

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de MASTER

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Eaux, Environnement Et Développement Durable

Intitulé du mémoire

**Valorisation du déchet de pomme de terre pour
la préparation de films plastiques
biodégradables à base d'amidon**

Réalisé par :

M^{elle}. BOUDJELLA Souad

M^{elle}. LAHRECH Nour El Houda

Encadré par :

Dr. BOUTEMAK Khalida

Année universitaire 2016/2017

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de recherche d'Analyses Fonctionnelles des Procédés Chimiques de l'Université SAAD DHALAB de Blida 1. Tout d'abord nous remercions DIEU le tous les puissants qui nous a donné le courage et l'ambition pour réaliser ce modeste travail.

Nos remerciements gracieusement notre promotrice docteur Mme Khalida Boutemak « Maître de conférence B » pour sa disponibilité à toute épreuve, pour sa gentillesse et sa patience qui nous a encouragé en permanence pendant la réalisation de ce mémoire. Grâce à leur suggestion et leur suivi continuel, nous avons pu apprendre ce qui est la chose la plus importante pour une initiation d'un chercheur : la méthodologie de la recherche scientifique. Elle a stimulé la discussion scientifique et elle nous a accompagnés dans la synthèse des résultats et dans la rédaction du document. Nous exprimons toutes nos gratitude.

Nos remerciements s'adressent plus particulièrement aux nos enseignants Professeurs M Omar Bouras, porteur de notre option de génie des procédés : Eau, Environnement et Développement Durable, M Ali Aouabed, M Abdelmalek Badis, M Mohamed Wahib Naceur, M Boualem Remini, M Menouer Boughedaoui et M Cheknane Omar ainsi que les autres enseignants pour leurs conseils précieuses durant les années d'étude.

Nos remerciements s'adressent aux membres de Jury d'avoir bien accepté d'évaluer ce travail, et nous profitons pour leur exprimer toute nos considérations.

Nos sincères remerciements s'adressent à l'ensemble des ingénieurs et techniciens des laboratoires de département de génie des procédés et spécialement pour les ingénieurs : Meriem, Rachid, Taher et Zahira.

Dédicace

Tout d'abord je tiens à remercier le tout « puissant Allah » qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail.

Je dédie ce modeste travail :

-A mes chers parents, en témoignage de ma profonde affection et ma reconnaissance pour leur amour, soutien, confiance et qui m'ont donné une éducation sans laquelle je n'avais pas pu évoluer dans la vie.

-A mes frères Ahmed et Fouad.

-A mes sœurs Fouzia, Meriem et Dalila.

-A mes belles sœurs Zoubida et Amira.

-A mon fiancé Riadh et sa famille.

*-A toute la famille BOUDJELLA, BOUGHALIA, HAFNAOUI ET
KADDOURI.*

-A mon binôme Nour El Houda et sa famille.

*-A mes amies : Wassila, Samira, Fatima, Manel, Meriem, Asma et
Khadidja.*

*-A ceux qui m'ont soutenus de près ou de loin et me souhaités toujours
la réussite et le bonheur.*

-A toute la promotion 2016-2017(EEDD).

Souâd

Dédicace

Tout d'abord je tiens à remercier le tout « puissant Allah » qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail.

Je dédie ce modeste travail :

-A mes chers parents, en témoignage de ma profonde affection et ma reconnaissance pour leur amour, soutien, confiance et qui m'ont donné une éducation sans laquelle je n'avais pas pu évoluer dans la vie.

-A mes frères Amin et Youcef.

-A mes sœurs Meriem, Affaf et Amina.

-A ma belle sœur Khalida.

-A mon chéri Mohamed.

-A toute la famille

-A mon binôme Souad et sa famille.

-A mes amies :Imen ,Amira, Fellal, sarah, Meriem.

-A ceux qui m'ont soutenus de près ou de loin et me souhaités toujours la réussite et le bonheur.

-A toute la promotion 2016-2017(EEDD).

Nour El Houda

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Liste des figures

Figure 1.1 : Bioplastiques constitués de plastiques biodégradables et biosourcés.

Figure 1.2 : Cycle du carbone.

Figure 1.3 : différents classe de bioplastiques biodégradables.

Figure 1.4 : capacité de production mondiale de bioplastique par types de matériaux.

Figure 1.5 : Structure moléculaire de l'amylose.

Figure 1.6 : Structure moléculaire de l'amylopectine.

Figure I.7 : Diagramme de diffraction des rayons X d'amidon natifs de type A et B.

Figure 1.8 : Gélatinisation des grains d'amidon.

Figure 2.1 : Structure de tubercule de Solanumtuberosum.

Figure 3.1 :Schéma descriptive représente les différentes étapes d'extraction d'amidon des épluchures de pomme de terre

Figure 3.2 : Schéma descriptive représente les différentes étapes de la production de film bioplastique à base d'amidon des épluchures de la pomme de terre.

Figure 3.4 : Rhéomètre Anton PaarModular Compact Rhéomètre MCR 303

Figure 3.4 : Microscope électronique à balayage MEB (JEOL JSM) de CDTA.

Figure 4.1 : Diffractogramme des Rayons X de l'amidon extrait.

Figure 4.2 : Variations de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement.

Figure 4.3 : Variations de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement.

Figure 4.4 : Variations de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.

Figure 4.5 : Variations de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement.

Figure 4.6 : MEB micrographies de la surface de film (E1).

Figure 4.7 : MEB micrographies de la surface de film (E2).

Figure 4.8 : MEB micrographies de la surface de film (E3).

Figure 4.9 : Spectre FTIR du l'échantillon E1.

Figure 4.10 : Spectre FTIR du l'échantillon E2.

Figure 4.11 : Spectre FTIR du l'échantillon E3.

Figure 4.12 : Pourcentages de perte de poids en fonction du temps d'incubation dans le compost des échantillons (E2) et le témoin.

Figure 4.13 : Pourcentages de perte de poids en fonction du temps d'incubation dans le compost des échantillons (E3) et le témoin.

Figure 4.14 : Augmentation de répartition en pourcentage de la masse en fonction de temps.

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Différentes classes de polymères issus des plantes.

Tableau 1.2 : Principales macromolécules des grandes cultures amylacées.

Tableau 1.3 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques.

Tableau 2.1 : Principales variétés de pomme de terre cultivées en Algérie.

Tableau 2.2 : Composition chimique des épluchures de *Solanum tuberosum* 1g/100g.

Tableau 3.1 : Réactifs utilisés.

Tableau 3.2 : Rôle des réactifs intervenants dans la synthèse de films.

Tableau 4.1 : Taux d'Humidité.

Tableau 4.2 : Taux de cendre.

Tableau 4.3 : Optimisation de durée de trempage.

Tableau 4.4 : Principales bandes dans le spectre IR-TF.

Tableau 4.5 : Pourcentage de matière soluble perdue lors de l'immersion.

LLISTE DES ABRIVIATIONS :

ADN : acide désoxyribonucléique.

ASTM : American Society for Testing and Materials.

ARN : acide ribonucléique.

BDPs : polymères biodégradable.

CDTA : centre de développement des technologies avancées.

DP : degré de polymérisation.

E1 : film bioplastique sans glycérol.

E2 : film bioplastique avec un seul plastifiant (13% en poids).

E3 : film bioplastique avec deux plastifiants de (13% en poids).

GES : gaz à effet de serre.

PBS : Poly (butylène succinate).

PCL : Polycaprolactone.

PE : Polyéthylène.

PEA : Polyesteramide.

PET : polyéthylène téréphtalate.

PHA : polyhydroxylacanoates.

PHB : polyhydroxy.

PHBV : polyhydroxybutyrate-valérate.

PHV : Polyhydroxyvalérate.

PLA : acide polylactique.

PLS : amidon plastifié.

PP : Polypropylène.

PVC : polyvinylchloride.

TPS : amidon thermoplastique.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'essayer de développer un protocole permettant de valoriser un déchet agricole (épluchures de pomme de terre) et de préparer des films plastiques biodégradables à base d'amidon. Le but étant de pallier à l'utilisation des polymères traditionnels qui constituent une source de pollution pour l'environnement. Les plastifiants tels que le glycérol et le diéthyle phtalate jouent le rôle important puisqu'ils se mettent entre les molécules d'amidon et facilitent donc leur mobilité les uns par rapport aux autres. Les différents films obtenus transparents ont été caractérisés par une faible résistance à l'eau et une forte biodégradabilité. L'observation par microscopie à balayage a montré que l'ajout de plastifiant a amélioré les propriétés des films préparés.

Mots clés: Déchet, films plastiques biodégradables, amidon, plastifiants.

Abstract

The objective of this work is to try to develop a protocol for the valorization of agricultural waste (potato peel) and to prepare biodegradable films based on starch. The aim is to compensate for the use of traditional polymers which constitute a source of pollution for the environment. Plasticizers such as glycerol and diethyl phthalate play an important role since they are placed between the starch molecules and therefore facilitate their mobility with respect to one another. The various transparent films obtained were characterized by low water resistance and high biodegradability. Observation by scanning microscopy showed that the addition of plasticizer improved the properties of the films prepared.

Keywords: waste, biodegradable films, starch, plasticizers.

المخلص

الهدف من هذا العمل هو محاولة وضع بروتوكول لتنمين النفايات الزراعية (قشور البطاطا) وصناعة أفلام بلاستيكية قابلة للتحلل على أساس النشا. الهدف من ذلك هو التعويض عن استخدام البوليمرات التقليدية التي تشكل مصدرا للتلوث البيئي. الملدنات مثل الجلسرين وثنائي إيثيل الفثالات تلعب دورا هاما لأنها توضع بين جزيئات النشا وبالتالي وتسهل بذلك حركتهم فيما يتعلق بعضها البعض. وقد تميزت الأفلام الشفافة المختلفة التي تم الحصول عليها بمقاومة منخفضة للماء وقابلية تحلل بيولوجي عالية. وأظهرت المراقبة بواسطة الفحص المجهرى أن إضافة الملدنات تحسن من خصائص الأفلام التي أعدت.

الكلمات المفتاحية: النفايات, الأفلام المتحللة, النشاء, الملدنات

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES BIOPLASTIQUES A BASE D'AMIDON.....	3
I.1. Notion de bioplastiques	3
I.2. Notion de biodégradabilité	3
I.3. Notion de compostabilité.....	4
I.4. Notion de matériaux biosourcés.....	4
I.5. Historique de bioplastique	5
I.6. Classification des bioplastiques	5
I.7. Capacité mondiale de production de bioplastiques	8
I.8. Générations de bioplastique biosourcés.....	8
I.9. Applications de bioplastiques	9
I.10. Avantages et inconvénients de bioplastique.....	10
I.11. Plastique à base d'amidon.....	11
I.11.1. Présentation de l'amidon.....	11
I.11.2. Plastification d'amidon.....	14
I.11.3. Transformation hydrothermique de l'amidon.....	14

CHAPITRE II

PRESENTATION DE LA BIOMASSE ETUDIEE.....	19
II.2. LES TUBERCULES	19
II.3. LES PRINCIPALES VARIETES CULTUVEES EN ALGERIE.....	21
II.4. COMPOSITION CHIMIQUE DES EPLUCHURES DE <i>salanum tuberosum</i>	21

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES.....	23
III.1. Objectif	23
III.2. Réactifs	23
III.3. Extraction de l'amidon	23
III.4. Optimisation de la durée de trempage.....	24
III.5. Caractérisation de la biomasse utilisée.....	25
III.5.1. Taux d'humidité.....	25
III.5.2. Taux de cendre.....	25
III.6. Caractérisation d'amidon extrait.....	26
III.6.1. Analyse par diffraction des RX	26

III.7. PROCÉDES DE PRÉPARATION DE FILMS PLASTIQUES	26
III.8. CARACTÉRISATION DE FILMS PLASTIQUES	28
III.8.1. Étude du comportement rhéologique.....	28
III.8.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	29
III.8.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR).....	30
III.8.4. Test de biodégradabilité	31
III.8.5. Absorption d'eau	31

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION.....	33
IV.1. CARACTÉRISATION DE LA MATIÈRE PREMIÈRE	33
IV.2. OPTIMISATION DE LA DURÉE DE TREMPAGE.....	33
IV.3. CARACTÉRISATION DE L'AMIDON EXTRAIT	34
IV.3.1. Analyse par diffraction des RX	34
IV.4. CARACTÉRISATION DU FILM PLASTIQUE	35
IV.4.1. Étude du comportement rhéologique	35
IV.4.2. Morphologie (microscopie électronique à balayage MEB)	38
IV.4.3. Spectroscopie infrarouge à transformation de Fourier (FTIR).....	39
IV.4.4. Test de biodégradabilité	41
IV.4.5. Absorption d'eau	43
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	45

INTRODUCTION GENERALE

Le dernier demi-siècle a été témoin du développement de matières plastiques synthétiques à partir de ressources pétrolières, et plus de 300 millions de tonnes de plastiques synthétiques sont produits annuellement à l'heure actuelle. La récente augmentation de la consommation des ressources pétrolières a conduit à des problèmes environnementaux tels que l'épuisement des ressources ainsi qu'un réchauffement climatique dû à une augmentation marquée du niveau de CO₂ atmosphérique. En plus de ces problèmes, les plastiques gaspillés utilisés dans des applications à court terme peuvent causer des dommages environnementaux à une grande variété d'animaux. Pour cela, les chercheurs ont proposé une solution alternative et ils ont offert un modèle de plastiques biosourcés, voire biodégradables appelés « bioplastiques ».

Les plastiques biodégradables sont fabriqués à partir d'une biomasse, une ressource entièrement renouvelable. Les plastiques biodégradables sont beaucoup mieux pour l'environnement, car les bioplastiques émettent moins de gaz à effet de serre et se dégradent beaucoup plus rapidement et leurs recyclages nécessitent moins d'énergie. Les plastiques biodégradables peuvent être réutilisés de manière plus efficace, ce qui leur donne un avantage évident.

C'est pour cela, que les matériaux à base d'amidon ont été introduits sur le marché pour des applications dans l'emballage comme alternatif aux poches en polyéthylène et en polystyrène expansé. Mais la plupart de ces matériaux d'origine naturelle ont de faibles propriétés mécaniques et sont sensible à l'humidité.

L'amidon se trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales, les tubercules et les légumineuses. C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable et peu coûteux. Une de ses propriétés naturelles est la possibilité de former des films, propriété intéressante que l'on peut améliorer chimiquement tout en assurant au produit formé, sa biodégradabilité originelle. L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels.

L'objectif de ce travail est de produire des films bioplastiques à partir d'amidon extrait d'un déchet agricole (épluchures de pomme de terre).

Ce travail présente deux parties principales :

La première partie est une synthèse bibliographique dans laquelle le premier chapitre exposera et décrira des généralités sur les bioplastiques et sur les bioplastiques à base d'amidon. Le second chapitre sera consacré la biomasse utilisée, les épluchures de la pomme de terre.

La seconde partie est une étude expérimentale consacrée à :

- L'extraction d'amidon des épluchures de pomme de terre.
- La détermination du taux d'humidité et de cendre dans la biomasse lignocellulosique étudiée.
- La caractérisation d'amidon extrait.
- La caractérisation qualitative des films bioplastiques produit.

A partir de l'interprétation des résultats expérimentaux, nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I
GENERALITES SUR LE
BIOPLASTIQUE A BASE D'AMIDON

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES BIOPLASTIQUES A BASE D'AMIDON

I.1. NOTIONS DE BIOPLASTIQUES

Les bioplastiques peuvent être définis comme les matériaux qui sont biosourcés et/ou biodégradables [1].

Les bioplastiques sont des nouveaux matériaux, d'un grand intérêt du 21^{ème} siècle, leurs productions et leurs consommations sont en développement à travers le monde. Ces matériaux nécessitent d'être soigneusement évalués pour la gestion des déchets et la durabilité. Généralement, les «bioplastiques» sont fabriqués à partir de ressources renouvelables telles que le maïs, les sucres, les pommes de terre, etc.

Il convient de rappeler que les plastiques biosourcés ne sont pas toujours biodégradables, et les plastiques biodégradables ne sont pas toujours biosourcés [2].

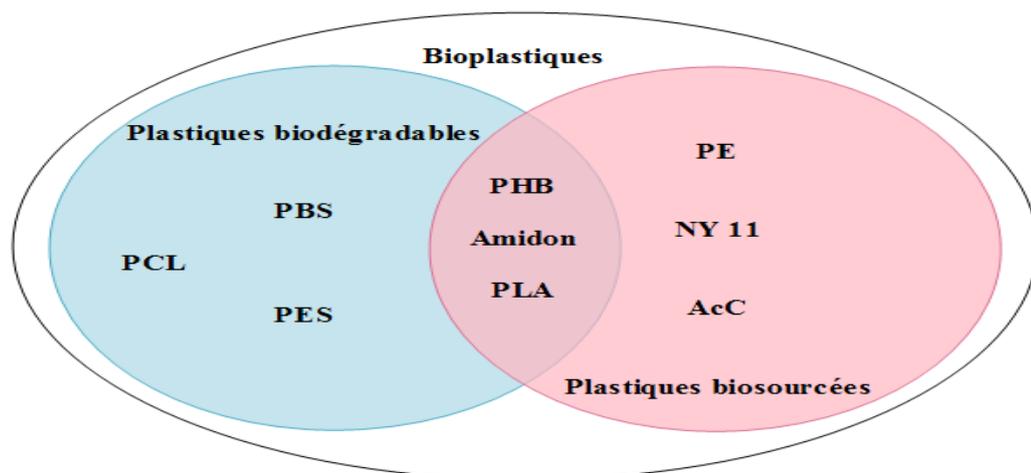


Figure.1.1 : Bioplastiques constitués de plastiques biodégradables et biosourcés [3].

I.2. NOTION DE BIODEGRADABILITE

Les plastiques biodégradables sont capables de subir une décomposition en H₂O, CO₂, CH₄ et/ou une biomasse nouvelle et éventuellement un résidu non toxique pour l'homme et l'environnement, dans laquelle le mécanisme prédominant est l'action enzymatique des micro-organismes, qui peuvent être mesurés par des tests standardisés, dans un laps de temps spécifié, sous des conditions d'élimination disponibles (norme ASTM D6813) [4]. Un point important à retenir est que le terme biodégradable est en lien avec la gestion de fin de vie du bioplastique [2].

I.3. NOTION DE COMPOSTABILITE

La compostabilité des plastiques est aussi définie par des normes standards. Selon la norme ASTM D6400, un plastique compostable est un plastique qui subit une dégradation par un processus biologique pendant le compostage, produisant du CO₂, de l'eau, des composés inorganiques et de la biomasse. Elle ne génère aucun résidu toxique. Le facteur temps contrairement à la notion de biodégradation est pris en considération. Un bioplastique biodégradable n'est donc pas nécessairement toujours compostable. Un bioplastique compostable est par contre toujours biodégradable. Finalement, tout comme le terme biodégradable, le terme compostable est en lien avec la gestion de fin de vie du bioplastique [5].

I.4. NOTION DE MATERIAUX BIOSOURCES

La norme ASTM définit un matériau biosourcé comme étant un matériau qui contient des composés carbonés dont le carbone provient de sources biologiques contemporaines (non-fossiles). Contrairement au carbone fossile, le cycle du carbone « jeune » ou « contemporain » présent dans les bioplastiques biosourcés est court. Ce cycle est représenté par la (Figure 1.2). Le terme biosourcé est en lien avec l'origine de la ressource du bioplastique [5].

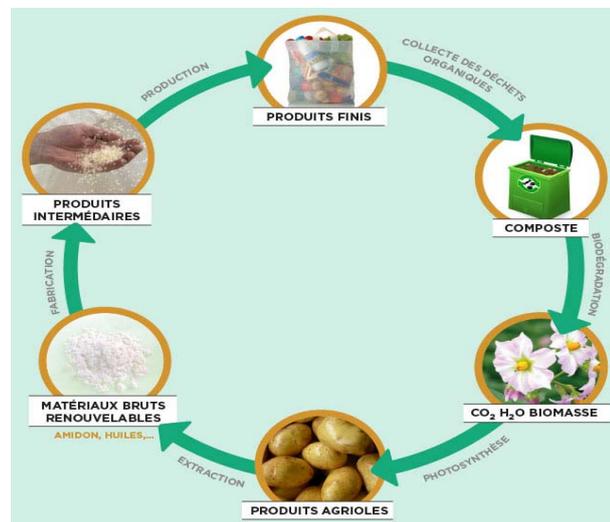


Figure 1.2 : Cycle du carbone [5].

I.5. HISTORIQUE DE BIOPLASTIQUES

L'histoire de bioplastique a été décrite comme suite [6] :

- **En 1941** : Henry Ford, a fabriqué les plastiques à partir de fèves de soja durant la seconde guerre mondiale qui a joué un rôle important dans le développement des bioplastiques.
- **En 1992** : Une société Metabolix, biosciences a fourni des solutions aux besoins des mondes pour les matières plastiques, les produits chimiques et de l'énergie.
- **En 2000** : La société Metabolix a lancé les programmes de recherche pour le développement des cultures industrielles d'ingénierie pour la production de bioplastiques.
- **En 2005** : Toyota a commencé à réaliser une usine pilote dans la ville de Toyota Hirose (Japon) pour tester la facilité de production de bioplastiques.
- **En 2006** : LONDON-NEC Corporation a mis au point un matériau bioplastique renforcé par les fibres, pour réduire l'impact environnemental des téléphones mobiles.
- **En 2010** : Cardia bioplastics CBMM fabrication (Malaisie) a développé la fabrication de produits bioplastiques.

I.6. CLASSIFICATION DES BIOPLASTIQUES

Les bioplastiques peuvent être classifiés selon leurs compositions chimiques, leurs méthodes de synthèse, leurs procédés de fabrication, leurs importances économiques ou leurs applications. La (figure 1.3) ci-dessous représente les quatre groupes des plastiques biodégradables [5] :

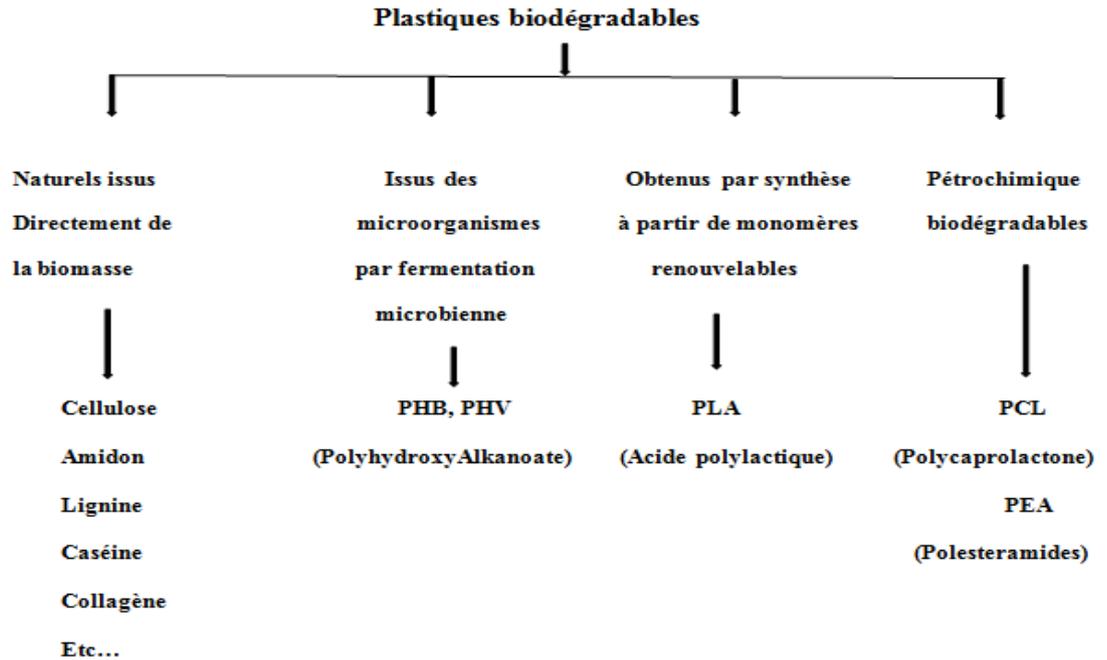


Figure 1.3 : Différents classes de bioplastiques biodégradables [5].

I.6.1. Bioplastiques naturels issus directement de la biomasse

Les bioplastiques naturels issus directement de la biomasse constituent les parois cellulaires des végétaux comme la cellulose et la lignine. On peut citer le cas de l'amidon. Ces polymères sont extraits directement à partir des plantes. Des monomères simples peuvent être également obtenus à partir des plantes après transformations chimiques et/ou enzymatiques par polymérisation de ces monomères. Les différentes classes de polymères issus des plantes sont présentées dans le tableau.1.1 [7].

Tableau 1.1 : Différentes classes de polymères issus des plantes [7].

Différentes classes de polymères issus des plantes					
Polysaccharides (plantes/algue)	Polysaccharides (par fermentation microbienne)	Protéines	Polyphénols	Polyesters	Autres polymères
Amidon, Cellulose, Agar, Alginate, Carraghénane, Pectine, Gommages, Konjac	Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane, Elsinane	Zéine, Gluten, Polyacides aminés	Lignines, Tannins, Acides humiques	Polymères d'acides lactiques (PLA) Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Polymères synthétisés à partir d'huile (nylon) Polyisoprènes : caoutchouc

I.6.2. Bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne

Ce groupe de bioplastiques est constitué de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA), dont le polyhydroxybutyrate (PHB) et le polyhydroxybutyrate-valérate (PHBV) qui sont les plus communs. Ces polyesters proviennent du mécanisme de survie de certains microorganismes qui les conservent et les accumulent comme source d'énergie et de carbone [5].

I.6.3. Bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables

Ces biopolymères sont transformés par synthèse chimique à partir des monomères issus de matières premières agricoles. On les appelle également biopolyesters car ils ont de nombreuses caractéristiques communes avec les polyesters courants. Le principal groupe de biopolyesters inclut les polylactides (PLA), produits par synthèse chimique de l'acide lactique qui est extrait des produits agricoles ou bien de déchets de l'industrie alimentaire [8].

I.6.4. Bioplastiques pétrochimiques biodégradables

De nombreux bioplastiques biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles. Les premiers développements de ces matériaux datent du début des années 70. Il s'agissait de développer des polymères combinant les bonnes propriétés d'usages des polymères conventionnels et la propriété d'être dégradée par les micro-organismes [9].

I.7. CAPACITES MONDIALE DE PRODUCTION DES BIOPLASTIQUES

La figure 1.8 montre les capacités de production mondiale des bioplastiques par type de matériau. Il existe des matériaux qui ont été ou sont commercialisés, y compris le nylon, le polypropylène, le polystyrène, le polycarbonate, le polychlorure de vinyle (PVC) et de nombreux autres plastiques traditionnels. L'Europe possède le plus grand marché mondial de bioplastiques; cependant, les capacités de production de l'Asie et de l'Amérique du Sud se développent rapidement [10].

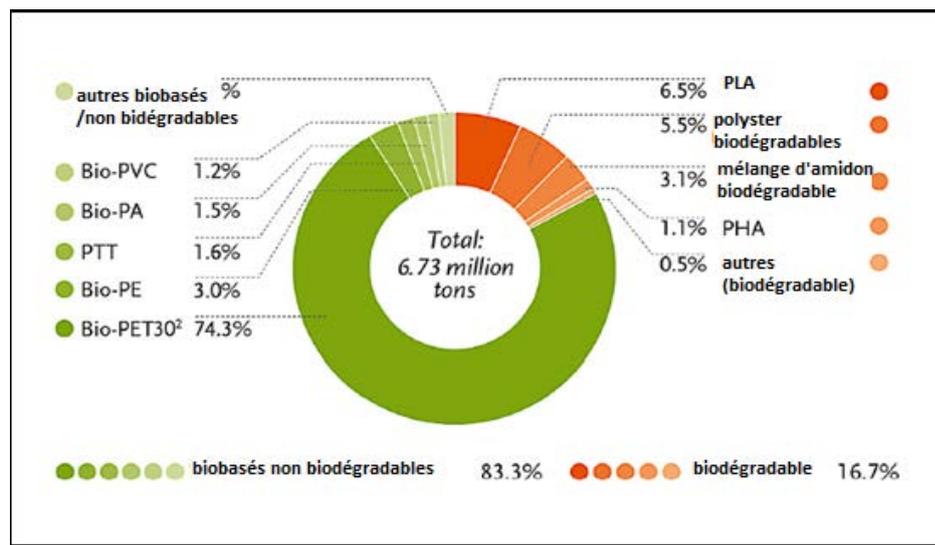


Figure 1.4 : Capacités de production mondiale de bioplastiques par type de matériau [10].

I.8. GENERATIONS DE BIOPLASTIQUES BIOSOURCES

I.8.1. Première génération

Elle provient principalement de matières premières agricoles alimentaires telles que le maïs, le blé, les pommes de terre et d'autres glucides [2].

I.8.1.1. Les plantes amylacées :

- **Les céréales**

Ces cultures sont riches en amidon et en alpha-polysaccharides qui comprennent les manomères de D-glucose sous deux formes : l'amylose et l'amylopectine. Parmi lesquelles nous avons : le blé, l'orge, le maïs, le manioc et le sorgho [11,12].

- **Les plantes amidonnées**

Elle repose globalement sur la pomme de terre, riche en amidon et qui est disponible durant toute la période de l'année. Le tableau 1.2 exprime la composition chimique des différentes cultures amylacées [13].

Tableau 1.2 : Principales macromolécules des grandes cultures amylacées [13].

Constituant %	Mais	Blé	Orge	Sorgho	Manioc	Pomme de terre
Amidon	65-72	57-70	52-64	55-65	65-82	14-24
Sucre	2,2	-	-	0,25	0,25	1,5
Protéines	9-12	12-14	10-11	2-3	2-3	0,6-3,5
Lipides	4,5	3	2,5-3	0,8	0,8	0,1

I.8.2. Deuxième génération de plastiques biosourcés

En raison des progrès réalisés en biotechnologie, La deuxième génération de plastiques biosourcés s'est éloignée des ressources alimentaires. Essentiellement, les polymères biosourcés similaires aux polymères biodégradables sont produits par des procédés de fermentation bactérienne en synthétisant à partir de ressources renouvelables, y compris la biomasse lignocellulosique comme l'amidon, la cellulose, les acides gras et les déchets organiques (ménagers) ou les microalgues [2].

I.9. APPLICATIONS DE BIOPLASTIQUES

Les bioplastiques montrent une grande demande sur le marché. L'industrie représente le plus grand champ d'application de ces matériaux, et parmi ces applications on a [2,14] :

- L'emballage
- L'automobile
- L'installation électrique et électronique

- L'industrie biomédicale.
- Le bâtiment et la construction.
- Les textiles
- L'agriculture et l'horticulture

I.10. AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES BIOPLASTIQUES

I.10.1. Avantages

Les bioplastiques présentent plusieurs avantages, parmi eux on cite les suivants :

- Les bioplastiques sont renouvelables, Compostables et contribuent à réduire la pollution de l'environnement.
- Réduction de l'empreinte carbone.
- Les bioplastiques génèrent moins d'émissions de gaz à effet de serre et ne contiennent pas de toxines.
- Les bioplastiques tels que le polyéthylène téréphtalate biosourcé (bio-PET) sont similaires aux plastiques à base de fossiles et peuvent être recyclés de la même manière que les plastiques classiques.
- Les bioplastiques biosourcés à la fin de leur vie, lorsque le recyclage n'est plus une option, ces matériaux peuvent être brûlés pour produire des énergies renouvelables et / ou être utilisés pour fabriquer des biocarburants.
- Les bioplastiques contribuent à l'augmentation de la fertilité des sols, la faible accumulation de matières plastiques dans l'environnement et la réduction du coût des déchets générés [2,15].

I.10.2. Inconvénients

- **Problèmes de recyclage :** Le matériau bioplastique pourrait contaminer le processus de recyclage. Par exemple, en travaillant avec les rayons infrarouges en système de séparation des déchets, les bioplastiques ne peuvent être séparés, d'où ils seront contaminés en présence des matières plastiques conventionnelles.
- **Réduction des matières premières:** les bioplastiques produits à partir de sources renouvelables pourraient réduire les réserves de matières premières. En outre, afin de réduire la consommation d'énergie lors de la production de bioplastiques et la concurrence potentielle avec les ressources agricoles pour les aliments et aussi pour fournir des sources supplémentaires de matières

premières, l'exploitation des sous-produits alimentaires est également la tendance actuelle [16].

I.11. PLASTIQUES A BASE D'AMIDON

Une classe importante de matières plastiques est représentée par des matières plastiques à base d'amidon. À partir du début des années 1990, les développements de recherche et de technologie ont permis de compléter des polymères naturels comme l'amidon (de maïs, pommes de terre, etc.) avec des macromolécules biodégradables afin d'obtenir des matériaux innovants thermoplastiques et biodégradables à l'échelle industrielle [17].

Les plastiques d'amidon peuvent être transformés en produits finis sur des machines à résines thermoplastiques standard légèrement modifiées. Les technologies de conversion utilisées comprennent le soufflage, l'extrusion, le thermoformage, le moulage par injection, le moussage et le revêtement par extrusion. La majorité des matières plastiques d'amidon sont produites par modification chimique et extrusion / mélange d'amidon natif et de ses dérivés [18].

I.11.1. Présentation de l'amidon

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose $C_6H_{12}O_6$. Il est l'un des meilleurs polymères biodégradables. C'est une molécule de réserve pour les plantes supérieures et un constituant essentiel de l'alimentation humaine. L'amidon représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve stocké dans les organes de réserve de nombreuses plantes :

- les graines, en particulier les céréales (maïs, blé, riz)
- Les légumineuses
- les racines (manioc)
- les tubercules (pomme de terre) et rhizomes [19].

L'amidon se trouve dans les organes des plantes sous forme semi-cristalline en granulés relativement denses, insolubles dans l'eau froide et ayant une taille variant de 1 à 100 μm selon l'origine botanique [20].

I.11.1.1. Composition de l'amidon et structure de base

L'amidon est composé principalement de l'amylose, polymère linéaire (non branché) et l'amylopectine (polymère branché en α (1-6)). Il est constitué d'entités granulaires semi-cristallines qui résultent d'une organisation de ses deux constituants. Ces deux structures, en association avec des protéines de réserve, sont enfermées dans un grain d'amidon [19]. Généralement, l'amidon contient 20-25% d'amylase et 75-80% d'amylopectine [18]. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (tableau.1.3) [21].

Tableau.1.3 : Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques [21].

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

- **L'amylose**

L'amylose (Figure.1.5) est un polymère linéaire formé d'environ 600 molécules de glucose liées par des liaisons α (1-4). Il constitue généralement 20 à 30 % de l'amidon. Sa masse moléculaire varie entre 105 et 106 g/mol. Il est présent de 20 à 30% dans le blé et la pomme de terre [22].

Le degré de polymérisation (DP) varie entre 100 et 10000. Chaque macromolécule est terminée par une unité réductrice et un non réducteur [20]. En général, plus il y a d'amylose, plus il y a de zones cristallines [19].

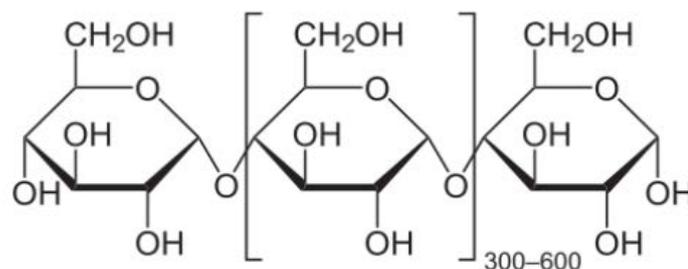


Figure 1.5 : Structure moléculaire de l'amylose [19].

- **Amylopectine**

Les molécules de glucose (jusqu'à 2 millions de résidus) forment une chaîne linéaire, elles sont reliées entre elles par des liaisons α -1,4-glycosidiques (comme dans l'amylose). La chaîne est ramifiée par des liaisons α -1,6 glycosidiques donnant à l'amylopectine une structure arborescente (Figure.1.6) [19].

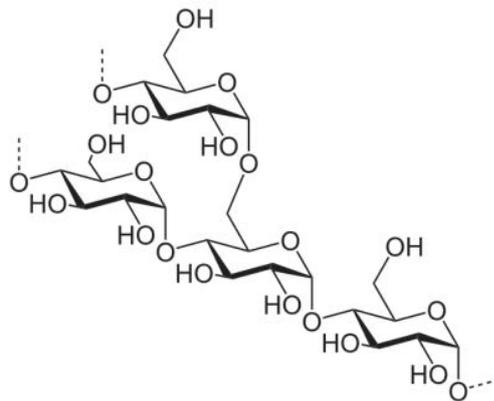


Figure 1.6 : Structure moléculaire de l'amylopectine [19].

La molécule d'amylopectine possède des masses molaires de l'ordre de plusieurs millions ($M_w = 10^8$ g.mole⁻¹), soit nettement plus élevées que l'amylose [19], ce qui fait d'elle la plus grosse macromolécule connue à ce jour [22].

I.11.1.2. Cristallinité d'amidon

La nature semi-cristalline des amidons natifs a été mise en évidence par diffraction des rayons X à poudre. Les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes selon leur diagramme de diffraction [23] :

- **Le type A :** Caractérise des amidons de céréales, le spectre de diffraction des rayons X présente des pics pour 2θ égal à 9,9 ; 11,2 ; 15 ; 17 ; 18.1 et 23°.
- **Le type B :** Caractérise des amidons de tubercule et de céréales riches en amylose, le spectre de diffraction des rayons X présente les pics pour 2θ égal à 5,6 ; 15 ; 17 ; 22 et 24°.
- **Le type C :** Caractérise des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B.

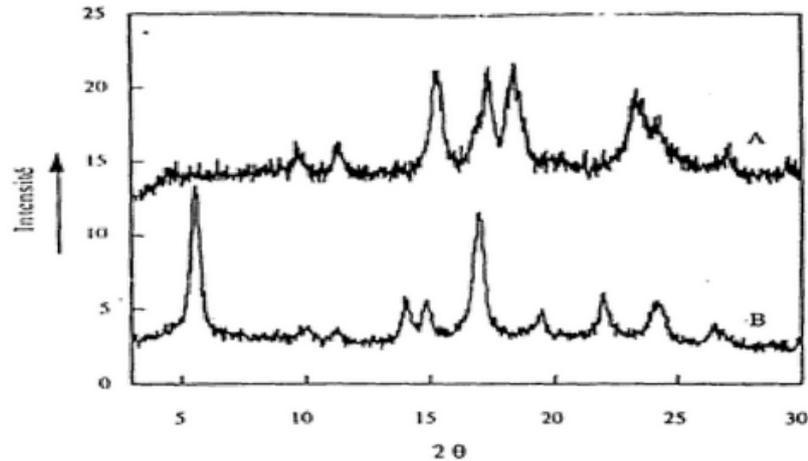


Figure I.7 : Diagramme de diffraction des rayons X d'amidon natifs de type A et B [23].

I.11.2. Plastification d'amidon

L'amidon sous forme de granulé, ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie [28]. En raison de nombreuses liaisons hydrogène intermoléculaires existant entre les chaînes, la température de fusion (T_m) de l'amidon est supérieure à sa température de dégradation. Par conséquent, pour élaborer un matériau en matière plastique, il est nécessaire d'introduire une teneur élevée en eau et / ou certains plastifiants non volatils (glycerol, sorbitol, ...) qui diminuent la température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_m), l'amidon et les plastifiants sont mélangés sous traitement thermomécanique. Ces matières plastifiées sont actuellement appelées «amidon thermoplastique» ou «amidon plastifié» [24].

I.11.3. Transformations hydrothermiques de l'amidon

- **Phénomène de Sorption**

Le phénomène de sorption s'explique par la fixation de molécules d'eau, par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes, sur les groupements hydroxyles de l'amidon. Dès le commencement de l'adsorption, les molécules d'eau rompent les liaisons existantes entre les groupes hydroxyles présents sur les chaînes d'amidon, établissant ainsi un pontage par des liaisons hydrogènes ayant pour effet une dilatation du réseau macromoléculaire.

- **Processus de gélatinisation**

Est un terme employé pour décrire les changements irréversibles qui accompagnent la destruction de la structure du granulé d'amidon. Plusieurs étapes pour le phénomène de gélatinisation sont décrites:

- ✚ **La diffusion du plastifiant** : en présence de cisaillement et de chauffage, le plastifiant entre dans les granules, occupant les espaces vides et les zones peu denses (amorphes), sans casser les liaisons hydrogènes entre couches.
- ✚ **L'amylose s'infiltré dans le plastifiant** : les chaînes d'amylose commencent à bouger et s'extirpent du granulé par diffusion.
- ✚ **Le gonflement du grain** : après la migration des chaînes d'amylose dans le plastifiant, le granulé commence à gonfler et à perdre la biréfringence. Cela va entraîner la création d'espace nécessaire pour la fusion de la partie cristalline et l'augmentation de l'entropie du système.
- ✚ **La fusion de la cristallinité** : les doubles hélices de l'amylopectine se déroulent, évoluant d'une structure semi-cristalline à une structure amorphe analogue à celle de l'amylose.
- ✚ **La plastification ou gélation** : les chaînes libérées d'amylose ou d'amylopectine commencent à former de nouvelles liaisons hydrogènes, formant un nouveau réseau de polymère [25].

L'état final est appelé empois d'amidon. L'obtention d'empois d'amidon est donc une déstructuration irréversible du grain conduisant à une solution comprenant des granules gonflés et des macromolécules solubilisées [21].

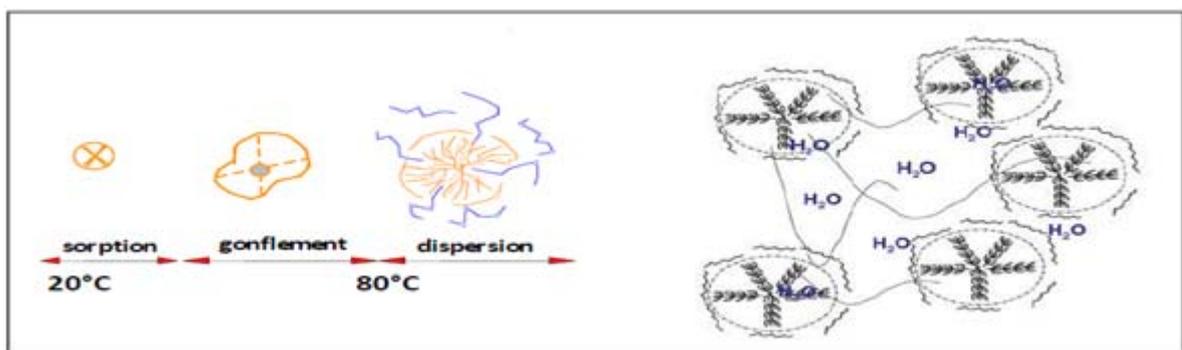


Figure 1.8 : Gélatinisation des grains d'amidon [23].

❖ Phénomène de Rétrogradation

La gélatinisation correspond au passage d'un état cinétiquement métastable à un état instable, où les chaînes se réorganisent. Lorsque la température diminue, l'amidon gélatinisé se réorganise pour atteindre un état énergétiquement plus stable. Les chaînes se recombinent sous forme de double hélice mais de manière aléatoire. La recristallisation se produit de proche en proche. Cette recristallisation porte le nom de rétrogradation. Au cours de ce phénomène, la solubilité de l'empois diminue pour finalement donner un gel

blanc et opaque, mélange d'amylose et d'amylopectine. Dans le gel d'amidon, l'amylose recristallise plus vite que l'amylopectine [21].

I.11.4. Mise en forme de films plastiques

Les procédés de transformation utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les polymères synthétiques. Parmi ces procédés on trouve :

- ✚ **L'extrusion:** C'est un procédé de transformation en continu. Le matériau granulé est introduit dans un tube chauffé muni d'une vis sans fin. Le matériau ramolli et homogénéisé est poussé, comprimé puis passe à travers une filière à la sortie de laquelle la mise en forme est faite.
- ✚ **Le casting ou « coulage » :** Consiste à solubiliser de l'amidon selon une formulation permettant d'obtenir un film. La solution obtenue est généralement étalée sur un support et l'eau évaporée à température ambiante ou plus élevée [26].

I.11.5. Types de bioplastiques à base d'amidon

❖ **Amidon thermoplastique**

En plasturgie, l'amidon peut être utilisé de deux manières, soit (1) comme amidon déstructuré, en entrant dans la composition de mélanges, soit (2) comme polymère de grande masse moléculaire, en modifiant sa structure moléculaire à l'aide d'un plastifiant. Dans le deuxième cas, les termes « *Thermoplastic Starch* » (TPS) ou « *Platicized Starch* » (PLS) sont employés pour désigner cette utilisation. Cette section traite le deuxième cas, c'est-à-dire l'utilisation directe de l'amidon en tant que polymère pouvant constituer un thermoplastique biosourcé [16].

❖ **Les mélanges de polymères**

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile dans l'optique de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées [20]. Le mélange de l'amidon thermoplastique (TPS) avec d'autres polymères se fait souvent en utilisant une extrusion à double vis à des températures élevées. Le TPS lorsqu'il est mélangé avec d'autres polymères biodégradables, tels que le PVA ou les polyesters aliphatiques comme l'acide polylactique (PLA), le polycarprolactone (PCL) et le poly (3-hydroxybutyrate) (PHB), produit un mélange de polymères complètement biodégradable [2].

I.11.6. Applications de plastiques à base d'amidon

Différents types de sacs tels que les sacs à ordures, les sacs à provisions et les sacs de compost sont fabriqués à partir de polymères à base d'amidon. Il a également été utilisé dans des applications d'emballage souples telles que des sacs extrudés et des filets pour les fruits et les légumes frais. Les applications d'emballage rigides comprennent des plateaux thermoformés pour l'emballage des aliments frais et de produits alimentaires de qualité. Les plastiques à base d'amidon trouvent d'autres applications dans l'agriculture et l'horticulture y compris, le paillis, le film couvrant et les pots de plantes [2].

CHAPITRE II
PRESENTATION DE LA BIOMASSE
ETUDIEE

CHAPITRE II

PRESENTATION DE LA BIOMASSE ETUDIEE

II.1. POMME DE TERRE (*Solanum tuberosum*)

La pomme de terre se situe au 4^{ème} rang de l'ensemble des cultures vivrières dans le monde derrière le maïs, le blé et le riz [27]. Elle est la première culture non céréalière au monde d'origine de l'Amérique du sud. C'est une plante vivace de la famille *Solanacées* de genre *Solanum tuberosum* pouvant atteindre un mètre de hauteur. La pomme de terre est riche en amidon et en oligo-éléments comme le potassium, le phosphore, le fer et le magnésium. Beaucoup de variétés sont cultivées en Algérie. A titre d'exemple, la *spunta*, *fabula*, *nicola*, *diamont* et *désirée*,...dans les régions littorales, sublittorales, atlas telliens et les hauts plateaux [28]. Bien que la pomme de terre est destinée à la consommation alimentaire, mais ses déchets sont utilisés dans l'industrie pharmaceutique, le textile, par l'industrie papetière [29].

Selon Arthur Cronquist, la classification botanique de la pomme de terre est la suivante :

Règne : *Plantae*

Classe : *Magnoliopsida*

Sous classe : *Asteridae*

Ordre : *Solanales*

Famille : *Solanaceae*

Genre : *Solanum*

Espèce : *Solanum tuberosum*

II.2. LES TUBERCULES

II.2.1. La description

Une pomme de terre est donc un tubercule issu d'un renflement d'une tige souterraine qui va grossir, alimenté par la végétation en surface et les racines. C'est un organe de stockage substances de réserve produites par la photosynthèse. La (figure.2.1) montre la structure de tubercule de *Solanum tuberosum* [30].

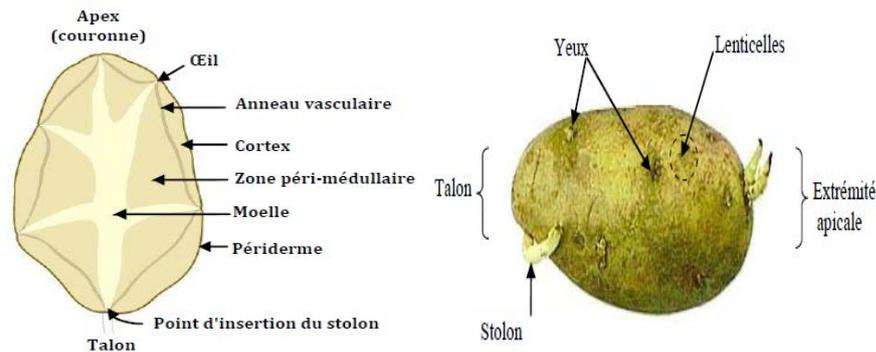


Figure.2.1. Structure de tubercule de *Solanum tuberosum* [27,31].

II.2.2. Composition chimique du tubercule

Le tubercule est constitué, majoritairement d'une teneur de 75% d'eau, le reste est formé par la matière sèche : 20% amidon, 2,5% protéines, 1,8% fibres, 0,15% acides gras et 0,55% (sucres, acide aminés, vitamines et sels minéraux) [30].

II.2.3 Production de *Solanum tuberosum* en Algérie

Elle est majoritairement cultivée dans les régions : littoral, sublittoral, atlas tellien et les hautes plaines [28].

- ❖ Primeur (plantation octobre-novembre) dans : Boumerdes, Tipaza, Skikda, Alger, Mostaganem et Tlemcen.
- ❖ Saisonnière (plantation janvier-mars) dans : Ain-defla, Mascara, Mila, Souk-ahras, Boumerdes, Mostaganem, Sétif, Tizi-ouzou, Tiaret, Tlemcen, Batna, Chlef, Bouira et El-oued.
- ❖ Arrière-saison (plantation juillet-août) dans : Ain-defla, Mascara, Guelma, Chlef, El oued, Tlemcen, Mostaganem et Djelfa.

Le tableau suivant exprime la production de *Solanum tuberosum* en Algérie dans les cinq dernières années [32].

Tableau 2.1 : Production Algérienne de *Solanum tuberosum* 2011-2015.

Année	2011	2012	2015
Production de pomme de terre (tonnes)	3 800 000	4 300 000	4 500 000

II.3. PRINCIPALES VARIETES CULTUVEES EN ALGERIE

Cent vingt variétés sont classées au catalogue Algérien des espèces et variétés cultivées. Le tableau suivant exprime les variétés cultivées selon leurs couleurs [28].

Tableau.2.2 : Principales variétés de *Solanum tuberosum* cultivées en Algérie [28].

Variétés rouges	Variétés blanches
Brentina	Spunta
Désirée	Fabula
Kondor	Nicola
	Diamant
	Timate
	Atlas

II.4. COMPOSITION CHIMIQUE DES EPLUCHURES DE *Solanum tuberosum*

L'eau est le constituant majeur des épluchures de *Solanum tuberosum* avec une teneur de 83,3%. Elles contiennent des quantités suffisantes de l'amidon, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Tableau 2.3) [33].

Tableau 2.3 : Composition chimique des épluchures de *Solanum tuberosum* 1g/100g [34].

Composantes (poudre)	Teneur minimale et maximale %
Eau	83,3-85,1
Protéines	1,2-2,3
Total lipides	0,1-0,4
Total carbohydrates	8,7-12,4
Amidon	7,8
Total fibres	2,5
Cendres	0,9-1,6

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

CHAPITRE III

MATERIELS ET METHODES

III.1. OBJECTIF

Ce travail a pour objectif la préparation d'un bioplastique à partir d'une biomasse «épluchures de pomme de terre ». Le procédé de conversion de ces épluchures en bioplastique est subdivisé en deux parties principales : Extraction de l'amidon «Biopolymère» et préparation du bioplastique.

III.2. REACTIFS

Les réactifs utilisés dans les deux parties sont représentés dans le tableau.3.1 suivant :

Tableau 3.1 : Réactifs utilisés

Réactifs	Origine
Na ₂ S ₂ O ₅	Allemagne
HCL 36,5-38%	Sigma Aldrich, France
NaOH	Panreac, Espagne,
Glycérol 99.5%	Panreac, Espagne
DiéthylePhtalate98.5%	-
Ethanol 96%	Panreac, Espagne

III.3. EXTRACTION DE L'AMIDON

L'amidon est extrait à partir des épluchures de pomme de terre collectées d'un restaurant local, en adoptant les étapes suivantes [35, 36].

III.3.1. Préparation des épluchures

100 g des épluchures sont lavées pour éliminer la saleté, elles sont ensuite découpées sous forme de carré.

III.3.2. Trempage

Les épluchures préparées ont été trempées dans une solution de métabisulfite de sodium (Na₂S₂O₅) (0.2M) avec un rapport : épluchures - solution de trempage égal à 1/6,

sous agitation à une vitesse de 250 tr/min à l'aide d'un malaxeur de type "WiseStir HS-30D", à une température égale à 35°C pendant 60 min.

III.3.3. Broyage

Après l'opération de trempage, les épluchures de pomme de terre sont râpées.

III.3.4. Filtration et Centrifugation

L'ensemble des épluchures râpées a été filtré à travers d'un tissu de mousseline et pressé à la main pour avoir un jus (le lait d'amidon). Le filtrat est ensuite centrifugé pendant 10 min à une vitesse de 5000 trs/min. L'amidon est récupéré par grattage ensuite séché dans une étuve à 40°C pendant 1h.

III.3.5. Purification

Une purification de l'amidon récupéré a été réalisée. La masse d'amidon a été mise en suspension dans 300 ml d'eau, filtrée à travers un entonnoir, lavée avec 150 ml d'éthanol, séchée à l'air libre, puis pesée et stockée dans un récipient hermétique.

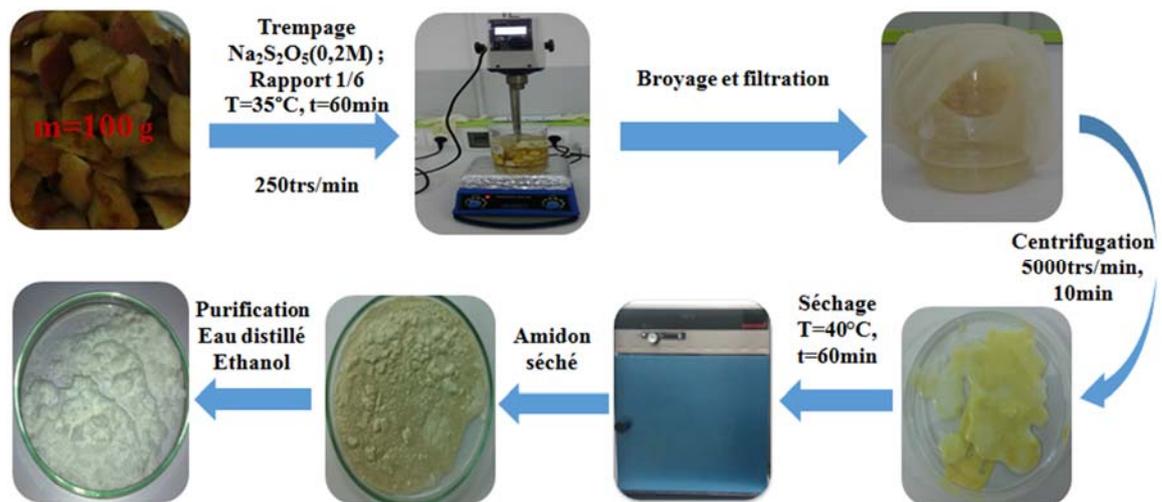


Figure 3.1 : Schéma descriptive représente les différentes étapes d'extraction d'amidon des épluchures de pomme de terre

III.4. OPTIMISATION DE LA DUREE DE TREMPAGE

L'optimisation de la durée de trempage a été réalisée dans le but d'améliorer le rendement d'extraction de l'amidon. La durée de trempage a été variée en choisissant les

temps suivants : 30,60 et 90 min respectivement. La température de trempage ainsi que la concentration de métabisulfite de sodium ont été déjà optimisés [36].

III.5. CARACTERISATION DE LA BIOMASSE UTILISEE

III.5.1. Taux d'humidité

C'est le rapport exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenu dans une biomasse solide fraîche, stockées à l'abri de la lumière au poids du même matériau sec[37].

Mode opératoire

5 g de déchet a été introduit dans un verre de montre (m_0), l'échantillon a été placé ensuite dans une étuve réglée à 105 °C pendant 24 heures. Après 24heures de séchage, la masse obtenue a été pesée (m_1). Le taux d'humidité est donné par la relation suivante :

$$H\% = \frac{m(0) - m(1)}{m(0)} \times 100 \quad \text{Eq(1)}$$

III.5.2. Taux de cendre

Il permet de connaître la part des matières organiques qui rentre dans la composition des épiluchures de la pomme de terre par rapport la matière sèche[37].

Mode opératoire :

5 g des épiluchures sont séchés dans l'étuve pendant 12 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est mis par la suite dans un four réglé à 600°C pendant 45min jusqu'à l'obtention d'une couleur grise claire au blanchâtre. Une fois la carbonisation terminée, le creuset est ensuite retiré du four, refroidi à l'air libre puis pesé. Le taux de cendre est calculé par la formule suivante :

$$C\% = \frac{P_0 - P(1)}{P(0)} \times 100 \quad \text{Eq(2)}$$

Avec :

P_0 : Le poids du creuset remplis avant carbonisation en (g).

P_1 : Le poids du creuset remplis après carbonisation en (g).

III.6. CARACTERISATION D'AMIDON EXTRAIT

III.6.1. Analyse par diffraction des RX

La diffraction des Rayons X constitue l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des phases cristallisées dans un système catalytique et permet même d'évaluer la taille moyenne des cristallites [38].

- **Principe de la méthode**

La diffraction des rayons X consiste à l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon (réflexion des plans de Miller (hkl) parallèles au support) en fonction de l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon sur le support. Le fonctionnement en mode $\theta/2\theta$ du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forme toujours des angles égaux avec le support. Un faisceau de rayon X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta$$

d_{hkl} : distance entre 2 plans d'indice de Miller hkl en Å.

θ : angle de Bragg (angle entre le faisceau incident et le réseau de plan).

λ : longueur d'onde de faisceau incident en Å.

n: Ordre de la diffraction.

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudre (marque D8 Advance Bruker) piloté par un microordinateur et doté du logiciel EVA Socabin. Les échantillons à analyser sont finement broyés et la plage 2θ balayée et la longueur λ à partir de 15 Å.

III.7. Procédé de préparation de films plastiques

Afin d'étudier l'effet de la nature de plastifiant sur les propriétés de films plastiques synthétisés, deux plastifiants : le glycérol et le diéthylephtalate sont utilisés.

Trois échantillons ont été préparés : sans glycérol (E1), un rapport de 13% de glycérol (E2) et un rapport de 13% de mélange (glycérol/diéthylephtalate) (E3). La même procédure expérimentale a été suivie pour les trois.

Rôle des réactifs

Le rôle de chaque produit chimique intervenant dans la synthèse de bioplastique est représenté sur le tableau.3.2 suivant [39] :

Tableau 3.2 : Rôle des réactifs intervenants dans la synthèse de films

Produit	Rôle
Amidon	Polymère de glucose qui constitue notre matière.
Glycérol	Plastifiant, Il permet simplement d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères pour en diminuer les interactions et ainsi favoriser le mouvement de l'une par rapport à l'autre, permet de diminuer le chauffage, il rend le film plastique transparent, ce qui est bien pratique au niveau d'applications. Un film constitué ainsi est totalement biodégradable et non toxique.
L'acide chlorhydrique	Favoriser la déstructuration du grain d'amidon par un phénomène d'hydrolyse ménagée. On favorise alors la séparation amylose/amylopectine et le passage de l'amylose en solution.
L'hydroxyde de sodium	diminuer la viscosité de la solution
Métabisulfite de sodium	Antioxydant et conservateur. Cela augmenterait la période de biodégradation du film.

Mode opératoire

Dans un bécher, on a mélangé 5g d'amidon avec 40 ml d'eau distillée, 6ml d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/l et 5,2ml de plastifiant (solution aqueuse à 50% en volume). L'ensemble est placé au bain marie et mélangé à l'aide d'une baguette d'agitation en verre. La température a été mesurée à l'aide d'un thermomètre. Quand la température atteint 90°C, on ajoute 2 ml de la solution d'hydroxyde de sodium (0,1 mol/l). On poursuit l'agitation pendant 8 minutes et on rajoute 2ml de solution d'hydroxyde de sodium. A la fin, le mélange obtenu est versé sur une plaque en verre, bien étalé, ensuite il est placé dans une étuve à 80°C pendant une demi-heure [40,41].

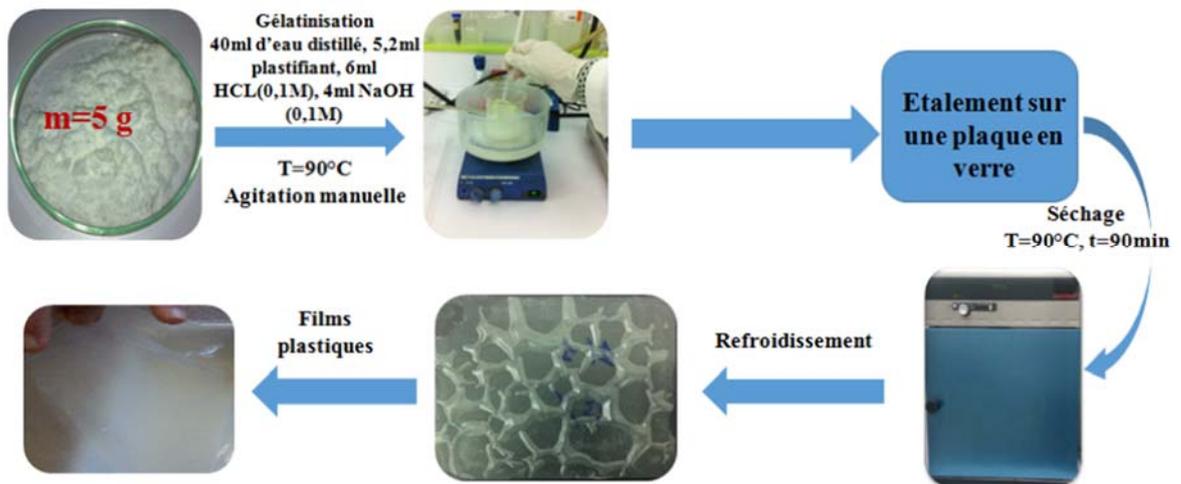


Figure 3.2 : Schéma descriptif représente les différentes étapes de la production de film bioplastique à base d'amidon des épluchures de la pomme de terre.

III.8. CARACTERISATION DE FILMS PLASTIQUES

III.8.1. Etude du comportement rhéologique

Le rhéomètre utilisé est de type PhysicaRheolab MC1, relié à un thermostat où la température est fixée à 20°C . Le viscosimètre est piloté par un microordinateur doté d'un logiciel Software Rhéosolve US 200.

Un test d'écoulement est effectué permettant le tracé de la variation de la viscosité η (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement $\frac{dy}{dt}$ (s^{-1}) imposée par le rhéomètre.

L'objectif de ce test est de caractériser le comportement rhéologique des gels dans le domaine linéaire et sous écoulement. Pour se faire, deux tests ont été effectués :

✓ **Le test de viscoélasticité :**

Les propriétés viscoélastiques des solutions ont été mesurées en mode dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. Un balayage croissant en déformation, de 0,1 à 1000 a été effectué à la fréquence de 1 Hz (mode logarithmique, 5 points/décade). Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules G' , G'' dans le domaine linéaire viscoélastique.

- ✚ G' : le module de conservation, il représente le caractère élastique de la crème, l'énergie emmagasinée dans le matériau.

✚ G'' : le module de perte, qui représente le caractère visqueux de la crème et correspond à l'énergie dissipée.

✓ **Le test d'écoulement :**

Des courbes d'écoulement ont été déterminées en régime continu sous cisaillement variable, traduisant la viscosité apparente η_{app} (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1}).

Pour l'obtention de ces courbes, on fait varier la vitesse de cisaillement par pas logarithmique de 0,001 à 1000 s^{-1} , avec un nombre de point de mesure de 5 par décade, et un temps de mesure entre deux points successifs variant de 50 à 5s [42]



Figure 3.3 : Rhéomètre Anton Paar Modular Compact Rhéomètre MCR 30

III.8.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

- **Principe de la méthode:**

Le MEB fournit des images de la surface en relation avec le mode de diffusion des électrons par l'échantillon. Le nombre d'électrons secondaires et rétrodiffusés émis varie en fonction du point d'impact du faisceau d'électrons sur la surface. Ces électrons sont détectés dans des détecteurs. Une image est obtenue en relation avec l'intensité du courant électrique produit en chaque point de la surface. La topographie de l'échantillon est ainsi obtenue [43].

- **Mode opératoire**

La caractérisation morphologique des différents échantillons (E1, E2 et E3), ont été réalisées grâce à un Microscope Électronique à Balayage MEB de marque JEOL JSM (Figure.3.7). Cette analyse a été effectuée au niveau de Centre de Développement des

Technologies Avancées (CDTA). Des pièces de film ont été montées sur des talons en aluminium à l'aide d'un ruban adhésif double face et ensuite recouvertes d'une couche de carbone (5 nm), ce qui permet une visualisation en surface.



Figure 3.4 : Microscope électronique à balayage MEB (JEOL JSM) de CDTA.

III.8.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)

Les échantillons étudiés ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type BRUKERTENSER II.

- **Principe de la méthode :**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise [44]. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2,5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

III.8.4. Test de biodégradabilité

La biodégradabilité des échantillons a été évaluée en mesurant la perte de masse des composites en fonction du temps dans un environnement de compost. Des échantillons de taille 30 mm * 30 mm ont été pesés et enterrés dans des boîtes de compost. Les échantillons ont été enterrés à une profondeur de 12 à 15 cm.

Un test de biodégradabilité a été réalisé aussi sur les échantillons sans l'ajout de compost (échantillon témoin). Après 2 jours, les échantillons enterrés ont été retirés, lavés avec de l'eau distillée ensuite séchés dans une étuve à 50 ° C pendant 8 heures et équilibrés sur un déshydratant (CaSO₄) pendant 4 heures. Les échantillons ont ensuite été pesés avant de les remettre dans le compost à des intervalles de 2 jours pendant une période de 25 jours [45].

- L'évaluation de la perte de masse a été calculée selon la formule suivante :

$$\text{La perte de masse, \%} = \frac{m_f - m_i}{m_f} \times 100 \quad \text{Eq(3)}$$

Avec :

- m_f : La masse finale de l'échantillon testé.
- m_i : La masse initiale de l'échantillon testé.

Ce ratio est, en général, négative en raison de la perte de poids [45].

III.8.5. Absorption d'eau

Selon la norme ASTM D570-81, des échantillons de taille 75mm X 25 mm ont été séchés dans une étuve à une température de 50°C pendant 8 heures, refroidis dans un déshydratant (sulfate du calcium (CaSO₄)), puis pesés immédiatement jusqu'à 0,001 g (m_c). Ensuite, Les échantillons ont été immergés dans de l'eau distillée et maintenus à 25 +/- 2 ° C pendant une période de 2 semaines. Pendant ce temps, ils ont été retirés de l'eau à un intervalle de 2 jours, doucement déchetés avec du papier de soin pour éliminer l'excès d'eau sur leur surface, ensuite immédiatement pesées (m_h) et l'immerger encore dans l'eau. La valeur moyenne (m_h) obtenue a été calculée à partir de trois mesures [45].

Le pourcentage d'augmentation de poids dû à l'absorption d'eau (A_m) a été calculé à 0,01% le plus proche selon l'équation (4) [46]:

$$A_m \% = \frac{m_h - m_c}{m_c} \times 100 \quad \text{Eq(4)}$$

Avec :

$A_m(\%)$ = Augmentation en pourcentage du poids pendant l'immersion

m_h = Masse humide

m_c = Masse conditionné

- **Pourcentage de matière soluble perdue lors de l'immersion**

Lorsque des matériaux sont connus ou soupçonnés de contenir une quantité appréciable d'ingrédients solubles dans l'eau, les échantillons, après immersion, doivent être pesés, puis reconditionnés pour le même temps et la même température que lors de la période de séchage d'origine. Ils doivent ensuite être refroidis dans un dessiccateur et immédiatement revêtus. Si le poids reconditionné est inférieur au poids conditionné, la différence doit être considérée comme une matière soluble dans l'eau perdue lors du test d'immersion. Pour de tels matériaux, la valeur d'absorption d'eau doit être considérée comme la somme de l'augmentation de poids lors de l'immersion et du poids de la matière hydrosoluble [47].

Le pourcentage de matière soluble perdue lors de l'immersion, si elle est déterminée, calculée à 0,01% près comme suit :

$$\text{Matière soluble perdue, \%} = \frac{\text{masse conditionnée} - \text{masse reconditionnée}}{\text{masse conditionnée}} \times 100 \quad \text{Eq (5)}$$

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1. CARACTERISATION DE LA MATIERE PREMIERE

IV.1.1. Taux d'humidité

Les résultats d'analyse de taux d'humidité de la biomasse utilisée sont dressés dans le tableau.4.1 ci-dessous :

Tableau 4.1 : Taux d'humidité de la biomasse utilisée

Biomasse	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Taux d'humidité (%)
Epluchures de la de terre	5	4,27	14,6

IV.1.2. Taux de cendre

Les résultats d'analyse de taux de cendre de notre biomasse sont présentés dans le tableau.4.2 ci-dessous :

Tableau 4.2 : Taux de cendre

Biomasse	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Taux de cendre (%)
Épluchures de la pomme de terre	19,43	16,48	15,18

IV.2. Optimisation de la durée de trempage :

Les résultats d'optimisation de la durée de trempage sont exprimés dans le tableau.4.3 :

Tableau. 4.3 : Optimisation de durée de trempage

	Température 35 °C		
Durée de trempage (min)	30	60	90
Masse d'amidon récupéré (g)	3.5	5	2.66

Les résultats du tableau.4.3 montrent que la meilleure masse d'amidon récupérée à partir des épluchures correspond à un temps de trempage égal à 60 min.

IV.3. CARACTERISATION DE L'AMIDON EXTRAIT

IV.3.1. Analyse par diffraction des RX

La figure 4.1 représente le diffractogramme des rayons X de l'amidon obtenue à partir des déchets de pomme de terre. L'examen de ce spectre montre des réflexions correspondant aux pics représentatifs de l'amidon marqué par l'apparition des liaisons C-H-O.

L'amidon extrait à partir des épluchures de pomme de terre est de type B (amidon des tubercules) qui se caractérise par les pics situés à 2θ (17 ; 19,3 ; 22 et 23,7). Ces résultats sont proches à ceux des travaux déjà réalisés [23].

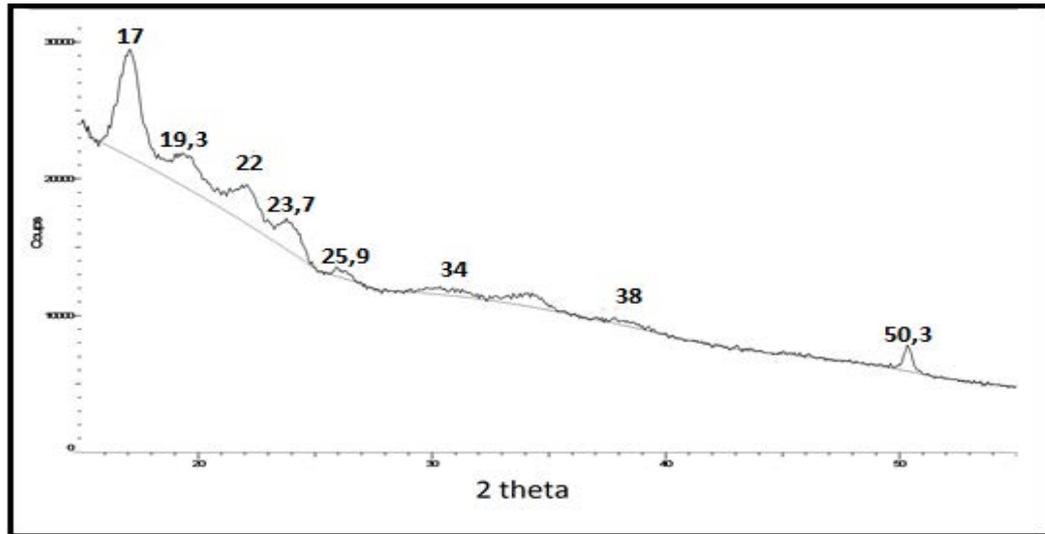


Figure 4.1. Diffractogramme des Rayons X de l'amidon extrait

IV.4. CARACTERISATION DU FILMS BIOPLASTIQUE

IV.4.1. Etude du comportement Rhéologique

IV.4.1.1. Viscoélasticité

- (E2) 13% Glycérol

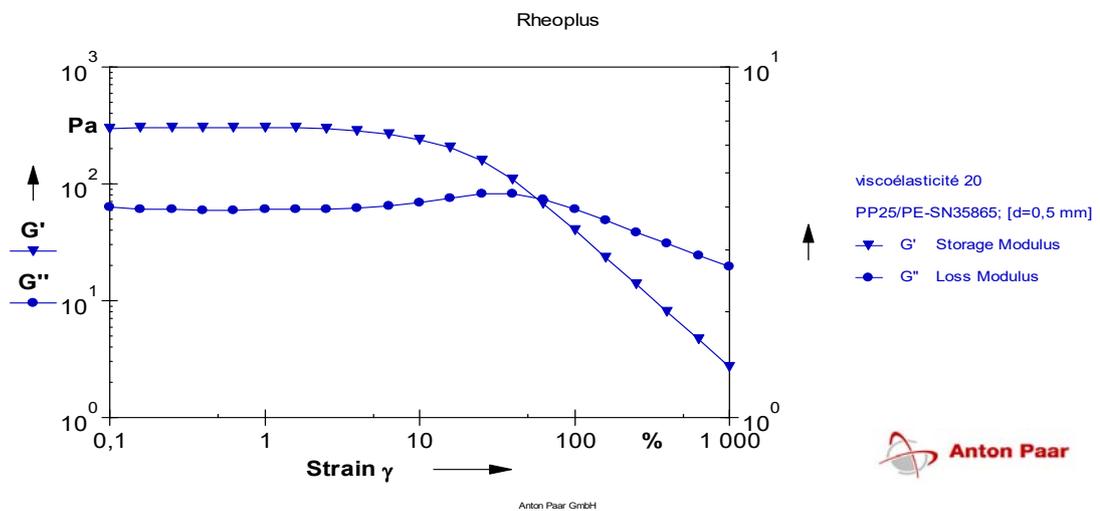


Figure 4.2 : Variations de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement

- E(3) Mélange 13% diéthyle phtalate-glycérol

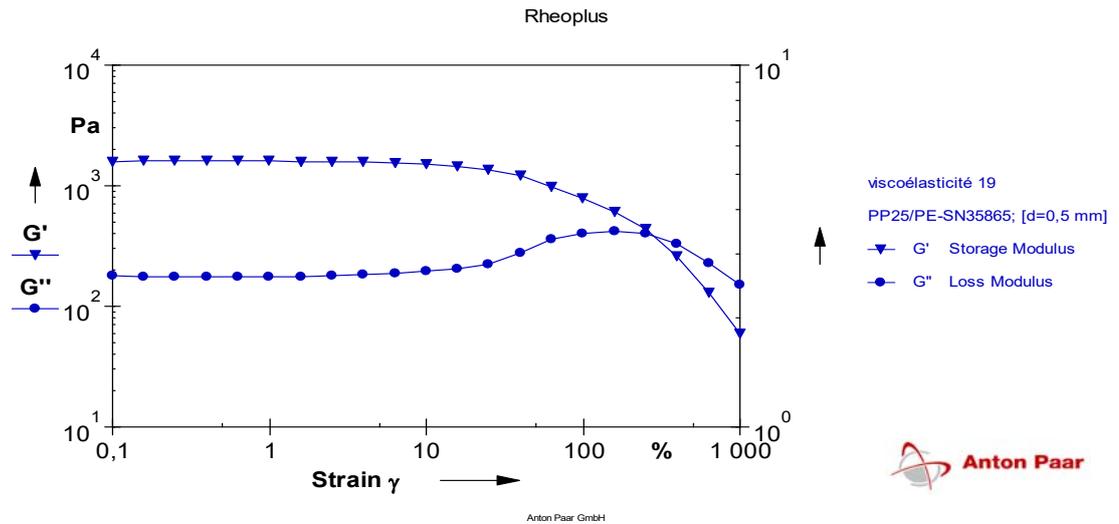


Figure 4.3 : Variations de la viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement

Nous remarquons qu'aux faibles déformations, nous enregistrons un palier qui correspond au domaine de la viscoélasticité linéaire, G' et G'' qui sont constants et ne dépendent pas donc de la sollicitation.

Dans ce domaine, la déformation est réversible au sens élastique. En gardant les mêmes conditions, on obtient les mêmes valeurs de G' et G'' . Par contre quand la déformation dépasse une certaine valeur, nous remarquons que G' diminue et intercepte G'' (au point gel).

A ce stade le comportement s'inverse, donc pour des faibles déformations le produit se comporte comme un solide viscoélastique, au-delà du point gel le produit se comporte comme un liquide viscoélastique. Dans ce cas les déformations ne sont plus réversibles.

IV.4.1.2. Ecoulement

- (E2) 13% Glycérol

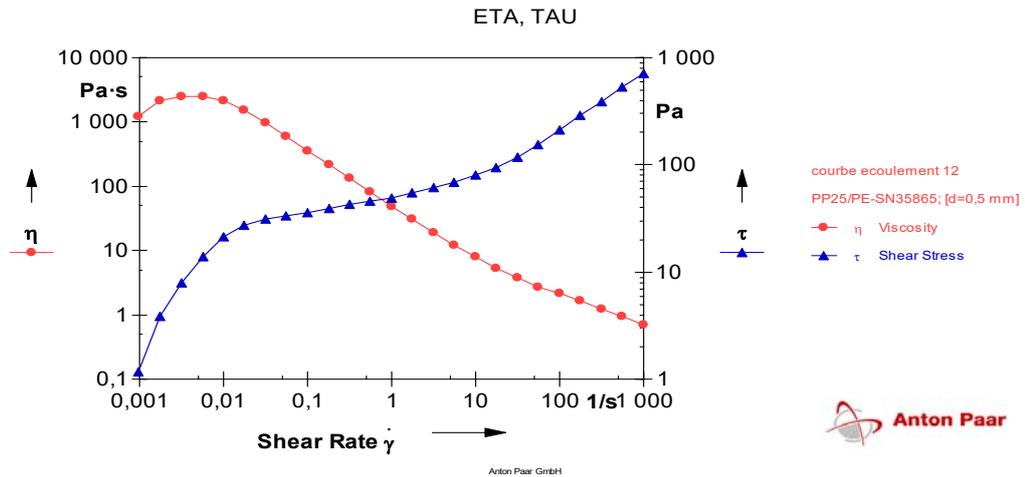


Figure 4.4: Variations de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement

- **(E3) Mélange 13% (diéthyle phtalate-glycérol)**

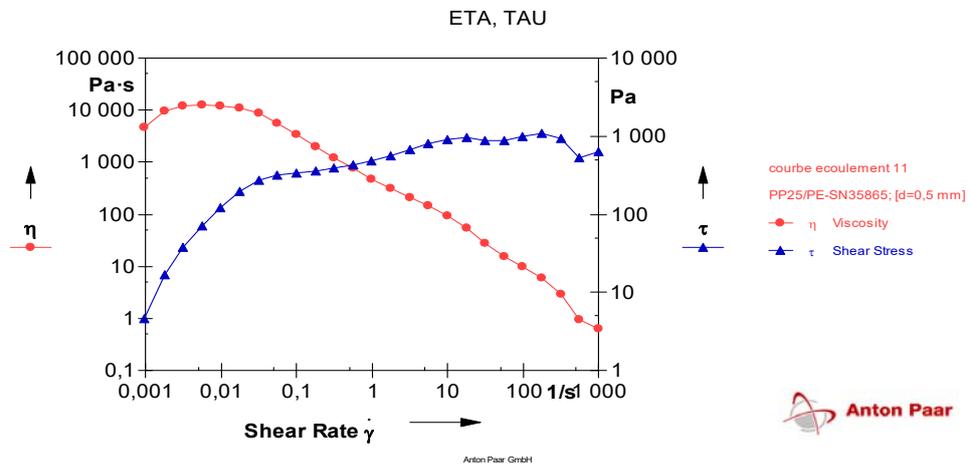


Figure 4.5 : Variations de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement

Nous remarquons que les deux essais présentent un même comportement. D'abord à faible vitesse de cisaillement, on observe clairement la présence d'un plateau exprimant un comportement newtonien, ce qu'il se traduit par le fait qu'à une telle vitesse de cisaillement les particules sont indéformables et résiste à la déformation donnant une viscosité constante.

Cela s'explique par la présence entre les macromolécules des interactions attractives type Van der Waals ou parfois appelées les interactions de rappel élastique et cela n'enregistre aucun changement sur le plan structural et donc la viscosité reste constante. Pour une vitesse de cisaillement au-delà de 10^{-1} (s^{-1}), la viscosité chute brusquement expriment un comportement rhéofluidifiant.

IV.4.2. Morphologie (Microscopie électronique à balayage MEB)

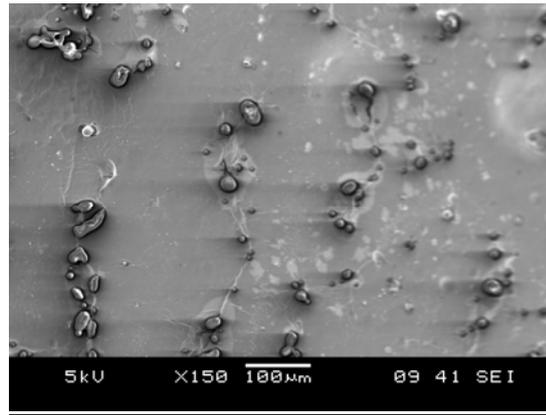


Figure.4.6 : Morphologie de surface du film plastique (E1) observé au microscope électronique à balayage (MEB).

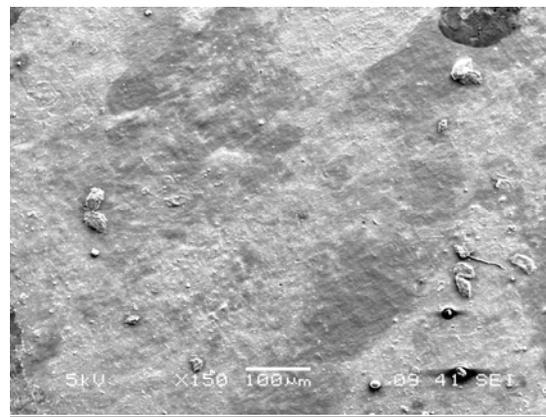


Figure 4.7 : Morphologie de surface du film plastique (E2) observé au microscope électronique à balayage (MEB).

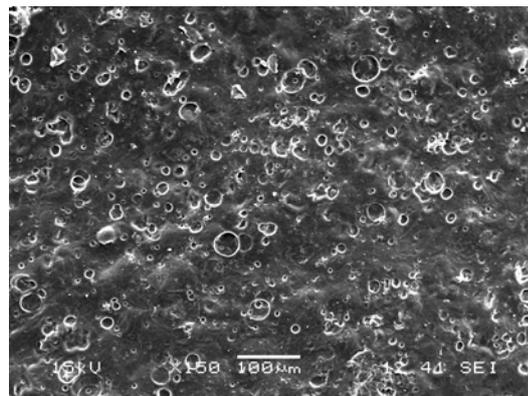


Figure 4.8 : Morphologie de surface du film plastique (E3) observé au microscope électronique à balayage (MEB).

Les films plastifiés ont montré des surfaces homogènes sans des pores ou des fissures par rapport aux films non plastifiés visualisés par MEB. Les films contenant le plastifiant ont montré une structure plus compacte. Les observations de MEB ont montré qu'il existe une différence due au plastifiant.

IV.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (FTIR)

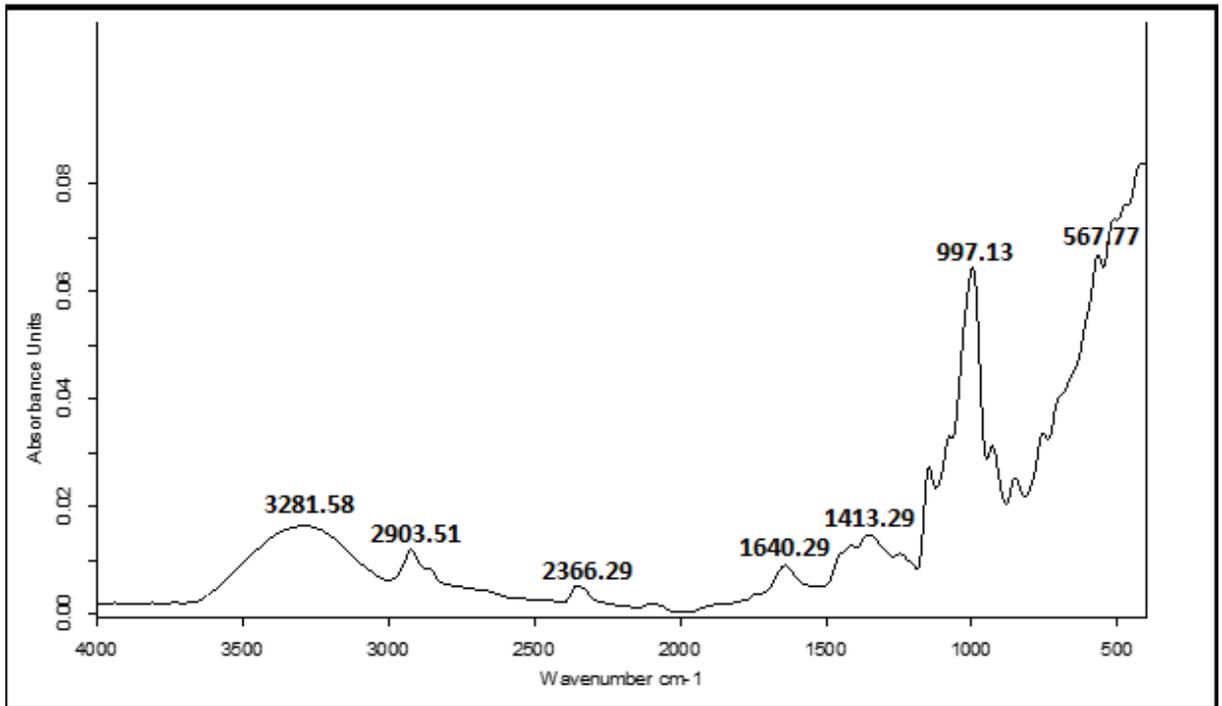


Figure 4.9 : Spectre FTIR du l'échantillon (E1)

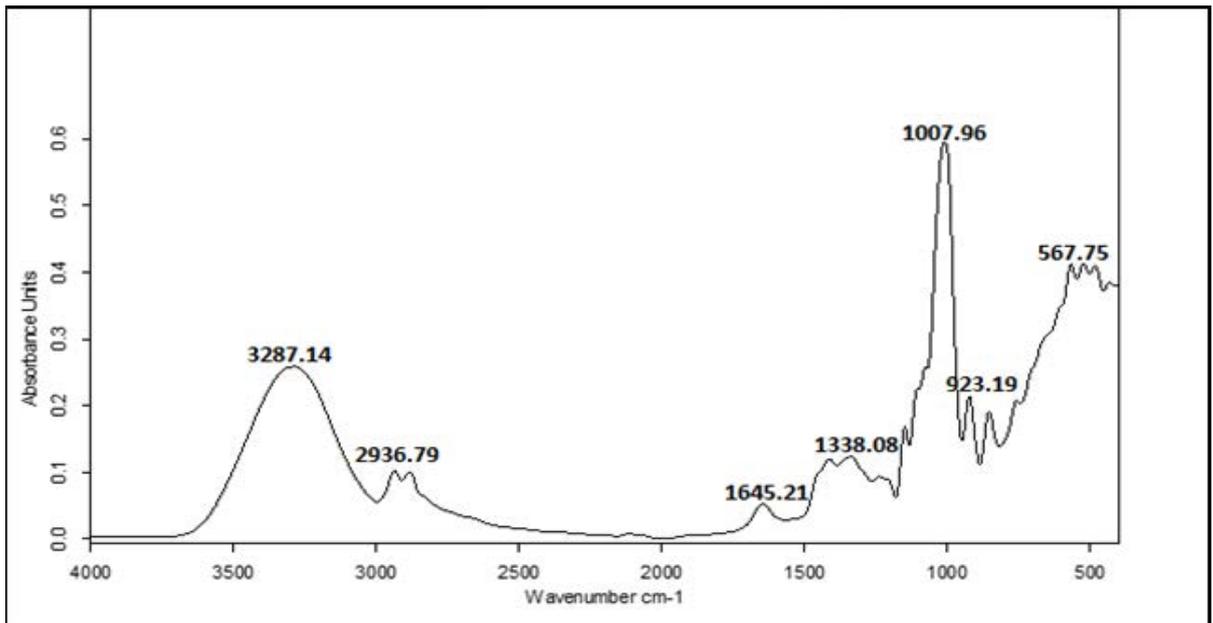


Figure 4.10 : Spectre FTIR de l'échantillon E2

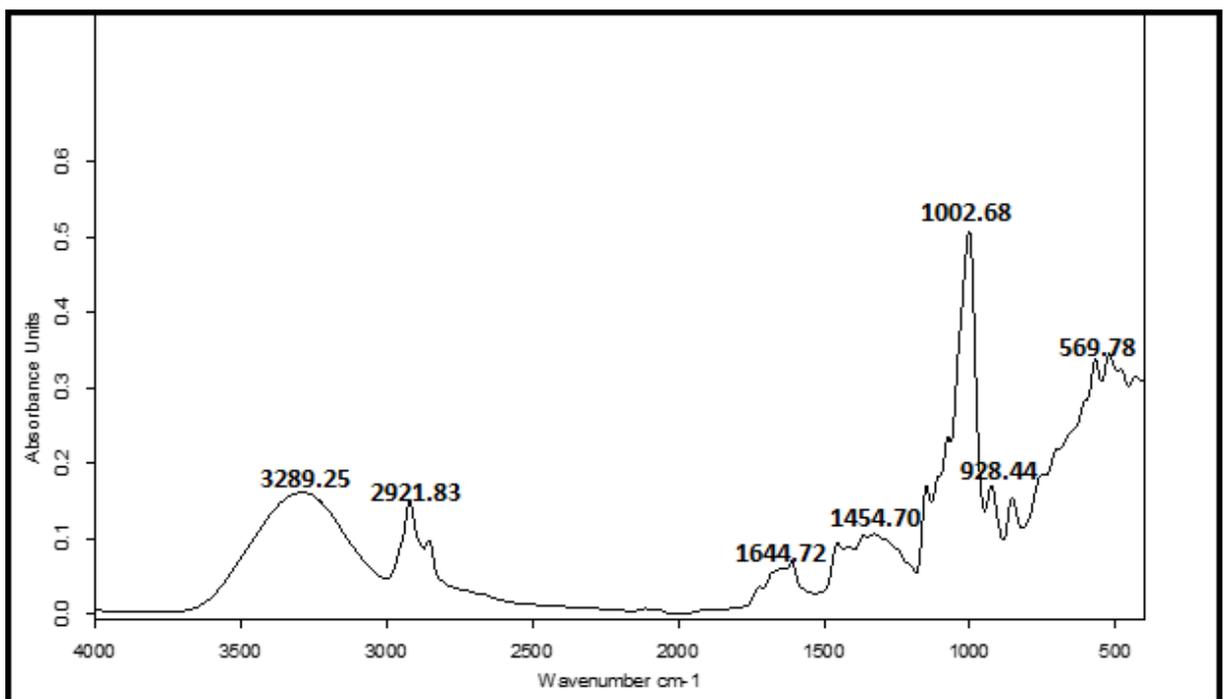


Figure 4.11 : Spectre FTIR de l'échantillon (E3)

La spectroscopie IR-TF nous renseigne sur les groupements fonctionnels en identifiant leurs bandes d'absorption

Tableau 4.3 : Principales bandes dans le spectre IR-TF

Nombre d'onde (cm^{-1})	attributions
3286,06	O-H (alcools)
2927,12-2887,33	C-H (-CH ₂ - et C-H ₃)
1413,11	C-O (alcools tertiaires)
1336,41	C-O (alcools secondaires)
1006,06	C-O-C (éthers)

Le spectre a montré des pics caractéristiques de -OH à $3286,06\text{cm}^{-1}$, -C-H entre $2927,12$ à $2887,33\text{ cm}^{-1}$, C-O (alcools tertiaires) a $1413,11\text{ cm}^{-1}$, C-O (alcools secondaires) à $1336,41\text{ cm}^{-1}$ et un groupement d'éther entre $1006,06\text{ cm}^{-1}$.

IV.4.4. Test de Biodégradabilité

La Figure.4.1. Présente la courbe relative aux différents pourcentages de perte de poids des films plastiques en fonction de temps.

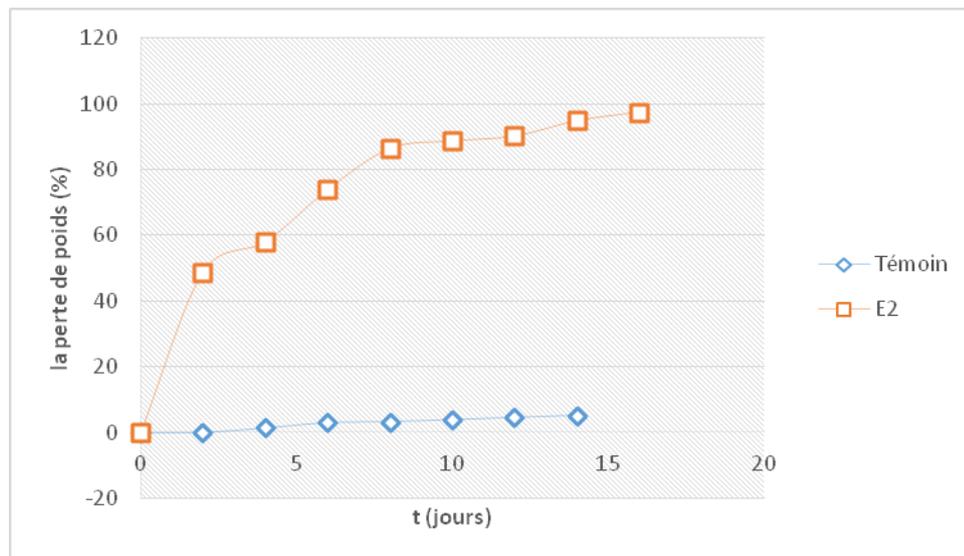


Figure.4.12. perte de poids en fonction du temps de l'échantillon (E2) et du témoin

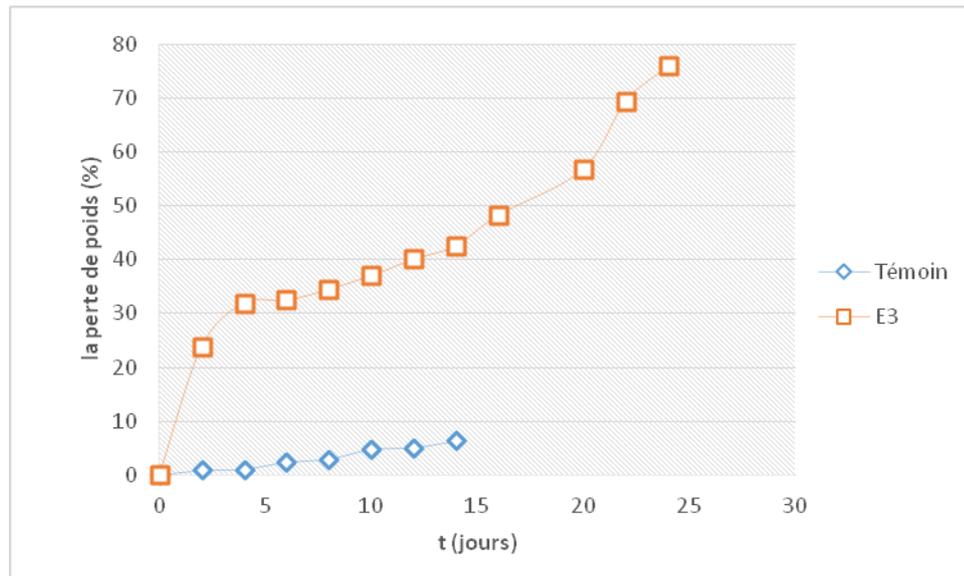


Figure 4.13 : Pourcentages de perte de poids en fonction du temps de l'échantillon (E3) et du témoin

Ces analyses indiquent également que le pourcentage de perte de poids des échantillons (E2), (E3) a augmenté avec le temps, par contre une augmentation légère pour les témoins comme le montrent les Figures 4.3 et 4.4. Après 10 jours d'incubation, la croissance cellulaire à l'érosion progressive et la fissuration a été observée sur la surface des échantillons.

Après 14 jours, la perturbation de l'échantillon est devenue plus évidente. Cette dégradation a été confirmée par l'augmentation de la perte de poids des échantillons en fonction du temps d'incubation qui a atteint près de 94,9% pour (E2) et 42,6% (E3).

On outre, après 15 jours, la disparition total de l'échantillon (E2) et les pores sont plus apparents dans les échantillons restants, ce qui indique un niveau plus élevé de dégradation. Le taux de perte de poids d'E2 a été accéléré par rapport à E3.

Ces résultats démontrent que le pourcentage de glycérol par rapport au mélange contribue à l'amélioration de la biodégradabilité du film bioplastique. Concernant l'échantillon présenté par le mélange de glycérol-diéthyl phtalate contribue à l'extension de la biodégradabilité. Une fois que le bioplastique soit dégradé, il ne reste que l'humus, du dioxyde de carbone et de l'eau.

IV.4.5. Absorption d'eau

- Les résultats d'absorption d'eau relative aux deux échantillons sont exprimés dans les figures ci-dessous :

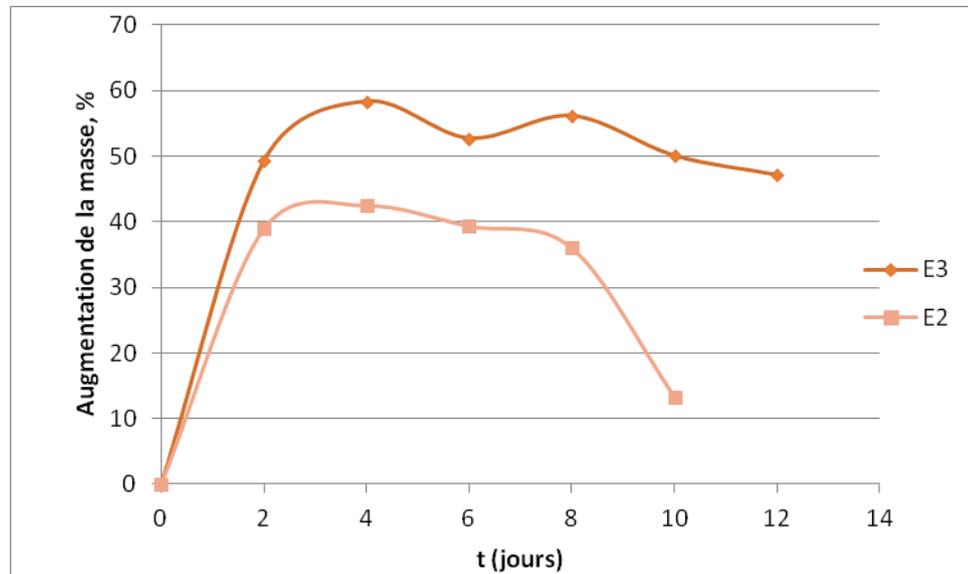


Figure 4.14 : Augmentation de pourcentage de la masse en fonction de temps

L'examen de la figure 4.11 montre que le pourcentage d'augmentation de la masse au cours de la période de l'immersion était plus élevé pour l'échantillon (E3) par rapport à (E2). Les pertes de masse enregistrées sont dues à la solubilité des échantillons.

Le tableau.4.5 montre les résultats de pourcentage de matière soluble perdue lors de l'immersion pour les deux échantillons (E2) et (E3).

Tableau 4.4 : Pourcentage de matière soluble perdue lors de l'immersion

Echantillon	E2	E3
Masse		
m_c (g)	0.480	0.410
m_{rec} (g)	0.117	0.217
Matière soluble perdue, %	75.62	47.07

L'examen des résultats de tableau 4.5 montre que le pourcentage de la matière soluble perdue lors de l'immersion de l'échantillon (E3) est faible par rapport à celle de l'échantillon (E2).

On conclut que les films à base d'amidon présentent une faible résistance à la diffusion de l'eau.

CONCLUSION GENERALE

Les bioplastiques offrent un large spectre de propriétés et d'applications et constituent aujourd'hui un matériau important pour de nombreuses branches industrielles. La demande mondiale ne cesse d'augmenter, ce qui s'applique également aux exigences posées au potentiel de rendement de ce groupe de matières.

L'objectif de ce travail était donc de valoriser un déchet issu d'une biomasse lignocellulosique pour la production du bioplastique.

Dans ce travail nous avons réalisés une étape préliminaire de caractérisation de l'amidon extrait où nous avons utilisé une analyse diffractométrique (diffraction des rayons X) afin d'identifier les phases cristallisées dans un système catalytique.

Par la suite, nous avons réalisés une autre étape pour l'évaluation de la qualité du produit formulé, à savoir le bioplastique. Pour cela, nous avons effectué la microscopie électronique à balayage (MEB) pour caractériser la morphologie des films. Par la suite, nous avons eu recours à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour voir la miscibilité des polymères.

L'étude rhéologique, quant à elle, a permis d'étudier la viscoélasticité et l'écoulement du gel.

Un test de biodégradabilité dans un environnement de compost et l'absorption d'eau ont été utilisés pour examiner la dégradation et la résistance d'eau des films.

D'après les résultats obtenus, les bioplastiques pourraient être une alternative à ces problèmes dans la mesure où ils remettent en question de notre mode de vie.

Références

- [1]: Tonuk, D., Shove, E., & Suchman, L. (2016). Making bioplastics: an investigation of material-product relationships (Doctoral dissertation, Lancaster University). Page 8
- [2]: Ashter, S. A. (2016). Introduction to Bioplastics Engineering. William Andrew.
- [3]: international journal of life sciences biotechnology and pharma research.vol.3, N°2, April 2014.
- [4]: Song, J. H., Murphy, R. J., Narayan, R., & Davies, G. B. H. (2009). Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences, 364(1526), 2127-2139.
- [5]: Lapointe, R. (2012). Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives (Doctoral dissertation, Université de Sherbrooke.) .page 13 et 27.
- [6]: Rajendran, N. et al. / Journal of Pharmacy Research 2012,5(3),1476 1479. (Seaweeds can be a new source for bioplastics).
- [7]: Rabetafika, H. N., Paquot, M., & Dubois, P. (2006). Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. Biotechnologie, agronomie, société et environnement, 10(3), page 186.
- [8]: Véronique. Van Hoof et Theo Geerken (2012). Bioplastiques : Définitions, normes, possibilités d'application, impact sur l'environnement. Page 21
- [9]: Feuilleley P., Cesar G., Benguigui L., Grohens Y., Pillin H., Bewa S., Jamal M., Degradation of polyethylene used for agricultural purposes, J. Polym. Environ..13: 349-355, (2005), page 24.
- [10]: European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, Nova Institute (2014).
- [11]: "La canne à sucre", services espaces verts et environnement, Allnantes vol23 (2015).
- [12]: "Le maïs, son origine et ses caractéristiques". Disponible sur www.pedagogie.org.
- [13]: Graeme M. Walker "Bioethanol: Science and technology of fuel alcohol" Graeme M. Walker & Ventus Publishing, ApS 2010, Vol 114 page 9-75.
- [14]: bioplastics> e-book. « Durable Bioplastics ». WWW.INTERTECHPIRA.COM. Page 47-54.

- [15]: Chen, Y. J. (2014). Bioplastics and their role in achieving global sustainability. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6(1), 226-231. page 228
- [16]: Arikan, E. B., & Ozsoy, H. D. (2015). A Review: Investigation of Bioplastics. *J. Civil Eng. Arch*, 9, 188-192. page 191.
- [17]: Razza, F., & Innocenti, F. D. (2012). Bioplastics from renewable resources: the benefits of biodegradability. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 7(S3).
- [18]: Sajid Alavi, PhD, Sabu Thomas, PhD, K. P. Sandeep, PhD, Nandakumar Kalarikkal, PhD, Jini Varghese, and Srinivasarao Yaragalla. (2015). POLYMERS FOR PACKAGING APPLICATIONS. International Standard Book Number-13: 978-1-4822-2455-9 (eBook - PDF).
- [19]: Jean-Luc, W. Cécile H, du Pr. Aurore R et du Pr. Patrick G. Polymères biobasés : amidon, PLA, PHA, PE et PET. (2016). *ValBiom*. Page 13.
- [20]: Fabien, T. Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon. Autre. INSA de Lyon, 2011. Page 15-23.
- [21]: WERTZ, J. L. (2011). L'amidon et le PLA: deux biopolymères sur le marché. Note de synthèse. Document FARR-Wal.
- [22]: El Hadji Babacar Ly. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose. *Matériaux*. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008.
- [23]: Sahore, A. (2011). Propriétés physico-chimiques et fonctionnelles des tubercules et des amidons d'igname (*Dioscorea*). Editions Publibook
- [24]: L. Avérous, E. Pollet. *Biodegradable Polymers*. (2012). *Green Energy and Technology*, DOI. Vol 14-39. Page 18.
- [25]: Oggier, R., Mémoire d'Orientation technologique alimentaire, Etude de conception d'une unité d'extraction d'amidon d'igname, Gembloux. (2007). page 41.
- [26]: Mbey, J. A. (2013). Films composites amidon de manioc-kaolinite: influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [27]: Jean-Claude Laberche "Biologie végétale", Dunod 3ème édition 2001 vol 305 pages 15-16.
- [28]: "Fiche technique valorisée des cultures maraîchères et industriels", ITCMI (2010) vol 10.
- [29]: "La pomme de terre", Année Internationale pour la Pomme de terre AIP (2008) vol
- [30]: BOUFARES, K. (2014). Comportement de trois variétés de pommes de terre (Spunta,

Désirée et Chubaek) entre deux milieux de culture substrat et hydroponique. Mémoire de Magister février 2012. Université de Telemcen Vol 108 pages 6-18

[31] : Pomme de terre en coupe disponible sur : <http://www.data.abuledu.org/>

[32]: "Production de pomme de terre en Algérie" FAO 2016 disponible sur : <http://www.fao.fr>.

[33]: D. Arapoglou, Th. Varzakas, A. Vlyssides, C. Israilides " Ethanol production from potato peel waste (PPW)" Waste Management (May 2010) vol 5.

[34]: Igor Sepelev, Ruta Galoburda "INDUSTRIAL POTATO PEEL (Solanum tuberosum) WASTE APPLICATION IN FOOD (2015) vol 7.

[35]: Vasanthan, T, Bergthaller, W, Driedger, D , Yeung, J , & Sporns, "Starch from Alberta potatoes: wet-isolation and some physicochemical properties". Food Research International, (June 1999), P 356.

[36]: KORICHE, Y., HADJ SADOK, A., et SEMSARI, S. Modélisation de la méthode d'extraction du biopolymère amidon: Application à l'adsorption des ions métalliques. Revue des énergies renouvelables, 2009, p. 158.

[37]: MODECOM, (1993). « Méthode de caractérisation des ordures ménagères ». ADEME (Angers). Déchets ménagers et assimilés.

[38]: Abolibda, T. Z. Y. (2015). Physical and Chemical Investigations of Starch Based Bio Plastics (Doctoral dissertation, Department of Chemistry). page 47.

[39]: BREMONT, Chloé. GUILLET, F. VIANEZ, C. Les plastiques et les bioplastiques. Environnement et progrès. pdf

[40]: Vikas Mishra¹ Akash Patel² Darshan Rana³ Sanjay Nakum⁴ Bhupendra Singh⁵, Preparation of Bio-Bag using Banana Peel as an Alternative of Plastic Bag, IJSRD - International Journal for Scientific Research & Development | Vol. 3, Issue 04, 2015 | ISSN (online) : 2321-0613, page 453.

[41] : Djetouiet, Z. PREPARATION D'UN POLYMERE THERMOPLASTIQUE BIODEGRADABLE A BASE D'AMIDON DE MAÏS. (2012). Laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP), Faculté de Technologie, Département de Génie des procédés. Université Ferhat Abbas, Sétif.

[42]: Whorlow, R.W. (1980). Rheological Techniques. Chichester: Ellis Horwood.

[43]: Microscope électronique à transmission, 2012. //www.ipcms.ustrasbg.fr/spip.php-rubrique582&lang=en

[44]: SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER Document-technique-FTIR-v01.pdf.

[45]: Chin-San Wu, ‘‘Preparation, Characterization, and Biodegradability of Renewable Resource Based Composites from Recycled Polylactide Bioplastic and Sisal Fibers’’, Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com), (July 2011), p349

[46]: DIMONIE, M., & RÂPĂ, M. (2010). Biodegradable blends based on PHB and wood fiber. UPB Sci. Bull, 72(3), 3-10.page 6.

[47]: American Society for Testing and Materials (Filadelfia). (2006). Standard Test Method for Water Absorption of Plastics. ASTM.