

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

En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER EN GENIE DES PROCÉDES
Spécialité : Génie des polymères

Intitulé du mémoire

**Elaboration et caractérisation d'un
composite à matrice HPMC renforcé par les
nanooxydes de magnésium MgO et
nanooxydes de zinc ZnO pour conservation**

Présenté par :

Melle. Bourdjem Souad
Melle. Hadjeb Ouahida

Encadré par :

Dr. Khalida Boutemak
Melle. Nour Djihane Mazouzi

Année universitaire 2020/2021

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche d'Analyses Fonctionnelles des Procédés Chimiques de l'Université SAAD DHALAB de Blida 1

Avant toute chose, nous remercions dieu, le tout puissant, pour nous avoir donné la force et la patience.

Nous tenons à remercier de manière très particulièrement et à exprimer notre profonde reconnaissance au **Madame** BOUTEMAK KHALIDA notre encadreur, nous le remercions pour le soutien et la confiance qu'il nous a accordée, ainsi que pour les conseils avisés qu'il a su nous prodiguer au cours de la discussion qui a été toujours fructueuse. Nous apprécions fortement vos hautes qualités scientifiques et valeurs humaines .

Ma gratitude à la doctorante **Melle** MAZOUZI DJIHANE pour son soutien et aide précieuse, sa confiance et ses encouragements.

Je tiens à remercier les membres de jury messieurs Fettaka et messieurs Mouloud d'avoir accepté de lire et d'évaluer mon modeste travail de recherche.

Sans oublié de remercier vivement tous les enseignants de département de Génie des Procédés.

Un Grand merci personnel à **Me sœur** HADJEB LAMIA, pour toute l'aide et l'appui qu'elle nous a apporté pour réaliser ce travail.

Nos remerciements vont également à nos adorables familles respectives pour leur soutien et leurs encouragements, surtout dans les moments difficiles, pour poursuivre nos études supérieurs et préparer ce mémoire.

Nous remercions du fond du cœur nos amis et nos camarades pour toute leur aide et conseils.

Les derniers et non les moindres de mes remerciements, vont à toute personne qui contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Dédicace

Avec toute mon affection, je dédie ce modeste ouvrage à :

Mes chers parents,

*Ma chère mère SERDJ AÏCHA et mon cher père MOHAMMED
que Dieu prolonge leur Vie*

Sœurs Zola, Samia et Nowal

Et mon frère Abdel Kader et sa femme Amina

Mon fiancé Abdel Rahman et ses chère parents Ali et Yasmina, et

toute la famille Rennani et Hanni en particulier ma chère Amina

*A cheers petites enfant : Roya, Eyad; Nada, Firas, Najmoddin
. Rita j, lojin*

Toute ma famille Bourdjem et Serdj,

Tous mes amis,

*A mes chers ami(e)s de la classe Master génie des polymères
2020/2021*

*Tout le monde que j'aime et tout le monde a une place spéciale dans
mon cœur.*

SOUAD

DEDICACE

À la plus belle créature que Dieu a créée sur terre,
À cette source de tendresse, de patience et de
générosité,

À ma mère BOUDJADJA FATIHA et mon père
ABDEL KADER qui ont été crédités d'avoir terminé
mes études supérieures.

A mes très chères sœurs: FATMA, FAYZA, SALIMA,
LAMIA et la femme de mon frère FATMA

A mes frères: MEDHAMED, LAKHDAR et ISHAK.

A cheers petites infant: ROUNAK MARAM, RAOYA,
HAYAT, NOUR HAN, RETAJ, MEDHAMED YOSIF,
SAIFEDDINE

A mes chers ami(e)s de la classe Master génie des
polymères 2020/2021... je ne les cite pas pour ne
pas oublier personne.

OUAHIDA

Introduction Générale

Le développement de nouveaux emballages biodégradables constitue une alternative très intéressante à la réduction Volume de déchets de matériaux d'emballage synthétiques. La biodégradation est la propriété la plus importante Des biopolymères, les emballages biodégradables sont constitués de biopolymères et de macromolécules renouvelables, comme les polysaccharides (cellulose et ses dérivés, amidon et ses dérivés, chitine et chitosan...), Protéines (gélatine, gluten...), composés gras (cires, acides gras et leurs dérivés...) et polyesters (PLA, PHB...).

Les polysaccharides sont connus pour leurs propriétés filmogènes et peuvent être utilisés Pour les emballages alimentaires ou non alimentaires. Ainsi, une large gamme de propriétés peut être obtenue grâce à En raison des nombreuses fonctionnalités qu'ils offrent.

Les dérivés de la cellulose sont généralement produits dans diverses qualités qui diffèrent par le degré de substitution et de polymérisation. L'hydroxypropylméthylcellulose est l'un des agents matriciels les plus largement utilisés.

L'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) est un dérivé de la cellulose, le biopolymère le plus naturel sur Terre. HPMC est largement utilisé dans de nombreux domaines industriels, en particulier dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, pharmaceutiques et de l'emballage, etc.

Les films à base de HPMC ont été largement étudiés en raison de leur faible coût, de leur nature biodégradable et renouvelable. Montrer les caractéristiques des films originaux basés sur HPMC. Ces films sont très fragiles et ont Faibles propriétés de barrière à la vapeur d'eau. en vue d'améliorer Caractéristiques de ces membranes en fonction des conditions d'humidité, des plastifiants sont ajoutés pour augmenter La flexibilité.

Aussi, pour réduire la sensibilité à l'eau, des nanocomposites peuvent être utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques des films Nous avons utilisé des oxydes métalliques qui sont des solides cristallins utilisés comme renforts pour de nombreux matériaux. Parmi ces

derniers, l'oxyde de magnésium. et l'oxyde de zinc, ils sont utilisés comme charges pour les peintures et les plastiques.

L'objectif principal de notre travail est donc d'étudier le comportement de Films à base de HPMC renforcés d'oxyde de magnésium et d'oxyde de zinc.

الملخص

يتركز الهدف من دراستنا على تطوير المركب على أساس هيدروكسي بروبيل ميثيل سلولوز المقوى بأكاسيد المغنيسيوم والزنك، من أجل إنتاج أغشية قابلة للتحلل البيولوجي لها تأثير إيجابي على البيئة ولها تطبيقات متنوعة للغاية خاصة في مجال تغليف المواد الغذائية وفي المجال الصيدلاني.

ومن أجل تقييم فعالية هذه الأغشية قمنا باختبارات ريولوجية واختبارات ميكانيكية لتحديد خصائص الغشاء إضافة إلى تحليله بواسطة التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء لتحديد المجموعات الوظيفية وطبيعة التفاعلات .

ولإكمال هذه الدراسات قمنا باختباره على الفواكه بالتحديد على الفراولة لتأكد من مدا فعالية هذه لأغشية في مجال تغليف المواد الغذائية .

الكلمات المفتاحية

البوليمر. هيدروكسيد بروبيل ميثيل سيليلوز. أكسيد المغنيسيوم. أكسيد الزنك. التحلل البيولوجي. ريولوجيا.

Résumé

Le but de notre étude est de développer un composé à base d'hydroxypropylméthylcellulose renforcée d'oxyde de magnésium et l'oxyde de zinc, afin de produire des films biodégradables ayant un impact positif sur l'environnement et ayant des applications très diverses notamment dans l'emballage alimentaire et dans le domaine pharmaceutique.

Afin d'évaluer l'efficacité de ces membranes, nous avons effectué des tests rhéologiques et mécaniques pour déterminer les propriétés de la membrane, en plus de l'analyser par spectroscopie infrarouge pour déterminer les groupes fonctionnels et la nature des interactions.

Pour compléter ces études, nous l'avons testé sur des fruits, plus précisément sur des fraises, pour confirmer l'efficacité de ces films dans le domaine de l'emballage alimentaire.

Mots-clés :

Polymère, d'hydroxypropylméthylcellulose, L'oxyde de magnésium, oxyde de zinc, biodégradation, Rio Loggia.

Abstract

The objective of Our study is to develop a compound based on hydroxypropylméthylcellulose reinforced with oxides of magnesium and zinc, in order to produce biodegradable films having a positive impact on the environment and having very diverse applications, particularly in packaging. food and pharmaceuticals.

In order to evaluate the effectiveness of these membranes, we performed rheological and mechanical tests to determine the properties of the membrane, in addition to analyzing it by infrared spectroscopy to determine the functional groups and the nature of the interactions.

To complete these studies, we tested it on fruits, more precisely on strawberries, to confirm the effectiveness of these films in the field of food packaging.

Key words :

Polymère, hydroxypropylméthylcellulose, Magnésium Oxide, Zinc Oxide, Biodégradation, Rio Loggia.

Sommaire

Remerciements

Dédicace

Résumé

Liste de figure

Liste de tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Introduction	1
I. Les bio polymères	1
I.1 Définition.....	1
I.2 Différentes familles du bio polymère.....	1
I.2.1 Bio polymères d'origine biologique.....	1
I.2.2 Bio polymères synthétiques	1
I.3 Propriétés du bio polymère et leurs applications	(2,3)
I.4 Matrice bio polymère	3
I.4.1 Définition de la biodégradabilité	3
I.4.2 Matériaux polymères biodégradables	4
A. Matériaux biodégradables issus de la pétrochimie	4
B. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables	4
I.5 Les polysaccharides	5
I.5.1 La cellulose	5
I.5.1.1 Hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)	(6, 7)

I.5.2 Formulation et préparation des films d'hpmc	8
I.6 Généralités sur Les nanoparticules	9
I.6 .1 Définition	10
I.6.2 Les oxydes métalliques	10
I.6.2.1 Définition d'oxydes métalliques	(10,11)
I.6.2.2 Les deux types d'oxyde métalliques	11
I.6.2.2.a Oxydes métalliques types n et types p	11
I.6.2.2.b Oxydes métalliques simples et complexes	12
I.6.2.3 Application des oxydes métalliques	12
I.6.2.4 Propriétés des nanoparticules d'oxydes métalliques	(12 ,13)
I.6.3 l'oxyde de Zinc	13
I.6.3.1 Présentation, préparation	14
I.6.3.2 Les nanoparticules de zno	14
I.6.3.2.1 Propriétés physiques	(14,15)
I.6.3.2.2 Propriétés piézoélectrique	15
I.6.3.2.3 Propriétés optiques	15
I.6.3.2.4 Propriétés chimiques	(15,16)
I.6.3.3 Toxicité	16
I.6.4 l'oxyde de Magnésium	16
I.6.4.1 Généralités de l'oxyde de Magnésium	17
I.6.4.2 Caractéristiques du mgo	17
I.6.4.3 Les nanoparticules de mgo	18
I.6.4.3.1 Propriétés structurales	18
I.7 Généralités sur les emballages	19
I.7.1 Définitions	19

I.7.1.1 Catégories	19
I.7.1.2 Fonctions des emballages alimentaires	20
I.8 Généralités sur la conservation	21
I.8.1 Définitions	21
I.8.2 Méthodes de conservation	21
I.8.3 Facteurs nécessaire à la croissance microbienne	22
I.8.4 De nouveaux matériaux d'emballage prometteurs et durables	22
I.8.5 Qualités requises et fonctions des films et enrobages comestibles Plusieurs.... (22,23,24)	
I.8.6 Les risques des emballages alimentaires	24
Conclusion	25

Chapitre II : Matériel et méthode

II. Objectif de travail	26
II.1 Matériels	26
II.2 Méthodes.....	26
II.2.2 Elaboration de la matrice polymérique à base d'hpmc	(26,27)
II.3 Caractérisation des films d'hpmc.....	27
II.3.1 étude physico-chimique	27
II.3.1.2 Epaisseur des films.....	(27,28)
II.3.1.3 Temps de séchage.....	28
II.3.1.4 Perméabilité à la vapeur d'eau	(28,29)
II.3.1.5 Taux d'humidité des films thermoplastiques	(29,30)
II.3.1.6 Test de la biodégradation	(30,31)
II.3.1.7 Mesure de la résistance à l'eau	31
II.3.1.8 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR.....	32
II.3.1.9 Etude rhéologique.....	33

a) L'essai en traction	(33,34)
b) Etude du comportement rhéologique.....	(35,36)
II.4 Application de l'emballage.....	36

Chapitre III : Résultat et discussion

III. Introduction	37
III.1 Caractérisation des films d'hpmc.....	37
III.1.1 étude physico-chimique	37
III.2.1.1 Propriétés organoleptiques	37
III.2.1.2 Epaisseur des films	38
III.2.1.3 Temps de séchage.....	38
III.2.1.4 Perméabilité à la vapeur d'eau.....	(39, 40,41)
III.2.1.5 Taux d'humidité des films	(41,42,43)
III.2.1.6 Test de la biodégradation	(43,44,45)
III.2.1.7 Mesure de la résistance à l'eau	(45, 46,47)
III.2.1.8 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR.....	..47
III. 1.1.8.1. Caractérisation de HPMC	47
III.1.1.8.2. Caractérisation de film formule	(48,49,50)
III.2.1.9 Etude rhéologique	51
III.1.2.1. Caractérisation par l'essai de traction.....	(51,52,53)
III.1.2.2. Fluide viscoélastique	(53, 54,55)
III.1.3 Application de l'emballage	(56, 57,58)

Conclusion Générale

Annexe

Référence

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Figure I.1: Grandes familles des biopolymères.

Figure I. 2: Les différentes familles de polymères biodégradables.

Figure 1.3. Formule de la cellulose.

Figure I. 4: Structure chimique de HPMC.

Figure I. 5: Représentation schématique du mécanisme de formation des films et enrobages comestibles.

Figure I.6: Vulcanisation aux oxydes métalliques d'un élastomère halogéné

Fuguer I. 7: A sample of d'oxyde de zinc

Figure I.8: A sampler of magnésium

Figure I.9 : Spectre d'absorption optique du Nps MgO.

Figure I.10: Fonctions sélectives des films et enrobages comestibles.

Chapitre II : Matériel et méthode

Figure II.1 : Pier à coulisse digitale.

Figure II.2: représentant la préparation d'un film HPMC

Figure II.3 : la préparation des échantillons dans dessiccateur

Figure II.4 : Taux d'humidité des films thermoplastiques

Figure II.5 : test de la biodégradation

Figure II.6 : représentant la préparation d'un gonflement des films

Figure II.7 : spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)

Figure II.8 : Machine de L'essai de traction INSTRON

Figure II.9 : Comportement d'un matériau soumis à une contrainte mécanique

Figure II.10: Rhéomètre Anton Paar Modular Compact Rhéom

Figure II.11 : application sur les fraise

Chapitre III : Résultat et dissociation

Figure III.1 : Des échantillons de différents films obtenus à partir de HPMC renforcée ont été prélevés et conservés pendant 15 jours.

Figure III.2 : Aspect du film après séchage.

Figure III.3: Histogramme de la perméabilité de la vapeur d'eau des films renforcés (MgO).

Figure III.4: Histogramme de la perméabilité de la vapeur d'eau des films renforcés (ZnO).

Figure III.5: Courbes des taux d'humidité des films renforts MgO en fonction du temps.

Figure III.6 : Courbes des taux d'humidité des films renforts ZnO en fonction du temps

Figure III.7 : La perte de masse (%) des films renforts MgO en fonction du temps.

Figure III.8 : La perte de masse (%) des films renforts ZnO en fonction du temps.

Figure III.9 : Taux de gonflement des films renforts MgO en fonction du temps.

Figure III.10 : Taux de gonflement des films renforts ZnO en fonction du temps.

Figure III.11 : spectre infrarouge de hydroxydes méthyle cellulose(HPMC)

Figure III.12 : le spectre infrarouge des différent films formules (HPMC/ZnO)

Figure III.13 : le spectre infrarouge des différent films formules (HPMC/MgO)

Figure III.14 : courbes d'elasto –plasticité de divers films polymériques préparés (HPMC/MgO)

Figure III.15 : courbes d'elasto –plasticité de divers films polymériques préparés (HPMC/ZnO)

Figure III.16 : variation du module de conservation G' et module de pertes G'' des films HPMC / MgO

Figure III.17 : variation du module de conservation G' et module de pertes G'' des films HPMC / ZnO

Figure III.18 : variation du module de conservation G' et module de pertes G'' des gel renforts (MgO).

Figure III.19 : variation du module de conservation G' et module de pertes G'' des gels renforts (ZnO).

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau I.1: Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications

Tableau I.2: liste des principaux oxydes métalliques

Tableau I.3: Principales fonctions de l'emballage.

Chapitre II : Matériel et méthode

Tableau II.1 : Différents types de réactifs utilisés

Tableau II.2: Tableau représentant les différentes formulations réalisées pour la préparation des films renforcé par les oxydes métalliques.

Chapitre III : Résultat et dissociation

Tableau III.1 : l'épaisseur des films formulé

Tableau III.2 : Résultats de test de perméabilité à la vapeur d'eau des films renforts MgO.

Tableau III.3 : Résultats de test de perméabilité à la vapeur d'eau des films renforts ZnO.

Tableau III.4 : Taux d'humidité (%) des films renforts MgO.

Tableau III.5 : Taux d'humidité (%) des films renforts ZnO

Tableau III.6 : La perte de masse (%) des films renforts MgO

Tableau III.7 : La perte de masse (%) des films renforts ZnO.

Tableau III.8 : Taux de gonflement (%) des films renforts MgO

Tableau III.9: Taux de gonflement (%) des films renforts ZnO.

Tableau III.10 : Contrainte à la rupture et d'allongement à la rupture des différents échantillons (MgO) sont reportés

Tableau III.11 : Contrainte à la rupture et d'allongement à la rupture des différents échantillons (ZnO) sont reportés

Tableau III.12 : Résultats de l'application de l'emballage des films renforts ZnO.

Tableau III.13: : Résultats de l'application de l'emballage des films renforts MgO.

Liste des abréviations

HPMC : Hydroxypropyl méthyl cellulose

MgO : L'oxyde de Magnésium

ZnO : l'Oxyde de zinc

FTIR : spectroscopie infrarouge a transformé de fourres

IR : Infra-Rouge

NPS : nanoparticules

MC : méthyle cellulose

G: glycérol.

NP: Nanoparticule.

DRX: diffractométrie de rayons X.

Hf: l'enthalpie de fusion.

MW: Masse moléculaire moyenne.

ϵ : l'allongement a la rupture %

G' : module élastique

G'' : module visqueuse

d : la densité

E : le module d'élasticités

δ : contrainte a la rupture (MPA)

Introduction

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. Les bioplastiques à base de biopolymères biosourcés représentent une alternative aux plastiques synthétiques d'origine fossile par l'élaboration de composites. Ainsi dans ce premier chapitre, consacré à la synthèse bibliographique, nous passerons en revue les notions de base relatives à ce sujet. Nous aborderons des généralités sur les polymères, les cellulose et plus précisément HPMC et sa plastification et enfin les nano composites (MgO, ZnO) pour l'élaboration de nouveaux emballages alimentaires biodégradables. Toutes ces notions nous seront utiles pour le traitement de notre sujet.

I. Les Bio polymères

I.1 Définition

Biopolymère est défini comme étant constitué par un genre de bio macromolécule, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides. Lorsque l'on parle de polymère bio source, le terme bio source signifie que le polymère est composé ou issu en partie ou complètement de la biomasse. Cette caractéristique présente un avantage certain puisqu'elle limite l'utilisation des ressources fossiles [1].

I.2 Différentes familles du bio polymère

I.2.1 Biopolymères d'origine biologique :

Peuvent être classés en trois familles :

- Les polymères issus directement des ressources végétales et animales comme les polysaccharides, les protéines et les poly nucléotides.
- les polymères issus d'origine bactérienne comme les Polyhydroxyalcanoates (PHA).
- les polymères obtenus indirectement par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales [1].

I.2.2 Biopolymères synthétiques

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

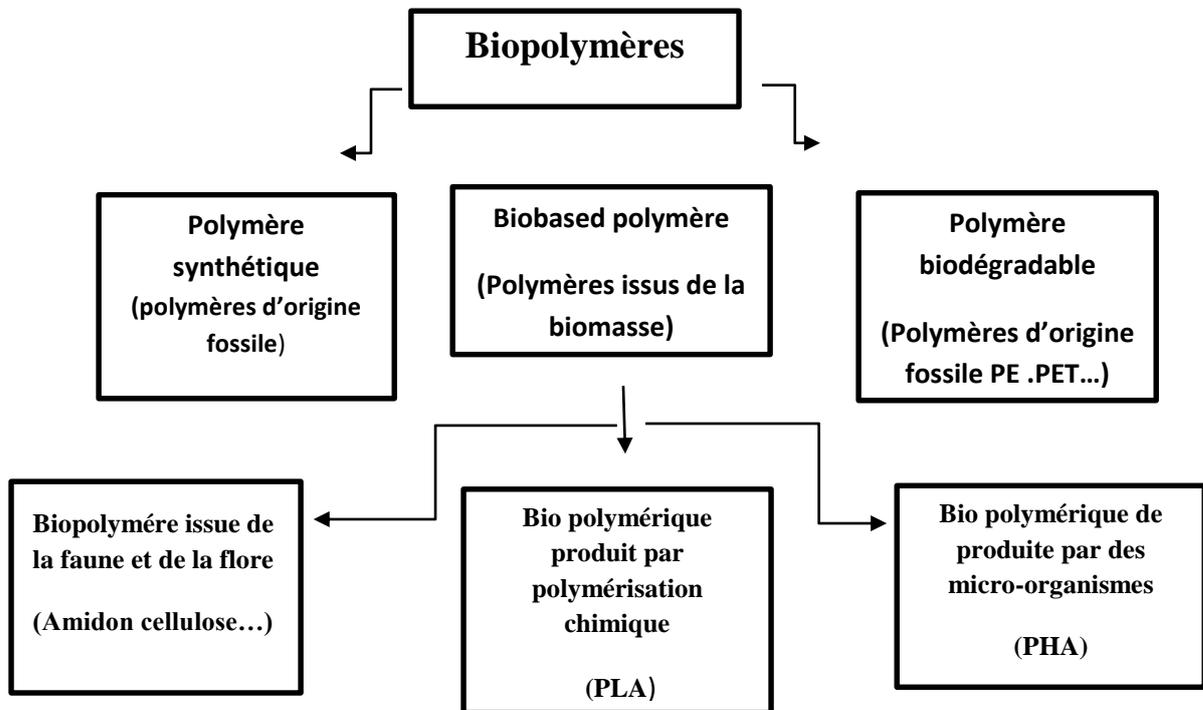


Figure I.1: Grandes familles des biopolymères [2].

I.3 Propriétés des biopolymères et leurs applications :

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...) [1].

Tableau I.1: Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et les applications

Biopolymère	Propriété	Application ciblées
Polymère à base d'amidon	Antistatiques, anti condensations, naturel toucher	Emballages, sacs films de paillage
Polymère à basse de cellulose	Transparences antistatique	Fibres, épaississant
Polymère à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymère à base de protéine	Comestibles perméabilité sélectivité aux gaz	Galénique emballage alimentaire
Polymère de Synthèse (PLA)	Anticondensations, brillances antibactériens	Emballage, fibres textiles
Polyesters bactériens (PHA)	Piézoélectrique, antioxydants, insolubilité dans Léau	Médical matériau ostécosynthétique

I.4 Matrice biopolymère

1.4.1 Définition de la biodégradabilité

Une quatrième voie de valorisation des matières plastiques consiste à dégrader ceux-ci une fois leur tâche remplie. Cette voie fait appel aux matières polymères biodégradables. Mais qu'entend-on exactement par biodégradabilité ? Selon le Larousse, « biodégradable se dit d'un produit industriel qui, laissé à l'abandon, est détruit par les bactéries ou autres agents biologiques ». En paraphrasant cette définition, on pourrait dire qu'un matériau

Biodégradable se prend en charge lui-même pour sa propre élimination. Toutefois, cette définition est trop générale. Plusieurs autres acceptions existent, variables en fonction des auteurs, des méthodes de mesure de la biodégradabilité ou selon que la dégradation s'effectue dans le sol, l'eau, en milieu de compostage ou en décharge. Néanmoins, un consensus s'est dégagé autour de la notion d'impact sur l'environnement : un matériau est dit biodégradable s'il est dégradé par des microorganismes (bactéries, champignons), le résultat étant la formation d'eau et de CO₂ (CH₄) et, éventuellement, d'une nouvelle biomasse non toxique pour l'homme et pour l'environnement

I.4.2 Matériaux polymères biodégradables

Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, le tout sous l'action enzymatique des micro-organismes. La biodégradabilité d'un matériau se définit, alors, comme la capacité intrinsèque du matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO₂, H₂O et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse. Différentes sources de polymères peuvent être utilisées pour produire de tels matériaux. Ainsi, selon l'origine des matières premières et des voies de synthèse, on distingue deux possibilités de production des matériaux biodégradables : la voie des polymères biodégradables issus de l'industrie pétrochimique et celle des polymères biodégradables issus de ressources renouvelables [3].

a. Matériaux biodégradables issus de la pétrochimie :

On classe dans cette catégorie, les matériaux « dégradables » obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique telle que le polyéthylène avec un composé naturel biodégradable qui peut être de l'amidon ou de la cellulose.

b. Matériaux biodégradables issus des ressources renouvelables

Ils sont formés à partir d'un polymère naturel ou biopolymère qui peuvent être d'origine agricole ou microbienne. On distingue généralement trois grandes familles de composés :

- Les polymères naturels ou biopolymères
- Les polymères d'origine bactérienne
- Les polymères synthétiques

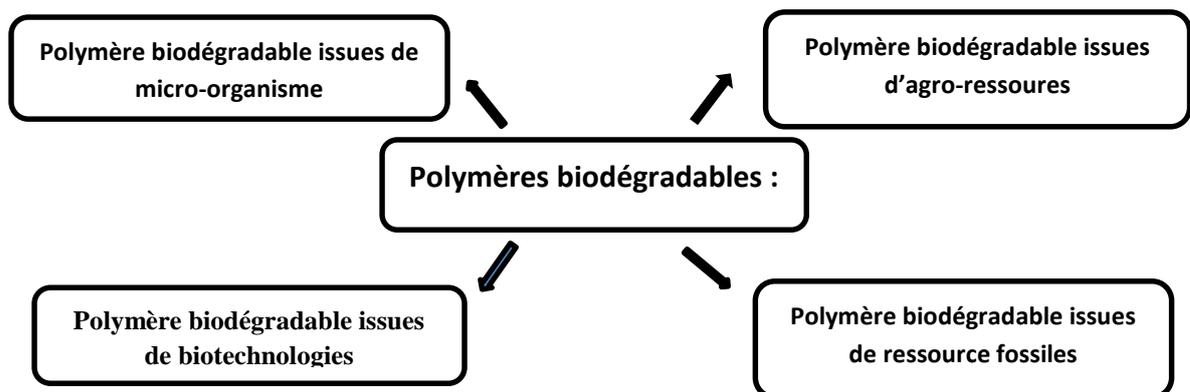


Figure I.2: Les différentes familles de polymères biodégradables

I.5 Les polysaccharides

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Parmi, ceux-ci nous pouvons citer la cellulose et l'amidon. [4].

I.5.1 La cellulose

Les organismes photosynthétiques, tels que les plantes, algues et certaines bactéries, produisent en fixant le gaz carbonique, plus de 100 milliards de tonnes de matière organique chaque année. La moitié environ de cette masse est constituée d'un biopolymère tout à fait remarquable, la cellulose, qui représente de ce fait, la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. Cette macromolécule glucidique est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales. Élément constitutif majeur du bois, la cellulose est également un constituant majoritaire du coton et des fibres textiles telles que le lin, le chanvre, le jute ou la ramie. [4].

La cellulose est un homopolymère linéaire de résidus glucose de configuration D, connectés selon une liaison glycosidique β (1-4) (figure 1.5).

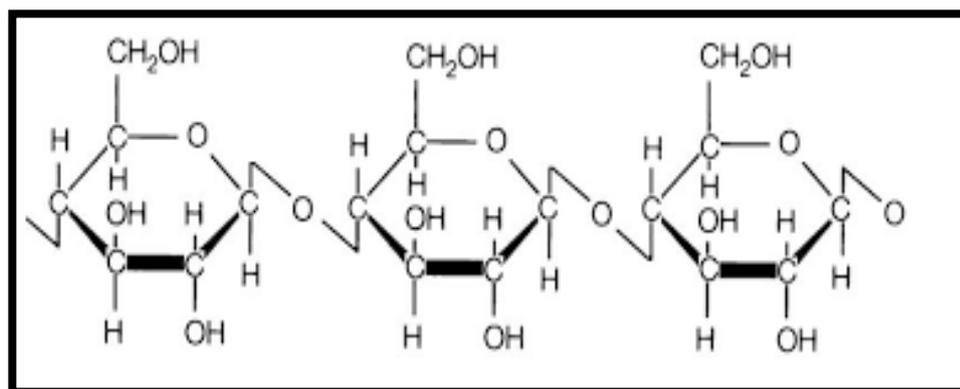


Figure 1.3 : Formule de la cellulose

Des esters et éthers de cellulose peuvent être aisément obtenus, A noter cependant que cette substitution induit souvent une diminution de la sensibilité à la biodégradation. La cellulose est très utilisée pour la formation de films flexibles et transparents, présentant des propriétés barrières à l'humidité et à l'oxygène non négligeables. Citons par exemple le cellophane qui domine le marché des emballages transparents depuis l'introduction des emballages thermoplastiques synthétiques dans les années 50. Le cellophane est constituée de cellulose régénérée, obtenue par extrusion d'une dispersion visqueuse alcaline de xanthate de cellulose dans un bain acide. Le film est obtenu après traitement avec un agent plastifiant (glycérol) et séchage.

I.5.1.1 Hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)

L'HPMC est une substance synthétique préparée à partir de la fibre de la pulpe du bois. Elle se présente sous forme de poudre granuleuse ou fibreuse, blanche légèrement jaunâtre ou grisâtre, inodore et insipide. L'HPMC est faiblement hygroscopique et présente une température de dégradation supérieure à 220°C. En chauffant les solutions aqueuses d'HPMC à une température supérieure à 50-60°C, l'HPMC flocule et forme un gel. Ceci est attribué à l'augmentation des interactions hydrophobes provoquées par la diminution des couches d'hydratation aux alentours des chaînes polymériques. Ses solutions aqueuses passent de l'état de solution à l'état de gel ou inversement par le refroidissement et par le chauffage . . [5]. [6]. [7]



Figure I .4 :L'hydroxypropyl méthyl cellulose (HPMC

✓ la figure I.6 présente la structure chimique de l'HPMC.

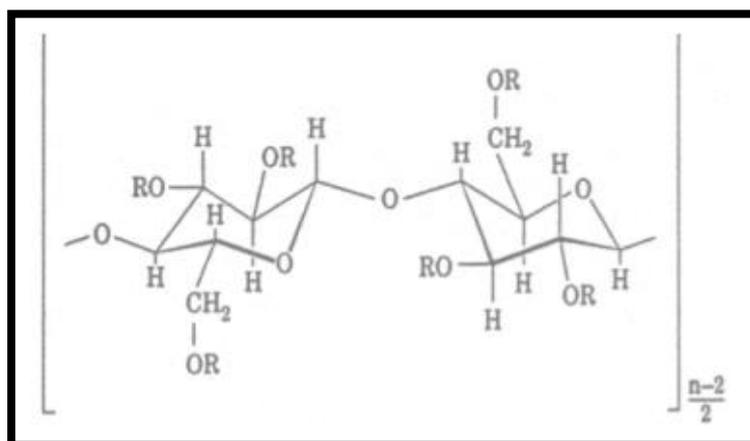
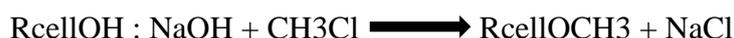


Figure I .5 : Structure chimique de HPMC

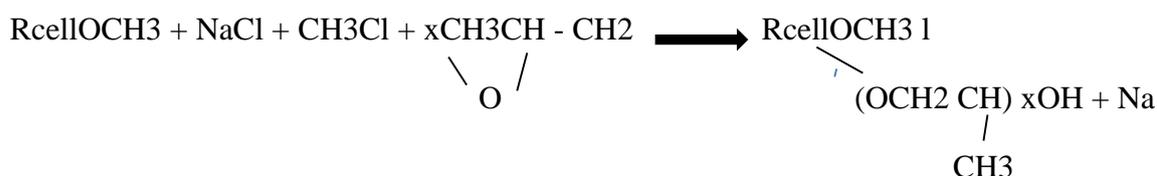
L'HPMC est un éther cellulosique qui est produit à partir de la réaction de la cellulose purifiée avec un des réactifs alcalins (chlorure de méthyle) en présence d'une base (hydroxyde de sodium) et d'un diluant inerte (eau). L'addition de la base en combinaison avec de l'eau active la matrice cellulosique et lance la réaction d'éthérisation en cassant la structure cristalline de la cellulose. Ceci permet aux réactifs alcalins d'accéder aux chaînes du polymère cellulosique en donnant une matrice appelée « cellulose alcali » [8]

La cellulose alcali réagit avec le chlorure de méthyle donnant la méthylcellulose et le chlorure de sodium suivant la formule :



Le chlorure de méthyle et l'hydroxyde de sodium produisent le méthanol et le di-méthyle éther comme sous-produits.

La méthyl cellulose (MC) réagit avec de l'oxyde de propylène en donnant l'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC) :



Enfin, l'HPMC obtenu est purifié dans l'eau chaude, séché et broyé.

L'HPMC est un polymère non toxique et n'exige aucune mention particulière sur l'étiquette. Il est inerte et ne présente aucun impact sur l'environnement (EPA, liste 4B). Il se dégrade en conditions aérobies lentement dans l'eau ou dans le sol sans poser des problèmes à l'environnement ou aux milieux aquatiques.

a) Dans les industries alimentaires

L'HPMC est un additif alimentaire de la famille des agents de texture utilisé comme émulsifiant, épaississant, stabilisant, gélifiant, filmogène, agent de suspension et barrière aux lipides. Elle peut être utilisée en contact direct ou indirect avec les aliments pour des usages spécifiques tels que des produits diététiques. Elle n'a aucun impact sur la qualité nutritionnelle de l'aliment car elle est non digestible et n'apporte aucune calorie. [9]

On le trouve dans les produits alimentaires, boulangeries, pain, glace, sauces, sauces de salade et sauces mixtes. [5] [6]

Cet additif est destiné aux produits diététiques car le gel formé de l'HPMC a des propriétés fonctionnelles similaires à celles des lipides y compris la sensation d'onctuosité dans la bouche, la modification de texture, et l'augmentation de la viscosité. L'HPMC est utilisé souvent pour faire des émulsions avec l'huile d'olive, de soja, vitamine A, et huiles aromatiques. [10] Il forme des émulsions ayant une apparence brillante à une teneur de lipide élevée. [11]

b) Dans les industries pharmaceutiques

L'HPMC est un des ingrédients de capsules dures destinées aux végétariens pour remplacer les capsules à base de gélatine. [12] Il est utilisé comme un agent porteur et/ou d'enrobage de médicaments, un émulsifiant de pommades. [13] ou encore un des composants des solutions ophtalmiques. [14]. [15]

Il est largement utilisé dans les produits cosmétiques et produits de soin comme un épaississant et stabilisant de mousse. [16]

I.5.2 Formulation et préparation des films d'HPMC

La formation des films comestibles implique l'existence d'enchevêtrements intermoléculaires et de liaisons de faible énergie entre les macromolécules (Figure 1.8). Ceci résulte d'abord du rapprochement de segments de chaînes polymériques dans la solution puis de la création de zones de jonction (liens solides) dues aux forces de cohésion [17]. Le rapprochement des molécules peut se produire pendant la gélification, ou par la précipitation ou la coalescence du polymère lors de l'évaporation du solvant.

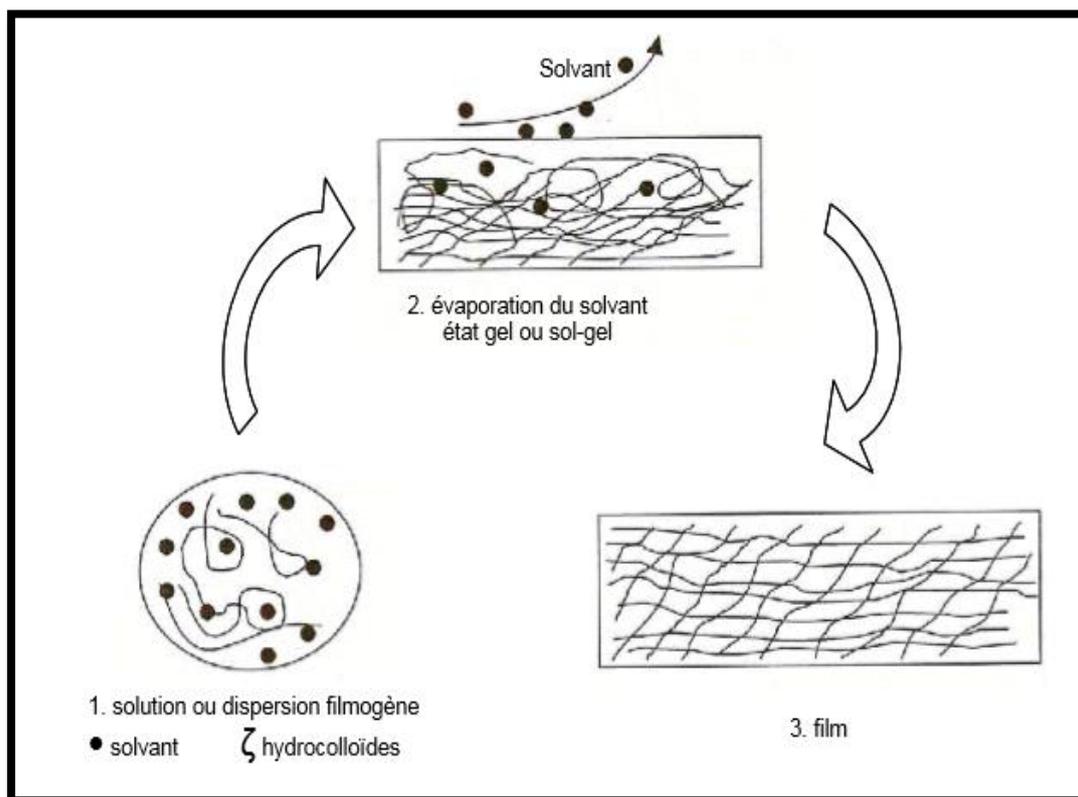


Figure I.6 : Représentation schématique du mécanisme de formation des films et enrobages comestibles.

I.6 Généralités sur Les nanoparticules

Les matériaux ayant une échelle nanométrique peuvent acquérir des propriétés (physiques, chimiques, mécaniques...) différentes de celles observées pour les mêmes matériaux à des échelles supérieures, et pouvant présenter un intérêt particulier notamment d'un point de vue industriel. L'approche des nanotechnologies est liée à l'exploitation de ces propriétés nouvelles afin de répondre à certains enjeux majeurs du XXI^{ème} siècle, tels que la lutte contre la pollution de l'eau et du sol, le stockage de l'énergie, la prévention des maladies infectieuses.

Le développement des nanomatériaux et leur emploi sont en croissance depuis une dizaine d'années. Les propriétés physico-chimiques de ces matériaux permettent leur utilisation pour des applications variées, comme la fabrication de produits alimentaires ou cosmétiques, le développement d'outils pour l'électronique ou encore les sciences biomédicales. Parmi ces matériaux, les Nps de métaux et d'oxydes métalliques suscitent de plus en plus d'intérêt. Ainsi, les Nps d'argent (Ag), de cuivre (Cu) et d'oxyde de cuivre (CuO) sont fréquemment utilisées pour leurs caractères bactéricides, tandis que les propriétés paramagnétiques des Nps d'oxyde de fer (Fe₂O₃) permettent leur utilisation dans le domaine de l'imagerie médicale. Les particules de dioxyde de titane (TiO₂) et d'oxyde de zinc (ZnO) trouvent quant à elles une application dans la fabrication d'écrans solaires, du fait notamment de leurs propriétés d'absorption des rayons UV.

Cependant, l'utilisation croissante de ce type de matériaux soulève aujourd'hui des questions de santé publique car les interactions des Nps avec les systèmes biologiques, et leur toxicité potentielle, sont à l'heure actuelle mal connues, le risque sanitaire associé reste de ce fait difficile à évaluer, et aussi l'utilisation industrielle des Nps entraîne également la production de déchets dont la libération dans l'environnement pourrait s'avérer difficile à contrôler, et dont les conséquences sont pour l'instant mal connues. [18]

I.6.1 Définition

Les nanoparticules sont des objets relativement fréquents. Il existe en effet différentes sources de production des nanoparticules : les sources naturelles (incendies, éruptions volcaniques ...), les sources accidentelles (feux de bois, gaz d'échappement de véhicule, freinage,...) et les sources industrielles (nanoparticules manufacturées intentionnellement par l'homme). [19]

I.6.2 Les oxydes métalliques

Un métal est un corps simple, doué en général d'un éclat spécial dit métallique. Il est un bon conducteur de la chaleur et de l'électricité à la température ordinaire, [20], il est malléable et ductiles, et il possède deux propriétés chimiques caractéristiques : la formation d'oxydes et d'hydroxydes basique lorsque le métal est au degré d'oxydation +1 ou +2 et la formation de cations simples (hydratés) en solution aqueuse . [21]

La plupart des métaux réagissent avec l'oxygène. Et tout métal qui réagit au contact du dioxygène (à chaud ou à froid) subit une oxydation pour devenir un oxyde métallique.

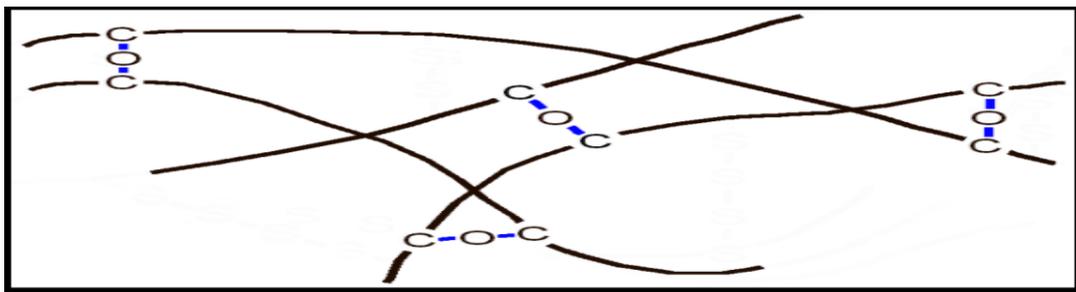


Figure I.7 : Vulcanisation aux oxydes métalliques d'un élastomère halogéné

I.6.2.1 Définition d'oxydes métalliques

Un oxyde métallique en générale est un corps constitué d'atomes métalliques et d'atomes d'oxygène ($M_1xM_2yO_z$), ou M est le symbole chimique de l'atome de Métal considéré, O le symbole de l'atome d'oxygène, "x" et "y" et "z" des entiers naturelles. Exemples :

- Oxyde d'Aluminium : Al_2O_3 , alumine.

- Oxyde de Zinc : ZnO.
- Oxydes de Cuivre : CuO, oxyde de cuivre II.
- Oxydes de Fer : Fe₂O₃, oxyde de Fer III.
- Oxyde d'étain : SnO₂, dioxyde d'étain.
- Titanate de baryum : BaTiO₃.

Nous pouvons classer les oxydes métalliques, soit selon la nature de la conduction par électrons ou par trous, ou selon que les oxydes métalliques soient sont simples ou complexes. [22]

I.6.2.2 Les deux types d'oxyde métalliques

I.6.2.2.a Oxydes métalliques types n et types p

Il existe deux grandes familles d'oxydes métalliques (Tableau II.1). La première concerne les types P (conduction par trous). Ils sont reconnus relativement instables à cause de leur tendance à échanger des oxygènes de leur réseau facilement avec l'air. Pour autant, les types P sont utilisés pour certaines applications comme les capteurs d'oxygène à haute température. [23.24.25]

La seconde famille regroupe les types N (conduction par électrons). Ils remplissent la majorité des applications de type capteurs de gaz car ils sont plus stables et ont des propriétés plus favorables à la chimisorption.

Tableau I.2 : liste des principaux oxydes métalliques

Oxyde métallique de type n	Oxyde métallique de type p
SnO₂	NiO
WO ₃	PdO
ZnO	La ₂ O ₃
TiO ₂	TeO ₂
In ₂ O ₃	Ag ₂ O
Ta ₂ O ₅	BaTiO ₃

I.6.2.2.b Oxydes métalliques simples et complexes

Les oxydes métalliques sont classés en deux grandes catégories : oxydes métalliques simples sont constitués par un métal comme : SnO₂, TiO₂, SiO₂,... et oxydes métalliques mixtes sont constitués par deux ou plusieurs métaux comme : BaTiO₃, CaTiO₃, Mg₂SiO₄, [22]

I.6.2.3 Propriétés des nanoparticules d'oxydes métalliques

Les oxydes comme (SnO₂, TiO₂, ZnO, ...) sont des semi-conducteurs à grand gap dont la conductivité est dépendante de la nature du gaz environnant. Cette propriété trouve son origine dans des phénomènes d'adsorption-désorption à la surface des grains d'oxydes. Ces phénomènes sont généralement accompagnés de transferts électroniques entre la molécule adsorbée et le matériau semi-conducteur, modifiant sa conductivité. Ainsi, la présence d'un gaz réducteur (CO, hydrocarbures, H₂, vapeur d'alcool...), va entraîner une augmentation de la conductivité de l'oxyde métallique alors que la présence d'un gaz oxydant (NO₂, O₃) se traduira par un comportement inverse. Les phénomènes sont réversibles et peuvent donc être exploités pour la détection de gaz. Le seuil de détection ainsi que la rapidité et de la reproductibilité de la réponse sont étroitement dépendant du matériau utilisé et tout particulièrement de sa composition, de sa morphologie qui doit être contrôlée à l'échelle nanométrique et de son état de surface. [22]

I.6.2.4 Application des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie ; notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteur de gaz, anticorrosion, peinture, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie,... dans cette dernière, les oxydes métalliques nanostructures représentent un secteur d'activité en constante évolution. Ils ont participé à la mini autorisation des systèmes dans lesquels ils sont intégrés, et nous ne pourrons jamais être en mesure de citer tous ces systèmes.

Les propriétés des oxydes métalliques sont aussi liées fortement aux méthodes d'élaboration et aux techniques, paramètres, et conditions de préparation et de dépôt. La maîtrise de ces techniques et de ces paramètres permette l'obtention d'un oxyde

métallique avec des propriétés physico chimiques bien déterminées. Pour l'obtention des propriétés nano structurales plusieurs paramètres doivent être maîtrisés comme : la taille, la forme, la composition et le degré d'agglomération des nanoparticules lesquels peuvent prendre différentes formes.

Lorsqu'ils sont obtenus sous forme finement divisée, les cristallites d'oxydes doivent en particulier présenter les caractéristiques suivantes :

- ❖ Une composition chimique bien définie.
- ❖ Une taille homogène.
- ❖ Une morphologie adaptée aux applications.

Les oxydes métalliques nanostructures comme tous les nanomatériaux se constitués de nano objets qui peuvent se présenter sous différentes configuration : monolithes, poudres, particules, fibres ou tubes, couches minces ou de constituants structurels. [26]

I.6.3 L'oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc est un composé chimique d'oxygène et de zinc, corps ionique de formule chimique ZnO .



Fuguer I.8 : A sample of d'oxyde de zinc

I.6.3.1 Présentation, préparation

Cet oxyde quasiment insoluble dans l'eau se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche infusible communément appelée « zinc blanc », « blanc de zinc » ou « fleur de zinc ». ce corps blanc pulvérulent se nommait autrefois pour ses aspects floconneux et légers en latin pompholix, nihil album (blanc de rien des alchimistes), lana philosophica (laine philosophique).

Il était alors considéré comme un corps "infusible et fixe". Au laboratoire, il peut s'obtenir par calcination de carbonate de zinc ou de nitrate de zinc, induisant un dégagement respectivement de dioxyde de carbone et de dioxyde d'azote, le dernier nettement plus explosif. ZnCO_3 carbonate de zinc (smithsonite) chauffé vers $300\text{ }^\circ\text{C}$ \rightarrow ZnO poudre + CO_2 gaz carbonique Mais le simple chauffage du corps simple métal zinc au rouge, dans un creuset ouvert, donne par réaction exothermique des flocons d'oxyde de zinc, puisque la vapeur de zinc brûle à l'air à une température proche de sa température d'ébullition. Le procédé industriel des années 1880 reposait sur ce principe pour obtenir divers blancs d'oxydes de zinc : en effet, le métal zinc placé dans des cornues de terre était fortement chauffé, et la vapeur de zinc était ensuite envoyée dans un courant d'air.

Des caisses successives recueillaient les flocons, le premier dépôt formait le "blanc de zinc pulvérulent ou poudreux", la couche supérieure constituée des plus légers était nommée "blanc de neige". Zn vapeur métal + $1/2 \text{O}_2$ gaz dioxygène de l'air \rightarrow ZnO agrégat pulvérulent avec $- 698 \text{ kJ/mol}$ Ce solide blanc peut être amorphe ou cristallin.[27]

L'oxyde de zinc de structure cristalline hexagonale est présent dans la nature sous forme de zincite, minéral comportant souvent du manganèse et ayant une coloration jaune à rouge de ce fait mais la majorité de l'oxyde de zinc utilisé est produit industriellement dans des grandes usines . [28]

I.6.3.2 Les nanoparticules de ZnO

I.6.3.2.1 Propriétés physiques

L'oxyde de zinc est blanc à froid, mais il devient jaune à chaud. La coloration est réversible avec la température. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de largeur de bande $3,3 \text{ eV}$. [29]

Il n'absorbe donc pas la lumière visible, ce qui explique sa transparence. Sous la forme de poudre, la lumière est réfléchiée à la surface de chaque cristal, et le matériau est donc perçu comme blanc. Néanmoins, des lacunes d'oxygène peuvent se former dans ce matériau, surtout à haute température, ce qui explique que l'oxyde de zinc vire au jaune lorsqu'il est chauffé. Cet effet est appelé thermochromie. Par ailleurs, l'oxyde de zinc présente un effet piézoélectrique.

I.6.3.2.2 Propriétés piézoélectrique

Le ZnO fait partie des matériaux piézoélectriques les plus appréciés du fait de son couplage électromécanique et piézoélectrique important. L'origine de piézoélectricité provient de sa structure cristalline hexagonale qui ne possède pas de centre de symétrie. En effet, la maille élémentaire est constituée d'un empilement de charges positives et de charges négatives, on peut y voir un dipôle électrique élémentaire. Ce dipôle possède une polarisation spontanée. Si l'on applique une contrainte extérieure, les charges positives et négatives vont se déplacer. Il y a création d'une polarisation piézoélectrique .[30]

I.6.3.2.3 Propriétés optiques

Les défauts de l'oxyde de zinc peuvent être des impuretés, des défauts de cristallinité, des défauts étendus ou encore des molécules adsorbées. Ces défauts vont énormément influencer sur les propriétés électroniques de ce composé. Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc peuvent être mesurées par différentes méthodes telles que l'absorption optique, la transmission, la réflexion ou encore la photoluminescence. Grâce à ces propriétés de nombreuses applications peuvent être envisagées . [31]

I.6.3.2.4 Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc est quasi insoluble dans l'eau. Ce corps est un pigment blanc stable, il n'absorbe pas le dioxyde de carbone de l'air et il est très faiblement soluble dans l'eau pure, de l'ordre du millionième en proportion massique ou de $0,42 \times 10^{-3}$ g pour 100 g d'eau pure

Il se forme des traces de précipité d'hydroxyde de zinc $Zn(OH)_2$, corps hygroscopique qui absorbe de l'eau . [32]

Néanmoins, il s'agit d'un oxyde amphotère qui est soluble dans les solutions acides (sous forme Zn^{2+}) et basiques (sous forme d'anions zincates $Zn(OH)_4^{2-}$) . [33]

ZnO est amphotère, c'est-à-dire présente des propriétés à la fois acides et basiques. Il est toutefois plus facilement attaqué en milieu acide fort qu'en milieu basique fort .[34]

L'oxyde de zinc est peu attaqué par les bases fortes, comme l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium. Il est par contre, en absence d'eau, facilement dissous dans les alcalis secs fondus. L'oxyde de zinc, à l'instar de l'hydroxyde de zinc sec, libère l'ion zincique Zn^{2+} après dissolution dans les acides forts concentrés, comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique ou l'acide nitrique. L'oxyde de zinc est facilement réductible.

ZnO poudre blanche + C charbon actif chauffage au rouge blanc vers 950 °C

→ Zn vapeur stable en atmosphère réductrice ou inerte, puis métal fondu après condensation + CO gaz monoxyde de carbone L'oxyde de zinc se décompose, en un sens "se réduit tout seul", en zinc gazeux et en gaz dioxygène sous pression ambiante et à une température de 1 975 °C. [35]

I.6.3.3 Toxicité

L'oxyde de zinc est un corps toxique bien connu. Ses vapeurs sont très dangereuses. Les traces d'oxyde de zinc dégagé lors de la soudure des métaux, provoquent la fièvre des métaux. [35]

I.6.4 L'oxyde de Magnésium

L'oxyde de magnésium, communément appelé amgnésie, a pour formule MgO et se présente sous la forme de poudre blanche très fortement basique absorbant l'eau et le dioxyde de carbone présents dans l'atmosph .



Figure I.9: A sample of magnesium oxide [36]

I.6.4.1 Généralités de l'oxyde de Magnésium

L'oxyde de Magnésium (MgO) est un oxyde polyvalent selon ses larges applications, telles que : lacatalyse, traitement des déchets dangereux, matériaux anti-microbiens, matériaux réfractaires, matériaux super conducteurs. La méthode la plus classique pour la synthèse de MgO est celle de la décomposition thermique de plusieurs sels de magnésium^{40, 41}; cependant, les particules de MgO résultants possèdent inévitablement des tailles de particules relativement grandes et non uniformes et une faible surface spécifique, ce qui n'est pas préférable pour les applications catalytiques. Jusqu'à présent, des efforts considérables ont été consacrés pour développer de nouveaux matériaux d'oxyde mésoporeux possédant des structures uniformes. Le MgO nanostructuré est également d'un grand intérêt en raison de ses diverses propriétés, qui proviennent de sa structure spécifique. [37]

I.6.4.2 Caractéristiques du MgO

Les caractéristiques de matériau MgO comprennent :

- Haute température capacité .
- Bas conductivité électrique.
- conductivité thermique élevée.
- Bonne résistance à la corrosion.
- infrarouge transparent.

MgO est considéré comme un forte, léger oxyde réfractaire, légèrement de base dans les propriétés chimiques. À propos de 84% de celui-ci trouve une utilisation dans thermique et électriques insulating matériaux, y compris les briques réfractaires, tandis que l'autre 16% est utilisé comme un agent neutralisant dans le produit chimique et l'industrie pharmaceutique. Il conclut également une petite utilisation en tant que le liant en ciment et comme un adsorbant pour le traitement des eaux. [38]

I.6.4.3 Les nanoparticules de MgO

I.6.4.3.1 Propriétés structurales

L'oxyde de Magnésium MgO se cristallise dans les conditions ambiantes (pression et température) dans la structure cubique à face centrée (cfc) Les propriétés structurales de l'oxyde de Magnésium ont été étudiées dans les trois structures ou phases sous les quelles il peut exister, la structure Rock-Salt, la structure CsCl et la structure Zinc-Blind. La variation de l'énergie totale par rapport au volume concernant les trois structures Rock-Salt, CsCl et Zinc-Blind de l'oxyde de Magnésium (MgO) pour chaque méthode (FP-LAPW et Pseudo-Potentiel) avec les deux approches (LDA et GGA) .

Lors de DRX de Nps MgO calciné à 400°C.la présence des pics de diffraction plus étroits à cette température plus élevée qu'il confirme la formation de MgO nanopoudres.
[39]

I.7 Généralités sur les emballages

Les emballages alimentaires constituent un enjeu majeur pour les industries agroalimentaires, mais également pour les industries des emballages alimentaires. Avec la prise de conscience des populations à propos des dangers d'intoxication alimentaire, accompagnée d'une certaine volonté de détenir des produits frais de qualité supérieure, ces industries n'ont cessé de se développer pour suivre d'une part les développements scientifiques et les avancées technologiques récentes, notamment en matière de conservation des aliments; et d'autre part pour répondre aux exigences croissantes du consommateur.

Le temps où l'emballage jouait simplement le rôle de transport et de conservation du produit est révolu. Aujourd'hui, on assiste à une myriade d'emballages alimentaires qui doivent répondre à des défis de nature sanitaire, sociétale, environnementale et économique. Nous sommes en face d'une science de l'emballage, plus complexe et plus créative. De ce fait, des nouvelles techniques d'emballage plus sophistiquées ont fait leur apparition. Ces emballages sont regroupés sous l'appellation " Smart Packaging ". "Smart packaging" désigne les emballages intelligents et les emballages actifs qui communiquent directement au consommateur l'information sur les caractéristiques du produit. [40]

I.7.1 Définitions

L'emballage, c'est l'ensemble des techniques et des matériaux utilisés pour contenir, protéger et conserver des produits pendant leur distribution, leur stockage et leur manutention, ainsi que pour les identifier, donner leur mode d'emploi et assurer leur promotion. [41]

I.7.1.1 Catégories

Les emballages alimentaires sont fabriqués généralement à partir des matières plastiques, des papiers, des cartons, de verres ou des métaux. Selon les principaux rôles qu'il devra jouer, un emballage peut être qualifié des termes suivants : [42]

a) Emballage primaire : celui qui contient directement le produit : sachet, pot, flacon, bouteille en plastique, bouteille et bouchons en verre, bouteille métallique, emballage végétal...

b) Emballage secondaire : Qui n'est pas en contact direct avec l'aliment mais enveloppe un premier emballage. Il a une fonction de protection, groupage, et de vente. C'est le cas de la boîte en carton qui renferme le sachet plastique contenant la poudre de cacao ou le café moulu, du sachet plastique contenant un ou plusieurs sachets de produits à base de céréales, de la barquette ou de panier en raphia tressé contenant des produits emballés dans une feuille, ...

c) Emballage tertiaire : Il permet le stockage, le transport et la distribution du produit par lot, c'est le cas des casiers à bouteille, des caisses à carton épais, des palettes en bois....

I.7.1.2 Fonctions des emballages alimentaires

L'emballage et le produit qu'il contient sont indissociables l'un de l'autre. En effet, l'emballage accompagne le produit tout au long de son cycle de vie. En tant que contenant, l'emballage joue un double rôle dans la vie du produit qu'il contient, un rôle technique : il le protège, mais aussi un rôle représentatif : il l'habille. Les fonctions d'un emballage peuvent alors être regroupées en deux catégories : les fonctions techniques et les fonctions marketing.

Le tableau ci-dessous récapitule les principales fonctions des emballages :

Tableau I.3: Principales fonctions de l'emballage. [41, 42]

Fonctions techniques	Fonctions marketing
Contenir	Faciliter le repérage du produit
Etre apte à la mécanisation	Attribuer le produit à son univers de référence afin que le consommateur puisse l'identifier
Permettre la protection efficace et durable du produit contenu vis-à-vis du milieu extérieur	Séduire les consommateurs
Faciliter la manutention et le stockage du produit contenu	Apporter un service (simplifier la vie du consommateur: par exemple l'usage d'une ouverture facile, la possibilité d'une refermeture,...)
Informers	Informers

L'emballage est ainsi soumis à l'attraction de cinq fonctions techniques et de cinq fonctions marketing. L'étude de ces fonctions est essentielle pour optimiser l'emballage vis-à-vis de sa contribution dans le succès commercial ou technique du produit qu'il contient. À ces dix fonctions s'ajoutent deux impératifs : la sécurité et la protection de l'environnement.

- La sécurité se décline sur trois niveaux : au niveau du produit lui-même, au niveau de la distribution et enfin au niveau de la consommation ou l'utilisation. Ainsi, l'emballage constitue une garantie pour la santé et la sécurité des consommateurs. Il aide à éviter la contamination et garantit la qualité du contenu dès la phase de production.
- L'emballage doit être aussi facilement valorisable en fin de vie. Il doit donc présenter des qualités de recyclabilité après consommation afin de protéger l'environnement.

I.8 Généralités sur la conservation

La conservation des aliments comprend un ensemble de procédés de traitement dont le but est de conserver les propriétés gustatives et nutritives ; les caractéristiques de texture et de couleur des denrées alimentaires, ainsi que leur comestibilité, et d'éviter d'éventuelles intoxications alimentaires.

I.8.1 Définitions

La conservation consiste à maintenir le plus longtemps possible, le plus haut degré de « qualité » de la denrée, en agissant sur les divers mécanismes d'altération pour en ralentir ou en supprimer les effets. [43]

Elle implique habituellement de retarder l'oxydation des graisses qui provoque le rancissement ou auto-oxydation et l'autolyse par les propres enzymes des cellules de l'aliment, d'empêcher le développement des bactéries, champignons et autres micro-organismes, et de lutter contre les ravageurs animaux, notamment les insectes et les rongeurs. La conservation des denrées alimentaires concerne donc tous les facteurs biotiques (micro-organismes, animaux, germination végétale...etc.) et abiotiques (lumière, oxygène, chaleur, irradiation, UV...et) qui peuvent détériorer la qualité de la denrée stockée. [44]

I.8.2 Méthodes de conservation

La conservation est généralement définie comme une méthode utilisée pour préserver un état existant ou pour empêcher une altération susceptible d'être provoquée par des facteurs chimiques (oxydation), physiques (température, lumière) ou biologiques (microorganismes). La vitesse d'altération dépend des caractéristiques « intrinsèques » liées à l'aliment et aux conditions « extrinsèques » qui sont liées à l'environnement.

Les conditions intrinsèques et extrinsèques constituent des barrières (ou des obstacles) au développement des microorganismes ou aux mécanismes d'altération non microbienne. Les techniques de conservation des aliments reposent sur l'exploitation de ce principe des barrières pour préserver la qualité et la sécurité des denrées alimentaires. Les techniques de conservation des aliments peuvent être classées en trois groupes : physique, physico-chimique ou microbiologique. Le premier groupe de ces techniques fait appel à des procédés physiques comme la température, la pression, l'irradiation ionisante et le champ élect. Le deuxième groupe se base sur la modification des caractéristiques intrinsèque de l'aliment comme le pH, l'activité de l'eau ou l'incorporation d'additifs dans l'aliment en vue de sa conservation. Le dernier groupe repose sur l'utilisation des microorganismes pour la 16 modification des caractéristiques physico-chimiques de l'aliment ; la technique la plus connue est la fermentation. [45]

I.8.3 Facteurs nécessaire à la croissance microbienne

Pour croître les microorganismes et surtout la bactérie a besoin des éléments nutritifs et des conditions physicochimiques favorables parmi ces éléments on peut citer les suivants avec des valeurs critiques dépendent évidemment de l'espèce bactérienne.

- Eau, humidité suffisante, mesurée par: A_w
- Temps : durée suffisante dans les bonnes conditions
- Température permettant la croissance
- Nutriments : les bactéries doivent manger !
- Acidité, pH permettant la croissance. Bactery préfère la neutralité. Est-el Suisse?
- Oxygène, ou PAS d'oxygène (anaérobiose) : cela dépend de la bactérie

La teneur en eau, le pH et les nutriments sont "dans l'aliment": facteurs intrinsèques La température (et le temps) et l'oxygènes sont "autour de l'aliment": facteurs extrinsèques C'est plus "facile" de modifier les facteurs extrinsèques, et le plus important c'est: (Temps et Température). De plus, en passant sur le facteur "Température", on traitera du froid et du chaud. Mais du coup, on verra comment tuer les bactéries (et leurs spores), ce qui n'est pas vraiment du domaine de l'inhibition de "croissance" bactérienne. La combinaison de plusieurs techniques de conservation peut être également envisagée afin d'augmenter la durée de vie d'un aliment sans provoquer une modification significative de ses caractéristiques sensorielles et nutritives. [45]

I.8.4 De nouveaux matériaux d'emballage prometteurs et durables

Dans le lot des matériaux prometteurs on retrouve les nanotechnologies et les emballages dits « intelligents ». Dans celui des matériaux durables toutes sortes de krafts, de cartons recyclée et d'emballages en cellulose.

Les films a' bas HPMC est l'emballage à laquelle nous allons nous intéresserons dans le cadre de notre étude.

**I.8.5 Qualités requises et fonctions des films et enrobages comestibles
Plusieurs**

qualités sont requises pour l'utilisation des emballages comestibles. De part leur qualification, ces emballages sont comestibles et peuvent être ingérés. De ce fait, ils ne doivent présenter aucune toxicité, ils nécessitent de présenter une stabilité biochimique, micro-biologique et physico-chimique supérieures à celle du produit destiné à être protégé. De plus, ils doivent avoir des propriétés sensorielles favorables ou neutres vis-à-vis de l'aliment concerné. Une résistance mécanique et une efficacité barrière élevée sont également recherchées. Enfin, étant constitué de polymères naturels (protéines, polysaccharides, lipides), d'ingrédients et d'additifs alimentaires, ils ne sont donc pas ou

très peu polluants et sont facilement dégradés. Par ailleurs, des technologies d'application ou de fabrication simples à Synthèse Bibliographique -30- mettre en œuvre ainsi que des matières primaires de faible coût sont souhaitables. [46]

Enfin, d'autres propriétés fonctionnelles sont également demandées (barrière au transfert de matières, thermosoudables, pliables, imprimables, etc.). Les fonctions des emballages comestibles sont variées et présentées sur la figure III.1. Ils peuvent être utilisés pour leurs propriétés barrières, c'est à dire leur sélectivité ou capacité à ralentir les transferts et migrations de diverses substances (eau, gaz, lipides, arômes, pigments, etc.), entre l'aliment et son environnement ou entre divers constituants d'un aliment hétérogène dans le but de prolonger la durée de conservation des produits alimentaires.

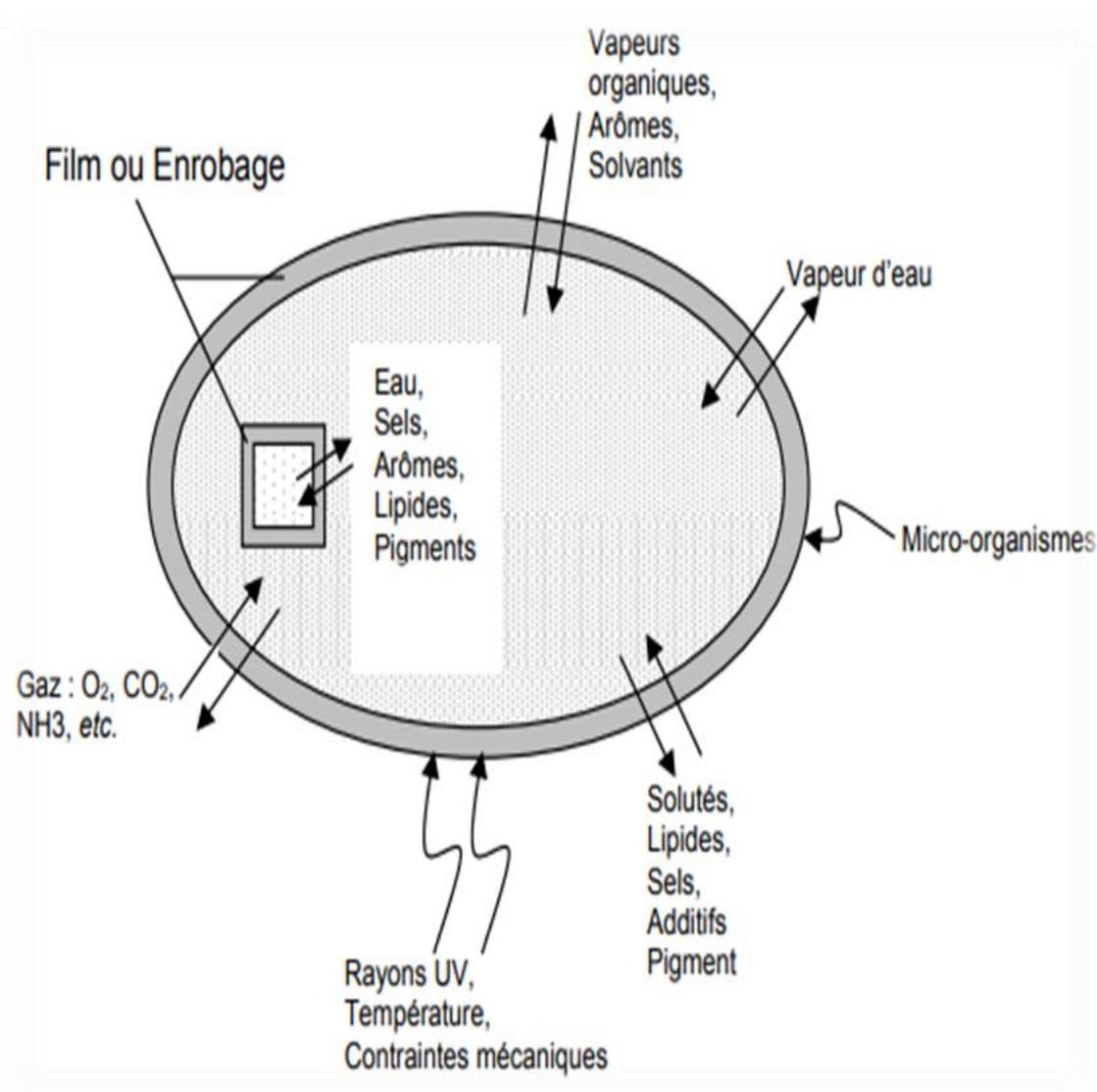


Figure I.9 : Fonctions sélectives des films et enrobages comestibles. [46]

Ces emballages peuvent également présenter un rôle actif dans le sens où ils peuvent améliorer les qualités organoleptiques, biochimiques, hygiéniques, micro-biologiques et/ou physico-chimiques des aliments ainsi emballés. Ce rôle consiste à servir de support pour des substances actives (médicaments, vitamines, antioxydants, antimicrobiens, etc.), des agents de surface (colorants, agents brillants, etc.), des arômes, ou encore à renforcer la structure de produits fragiles. [47]

I.8.6 Les risques des emballages alimentaires

Les emballages alimentaires sont une réponse aux problématiques de conservation et de transport, mais chaque solution a ses défauts. Le recours à ces emballages comporte ainsi des risques santé dont voici les principaux mécanismes :

- ✓ **La sorption**, c'est-à-dire, l'absorption de composés de l'aliment par l'emballage. On assiste alors à une dégradation de l'aliment (qualité nutritionnelle et organoleptique) mais également à celle de l'emballage.
- ✓ **La perméation** qui vient souvent après la sorption. En effet, lorsque l'emballage est altéré, les substances volatiles sont plus susceptibles de rentrer en contact avec l'aliment et donc de contaminer l'aliment.
- ✓ **La migration**. C'est le transfert de constituants du matériau utilisé au sein de l'aliment (additifs, monomères, composés néoformés, etc.). Certains de ces

composants peuvent malheureusement s'avérer nocifs pour la santé. [48]

Conclusions

Les biopolymères constituent une bonne alternative en vue de remplacer les plastiques conventionnels par des matériaux capables de se dégrader après leur utilisation sans aboutir à une augmentation de la teneur en CO₂ atmosphérique. Le gaz carbonique et l'eau issus de la dégradation de ces biopolymères réintègrent le cycle biologique où ils contribuent à reformer de nouvelles molécules. L'intérêt accordé à ces ressources dites renouvelables est d'autant plus important que les réserves d'énergie fossile (pétrole et gaz naturel) s'épuisent inexorablement. Evidemment, il n'est pas

question de remplacer tous les produits pétrochimiques, mais l'utilisation de produits dérivés de l'agrochimie contribuera à prolonger l'existence des ressources fossiles pour les générations à venir, en accord avec le développement durable.

L'emballage durable est un processus d'amélioration continue et mesurable en termes de réduction d'impacts environnementaux, sociaux et économiques qui permet de remplacer un emballage obsolète dans un contexte de développement durable

Objectif de travail

Ce travail est pour objectif d'élaboration de composites à base d'HPMC renforcé par les oxydes de Magnésium et les oxydes de zinc afin de réaliser des films biodégradables ayant un impact positif sur l'environnement et ayant des applications très variées surtout dans le domaine des emballages alimentaires et dans le domaine pharmaceutique.

II.1 Matériels

Réactif : les réactif utilise dans les différent étapes de la formulation des films sont représenté dans le tableur suivant

Tableau II.1 : Différents types de réactifs utilisés

Riactif	Origine
Hydroxypropyl Méthyle Cellulose (HPMC)	Piopharm SPEL Khroub
Glycérol ($\text{CH}_3\text{H}_8\text{O}_3$)	Panreac, Espagne
oxydes de Magnésium MgO	Leuven belgium
oxydes de zinc ZnO	Bamsco-hospithera. Bruxelles-Belgique.

II.2 Méthodes

II.2.2 Elaboration de la matrice polymérique à base d'HPMC :

Les matrices d'HPMC ont été préparées suivant trois formulations différentes

1. Composites homogènes : sont qualifiés d'« homogènes » les films ne contenant que L'HPMC dans leur structure. Une quantité de approprié du Hydroxypropyl Méthyle Cellulose (HPMC) a été trempé dans l'eau froide et laissé dissolus avec une faible agitation pendant 24 h jusqu'à la dissolution totale du polymère.

2. Composite plastifiés : les films d'HPMC dits « plastifiés » contiennent deux concentrations de glycérol. En Ajoute 20 % du poids de polymère de glycérol et ensuite on laisse dissolus avec une faible agitation pour éviter les bulles pendant 4h

3. Composite renfort : Dans cette étape la préparation de matériau composite, est basée sur le mélange précédant de la matrice polymérique d'HPMC renforcée par différents pourcentages de la poudre d'oxyde de magnésium et d'oxyde zinc.

- ✓ Les pourcentages d'oxyde de magnésium sont de : 0%,0.1 % ,0.3%,0.5%, 0.7%, 1%, 5% et 15%.
- ✓ Les pourcentages d'oxyde zinc sont de : 0%,0.1 % ,0.3%,0.5%, 0.7%, 1%, 5% et 15%.

Les différents mélanges obtenus ont été versés sur des boites de Pétri avec des quantités identique.

Tableau II.2: Tableau représentant les différentes formulations réalisées pour la préparation des films renforcé par les oxydes métalliques.

Les films	Polymère	W%	plastifiant	w%	Renfort	W%	Solvant
F1 : HPMC	HPMC	3%	Glycérol	20%	MgO	0	Eau
F2 : HPMC/0.1%MgO	HPMC	3%	Glycérol	20%	MgO	0,1	Eau
F3 : HPMC/0.3%MgO	HPMC	3%	Glycérol	20%	MgO	0,3	Eau
F4 : HPMC/0.5%MgO	HPMC	3%	Glycérol	20%	MgO	0,5	Eau
F5 : HPMC/0.7%MgO	HPMC	3%	Glycérol	20%	MgO	0,7	Eau
F6 : HPMC/1%MgO	HPMC	3%	Glycérol	20%	MgO	1	Eau
F7 : HPMC/5%MgO	HPMC	3%	Glycérol	20%	MgO	5	Eau
F8 : HPMC/15%MgO	HPMC	3%	Glycérol	20%	MgO	15	Eau
F9 : HPMC/0.1%ZnO	HPMC	3%	Glycérol	20%	ZnO	0.1	Eau
F10 : HPMC/0.3%ZnO	HPMC	3%	Glycérol	20%	ZnO	0.3	Eau
F11 : HPMC/0.5%ZnO	HPMC	3%	Glycérol	20%	ZnO	0.5	Eau
F12 : HPMC/0.7%ZnO	HPMC	3%	Glycérol	20%	ZnO	0.7	Eau
F13 : HPMC/1%ZnO	HPMC	3%	Glycérol	20%	ZnO	1	Eau
F14 : HPMC/5%ZnO	HPMC	3%	Glycérol	20%	ZnO	5	Eau
F15 : HPMC/15%ZnO	HPMC	3%	Glycérol	20%	ZnO	15	Eau

II.3 Caractérisation des films d'HPMC renforcent (MgO et ZnO)

II.3.1 étude physico-chimique

II.3.1.1 Propriétés organoleptiques

Les films ont été évalués visuellement pour l'apparence telle que la surface lisse, la transparence, la couleur.

II.3.1.2 Epaisseur des films

On découpe les membranes sous forme de rectangles de 3cm de large et 7cm de long de chaque combinaison pour l'épaisseur des membranes à l'aide d'une machine manuelle pied à coulissa.



Figure II.1 : Pier à coulisse digitale

II.3.1.3 Temps de séchage

Le temps de séchage est défini par le temps nécessaire pour que le gel/ solution se transforme en film.

II.3.1.4 Perméabilité à la vapeur d'eau

La perméabilité à la vapeur d'eau permet de mesurer la facilité avec laquelle la vapeur d'eau pénètre le matériel. La norme américaine ASTM E96-80 définit plus précisément le flux de vapeur d'eau, la perméance et la perméabilité à la vapeur d'eau à l'état stationnaire et pour des matériaux sous forme de feuille. Ainsi, le flux de vapeur d'eau est la masse de vapeur d'eau (δq en kg) transférée par unité de temps (δt en seconde) et de surface (A en m^2).

✓ Protocole :

Les films sont produits avec une technique d'évaporation du solvant sur des boîtes pétries et séchés pendant 24 h à température ambiante.



Figure II.2 : représentant la préparation d'un film HPMC

Pour la préparation des échantillons, les flacons en verre avec une ouverture sont remplis d'eau distillée, recouverts des échantillons de film circulaire découpés à un diamètre de 'flacon' et d'une bague élastique, et bien fermer avec un bouchon en aluminium pour flacons. Après détermination du poids du flacon, ces derniers sont placés dans un dessiccateur créant une atmosphère de 58% d'humidité relative.



Figure II.3 : la préparation des échantillons dans dessiccateur

Ils sont maintenus à une température ambiante pendant 3 h et pesés après des intervalles prédéterminés (chaque 30 min). A partir de la perte de poids des flacons W (g) de la vapeur d'eau la perméabilité est calculée comme la quantité d'eau qui traverse le film en relation avec la surface A (cm²) et le temps t (h) :

$$WVP = \frac{W}{tA} \quad \text{(Equation I.1)}$$

II.3.1.5 Taux d'humidité des films

L n'existe pas de définition universelle pour le terme humidité. La définition est souvent influencée par le principe physique de mesure utilisé pour déterminer l'humidité. L'humidité d'une manière générale englobe toutes les substances qui s'évaporent par chauffage en entraînant une perte de masse de l'échantillon. La perte de poids est mesurée par une balance et interprétée comme un taux d'humidité. Par conséquent, cette notion d'humidité concerne outre l'eau, d'autres pertes de masses comme les solvants organiques, les alcools, les graisses, les huiles, les composants aromatiques et les produits de décomposition et de combustion évaporés. [49]

Après la préparation des différentes formulations, les échantillons sont pesés avant passage à l'étuve et notés (m_0). Le séchage est poursuivi et considéré comme complet lorsque la masse est constante (m_f) (environ 48 heures).



Figure II.4 : Taux d'humidité des films

Il a été déterminé selon la norme (NF M 03-002) [50].

$$H\% = \frac{m_0 m_f}{m_0} \times 100$$

(Equation I .2)

II.3.1.6 Test de la biodégradation

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 ont été pesés ensuite placés dans des boîtes de compost à une profondeur de 12 à 15 cm.



Figure II.5 : test de la biodégradation

Le test de biodégradabilité a été réalisé aussi sur les échantillons sans l'ajout de compost (échantillon témoin). Après 15 jours, ces échantillons ont été retirés, lavés avec de l'eau distillée ensuite séchés dans une étuve à 50 ° C pendant

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

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

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 [51].

II.3.1.7 Mesure de la résistance à l'eau

La résistance à l'eau a été mesurée à la température ambiante. Des échantillons de masse initiale (m_0) pris des différentes formulations sont placés dans des petits flacons contenant de l'eau distillée, puis ils sont pesés à des intervalles de temps définie (m_t).



Figure I.6 : représentant la préparation d'un gonflement des films.

Ainsi, on définit le taux de gonflement TG selon la relation suivante:

$$TG\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{Equation I.4})$$

Avec :

TG(%)= Augmentation en pourcentage du poids pendant l'immersion.

m_t = Masse humide mesurée à un temps définie.

m_0 = Masse initiale.

II.3.1.8 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

a) Principe de la technique infrarouge FTIR [51]

Cette technique est une spectroscopie vibrationnelle basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon. Toute molécule émet, à travers ses liaisons chimiques, des vibrations de différents types (élongation, déformation...). Ces vibrations vont absorber le rayonnement infrarouge à des longueurs d'ondes différentes selon la nature de la liaison et le type de vibration. La position (longueur d'onde convertie en nombre d'ondes) et la forme des bandes d'absorption d'un spectre sont donc caractéristiques des groupements chimiques d'où elles proviennent. Ainsi, un composé particulier (par exemple un polymère) donne une empreinte spectrale d'absorption dans l'infrarouge qui lui est propre

Pour l'analyse, le faisceau infrarouge provenant de la source via un interféromètre (qui va moduler les longueurs d'onde du faisceau en interférogramme), est soit transmis à travers (en coupe, ou en couche mince sur un substrat transparent à l'infrarouge), soit réfléchi sur l'échantillon (par réflexion spéculaire ou par réflexion totale atténuée - ATR) jusqu'à un détecteur. Ce dernier donne le signal sous forme d'interférogramme qui est converti en spectre infrarouge par transformée de Fourier. L'intensité de l'absorption est en principe proportionnelle à la concentration du groupement chimique concerné, ce qui fait que la technique peut être quantitative (à partir de courbes d'étalonnage).

L'infrarouge est une technique simple à mettre œuvre qui peut permettre d'obtenir des informations rapides sur tous types d'échantillons.



Figure I.7 : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

b) Spécifications [51]

- Analyse moléculaire qualitative (nature des liaisons chimiques) et quantitative (à partir d'étalons).
- Profondeur d'analyse de l'ordre de quelques μm (en réflexion).
- Diamètre de la zone analysée : 100 μm par microscopie (micro-ATR).
- Imagerie chimique sur $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ avec une résolution latérale maximale de 1,5 μm (imageur ATR).
- Analyse non destructive (en réflexion ou en transmission).

- Analyse sous atmosphère ambiante.

II.3.2 Etude rhéologique :

a) L'essai en traction

Cette caractérisation a été effectuée au Centre Nationale de la Recherche Scientifique et technique en Soudage et Contrôle Atelier Soudo-Mécanique. Laboratoire des Essais Mécaniques « **CHERAGA** ». Afin de caractériser le comportement des matériaux, l'unité de développement technologique du centre dispose d'un atelier équipé d'un parc de moyens d'essais conséquent permettant de nombreuses applications chargé d'effectuer selon les normes de sécurité les différents tests mécaniques à savoir:

- Essai de traction : réalisé a température ambiante sur des éprouvettes cylindriques et/ou prismatiques (ϕ min=6 mm ϕ max= 25 mm) à l'aide d'une machine de marque (**INSTRON**) de capacité qui peut atteindre les 600 kN (**Figure I.6**) [52].



Figure II.8 : Machine de L'essai de traction INSTRON

Consiste à appliquer deux forces opposées sur un échantillon. Les extrémités d'un échantillon de film ont été serrées entre les mâchoires de la machine d'essai en tensin, l'une fixe et l'autre mobile. L'échantillon a été ensuite soumis à un étirement uniaxial à vitesse imposée et constante. Les forces ont été enregistrées par le capteur de force situé sur la partie fixe de la machine. Chaque matériau est caractérisé par un diagramme contrainte déformation. **La Figure II.8** présente un exemple de comportement d'un matériau soumis à une contrainte de traction. On y distingue trois zones [52].

- La zone 1 de la courbe contrainte élongation est linéaire et correspond à une déformation élastique (déformation réversible).

Le matériau s'allonge sous l'action de la traction et reprend sa forme et ses dimensions initiales lorsque la contrainte est interrompue.

Le coefficient de proportionnalité est appelé module de Young ou module d'élasticité.

- La zone 2 est appelée zone de déformation plastique. La déformation est toujours élastique, mais la variation (contrainte déformation) n'est plus linéaire. Cette zone présente un maximum au-delà duquel le matériau subit une déformation irréversible. A l'arrêt de la contrainte, le matériau ne retrouve pas sa forme initiale : il existe une déformation résiduelle permanente
- Au-delà d'une déformation critique, une contraction du matériau s'opère en un point donné jusqu'à rupture. On aborde alors la zone 3 de la courbe, dite zone de rupture. Si un matériau se casse dans son domaine élastique, c'est-à-dire sans subir de déformation plastique avant sa rupture, il est considéré comme fragile. Par contre, il sera considéré comme ductile s'il peut subir de grandes déformations plastiques avant sa rupture.

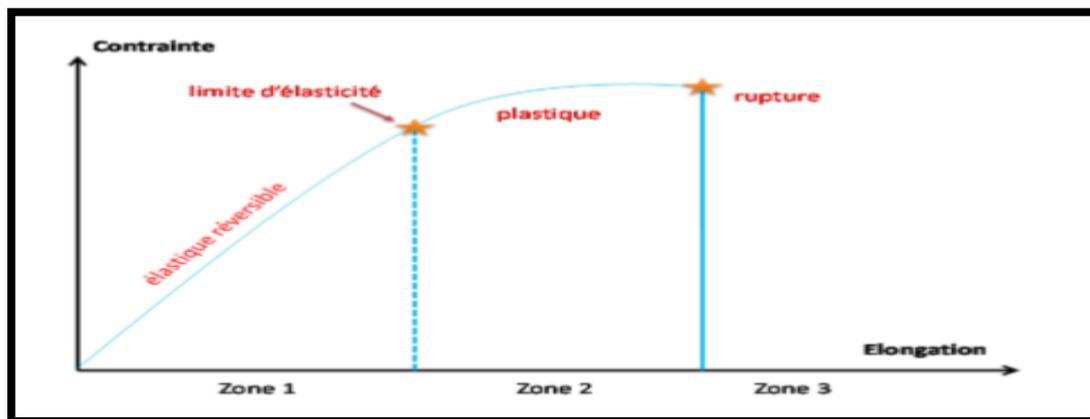


Figure II.9 : Comportement d'un matériau soumis à une contrainte mécanique.

Les propriétés mécaniques de différents films ont été évaluées à l'aide d'une machine de traction. Des échantillons rectangulaires de film ont été préparés en utilisant un massicot de précision à double lame afin d'obtenir des éprouvettes de traction avec une largeur exacte et des côtés parallèles et sans défaut sur toute leur longueur.

Ces échantillons préconditionnés ont été soumis à un essai de traction uniaxiale (capteur de force de 300 N) à une vitesse constante de 1 mm/min jusqu'à rupture.

Les mesures ont été réalisées à température ambiante ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), différents films ont été testés. À partir des courbes contrainte déformation enregistrées automatiquement (Force (F) en N en fonction de l'allongement (ΔL) en millimètre), nous avons calculé [50] :

La contrainte maximale à la rupture δ (MPa) :

$$\delta = F_{\max}/S \quad \text{(Equation I.5)}$$

Avec : S est la section initiale de l'éprouvette (m^2) et égale au produit de l'épaisseur par sa largeur, et F_{max} , la force maximale à la rupture (N).

Le module d'élasticité ou module de Young E (MPa) correspond à la pente de la partie linéaire de la courbe (contrainte déformation) aux faibles déformations :

$$\mathbf{E = \frac{\delta}{\epsilon}} \quad \text{(Equation I.6)}$$

Avec :

δ : la contrainte (N/m² ou MPa) et ϵ , la déformation (%).

Le pourcentage de déformation nominale (allongement) du film au point de rupture % Il correspond au rapport entre l'allongement et la longueur de référence (initiale) :

$$\mathbf{\epsilon_n = \left(\frac{\Delta l}{l_0}\right) \times 100} \quad \text{(Equation I.7)}$$

Avec :

$\Delta L = \ell - \ell_0$: Allongement à la rupture (mm).

ℓ_0 : longueur initiale de l'éprouvette.

ℓ : longueur finale de l'éprouvette.

b) Etude du comportement rhéologique

Le rhéomètre utilisé est de type PhysicaRheolab MCI représenté dans la Figure II.5, 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 est effectué permettant le tracé de la variation de la viscosité η (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement dy/dt (s⁻¹) imposée par le rhéomètre.

L'objectif de ce test est de caractériser le comportement rhéologique des films dans le comportement viscoélastique des films thermoplastiques.

- **Le test de viscoélasticité :**

Les propriétés viscoélastiques des films ont été mesurées en mode dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. Un balayage croissant en déformation, de (0,001 à 1000) % a été effectué à la fréquence de 1 Hz (mode logarithmique, 25points/s). Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules G' , G'' dans le domaine linéaire viscoélastique. D'où :

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

G'' : le module de perte, il représente le caractère visqueux, l'énergie dissipée dans le matériau.



Figure II.10 Rhéomètre Anton Paar Modular Compact Rhéomètre MCR 30

II.4 Application de l'emballage

La conservation d'une denrée alimentaire consiste à maintenir le plus longtemps possible ses qualités hygiéniques, nutritionnelles et organoleptiques en agissant sur les divers mécanismes d'altération pour en ralentir ou en supprimer les effets .

Afin de connaître l'efficacité des films d'emballage dans la conservation des aliments, nous avons réalisé une série de tests sur des fruits.

Nous avons choisi les fraises comme le fruit le plus périssable en peu de temps.

Les fruits sont lavés et désinfectés avec l'eau contenant . Par la suite, les fraises ont été séchées et séparées en 5 groupes:

- 1- Le premier groupe laissé à l'air libre comme témoin négatif.
- 2- Le deuxième groupe emballé avec du film alimentaire comme témoin positif.
- 3- Le troisième groupe emballé avec des films à base d'HPMC pur
- 4- Le quatrième groupe emballé avec des films renforts (MgO)
- 5- Le dernier groupe emballé des films renforts (ZnO) .

à températures de 25 C° et 3C°.



Figure I.11 : les fraises

Introduction

Après l'élaboration des films ainsi que les techniques d'analyse réalisées, détaillés dans le chapitre précédent, dans le présent chapitre seront reportés les différents résultats trouvés et qui seront suivis des discussions appropriés. Les résultats et les discussions seront rapportés simultanément par rapports aux deux types de renforts (le MgO et les ZnO).

III.1 Caractérisation des films d'HPMC

III.1.1 étude physico-chimique

III.1.1.1 Propriétés organoleptiques

Les différents films : les composites homogènes HPMC, composites renforcés (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 5 et 15 % en poids de MgO) et ses composites renforcés (0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 5, et 15 % en poids de ZnO), obtenus sont : homogènes, minces, transparents, ductiles et moyennement résistants.

Leurs différentes photographies sont reportées sur (figure III.1).

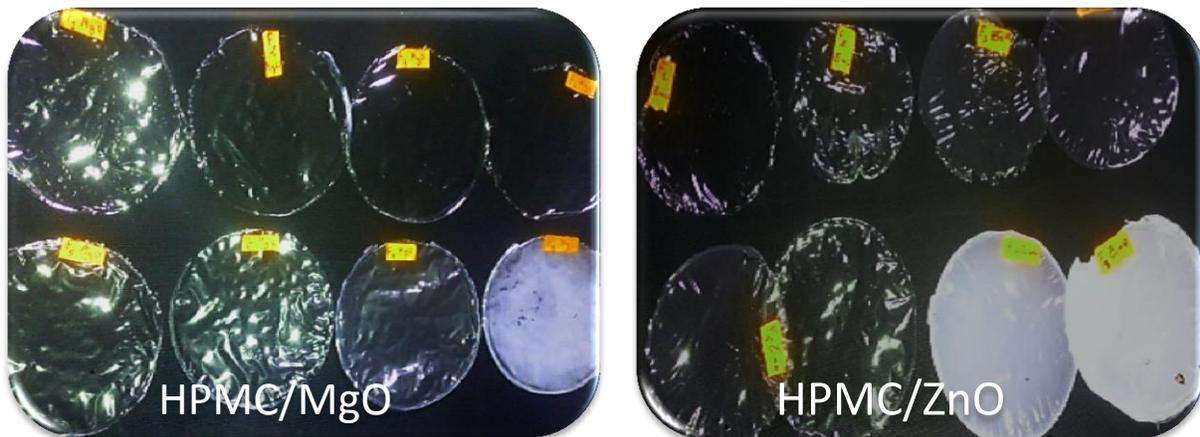


Figure III.1 : Des échantillons de différents films obtenus à partir de HPMC renforcée ont été prélevés et conservés pendant 15 jours.

Il est aussi remarquable que les films avec les plus faibles concentrations (0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7% et 1%) de MgO et ZnO, ont tendance à être fragiles et difficiles à démolir, alors que les films avec (5% et 15%) de MgO et ZnO sont souple et facile à démouler et Ils ont tendance à être blanc.

Cependant on peut nettement observer que les films composites renforcés par les MgO sont facile à démouler que les films composites renforcés par les ZnO.

Cet aspect de la morphologie peut jouer un rôle important dans différents propriétés du matériau

III.1.1.2 Epaisseur des films :

L'épaisseur des films biodégradables développés à base HPMC renforcé (MgO et ZnO) ont été déterminée en utilisant un pied à coulisse (tableau III.1).

Tableau III.1 : l'épaisseur des films formulé.

Echantillon	F1 : HPMC C	F2 : HPMC / 0.1% MgO	F3 : HPMC / 0.3% MgO	F4 : HPMC / 0.5% MgO	F5 : HPMC / 0.7% MgO	F6 : HPMC / 1% MgO	F7 : HPMC / 5% MgO	F8 : HPMC / 15% MgO
Epaisseur (mm)	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03	0.02	0.03	0.03
Echantillon	F1 : HPMC C	F9 : HPMC/ 0.1% ZnO	F10 : HPMC/ 0.3% ZnO	F11 : HPMC/ 0.5% ZnO	F12 : HPMC/ 0.7% ZnO	F13 : HPMC/ 1% ZnO	F14 : HPMC/ 5% ZnO	F15 : HPMC/ 15% ZnO
Epaisseur (mm)	0.04	0.03 ±0.0.1	0.03 ±0.0.1	0.03 ±0.0.1	0.03 ±0.0.1	0.03 ±0.0.1	0.03 ±0.0.1	0.03 ±0.0.1

III.1.1.3 Temps de séchage

Les techniques utilisées pour mesuré le temps nécessaire pour que les films vont séchés est :

- A Température ambiante : Le temps de séchage des échantillons était de 24 heures.
- A Température (100 c°) : Le temps de séchage des échantillons était de 1 heure.

Il remarque on obtient le même résultat.

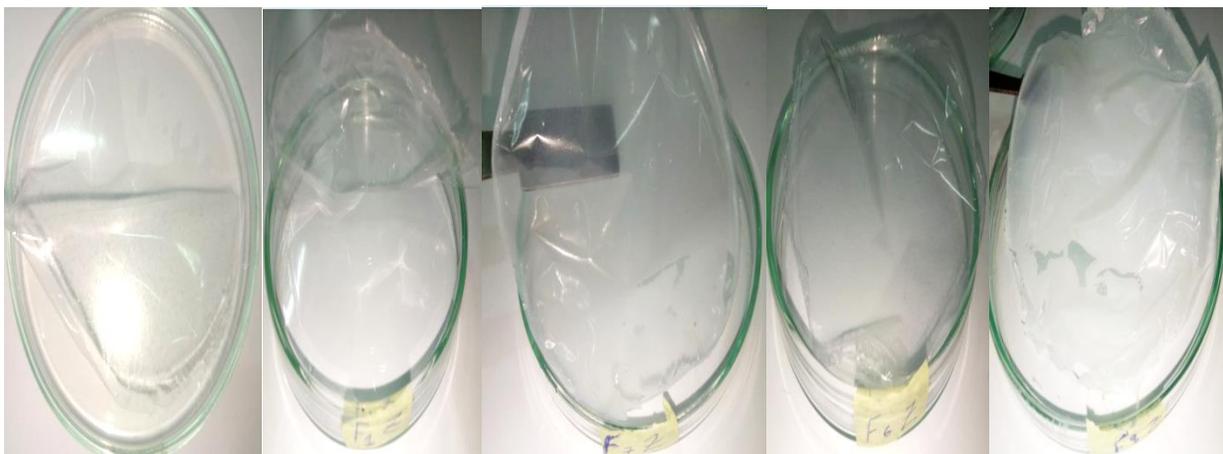


Figure III.2 : Aspect du film après séchage.

III.1.1.4 Perméabilité à la vapeur d'eau

La fonction principale d'un emballage alimentaire est souvent d'éviter ou au moins de diminuer le transfert d'humidité entre l'aliment et l'atmosphère environnante, ou entre deux composants d'un produit alimentaire hétérogène, la perméabilité à la vapeur d'eau des films doit être aussi faible que possible.

Généralement, les performances barrière à la vapeur d'eau des films comestibles de nature hydrophile sont plus faibles que celle des films plastiques hydrophobes.

Les tableaux (III.2 et III.3) recensent les résultats de la perméabilité à la vapeur d'eau des films Composites et nano composites en fonction de la concentration de charge. Les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau de ces films ont été déterminées dans les conditions de température ambiante de 20 °C et de gradient d'humidité relative de 58 % par application de l'équation (I.1). Le gain de masse en eau par unité de temps (W/t_A) du dessiccateur a été illustré par l'histogramme présentées dans la (figure III.3 et III.4).

Tableau III.2 : Résultats de test de perméabilité à la vapeur d'eau des films renforts MgO.

Temps (min)	F1 : HPMC	F2 : HPMC/ 0.1% MgO	F3 : HPMC/ 0.3% MgO	F4 : HPMC/ 0.5% MgO	F5 : HPMC/ 0.7% MgO	F6 : HPMC/ 1% MgO	F7 : HPMC/ 5% MgO	F8 : HPMC/ 15% MgO
30	1,082	1,052	1,07	1,074	1,058	1,074	1,096	1,067
60	0,54	0,525	0,535	0,536	0,529	0,537	0,548	0,533
90	0,359	0,35	0,356	0,357	0,352	0,357	0,365	0,355
1000	0,032	0,031	0,032	0,032	0,031	0,032	0,033	0,032

Tableau III.3 : Résultats de test de perméabilité à la vapeur d'eau des films renforts ZnO.

Temps (min)	F1 : HPMC	F9 : HPMC/ 0.1% ZnO	F10 : HPMC/ 0.3% ZnO	F11 : HPMC/ 0.5% ZnO	F12 : HPMC/ 0.7% ZnO	F13 : HPMC/ 1% ZnO	F14 : HPMC/ 5% ZnO	F15 : HPMC/ 15% ZnO
30	1,082	1,065	1,046	1,052	1,105	1,041	1,075	1,065
60	0,54	0,532	0,522	0,526	0,552	0,52	0,537	0,532
90	0,359	0,355	0,348	0,35	0,368	0,346	0,358	0,354
1000	0,032	0,03	0,031	0,031	0,033	0,031	0,032	0,032

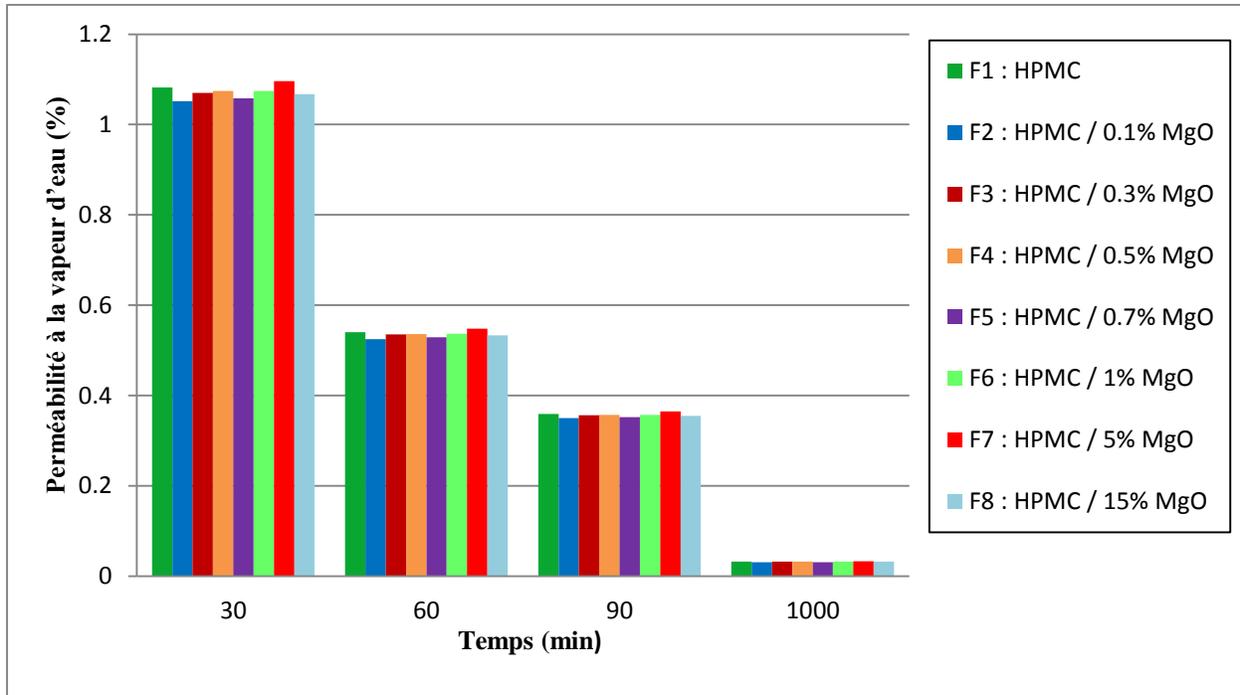


Figure II.3: Histogramme de la perméabilité de la vapeur d'eau des films renforcés (MgO).

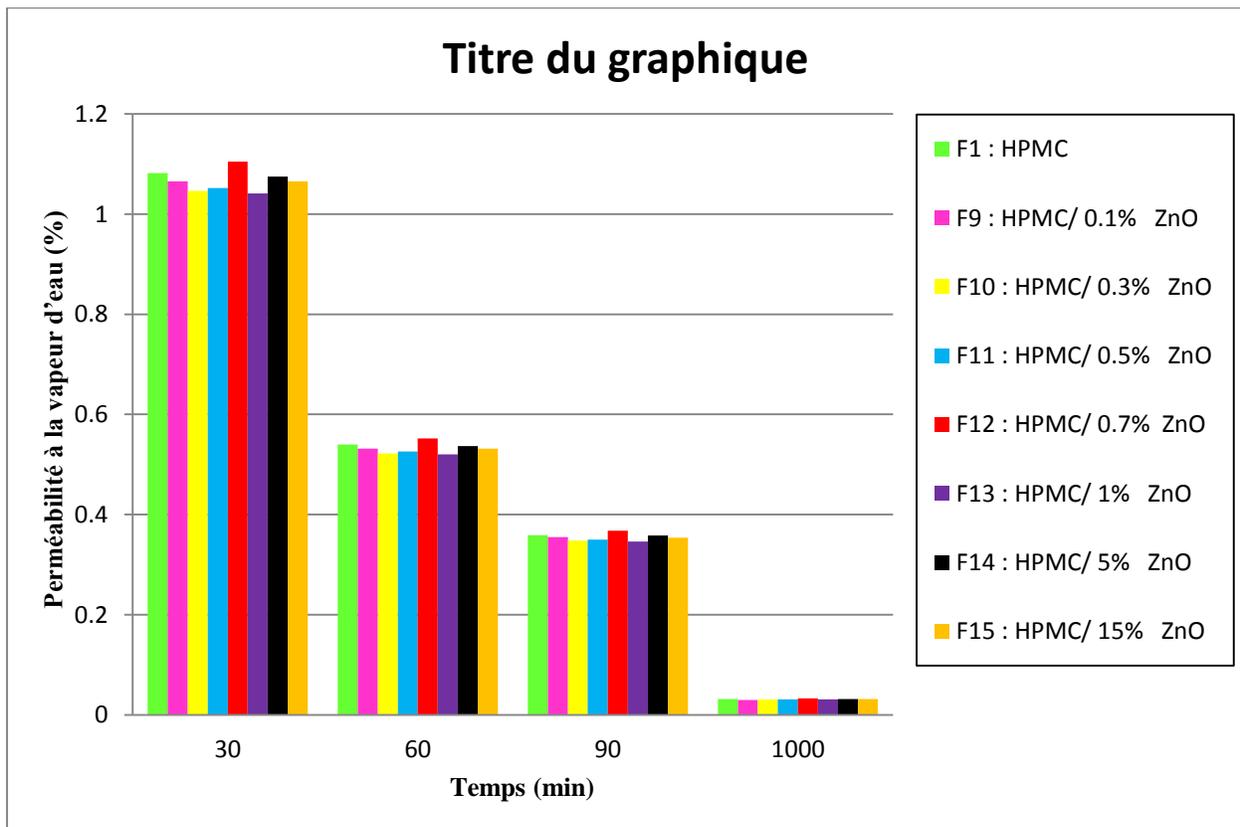


Figure III.4: Histogramme de la perméabilité de la vapeur d'eau des films renforcés (ZnO).

L'indice significatif (des valeurs inférieures sont préférées) pour les emballages alimentaires industriels est l'indice WVP. Comme le (MgO et ZnO) est hydrophobes, nous avons prédit que le WVP du les films nano composites seraient réduits. Mais nous avons remarqué que les valeurs WVP des films HPMC contrôler et nano composites étaient presque similaires. Le WVP des films HPMC a diminué avec les additifs et finalement stabilisée .Il est aussi remarquable que le meilleur résultat est en ajoutant (F2:HPMC/0.1% MgO) et (F9:HPMC/0.1%ZnO). Une petite quantité d'additifs nano composites peut réussir à empêcher la vapeur d'eau d'entrer dans le matériau composite en raison de la liaison intermoléculaire entre l'additif et la matrice. Il est également utile pour réduire la résistance au frottement causée par la vapeur d'eau

III.1.1.5 Taux d'humidité des films

Le taux d'humidité les différentes formulations des films nano composites biodégradables à base HPMC. a été déterminé en séchant, des films préparés préalablement pesés dans une étuve à 60°C pendant 48 heure. Selon les résultats montrés dans Les tableaux (III.4 et III.5).

Tableau III.4: Taux d'humidité (%) des films renforts MgO.

Echantillon	F1 : HPMC	F2 : HPMC / 0.1% MgO	F3 : HPMC / 0.3% MgO	F4 : HPMC / 0.5% MgO	F5 : HPMC / 0.7% MgO	F6 : HPMC / 1% MgO	F7 : HPMC / 5% MgO	F8 : HPMC / 15% MgO
m₀ (g)	47,22	49,25	47,47	46,71	45,41	47,99	49,87	50,31
m_f (g)	41,11	41,99	41,23	39,93	40,22	41,27	43,5	43,35
Taux d'humidité H (%)	12,93	14,74	13,15	14,52	11,43	14	12,77	13,83

Tableau III.5: Taux d'humidité (%) des films renforts ZnO.

Echantillon	F1 : HPMC	F9 : HPMC/ 0.1% ZnO	F10 : HPMC/ 0.3% ZnO	F11 : HPMC/ 0.5% ZnO	F12 : HPMC/ 0.7% ZnO	F13 : HPMC/ 1% ZnO	F14 : HPMC/ 5% ZnO	F15 : HPMC/ 15% ZnO
m₀ (g)	47,22	45,14	51,61	46,76	49,41	48,03	51,34	47,99
m_f (g)	41,11	41,15	44,34	41,14	42,2	43,29	45,43	43,54
Taux d'humidité H(%)	12,93	8,84	14,09	12,02	14,6	9,87	11,49	9,27

➤ Les deux figures suivantes représentent le taux d'humidité en fonction du temps pour les films renforts (MgO et ZnO).

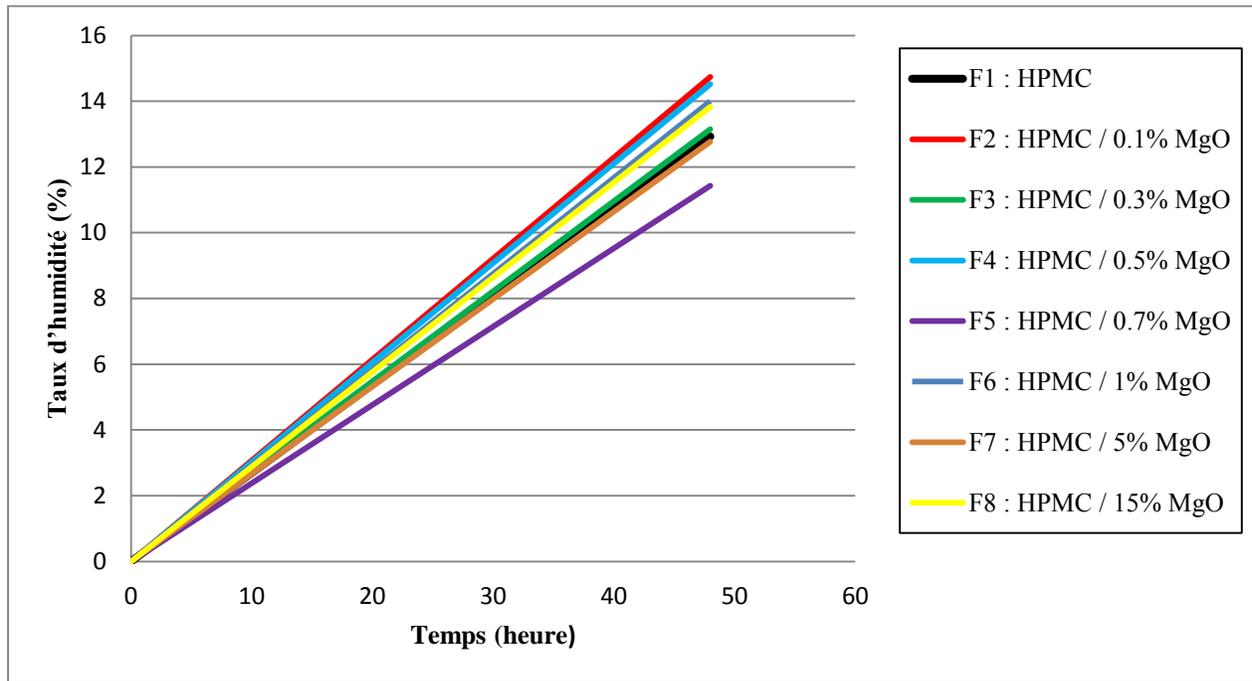


Figure III.5 : Courbes des taux d'humidité des films renforts MgO en fonction du temps.

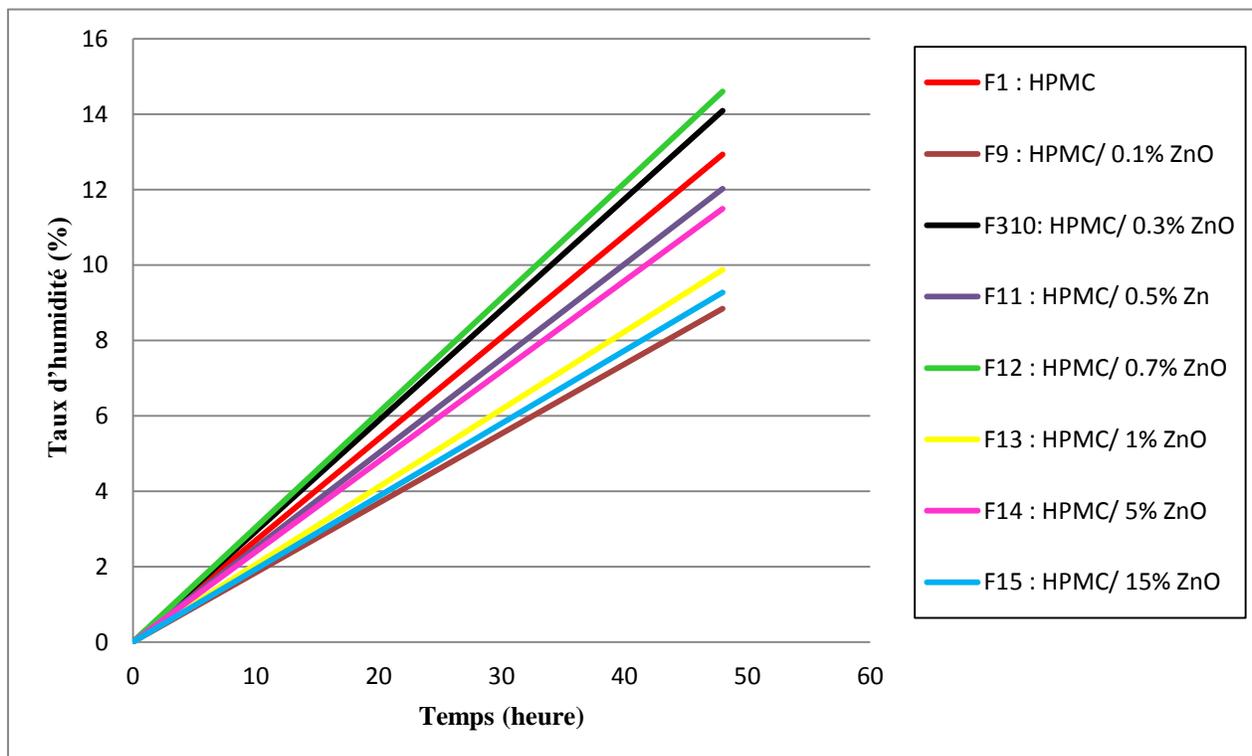


Figure III.6: Courbes des taux d'humidité des films renforts ZnO en fonction du temps.

Pas une grande différence entre les films à base HPMC ou renforts par (MgO et ZnO) d'une façon général, les films formés avec (F5: HPMC /0.7%MgO) et (F9: HPMC /0.1 ZnO) contiennent moins d'eau. Il est à mentionner que la teneur en eau des films est un facteur important pour l'évaluation des propriétés mécaniques car l'eau joue aussi le rôle de plastifiant. D'autre part on les films renforcé par la (F2: HPMC /0.1% MgO) ont présenté le plus grand taux d'humidité de l'ordre de 14.74% et (F12: HPMC / 0.7% ZnO) de l'ordre 14.60% ; Il existe une relation inverse entre les films renforts par (MgO et ZnO) le moment où les rapports (0.1% et 0.7%). Il est important à mentionner que tous les films développés renferment un pourcentage d'humidité suffisant pour assurer la plastification mais les films à base de (F9 : HPMC /0.1%ZnO) contiennent le pourcentage plus faible d'humidité (8.84%) ce qui est intéressant pour éviter une teneur à la vapeur d'eau plus importante.

III.1.1.6 Test de la biodégradation

Le test de biodégradabilité a été évalué en fonction de la perte de masse (%), les résultats sont présentés dans le Tableau III.5, Tableau III.6

Tableau III.6: La perte de masse (%) des films renforts MgO.

Echantillon	F1 : HPMC	F2 : HPMC / 0.1% MgO	F3 : HPMC / 0.3% MgO	F4 : HPMC/ MgO	F5 : HPMC/ MgO	F6 : HPMC/ MgO	F7 : HPMC/ MgO	F8 : HPMC/ MgO
m_0 (g)	0,15	0,13	0,12	0,08	0,1	0,08	0,12	0,07
m_f (g)	0,13	0,1	0,1	0,07	0,08	0,07	0,11	0,06
perte de masse (%)	13,33	23,08	16,67	12,5	20	12,5	8,33	14,29

Tableau III.7: La perte de masse (%) des films renforts ZnO.

Echantillon	F1 : HPMC	F9 : HPMC/ 0.1% ZnO	F10 : HPMC/ 0.3% ZnO	F11 : HPMC/ 0.5% ZnO	F12 : HPMC/ 0.7% ZnO	F13 : HPMC/ 1% ZnO	F14 : HPMC/ 5% ZnO	F15 : HPMC/ 15% ZnO
m_0 (g)	0,15	0,08	0,07	0,09	0,09	0,06	0,05	0,08
m_f (g)	0,13	0,05	0,04	0,08	0,05	0,05	0,04	0,07
perte de masse (%)	13,33	37,5	28,57	11,11	44,44	16,67	20	12,5

➤ Les deux figures suivantes représentent la courbe relative aux différents pourcentages de perte de poids des films renforts MgO et ZnO en fonction de temps.

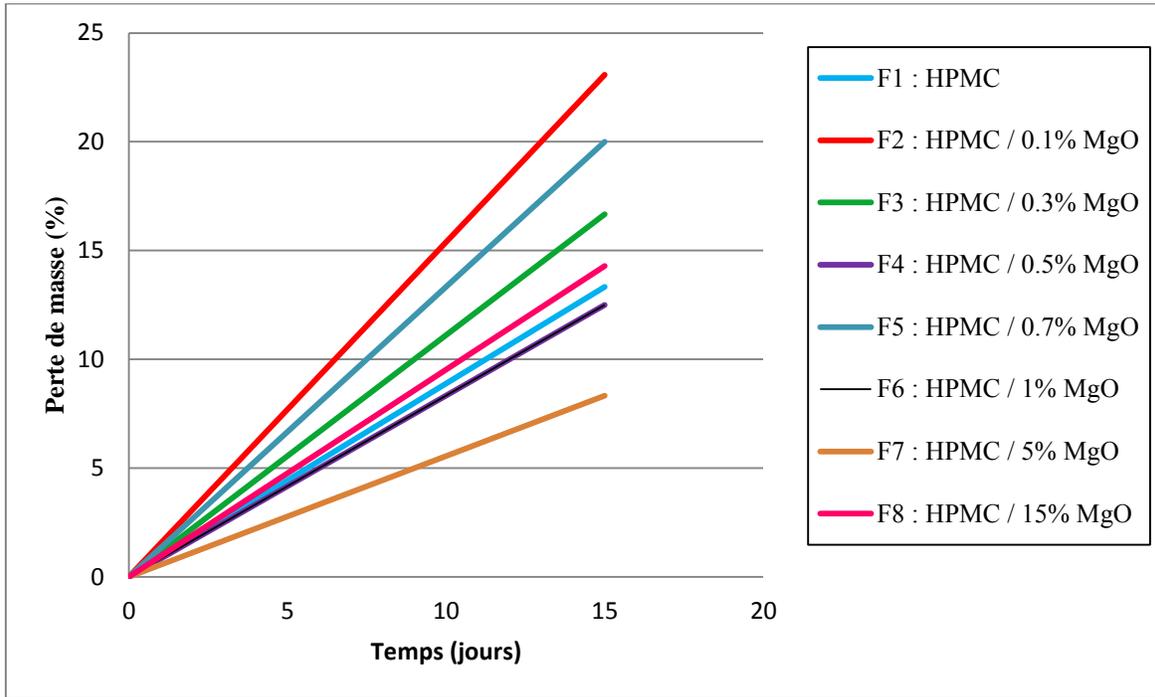


Figure III.7 : La perte de masse (%) des films renforts MgO en fonction du temps.

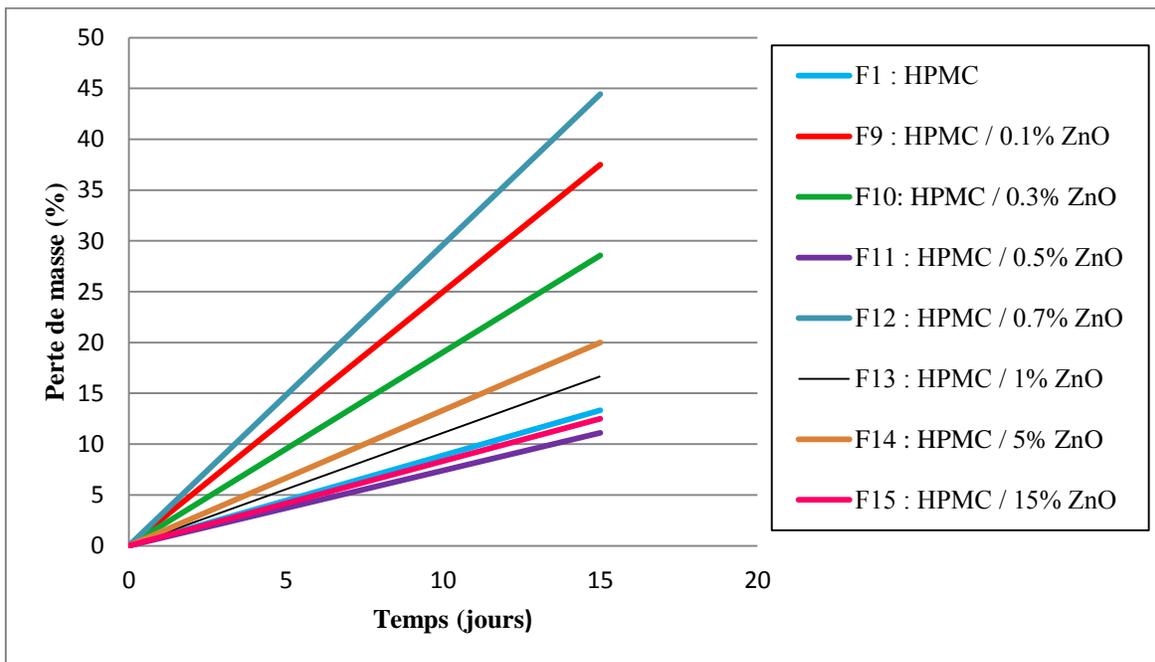


Figure III.8 : La perte de masse (%) des films renforts ZnO en fonction du temps.

Ces analyses indiquent également que le pourcentage de perte de poids des échantillons a augmenté avec le TEMPS. Après 15 jours d'incubation, la fissuration a été observée sur la surface des échantillons. 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 44.44% pour (F12: HPMC /0.7% ZnO) et 23.08% (F2: HPMC /0.1%MgO). On outre cellulases, les endos- et exo-glucanases dégradent les celluloses .Les polyesters sont des polymères avec des liaisons, facilement clivables par les estérases largement présentes chez les organismes vivants .Ces résultats démontrent que le pourcentage de nano composites par rapport au mélange contribue à l'amélioration de la biodégradabilité du film bioplastique. Contribue à l'extension de la biodégradabilité. Une fois que le bioplastique soit dégradé,

III.1.1.7 Mesure de la résistance à l'eau

Le comportement d'absorption d'eau à un effet important sur la durée de conservation et les propriétés mécaniques des films renforts MgO et ZnO. Les résultats obtenus dans une période de 48 heures sont présenté sur la Figure III.9 et Figure III.10.

Tableau III.8: Taux de gonflement (%) des films renforts MgO.

Echantillon	F1 : HPMC	F2 : HPMC / 0.1% MgO	F3 : HPMC / 0.3% MgO	F4 : HPMC / 0.5% MgO	F5 : HPMC / 0.7% MgO	F6 : HPMC / 1% MgO	F7 : HPMC / 5% MgO	F8 : HPMC / 15% MgO
m_0 (g)	40,996	40,812	41,164	40,735	42,187	40,981	42,096	43,618
m_f (g)	44,93	43,581	45,147	45,784	46,783	45,621	46,01	46,934
Taux de gonflement (%)	9,596	6,785	9,676	12,394	10,944	11,322	9,298	7,602

Tableau III.9: Taux de gonflement (%) des films renforts ZnO.

Echantillon	F1 : HPMC	F9 : HPMC/ 0.1% ZnO	F10 : HPMC/ 0.3% ZnO	F11 : HPMC/ 0.5% ZnO	F12 : HPMC/ 0.7% ZnO	F13 : HPMC/ 1% ZnO	F14 : HPMC/ 5% ZnO	F15 : HPMC/ 15% ZnO
m_0 (g)	40,996	43,45	41,19	39,83	40,62	42,65	41,11	42,17
m_f (g)	44,93	46,49	42,88	42,17	44,03	45,34	43,33	44,13
Taux de gonflement (%)	9,596	7	4,1	5,87	9,06	6,52	5,4	4,65

➤ Les deux figures suivantes représentent le taux de gonflement en fonction du temps pour les films renforts (MgO et ZnO).

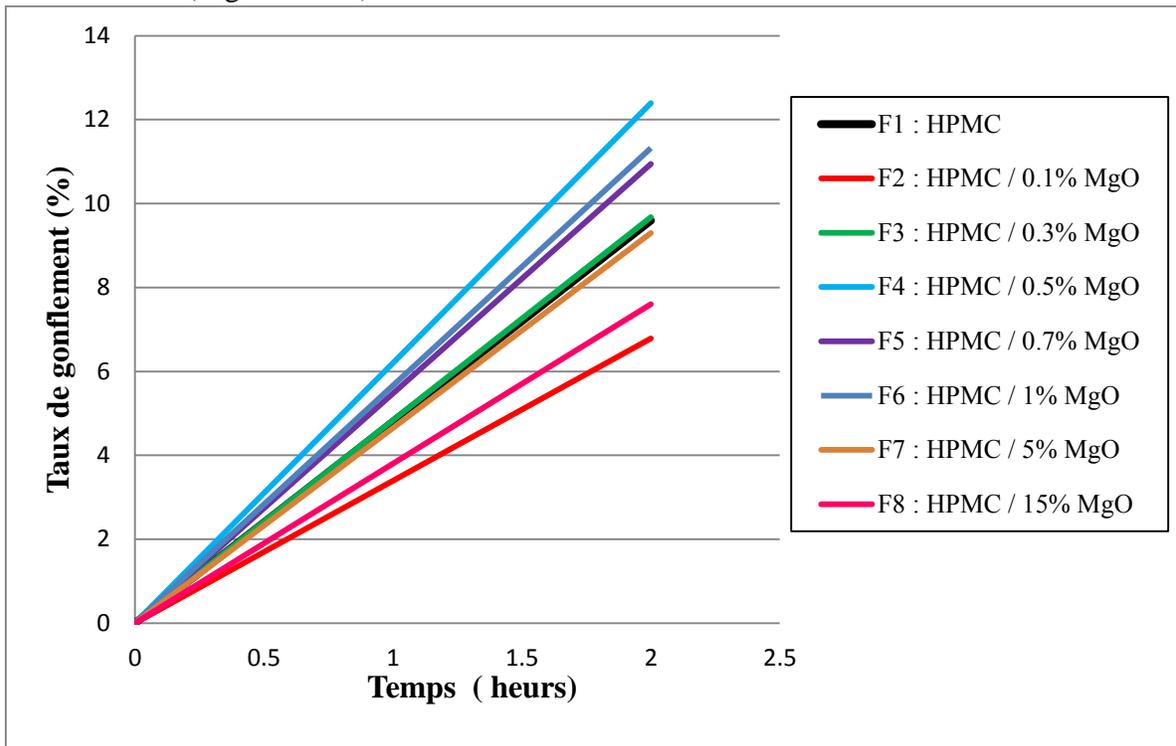


Figure III.9 : Taux de gonflement des films renforts MgO en fonction du temps.

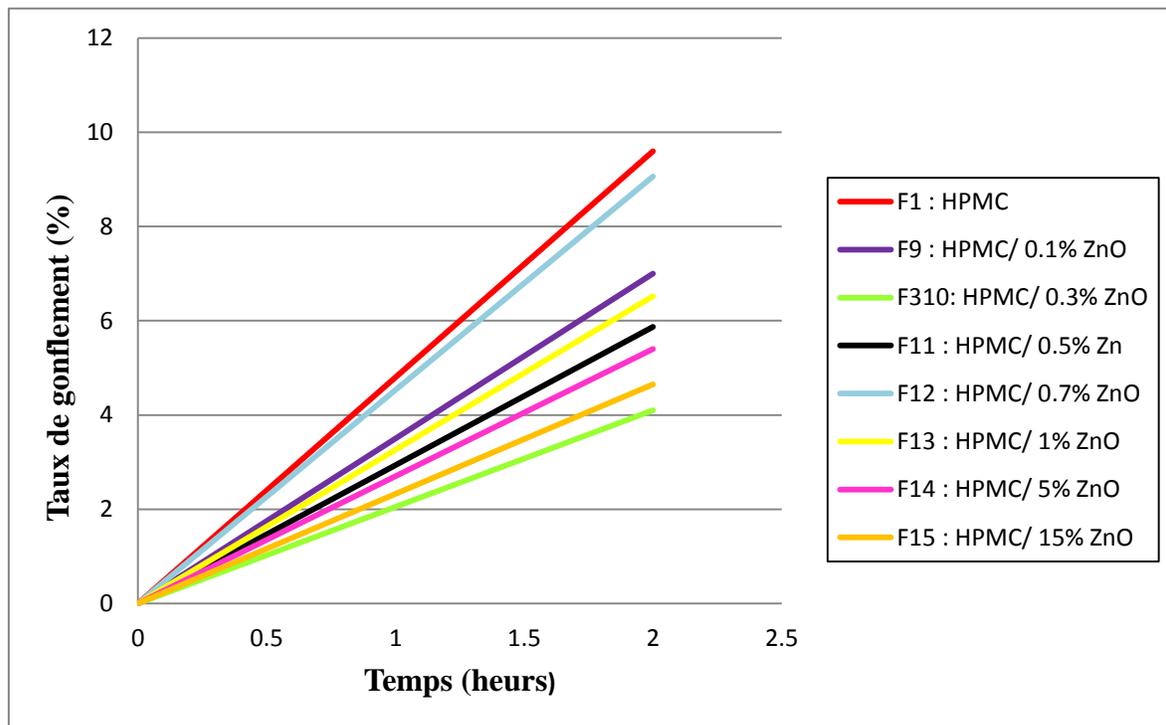


Figure III.10: Taux de gonflement des films renforts ZnO en fonction du temps.

Les résultats montrent que l'absorption d'eau était intense et que les différentes formulations réalisées ont influencé de manière significative l'absorption d'eau. Le résultat était attendu, à cause de la structure cellulaire de HPMC hydrophile. D'une autre part, on observe que les Films renforts avec MgO ayant la concentration (0.5%) ont obtenus le taux d'absorption d'eau le plus élevé (12.393%) comparativement aux autres LES films renforts ZnO concentration les plus faibles 0.3% diminué le taux de gonflement pour environ 4.1%. Les résultats ont été observés chez les films des contrôler taux de gonflement 9.596% était supérieur à LES films renforts ZnO.

III .1.1.8 Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformé de fourres (FFIR)

III.1.1.8 .1 Caractérisation de HPMC :

L'analyse par Infra-Rouge (IR) est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 et 400 1/cm

le spectre infrarouge représente des différent bandes caractéristique des groupement constituant de HPMC telle que les baond 1373 1/cm présence des hydrocarbure (- CH₂ , CH₃) , 1685 1/cm groupement des aldéhyde (C=O) , 2850 1/cm groupement des alcane (=C-H), 3400 groupement alcanlo (-OH).

L'identification des différent baond caractéristique de ce spectre ce fait a l'ides de tableur de spectre infrarouge.

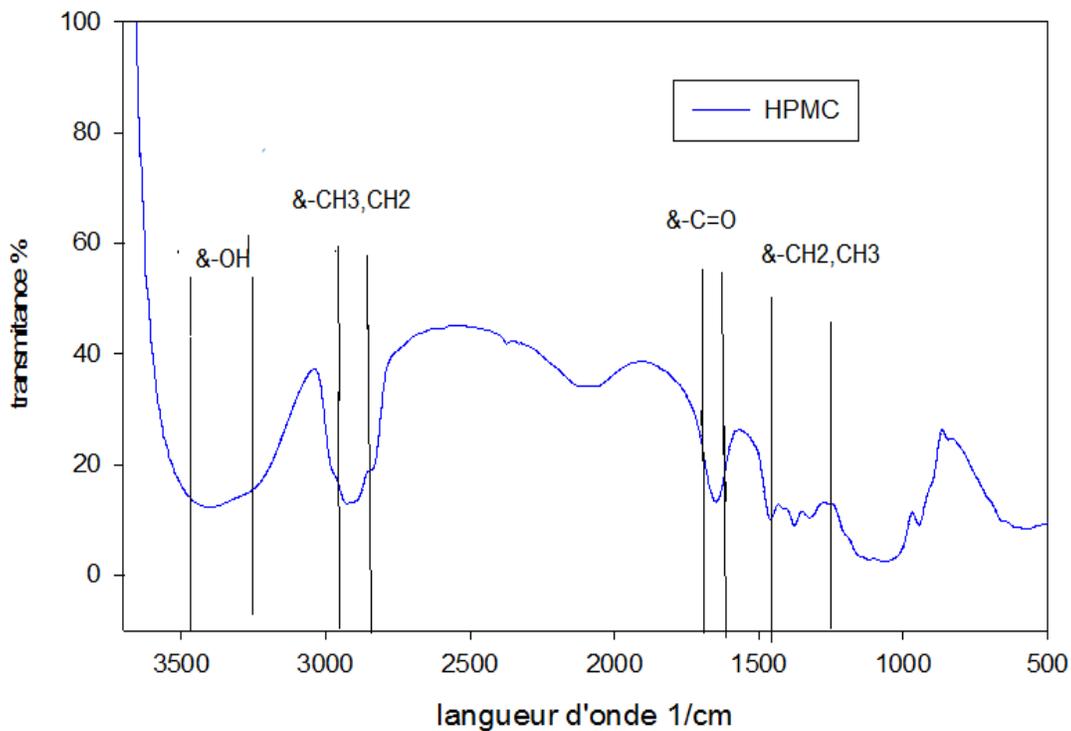


Figure III.11 : spectre infrarouge de hydroxydes méthyle cellulose(HPMC).

III.1.1.8.2 Caractérisation de Film formule

Dans cette analyse infrarouge, on a essayé d'identifier les différents groupements fonctionnels présents dans la structure de notre matériau (matrice et composites) pour mettre en évidence les réticulations et les liaisons formées.

Nous nous sommes donc intéressés à l'évolution de quelques bandes d'absorption dans le domaine des longueurs d'onde de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . il n'y a pas d'apparition ou de disparition de nouvelles bandes spectrales. Nous pouvons noter tout d'abord la présence d'une large bande caractéristique aux groupements OH vers le nombre d'onde de 3483 cm^{-1} vers les nombres d'onde plus élevés (3728 cm^{-1}) pour les différents films. Ce décalage peut être expliqué par le fait que les groupements OH dans l'HPMC se retrouvent liés par des liaisons hydrogène intermoléculaires tandis que dans les différents films les OH se retrouvent plus libres et sont séparés par les molécules de plastifiants et les renforts.

Aussi, on observe l'apparition d'un pic vers le nombre d'onde entre 1790 et 1800 cm^{-1} , caractéristique des groupements C=O de l'ester. Ce résultat confirme ainsi une possible modification chimique (estérification) la conservation des autres bandes spectrales caractéristiques implique qu'il y a des interactions physiques et non pas des interactions chimiques.

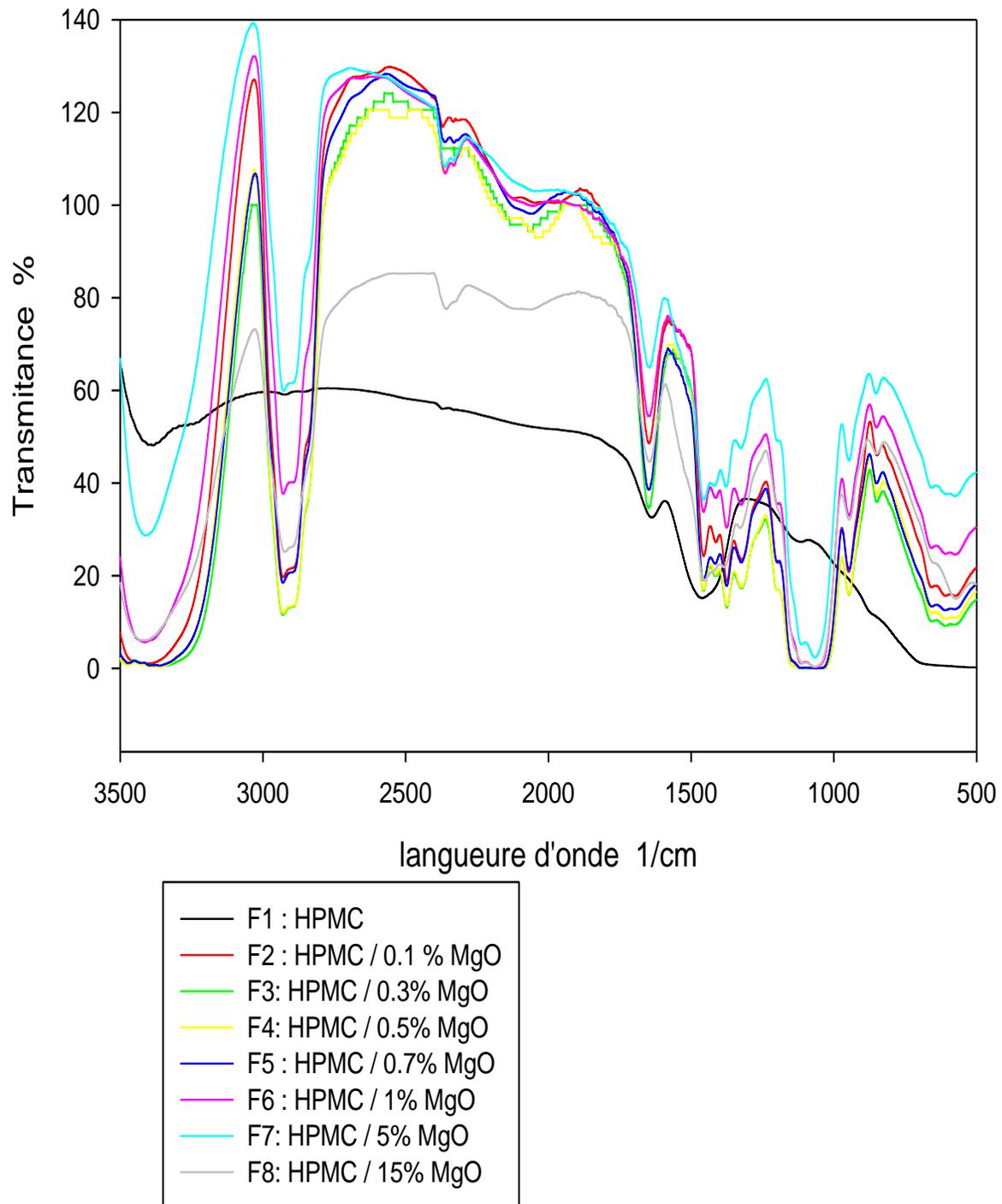


Figure III.12 : le spectre infrarouge des différents films formulés (HPMC/MgO)

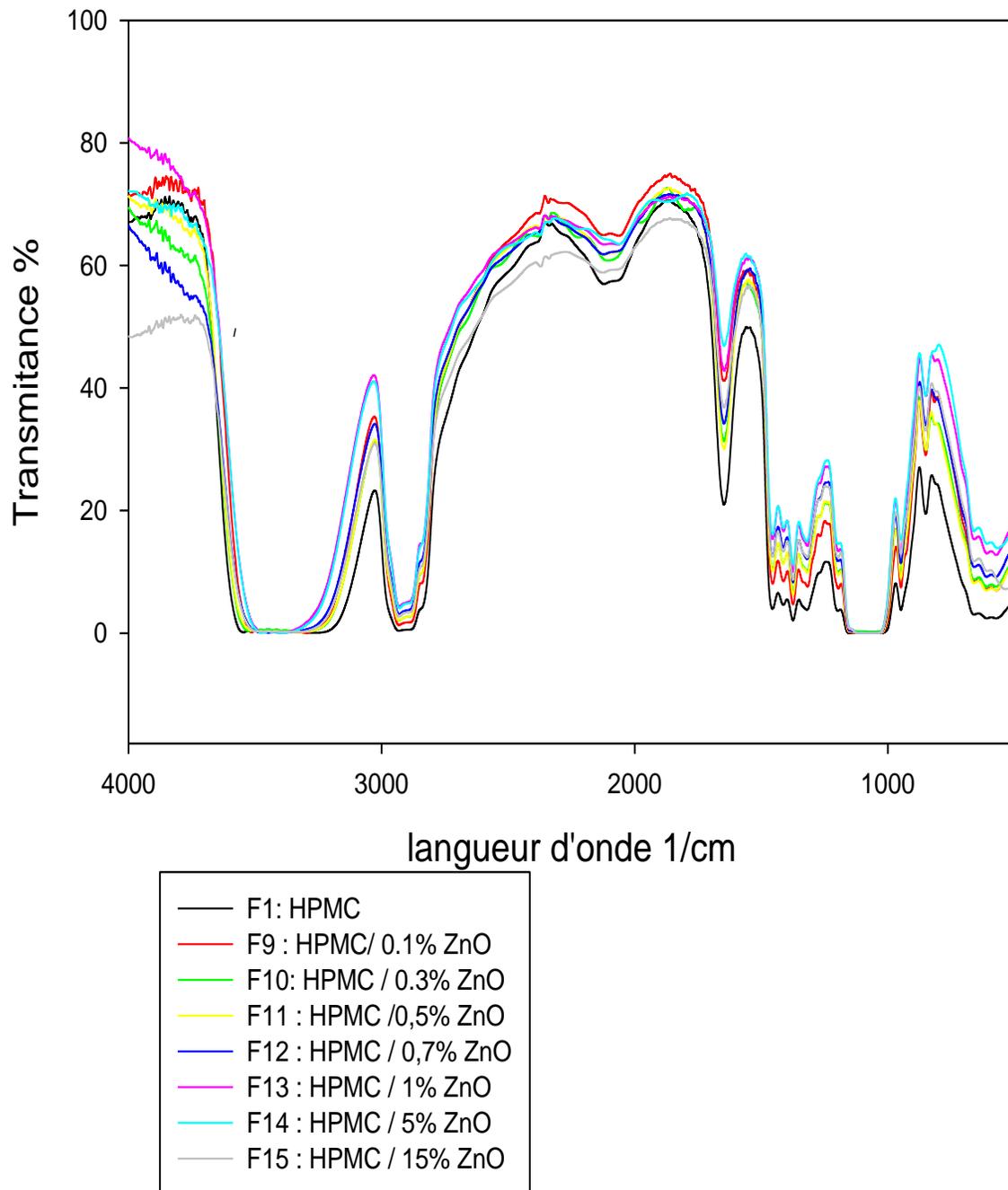


Figure III.13 : le spectre infrarouge des différent films formules (HPMC/ZnO).

III .1.2 Etude rhéologique

III.1.2.1 Caractérisation par l'essai de traction

Les essais Mécaniques de traction des films sont réalisés sur les différents échantillons la matrice et Ses composites renforcés avec différents taux de ZnO et MgO (0.1%, 0.3%, 0.5% et 0.7% ,1% ,5%,15% en Poids). Les essais ont été effectués en déplacement contrôlé avec une vitesse de 2mm/min à température ambiante.

Les courbes contraintes/déformation obtenues, illustrées sur les figures (III.14 et III. 15)

Les résultats obtenus en termes de module d'élasticité (module de Young), de Contrainte à la rupture et d'allongement à la rupture des différents échantillons sont reportés sur le tableau (III.10 et III.11).

Tableau III.10 : Valeurs du Module de Young (E), la contrainte à la rupture (σ) et de l'allongement à la rupture (ϵ) pour les films renforts MgO.

Echantillon	F1 : HPMC	F2 : HPMC/ 0.1% MgO	F3 : HPMC/ 0.3% MgO	F4 : HPMC/ 0.5% MgO	F5 : HPMC/ 0.7% MgO	F6 : HPMC/ 1% MgO	F7 : HPMC/ 5% MgO	F8 : HPMC/ 15% MgO
Déformation à la rupture	56.715	257.709	217.407	217.407	261.222	83.685	222.327	159.538
contrainte à la rupture	10.246	17.782	12.805	15.631	22.857	9.108	19.197	10.256
Module d'élasticité (MPa)	0.233	0.130	0.114	0.125	0.1437	0.253	0.191	0.195

Tableau III.11 : Valeurs du Module de Young (E), la contrainte à la rupture (σ) et del'allongement à la rupture (ϵ) pour les films renforts ZnO.

Echantillon	F1 : HPMC	F9 : HPMC/ 0.1% ZnO	F10 : HPMC/ 0.3% ZnO	F11 : HPMC/ 0.5% ZnO	F12 : HPMC/ 0.7% ZnO	F13 : HPMC/ 1% ZnO	F14 : HPMC/ 5% ZnO	F15 : HPMC/ 15% ZnO
Déformation à la rupture	13.042	17.406	17.490	24.294	10.887	4.768	4.670	18.222
contrainte à la rupture	9.09	3.191	10.434	14.596	11.032	9.233	9.370	7.817
Module d'élasticité (MPa)	0.886	0.334	1.102	1.483	3.731	2.534	2.331	0.927

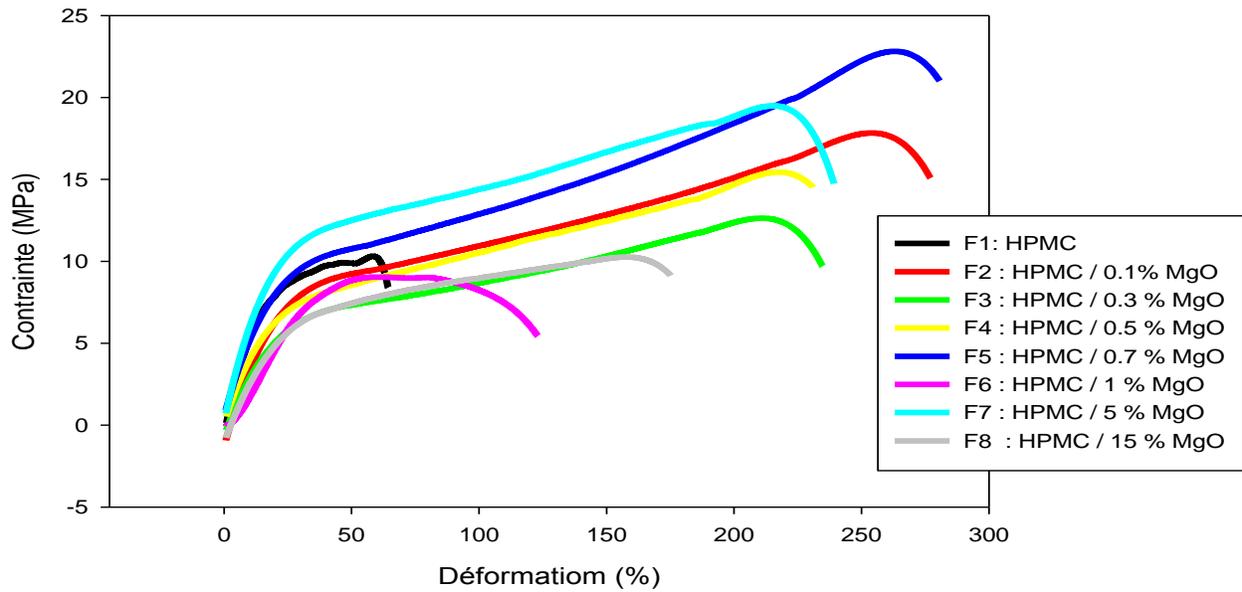


Figure III.14: L'essai de traction pour les films renforts MgO.

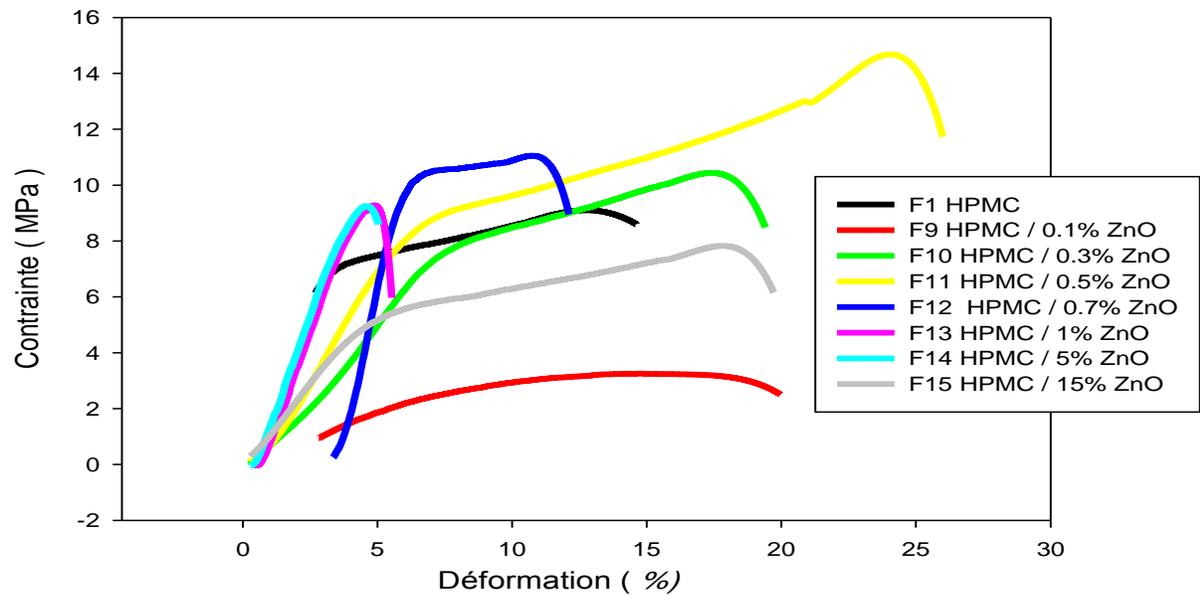


Figure III.15: L'essai de traction pour les films renforts ZnO.

D'après l'allure des courbes obtenues on constate que :

Toutes les courbes présentent l'allure d'un matériau tenace et peu fragile traduisant

Ainsi le même comportement mécanique. Elles ne présentent pas un seuil d'écoulement.

Après le domaine élastique, le polymère se déforme plastiquement. Tous les échantillons

Présentent un comportement identique.

On trouve sur ces courbes les deux zones classiques d'une courbe de traction d'un

Thermoplastique : la zone de déformation élastique réversible, qui permet le calcul du

Module de Young, et la zone de déformation plastique irréversible.

Pour tous les échantillons on remarque qu'il n'y pratiquement jamais de seuil d'écoulement observable. Ainsi, la contrainte augmente de façon monotone jusqu'à la rupture. Les films à base HPMC sont considérés comme des films mous mais même temps fragile ils se fracturent facilement c'est dû à leur faible paramètre.

Tandis que le mélange des deux polymères sont caractérisés par leur moyen module d'élasticité ainsi que la contrainte à la rupture avec un faible allègement à la rupture ce qui leur confère des propriétés dur mais fragile.

On remarque les courbes de 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7%, 5% de MgO ont fourni de bons résultats par rapport aux courbes des différents taux de ZnO.

III.1.2.2 Fluide viscoélastique

L'évolution du module de conservation G' et module de perte G'' en fonction de la déformation de cisaillement est illustrée dans la figure III.16. Aux faibles déformations on remarque :

- A faible cisaillement, les modules G' et G'' sont pratiquement constants, on dit que le fluide est au repos, $\gamma \ll 1$

- Après on remarque au-delà d'un certain seuil γ , G' et G'' commencent à diminuer, on dit que le fluide se déforme au-delà de γ_L , $\gamma \gg 1$

- à $G' = G''$, ce point est appelé le point gel, au-delà duquel le comportement du fluide s'inverse :

$\gamma > \gamma_{gel}$ le fluide devient liquide.

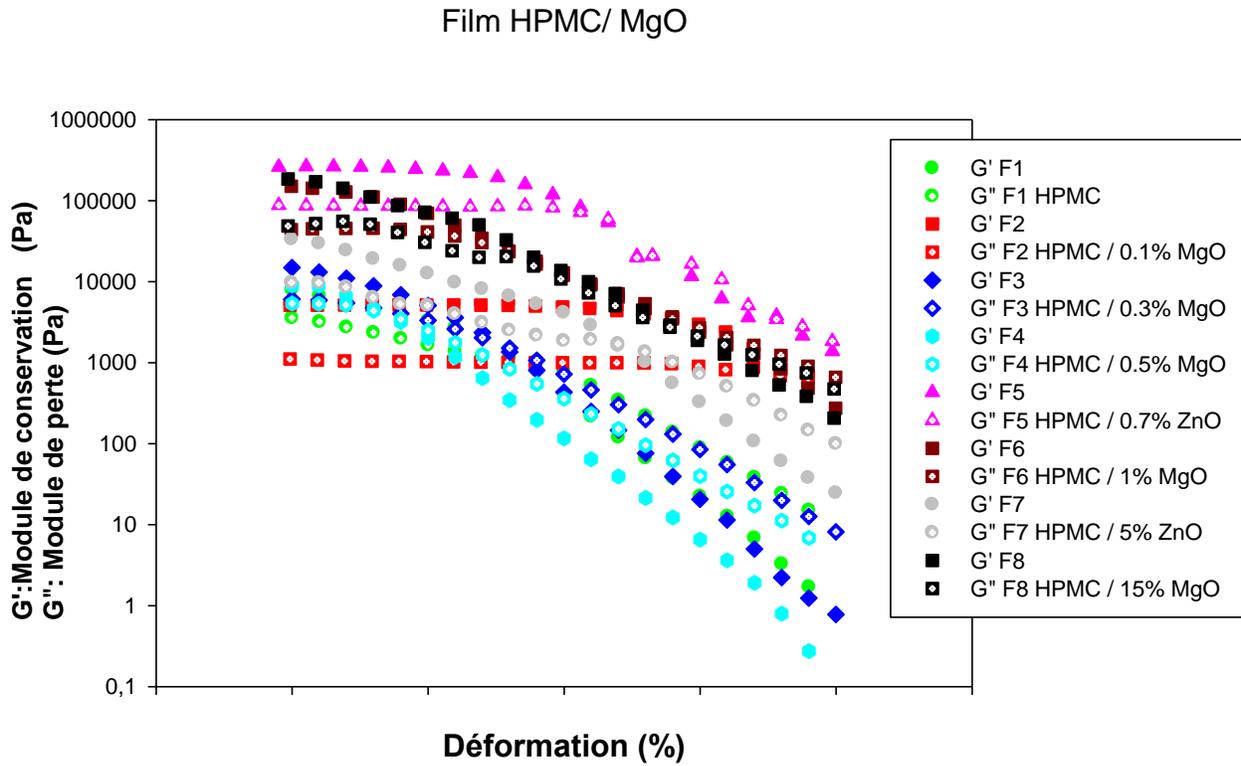


Figure III.16 : variation du module de conservation G' et module de pertes G'' des films renforts (MgO).

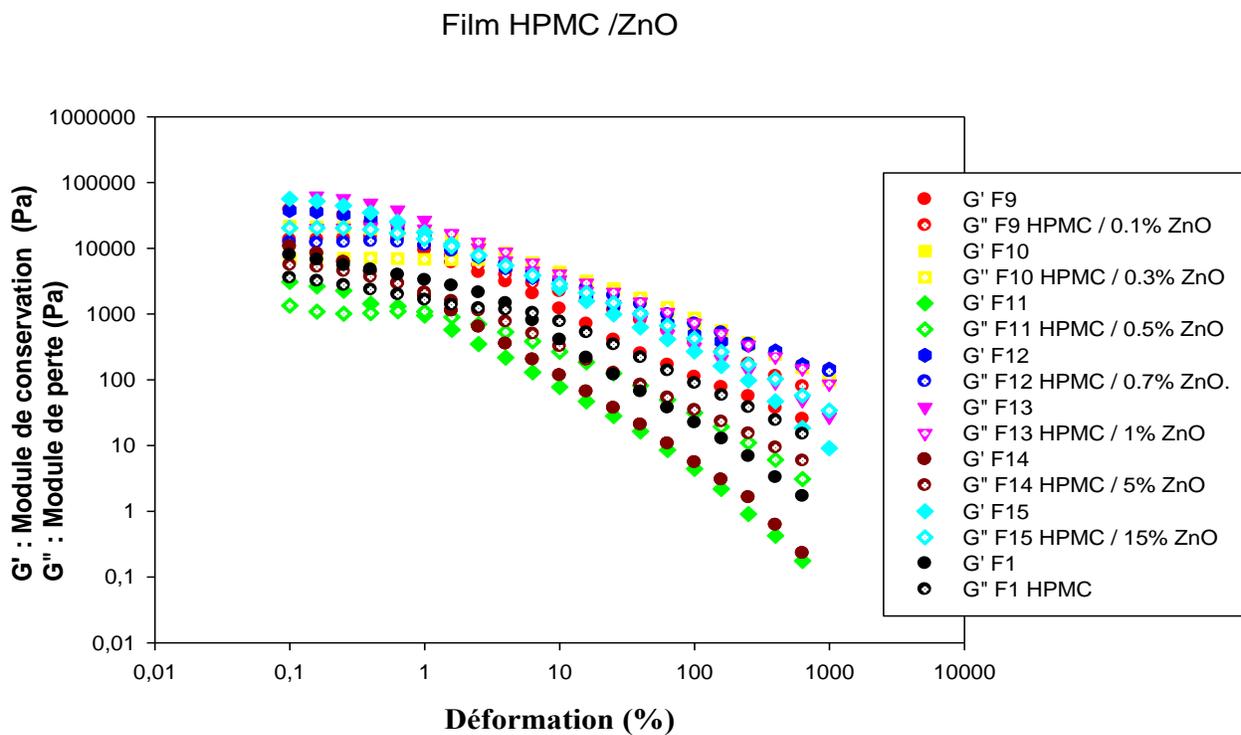


Figure III.17 : variation du module de conservation G' et module de pertes G'' des films renforts (ZnO)

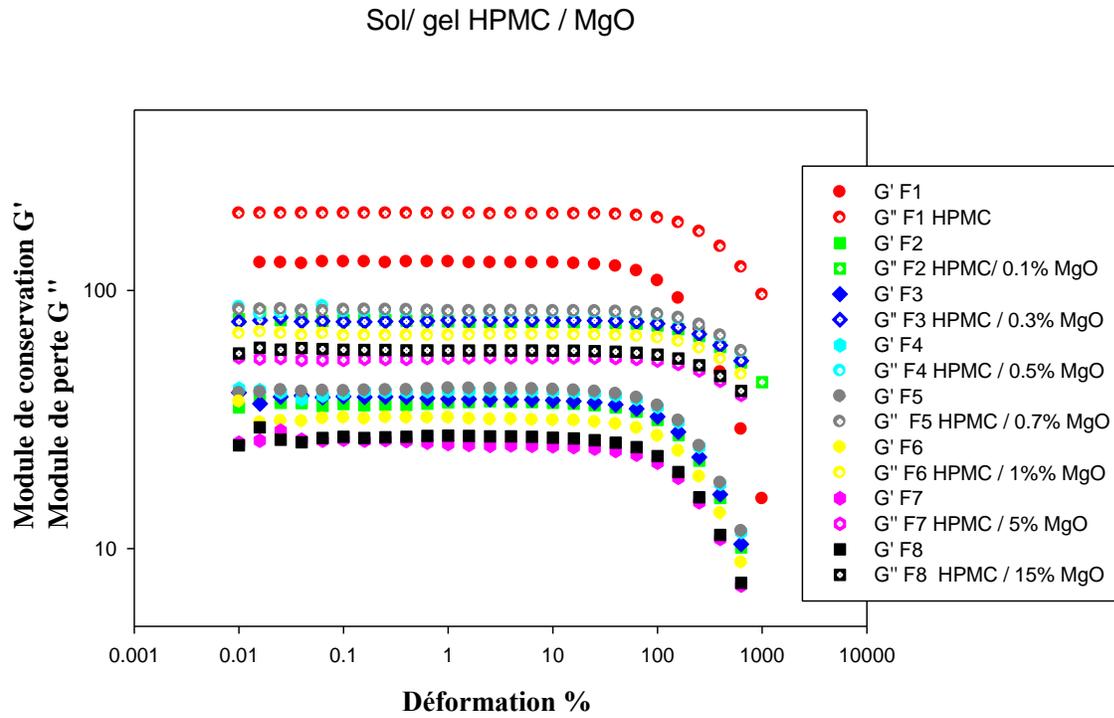


Figure III.18 : variation du module de conservation G' et module de pertes G'' des gel renforts (MgO).

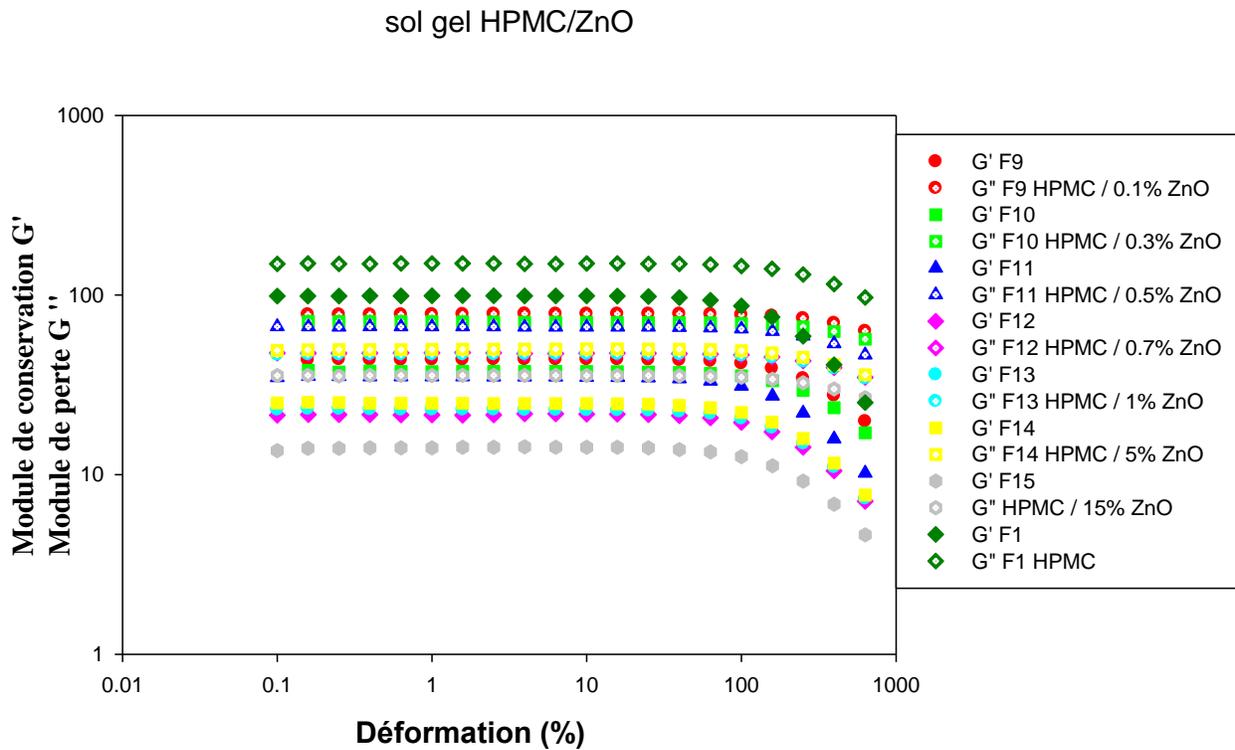


Figure III.19 : variation du module de conservation G' et module de pertes G'' des gels renforts (ZnO).

III.1.3 Application de l'emballage

L'emballage des Fraise en effectué avec les nouveaux films développés.

Après 6 jours de conservation à l'air libre à une température de 25C°, on a remarqué que les fraise emballés avec le film alimentaire et nos films (plastifiés ou renforts) ont gardé un bon aspect structural et aucune détériorations visuelle n'a été remarquée.

Alors que les fraise laissés à l'air libre sont devenus inconsommable après seulement 2 jours ; Dans les films à base de films renforts MgO, ils ont remarqué que la fraise conservait ses caractéristiques sensorielles et nutritionnelles pendant une certaine période d'environ 8 jours (T=25C°) et 12 jours (T=3C°), puis elle a commencé à perdre son odeur et sa couleur, à se dessécher de l'eau, à diminuer de taille et de masse, et après environ 12 jours (T=25C°) et 15jours (T=3C°), il a pourri et s'est complètement détérioré, en raison de l'apport d'oxygène.

Quant aux matrices renforcées de ZnO, nous avons constaté les mêmes résultats, mais cette dernière a été exposée aux champignons après environ 10 jours (T=25C°), à cause de l'humidité.

Pour prolonger la durée de conservation des aliments, la protection est essentielle. Ainsi des conservations physiques et/ou chimiques et l'ajout d'agents antimicrobiens, antioxydants) sont ensuite appliqués.

L'emballage protège au maximum les aliments des agressions microbiennes, physiques et chimiques de l'environnement.

Aucune différence visuelle n'a été remarqué entre les emballages développés avec, on a constaté que :

- Tous les films renforts MgO sa gout et sa odeur
- Les films renforts ZnO plus acides que les autre.
- Les films des concentrations (0.1%, 0.3%,0.5%) propre.

Tableau III. 12 : Résultats de l'application de l'emballage des films renforts ZnO.

	après 1 jour	après 8 jours
température de 25°C.		
température de 3°C.		

Tableau III. 13 : Résultats de l'application de l'emballage des films renforts MgO.

	après 1 jour	après 15 jours
température de 25C°.		
température de 30C°.		

Conclusion générale

Les emballages des produits alimentaires ont des fonctions essentielles en stockant, en protégeant et en préservant les aliments qu'ils renferment de la fabrication jusqu'à leur utilisation finale par les consommateurs. Dans un contexte où la gestion des matières résiduelles est un enjeu majeur, les consommateurs ont par contre des préoccupations environnementales grandissantes envers certaines pratiques actuelles.

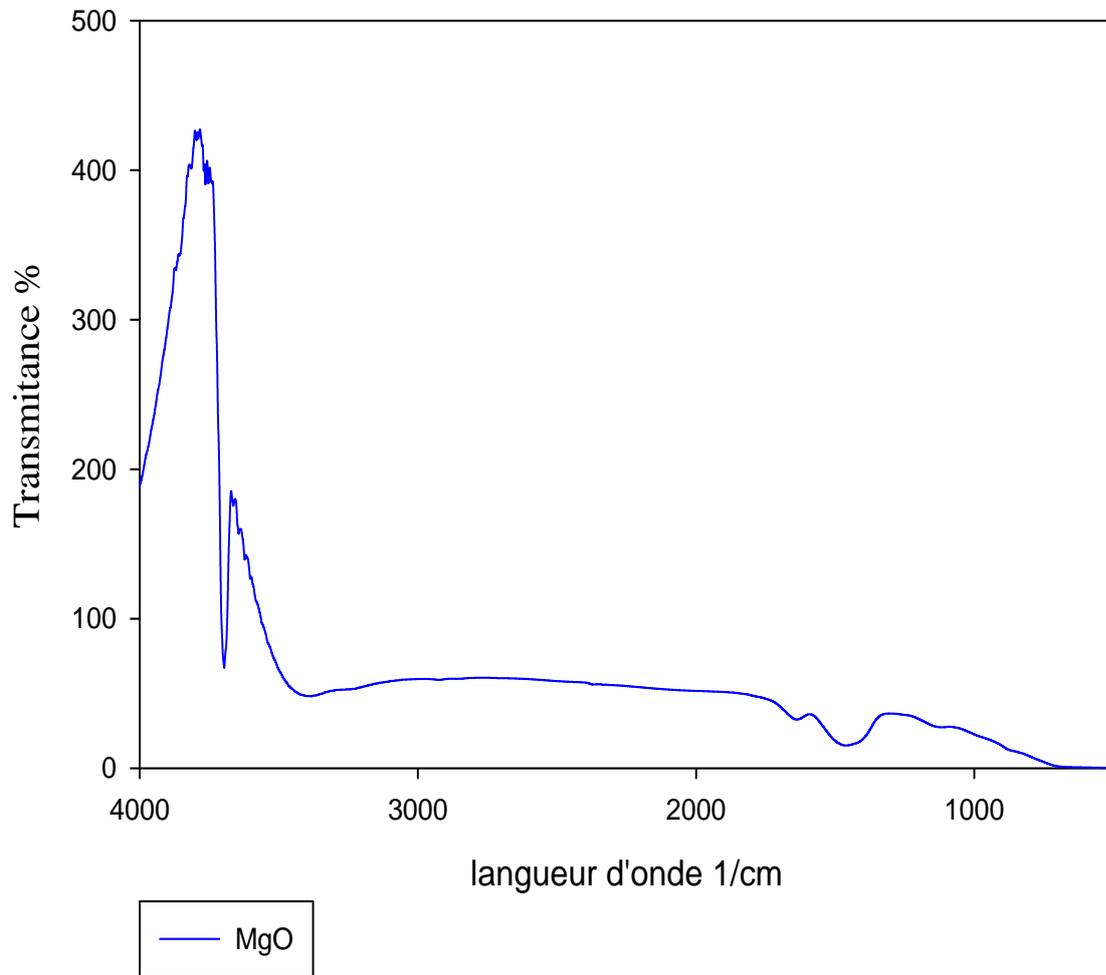
Une des pratiques ainsi questionnées est l'usage du plastique qui est très répandu dans la conception des emballages et qui est souvent favorisé par les manufacturiers à cause de sa légèreté et sa résistance. Les consommateurs sont notamment concernés par sa persistance dans l'environnement dû à son temps de décomposition de 100 à 400 ans. Notre travail a porté sur l'élaboration et le développement d'un biofilm à base HPMC renforts nano composites (MgO , ZnO). avérés que 20% de glycérol a permis de donner des films non collants à aspect plastifiant. Différents tests ont été réalisés sur ces films portant sur l'épaisseur, l'humidité, la solubilité dans l'eau et la perméabilité à la vapeur d'eau. Tous les films développés étaient transparents et avaient une bonne structure, possèdent une grande solubilité. Caractérisés par des fortes valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau. L'addition de la nano composite à HPMC, améliore nettement sa résistance à la perméabilité à la vapeur d'eau.

Après un test de conservation des fraises, les fruits sont restés en bon état pendant les 8 jours de conservation chez (température de 25C°) et 15 jours de conservation chez (température de 3C°).

La caractérisation de films élaborés se fait selon des études rhéologiques et physico-chimiques tels que: test de viscoélasticité, d'écoulement, test de biodégradabilité, d'adsorption d'eau. Selon les résultats étudiés, les films HPMC Fortifié avec de l'oxyde de magnésium à des concentrations (0,1 % , 0,5 % et 0,7 %) ont de très bonnes propriétés par rapport aux films renforcés d'oxyde de zinc, ils peuvent donc être un bon remplacement pour ces anciens films.

Me perspective, ça sera intéressant d'étudier les propriétés mécaniques et la microstructure des films. D'autres substances (films a' base d' HPMC , renforts a' mélange des entre nano composite (MgO +ZnO) , chatoyante, acide poly lactiques...) pourront aussi améliorer les caractéristiques du film.

Annaxes



Figureur : le spectres infrarouge l'oxydes de magnésium

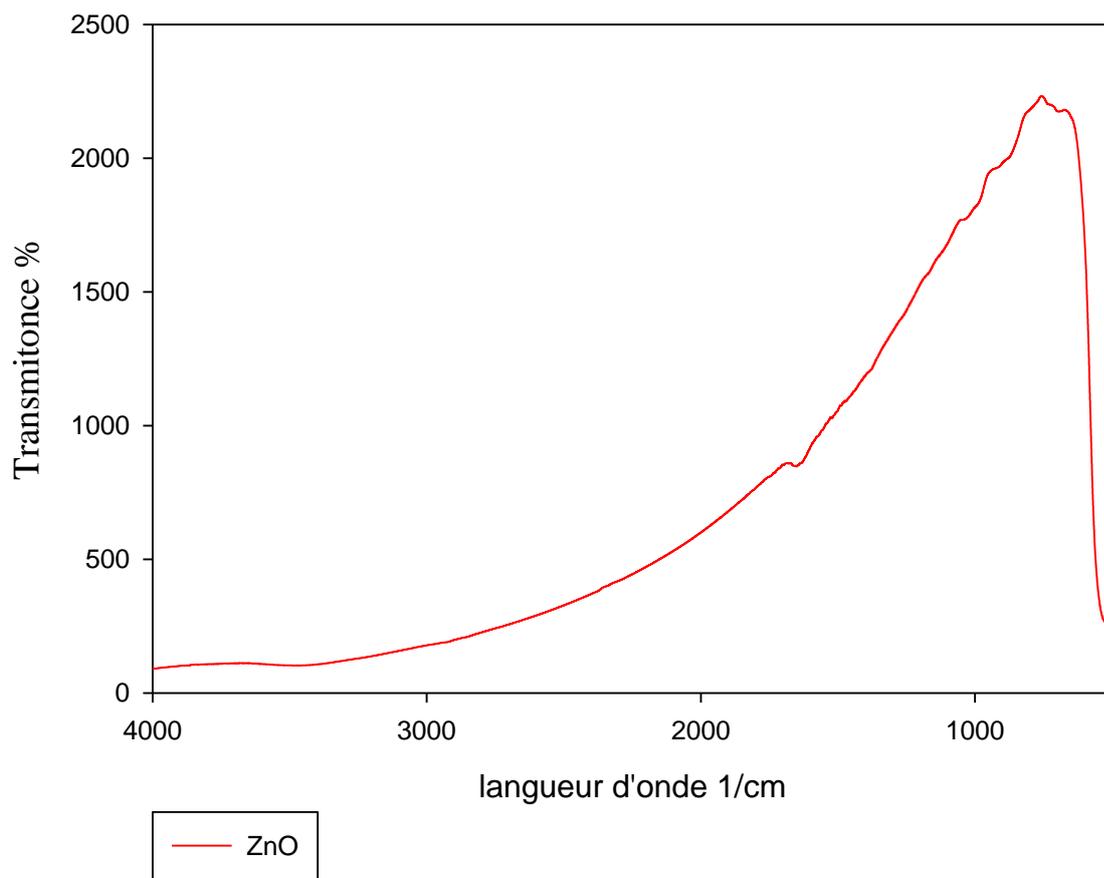


Figure : le spectres infrarouge l'oxydes de Zinc

Références bibliographiques

- [1] : L.BOUZIDI ; S.CHANOUNE, « Elaboration et Caractérisation d'un Composite Totalement Biodégradable », Université A. MIRA – BEJAIA, 2017
- [2] : [En ligne]; disponible sur le site :
<https://www.google.com/search?q=biopolymeresorganigramme> (18/03/2019)
- [3] : [En ligne]; disponible sur le site :
[https://www.compositec.com/compositecpromotion/les-materiaux-composites\(10/04/2019\)](https://www.compositec.com/compositecpromotion/les-materiaux-composites(10/04/2019)).
- [4]. : Chimie nouvelle - N° 86 - juin 2004 (Pérez, S. dans « Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires », Ed. GFP, 2000, Vol. 13, 41)
- [5] :FCC (1996). Food Chemical Codex, Edition IV. National Academy Press, Washington
- [6] : Ash M. (1995). Handbook of Food Additives. Gower Publ. Ltd.
- [7] : Budavari S. (1996). The merck index 12th Ed; hydroxypropyl methyl cellulose. Whitehouse Station NJ, Merck and Co.
- [8] : Krik DC., Othmer (1993). Encyclopedia of Chemical Technology 4th Ed., J. Kroschwitz, ed. Cellulose, New York, 5, 476-496.
- [9] : Whistler R., Daniel R.J. (1990). Functions of polysaccharides in foods. In : Food Additives. Branan A.L., Davidson P.M., Salinen S. (Eds.), Marcel Dekker, inc. NY and Basel., 395-409.
- [10] : Greminger G.K., Savage A.B. (1973). Methylcellulose and its derivatives. In : Industrial Gums. 2ad Whistler R.I. (1973). (Ed.) Academic Press, NY.
- [11] : Brannen A.L. (2002). Food additives. Marcel Dekker, NY, 318.
- [12] : Sobral P.J.A., Menegalli F.C., Hubinger M.D., Roques M.A. (2001). Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. Food Hydrocolloids, 15, 423-432.
- [13] : Greminger G.K., Savage A.B. (1973). Methylcellulose and its derivatives. In : Industrial Gums. 2ad Whistler R.I. (1973). (Ed.) Academic Press, NY.
- [14] : Robert Y., Gloor B., Wachsmuth E.D., Herbst M. (1988). Evaluation of the tolerance of the intra-ocular injection of hydroxypropylmethylcellulose in animal experiments. Klinische monatsblätter Fur Augenheilkunde, 192(4), 377-399. (abstr; in English) .
- [15] : USP (1995). U.S. Pharmacopeia 23, National Formulary 18. Official Monographs, 774-776. USB convention, Inc. Rockville, MD.
- [16] : Dow Chemical (2002). Methocel ce llulose ethers technical handbook.
http://www.dowchemical.com/methocel/pharm/resource/lit_gnl.htm.
- [17] : Banker G.S. (1966). Film Coating Theory and Practice. J. Pharm. Sci., 55(1), 81-89.

- [18] Tolbert, S. H. Et al. Livisatos, A. P., size dependence of a first order solid-solid phase transition: the wurtzite to rock salt transformation in CdSe nano crystals, *Science*, 265(5170), pp.373–376, 1994.
- [19] Zeyons, O. (2008). Étude des interactions physicochimiques et biologiques entre des nanoparticules manufacturées des bactéries de l'environnement. Thèse de doctorat.
- [20] Clément Duval, Raymonde Duval, dictionnaire de la chimie et de ses applications, technique et documentation, 1978.
- [21] Shriver Atkins, trad. André Pousse et J. Fisher, chimie inorganique, université de Boeck, 1993.
- [22] Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique thème par : Boufaa Nassima soutenu le : 24 / 05 / 2012 ; thème : élaboration et caractérisation des nano-poudres nano-poudres d'oxyde d'étain (SnO₂)
- [23] G. Korotcenkov, metal oxides for solid-state gas sensors: what determines our choice, *Materials Science and Engineering*, journal article b: 1, 2007.
- [24] Cyril Tropis, analyse et optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ nano-particulaire : application à la détection de CO et CO₂, université Toulouse III - Paul Sabatier, 2009.
- [25] P. T. Moseley bct: solid states gas sensors. Book. 1987.
- [26] « magnésium et laser solaire pour produire de l'hydrogène » [[archive](#)], sur *energiein.e-monsite.com* (consulté le 2 décembre 2015)
- [27] (en) Klingshirn, C., « ZnO: material, physics and applications », *Chemphyschem*, vol. 8, n° 6, 2007, p. 782–803 (pmid 17429819, doi 10.1002/cphc.200700002)
- [28] Marcel de Liedekerke, "2.3. Zinc oxide (zinc white): pigments, inorganic, 1" in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, 2006, Wiley-VCH, Weinheim. Doi:10.1002/14356007.a20_243.pub2
- [29] U. Ozgur et al. "A comprehensive review of ZnO materials and devices" (103 pages) *J. Appl. Phys.*
- [30] http://ec.europa.eu/health/scientific_committees/opinions_layman/zincoxide/fr/index.htm
- [31] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01270555/document> [[archive](#)]
- [32] L'hydroxyde de zinc est le précipité obtenu par les sels solubles de zinc en présence d'ions hydroxyles OH⁻.
- [33] Jacques Mesplède, thermodynamique des matériaux, bréal 16. ↑ attaqué par les acides, l'oxyde de zinc laisse des sels de zinc, isomorphes des sels de magnésium.
- [34] (en) Greenwood, N. N.; & Earnshaw, A., *Chemistry of the elements*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997 (ISBN 0-7506-3365-4)
- [35] Cet article est partiellement ou en totalité issu de l'article de Wikipédia en anglais intitulé « zinc oxide » (voir la liste des auteurs).

- [36] wikipédia/encyclopédie libre oxyde de magnésium le 19 octobre 2020 à 20:50.
- [37] avril jl, dabernat h denis f , monteil h. (1987). La bactériologie clinique 2ème édition section iv.
- [38] avril j.l., denis f., dabernat h., monteil h. (2000). Bacteriologie clinique.2ème édition marketing, paris. Pages 148-280.
- [39] bindhu ,m . (2015).structural morphological and optical properties of mgo nanoparticles for antibacterial applications .<http://de>.
- [40] e.r., j. Goossens ; 2009; smart packaging ; [en ligne] ; consulté le 28/11/2015 sur <http://infotpa.gret.org/fileadmin/bulletin/bulletin16/b16p14.htm>.
- [41] sciences memoire online /un emballage alimentaire: le verre (télécharger le fichier original)
par kouamé stéphane alexis koffiinstitut national félix houphouët- boigny de yamoussoukro (côte d'ivoire) - ingénieur des techniques agricoles : option agro- industrie 2009.
- [42] marcel h., 2007, fonction emballage, france, 14p.doc ag 6000.
- [43] auras, r., harte, b., selke, s.; 2006, sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers. Journal of the science of food and agriculture, vol. 86, 648– 656p.
- [44] anonyme ; 2012 ; emballage et conditionnement ; [en ligne] ; consulté le 27/11/2015 sur <http://www.azaquar.com>.
- [45] techniques de conservation des aliments cours de master: microbiologie appliquée professeur kihal mebrouk laboratoire microbiologie appliquée, département de biologie faculté des sciences de la nature et de la vie. Université oran1 ahmed ben bella, 31100 oran. Algérie
- [46] debeaufort f. (1994). Etude des transferts de matière au travers de films d'emballages – perméation de l'eau et de substances d'arôme en relation avec les propriétés physicochimiques de films comestibles. Thèse de doctorat, ensbana, université de bourgogne, france.
- [47] krochta j.m. (1992). Control of mass transfer in food with edible coatings and films. In : advances in food engineerin", singh r.p., wirakartakusumah m.a., (eds), crc press, boca raton, 517.
- [48] LES EMBALLAGES ALIMENTAIRES, QUELS RISQUES POUR LA SANTE DU CONSOMMATEUR . [#MIEUX MANGER](#) | PUBLIE LE [20 AOÛT 2019](#)
- [49] Chiou, B.S., Avena-Bustillos, R.J., Bechtel, P.J., Imam, S.H., Glenn, G.M., Orts, W.J. (2009). Effects of dryingtemperature on barrier and mechanicalproperties of cold-water fishgelatin films Journal.
- [50] C. Bangyekan, D. Aht-Ong, K. Srikulkit, Preparation and properties evaluationof

chitosan-coated cassava starch films, Carbohydr. Polym. 63 (2006) 61–

[71,http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.07.032](http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.07.032). (2005).

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

[52] 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