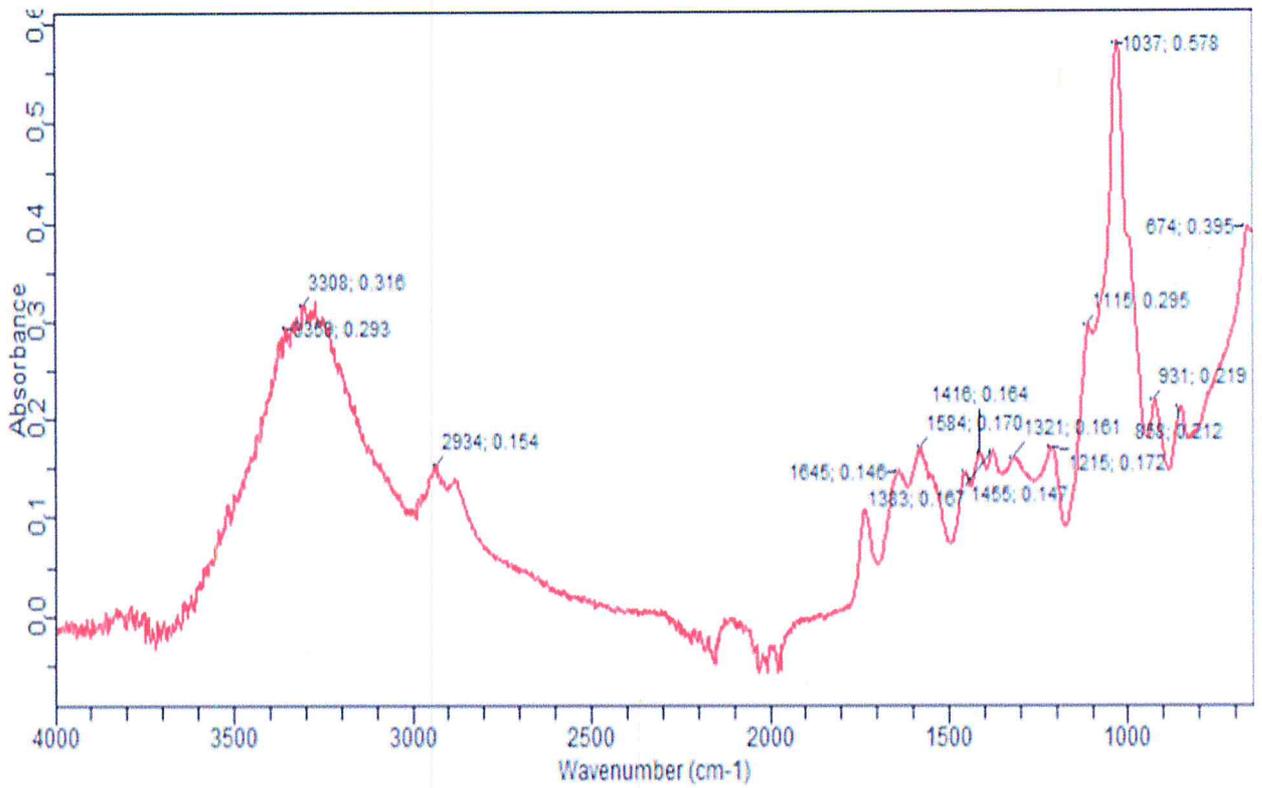
## Annexe



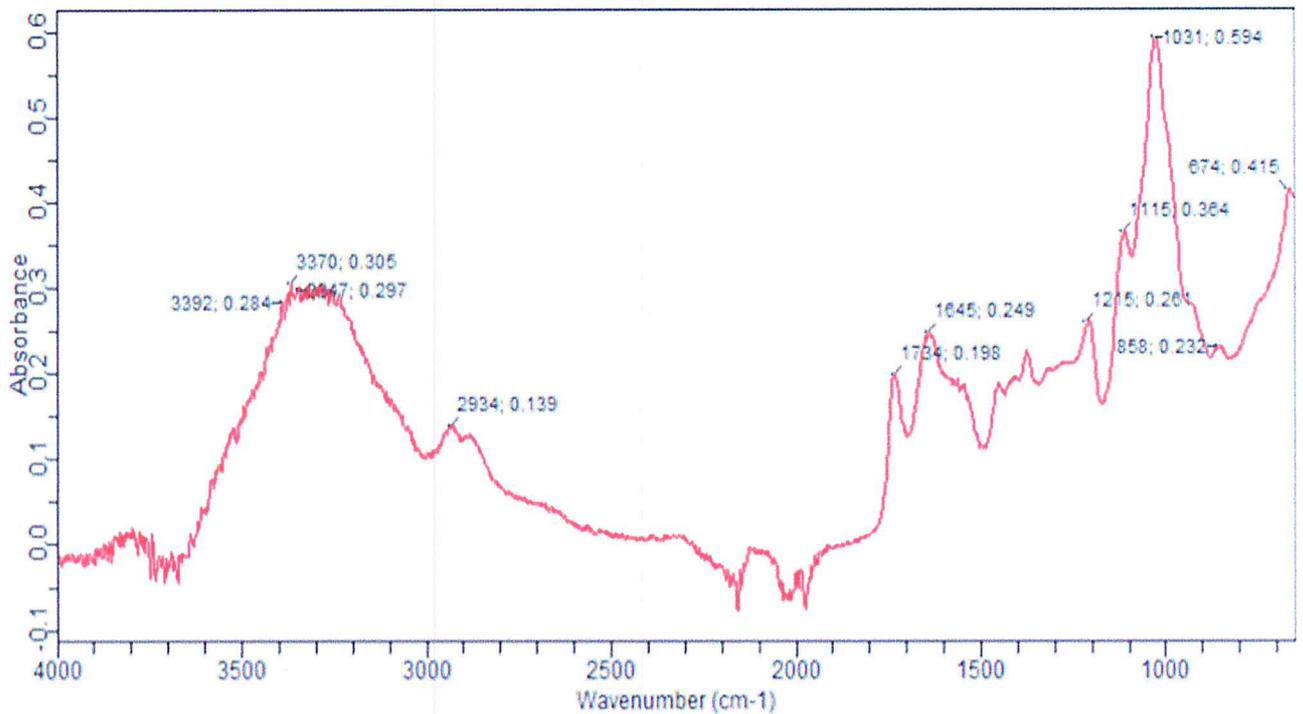
**Figure :** Spectre FTIR du film F1 à T=30°C



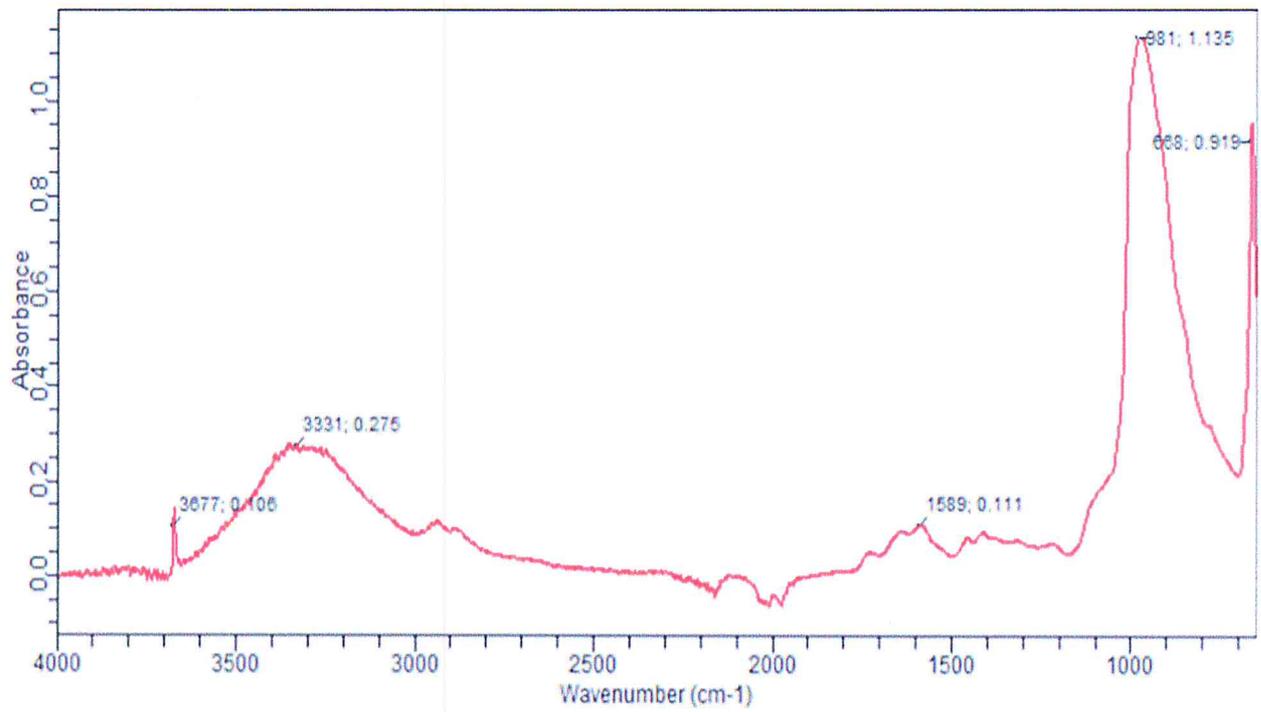
**Figure :** Spectre FTIR du film F1 à T=90°C



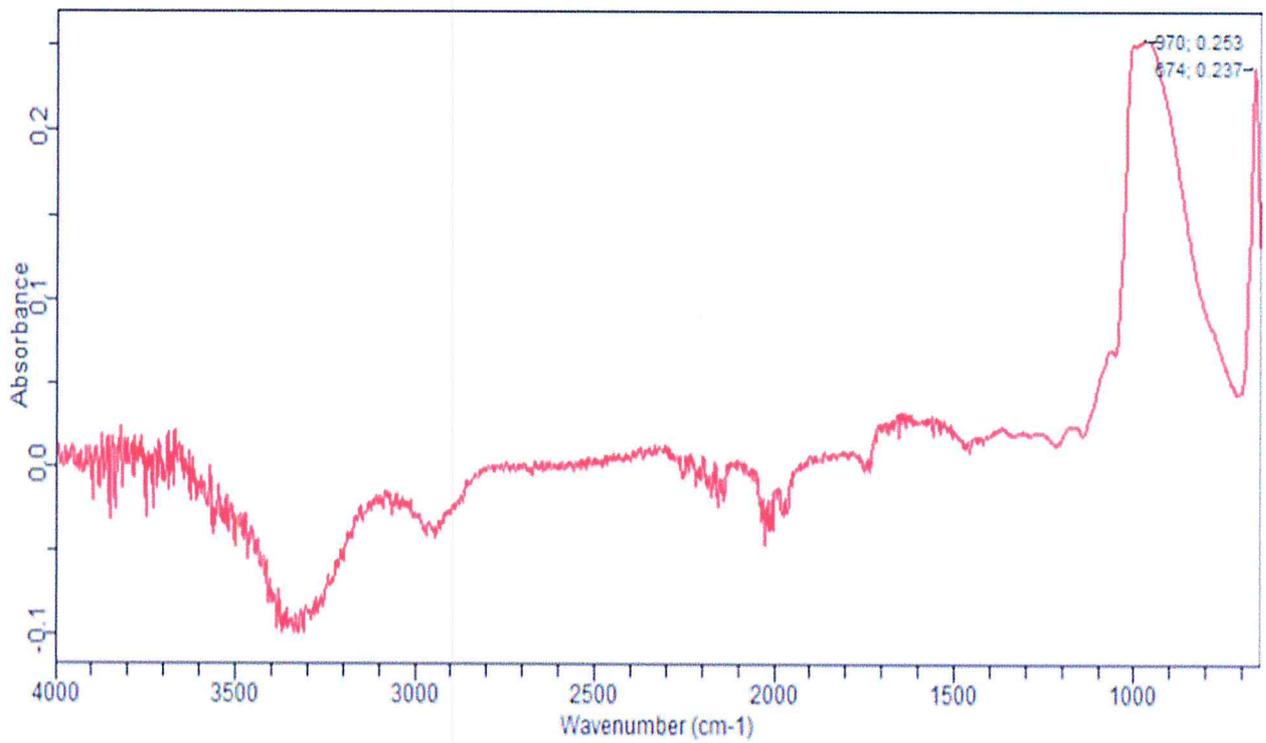
**Figure :** Spectre FTIR du film F1 à T=110°C



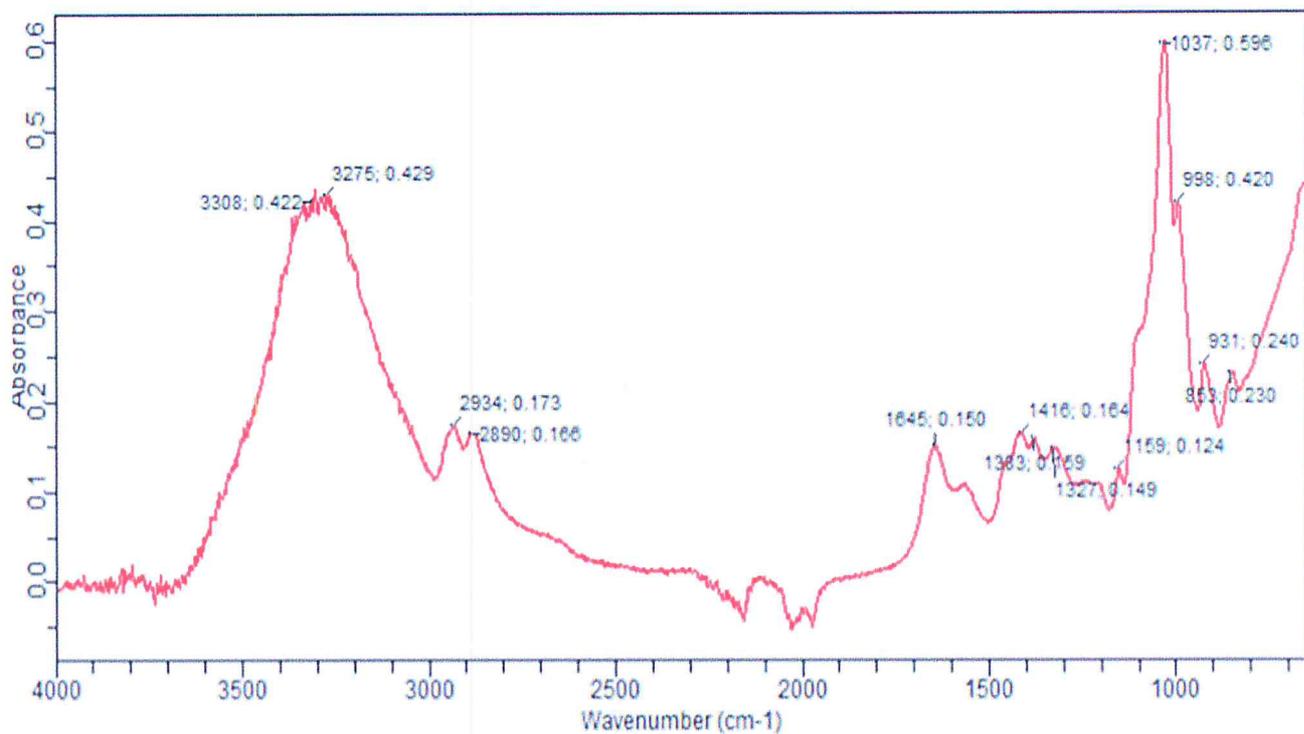
**Figure :** Spectre FTIR du film F1 à T=150°C



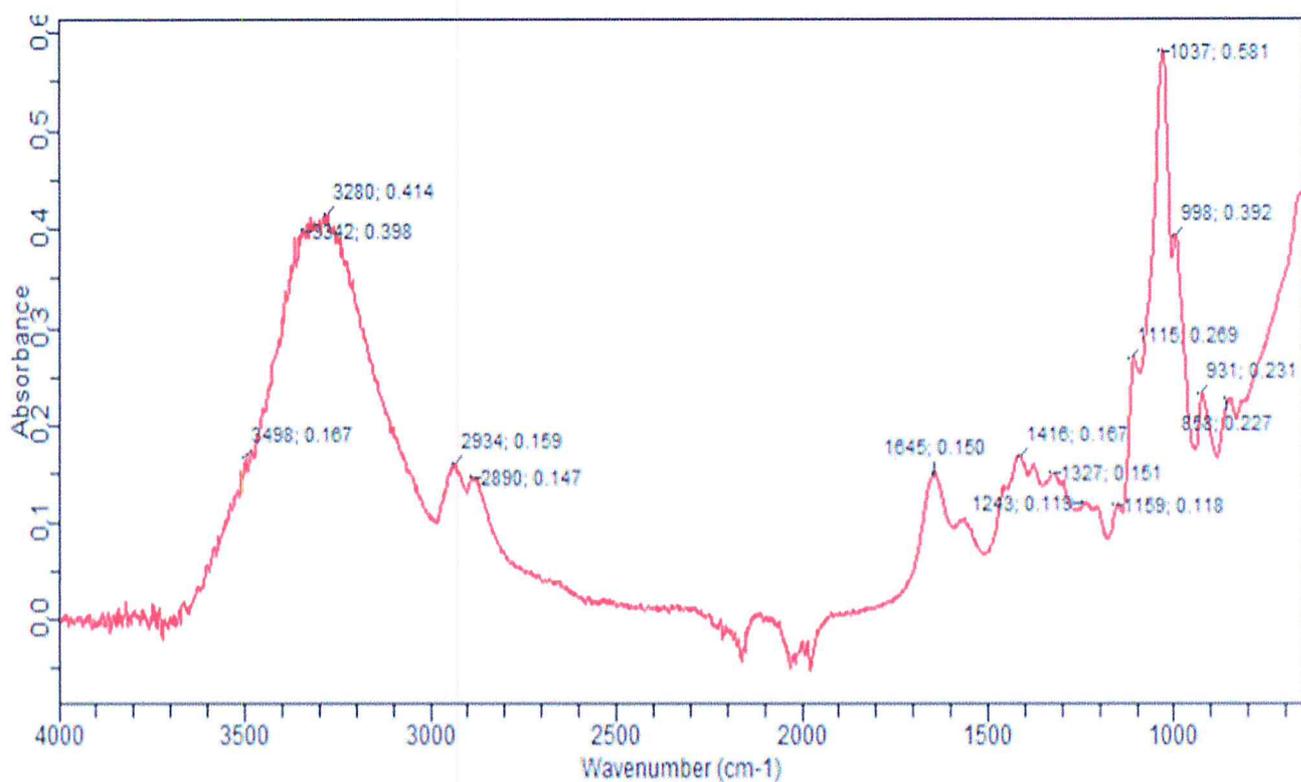
**Figure :** Spectre FTIR du film F1 à T=190°C



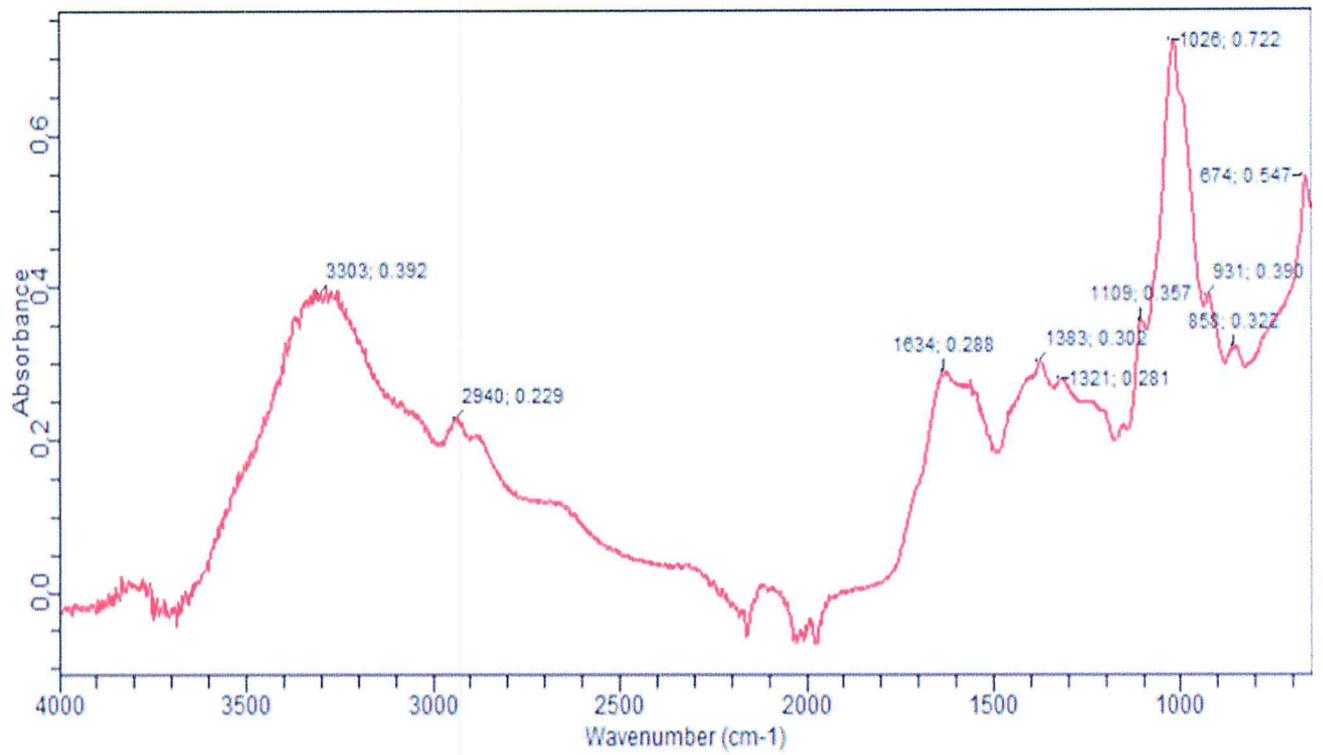
**Figure :** Spectre FTIR du film F1 à T=230°C



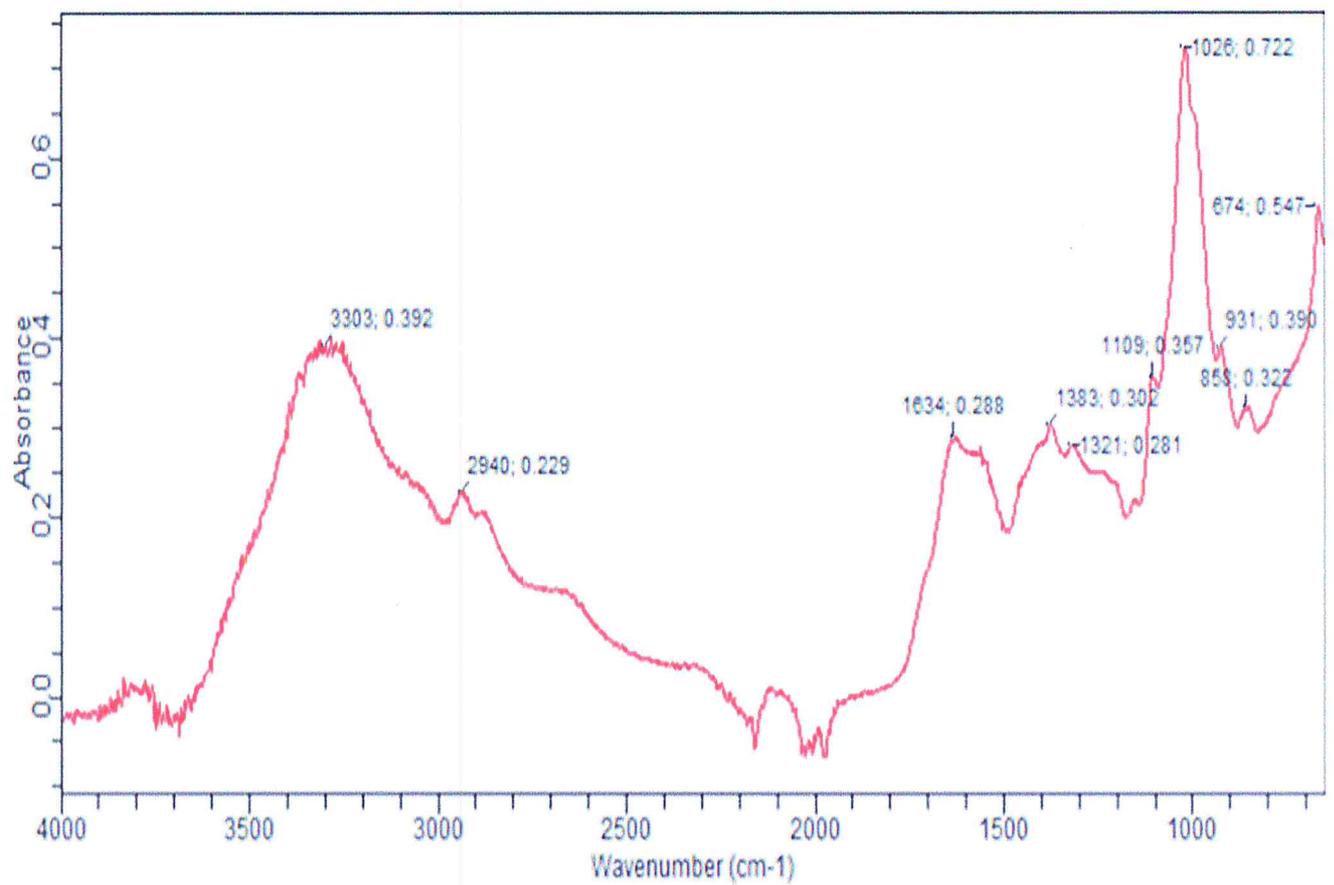
**Figure :** Spectre FTIR du film F2 à T=30°C



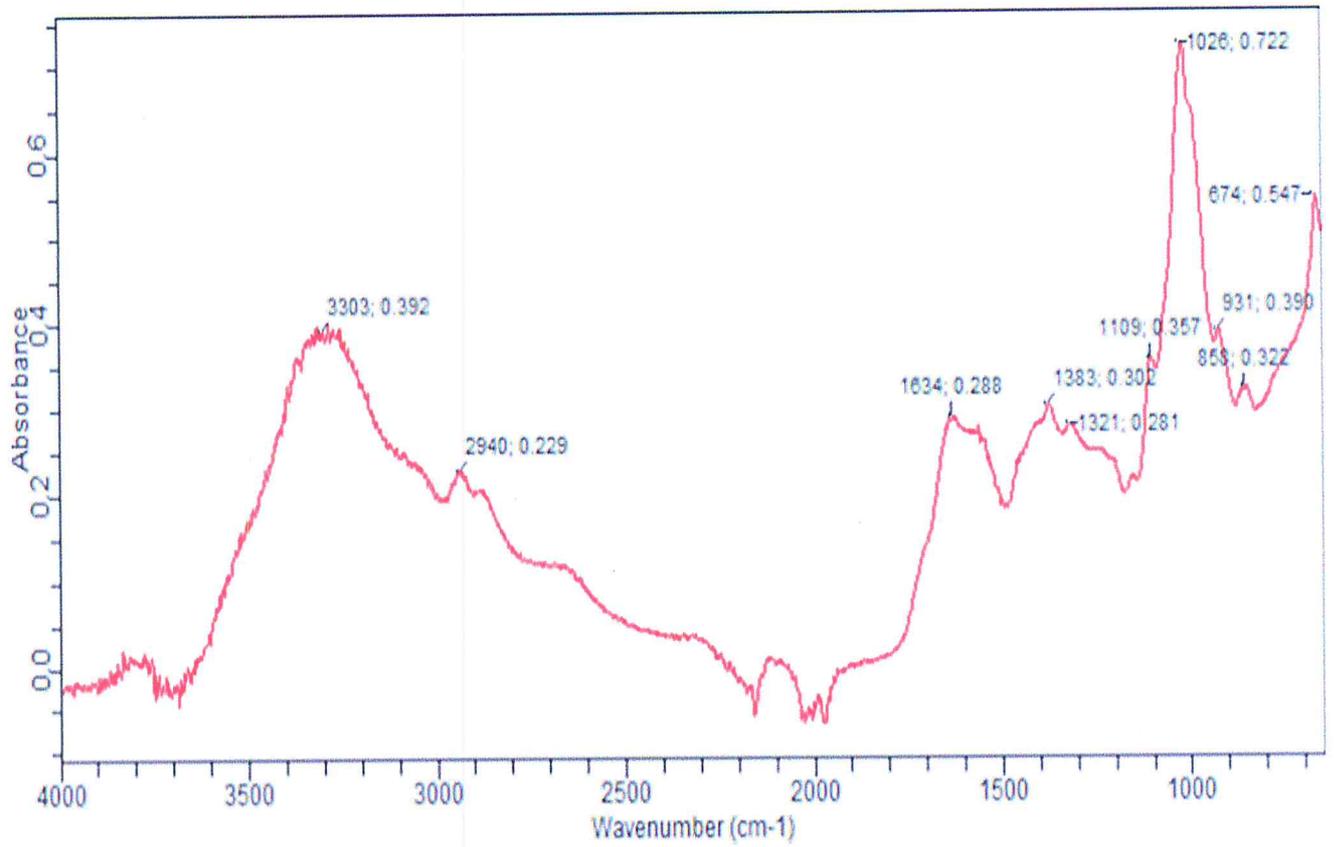
**Figure :** Spectre FTIR du film F2 à T=90°C



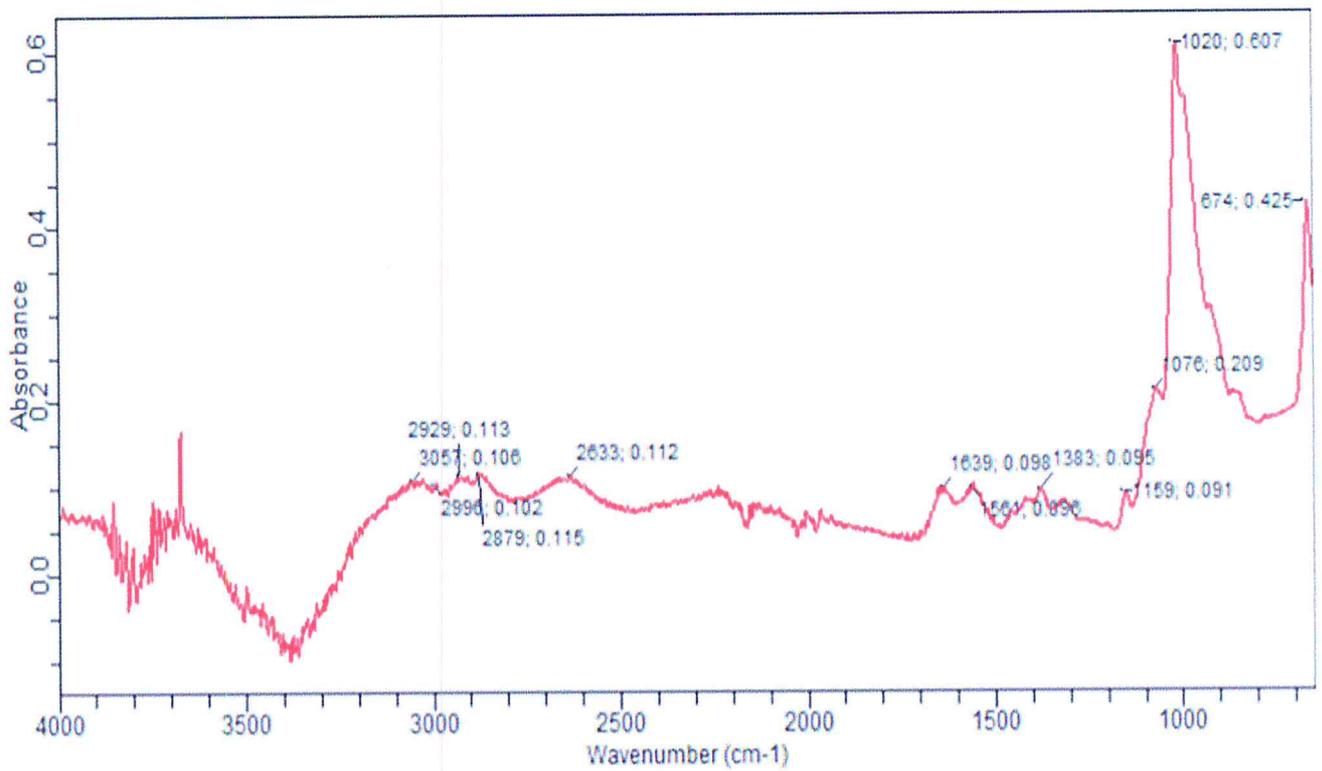
**Figure :** Spectre FTIR du film F2 à T=110°C



**Figure :** Spectre FTIR du film F2 à T=150°C



**Figure :** Spectre FTIR du film F2 à T=190°C



**Figure :** Spectre FTIR du film F2 à T=230°C

## *Préparation des films plastique à base de chitosane*

ملخص: في هنا العمل تم تحضير البلاستيك باستخدام مذيبين مختلفين (حمض اسيتيك و حامض اللاكتيك). يلاحظ ان الشيتوزان هو بوليمرات شبه بلورية, و استخدام حمض اللاكتيك يجعل من الممكن زيادة نسبة الطور غير المتبلور نسبة الى حمض الاسيتيك. و قد تأكدت هذه النتائج من خلال دراسة الانحلال في الحموضة المختلفة (1,2,7 و 9) في التربة و في الماء. اجريت دراسة الانحلال الحراري من خلال متابعة الوزن التي اظهرت ان فقدان الكتلة يتم عن طريق زيادة درجة الحرارة و تدعيم بواسطة التحليل الطيفي FTIR. ومن تم يلاحظ ان قد الانحلال اكتمل عند درجة حرارة 230 للبلاستيكي الذين تم إعدادهما.

**Résumé:** Dans ce travail, on a effectué la préparation des films plastique utilisant deux solvants différents "l'acide acétique et l'acide lactique". On note que le chitosane est un polymère semi-cristallin, et l'utilisation de l'acide lactique permet d'augmenter le taux de la phase amorphe par rapport à l'acide acétique. Ces résultats ont été confirmés par l'étude de la dégradation dans les différents pH choisis "1,2, 7 et 9", dans le sol et dans l'eau. L'étude de la dégradation thermique a été réalisée par un suivi pondéral qui a montré que la perte de masse s'effectue on augmentant la température et appuyée par spectroscopie FTIR. On note ainsi que la dégradation est complète à une température de 230 pour les deux films préparés.

**Abstract:** In this work, the preparation of plastic films using two different solvents "acetic acid and lactic acid" was carried out. It is noted that chitosan is a semi-crystalline polymer, and the use of lactic acid made it possible to increase the proportion of the amorphous phase compared with acetic acid. These results were confirmed by the study of the degradation in the various pHs chosen "1,2, 7 and 9", in the soil and in the water. The study of the thermal degradation was carried out by a weight follow-up, which showed that the loss of mass is carried out by increasing the temperature and it's supported by FTIR spectroscopy. It is thus noted that the degradation is complete at a temperature of 230 for the two films prepared.

**Mots clés :** plastification, chitosane, acide acétique, acide lactique, dégradation.

Par : Mlle MESLEM Nacira & MESSEBEL Aicha

*Département de Chimie  
Faculté des sciences de la Matière  
Université Ibn Khaldoun  
- Tiaret -*