

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 : GENIE DES POLYMERES

*Intitulé du mémoire*

**Elaboration et caractérisation des films  
composites thermoplastiques à base d'amidon  
renforcés par la pectine et dioxyde de titane**

Présenté par :

❖ *Touhami Soumia*

Encadré par :

✓ *M<sup>me</sup> Khalida Boutemak*

Année universitaire 2018/2019

# Dédicace

---

## **À MES CHÈRES PARENTS**

*Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

*Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance et j'espère que votre bénédiction m'accompagne toujours.*

*Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.*

## **À MES CHÈRES ET ADORABLE FRÈRES ET SŒUR**

*Mohamed, Assad, Sabrina*

## **À MES CHÈRES BEAU-FRÈRE ET MES BELLES-SŒURS**

*Samir, Amina, Imene*

## **À MES CHÈRES PETITS NEVEUX ET NIECES**

*Mounir, Aymen, Sarah, Oussama, Riham, Faycel*

*Aucune dédicace ne saurait exprimer tout l'amour que j'ai pour vous, Votre joie et votre gaieté me comblent de bonheur.*

*Puisse Dieu vous garder, éclairer votre route et vous aider à réaliser à votre tour vos vœux les plus chers.*

## **À MES CHÈRES COUSIN COUSINES**

*Hamza, Chaima, Meriem, Kenza*

## **À MES AMIS DE TOUJOURS**

*Fella, Zayneb, Amina, Meriem*

*En souvenir de notre sincère et profonde amitié et des moments agréables que nous avons passés ensemble, je vous aime.*

*Une spéciale dédicace a cette personne qui compte déjà énormément pour moi, et pour qui je porte beaucoup de tendresse, de respect et de l'amour.*

## **A TOI NOUR-DJIHANE**

**À TOUTES LES PERSONNES QUI ONT PARTICIPÉ A L'ÉLABORATION DE CE TRAVAIL À TOUS CEUX QUE J'AI OMIS DE CITER.**

# Remerciement

---

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de recherche d'Analyses Fonctionnelles des Procédés Chimiques de l'Université SAAD DHALAB de Blida 1.

Nous tenons à exprimer nos remerciements les plus sincères Au bon Dieu pour la patience et la santé qui nous ont été utiles tout au long de notre parcours.

Il nous est agréable de remercier notre promotrice Mme Khalida Boutemak pour nous avoir assuré l'encadrement et le temps qu'elle nous a consacré à la réalisation de ce mémoire, pour son soutien et ses précieux conseils, pour son appui et son intarissable flot d'idées, très bénéfique à notre travail.

On tient aussi à remercier tout le personnel du laboratoire pour leur patience et leur aide, spécialement M<sup>me</sup> Meriem, M<sup>me</sup> L.Benhadji, Mr Djeddou soheib, M<sup>me</sup> Narimane pour l'aide technique.

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

Sans oublier l'ensemble des ingénieurs et techniciens des laboratoires de département de génie des procédés

J'aimerais aussi de remercier tous ceux, qui m'ont témoigné leur amitié et m'ont accompagné pendant toute la formation. Je pense plus spécialement à Nour Djihane et Meriem. Je vous témoigne ici toute ma reconnaissance et tout mon amour.

Enfin, on remercie profondément nos chers parents pour leur soutien moral et matériel durant nos études. A nos frères et sœurs, nos amis et nos camarades ainsi que toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

# Introduction Générale

---

**L**es plastiques sont des produits très importants et très utilisés dans tous les aspects de la vie. Ils sont généralement d'origine pétrochimique face à la pénurie du pétrole et aux inquiétudes environnementales de ces dernières années, les polymères issus des ressources renouvelables se montrent prometteurs car ils présentent de nombreux avantages. Ils peuvent notamment remplacer les polymères synthétiques d'origine fossile et réduire la pollution en raison de leur biodégradabilité. En effet, ces biopolymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leurs caractères biodégradables. Parmi les diverses ressources renouvelables, on trouve l'amidon qui malgré son fort potentiel économique et environnemental, il ne trouve que peu d'applications. Son utilisation est limitée en raison de sa forte affinité avec l'eau qui le rend inutilisable dans de nombreux domaines d'un côté et de ses faibles propriétés mécaniques de l'autre côté. L'amidon est donc le plus souvent utilisé sous sa forme plastifié mais qui reste avec des propriétés thermiques et mécaniques médiocres. [1]

D'une autre part on a les substances pectique (ou la pectine), ce sont des substances organique exclusivement produite par certains végétaux de type fruits et légumes. La pectine fonctionne de la même façon en cuisine, on l'utilise comme texturant alimentaire dans les bonbons, les confitures, gelées de fruits, produits et desserts laitiers, fourrages des gâteaux. Sa présence est indiquée sur l'emballage des produits industriels alimentaires. Son utilisation à des fins alimentaires est tout à fait autorisée par l'Union européenne. [2]

Les oxydes de titane, de par leur faible coût et leur faible toxicité, sont constamment présents dans notre quotidien, comme pigments dans les peintures, papiers, plastiques, comme excipients dans les médicaments, etc. dans le domaine plastique on peut dire Au cours de la dernière décennie, les oxydes de titane ont fait l'objet d'un engouement particulier auprès de la communauté scientifique. Parmi ses nombreuses qualités utiles, les propriétés réfractives, ainsi que la durabilité et l'éclat des couleurs du dioxyde de titane en font l'additif idéal pour les matières plastiques, car il leur confère une résistance essentielle pour supporter l'assaut des éléments et les dégâts dus aux rayons du soleil. [3]

L'objectif de notre présent travail consiste à l'élaboration des films thermoplastiques à base d'amidon renforcé par le pectine et dioxyde de titane. Le but est de réaliser des bioplastiques biodégradables ayant un impact positif sur l'environnement tout en possédant de bonnes propriétés pouvant concurrencer les plastiques synthétiques d'origine fossile pour être une alternative pour leurs substitutions. Les applications de ce type de polymère peuvent être très variées surtout dans le domaine des emballages alimentaires et dans le domaine pharmaceutique.

Le présent manuscrit sera présenté sous trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à la partie bibliographique où nous présenterons des généralités sur les polymères, les biopolymères, la biodégradabilité et les polysaccharides ; Aussi, les différents polymères biodégradables étudiés seront exposés.

Dans le douzième chapitre seront d'abord exposés les différents films thermoplastiques qu'on a préparés et les techniques de caractérisations expérimentales utilisées. Le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des films sera ensuite détaillé.

Le dernier chapitre sera consacré à la présentation et l'illustration des résultats obtenus puis à leur discussion.

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

# ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير أفلام بلاستيكية حرارية قائمة على النشاء (TPS-P) وثاني أكسيد التيتانيوم (TPS-T). الأفلام التي تم الحصول عليها أظهرت التماسك الجيد والتجانس. التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء (FT-IR) ، التحليل الريولوجي ، التحليلات الفيزيائية والكيميائية (محتوى الرطوبة ، امتصاص الماء ، اختبار التحلل الحيوي) ، التحليل الميكانيكي (اختبار الشد) أظهر بشكل رئيسي التحسينات ناتج عن استخدام النسبة المئوية المختلفة (0.5% ، 1% ، 2% ، 3% ، 5% ، 7% ، 10%) من البكتين (السكراريد) على الخواص الميكانيكية ومقاومة امتصاص الماء نشاء بالحرارة من أجل تحسين خصائص الفيلم بالحرارة ، تم بعد ذلك إضافة ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO<sub>2</sub>) بنسبة 0.5% بالنسبة للخليط (النشا / البكتين). الغرض من تطوير هذه المواد هو محاولة تحسين خصائص الأفلام الحرارية خاصة الميكانيكية منها للنظر فيها كبديل للمواد البلاستيكية الاصطناعية ذات الأصل البترولي.

**الكلمات المفتاحية:** الأفلام الحرارية ، النشا ، البكتين ، ثاني أكسيد التيتانيوم.

## Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration des films thermoplastiques à base d'amidon renforcé par la pectine (TPS-P) et le dioxyde de titane (TPS-T). Les films obtenus ont présentés une bonne cohésion et homogénéité. L'analyse par spectroscopie infrarouge (FT-IR), l'analyse rhéologique, les analyses physicochimiques (taux d'humidité, absorption d'eau, test de biodégradabilité), l'analyse mécanique (essai de traction) ont montré surtout des améliorations apportées par l'utilisation des différents pourcentage (0.5%, 1%, 2%, 3%, 5%, 7%, 10%) de la Pectine (polysaccharide) sur les propriétés mécaniques et la résistance à l'absorption d'eau de l'amidon thermoplastique. Afin d'améliorer les propriétés du film thermoplastique, le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) a été ensuite appliqué avec pourcentage de 0.5% par rapport le mélange (Amidon/Pectine). Le but de l'élaboration de ces matériaux est d'essayer d'optimiser les propriétés des films thermoplastiques surtout les mécaniques pour les considérer comme une alternative aux plastiques synthétiques d'origine fossile.

**Mots clés:** Films thermoplastiques, amidon, pectine, dioxyde de titane.

# *Abstract*

---

The objective of this work is the development of thermoplastic films with starch as a base reinforced by the pectin (TPS-P) and titanium dioxide (TPS-T). The films obtained showed good cohesion and homogeneity. Infrared spectroscopy analysis (FT-IR), rheological analysis, physicochemical analyses (moisture content, water absorption, biodegradability test), mechanical analysis (Tensile test) showed mainly improvements made by the use of the different percentage (0.5%, 1%, 2%, 3%, 5%, 7%, 10%) of the pectin (polysaccharide) on the mechanical properties and resistance to water absorption of thermoplastic starch. In order to improve the properties of the thermoplastic film, the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) was then applied with a percentage of 0.5% relative to the mixture (starch / pectin). The purpose of the development of these materials is to try to optimize the properties of thermoplastic films especially the mechanical properties to consider them as an alternative to synthetic plastics of fossil origin.

**Key words:** Thermoplastic films, starch, pectin, titanium dioxide.

# Sommaire

---

Remerciement	
Résumé	
Liste des Figures	
Liste des Tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction	1

## **Chapitre I Recherches Bibliographies**

<b>I.1. Définition d'un polymère</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Classification des polymères</b>	<b>3</b>
<b>I.3. Généralités sur la matière plastique</b>	<b>5</b>
<b>I.3.1. Introduction</b>	<b>5</b>
<b>I.3.2. Définition de la matière plastique</b>	<b>6</b>
<b>I.3.3. Les matières plastiques dans l'emballage alimentaire</b>	<b>6</b>
<b>I.3.4. Propriétés apportées par les matières plastiques dans la fonction emballage.</b>	<b>6</b>
<b>I.3.5. Les additifs et les adjuvants des matières plastiques.</b>	<b>7</b>
<b>I.3.5.1 Les additifs</b>	<b>8</b>
<b>I.3.5.2 Les adjuvants</b>	<b>10</b>
<b>I.4 Les biopolymères et la biodégradabilité</b>	<b>11</b>
<b>I. 5 Les polysaccharides</b>	<b>12</b>
<b>I.6 Polymères étudiés</b>	<b>12</b>
<b>I.6.1 L'amidon</b>	<b>12</b>
<b>I.6.1.1 Généralités</b>	<b>12</b>
<b>I.6.1.2 Structure et morphologie de l'amidon</b>	<b>13</b>
<b>I.6.1.3 Propriétés</b>	<b>14</b>
<b>I.6.1.4 Amidon thermoplastique</b>	<b>16</b>
<b>I.6.1.5 Plastification de l'amidon</b>	<b>16</b>
<b>I.6.2 La pectine</b>	<b>17</b>
<b>I.6.2.1 Généralités</b>	<b>17</b>
<b>1.6.2.2 Origine et structure chimique</b>	<b>18</b>
<b>I.6.3 Dioxyde de titane</b>	<b>21</b>

<b>I.6.3.1</b> Généralités	21
<b>I.6.3.2</b> Propriétés	22
<b>I.7</b> Les plastifiants	23
<b>I.7.1</b> Glycérol	23
<b>I.7.1.1</b> Généralités	23
<b>I.7.1.2</b> Propriétés	23

## **Chapitre II Matériels et Méthodes**

<b>II.1</b> Matériels et méthodes	25
<b>II.1.1</b> Matériels	25
<b>II.1.2.</b> Méthodes	26
<b>II.1.2.1</b> Préparations des films d'amidon thermoplastiques	26
<b>II.1.2.2</b> Caractérisation des films obtenus	29
<b>II.1.2.2.1</b> Taux d'humidité des films thermoplastiques	29
<b>II.1.2.2.2</b> Mesure de la résistance à l'eau	29
<b>II.1.2.2.3</b> Test de biodégradabilité	29
<b>II.1.2.2.4</b> Propriétés mécaniques des films	30
<b>II.1.2.2.5</b> Etude du comportement rhéologique	33
<b>II.1.2.2.6</b> Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR	34

## **Chapitre III Résultats et discussions**

<b>III.1</b> Obtention des films	36
<b>III.2</b> Caractérisation des films obtenus	36
<b>III.2.1</b> Test d'humidité des films thermoplastiques	36
<b>III.2.2</b> la résistance à l'eau	40
<b>III.2.3</b> Test de biodégradabilité	44
<b>III.2.4</b> Propriétés mécaniques des films	47
<b>III.2.5</b> Etude du comportement rhéologique	50
<b>III.2.6</b> Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR	52

**Conclusion générale**

**Références**

**Annexes**

# *Liste des abréviations*

---

PVC : Poly(chlorure de vinyle).

PSE : Polystyrène expansé.

PUR : Polyuréthane.

CaSO<sub>4</sub>: Sulfate de calcium.

ABS: Acrylonitrile butadiène styrène.

UV: Ultra-violet.

TPS: Thermoplastic Starch (Amidon thermoplastique).

TPS-P: Thermoplastic Starch - Pectin (Amidon thermoplastique - Pectine).

TPS-T: Thermoplastic Starch - Titanium dioxide (Amidon thermoplastique - Dioxyde de Titane).

TPE-P-T : Thermoplastic Starch - Pectin - Titanium dioxide (Amidon thermoplastique - Pectine - Dioxyde de Titane).

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.



# Liste des tableaux

---

## Chapitre I Recherches Bibliographiques

<b>Tableau I.1.</b> Différence entre les polymères thermoplastiques et thermodurcissables.	5
<b>Tableau I.2.</b> Principaux types d'additifs.	9
<b>Tableau I.3.</b> Principaux types additifs et adjuvants	10
<b>Tableau I.4.</b> Principales sources de pectines d'intérêt industriel.	20

## Chapitre II Matériels et Méthodes

<b>Tableau II.1 :</b> Différents types de réactifs utilisés et leur rôle.	25
---	----

## Chapitre III Résultats et Discussions

<b>Tableau III.1 :</b> Taux d'humidité (%) des films <b>TPS</b> et <b>TPS-P</b> .	37
<b>Tableau III.2 :</b> Taux d'humidité (%) des films <b>TPS-T</b> et <b>TPS-P-T</b> .	39
<b>Tableau III.3 :</b> Taux de gonflement (%) des films <b>TPS</b> et <b>TPS-P</b> .	41
<b>Tableau III.4 :</b> Taux de gonflement (%) des films <b>TPS-T</b> et <b>TPS-P-T</b> .	42
<b>Tableau III.5 :</b> La perte de masse (%) des films <b>TPS</b> et <b>TPS-P</b> .	44
<b>Tableau III.6 :</b> La perte de masse (%) des films <b>TPS-T</b> et <b>TPS-P-T</b> .	46
<b>Tableau III.7 :</b> Valeurs du Module de Young (E), la contrainte à la rupture ( $\sigma$ ) et de l'allongement à la rupture ( $\epsilon$ ) pour les films <b>TPS</b> et <b>TPS-P</b> .	48
<b>Tableau III.8 :</b> Valeurs du Module de Young (E), la contrainte à la rupture ( $\sigma$ ) et de l'allongement à la rupture ( $\epsilon$ ) pour les films <b>TPS-T</b> et <b>TPS-P-T</b> .	49



# Liste des Figures

---

## Chapitre I Recherches Bibliographies

<b>Figure I.1:</b> Enchevêtrements des thermoplastiques.	4
<b>Figure I.2 :</b> Enchevêtrements des thermodurcissables.	5
<b>Figure. I.3.</b> Les débouchés de l'emballage plastique.	6
<b>Figure I.4 :</b> Structure moléculaire de l'amylose.	14
<b>Figure I.5 :</b> Structure moléculaire de l'amylopectine.	14
<b>Figure I.6 :</b> Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle oléculaire.	17
<b>Figure I.7 :</b> Structure de la molécule de pectine.	18
<b>Figure I.8 :</b> Structure et définition de la pectine.	20

## Chapitre II Matériels et Méthodes

<b>Figure II.1:</b> Schéma représentant les différentes formulations réalisées pour la préparation des films thermoplastiques renforcé par la Pectine et Dioxyde de titane.	27
<b>Figure II.2:</b> Schéma représentant la préparation d'un film thermoplastique à base d'Amidon (TPS).	28
<b>Figure II.3 :</b> Machine de L'essai de traction INSTRON.	31
<b>Figure II.4.</b> Comportement d'un matériau soumis à une contrainte mécanique.	32
<b>Figure II.5 :</b> Rhéomètre MCR 302 Anton Paar Physica.	34
<b>Figure II.6 :</b> Spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).	35

## Chapitre III Résultats et Discussions

<b>Figure III.1 :</b> Photographies des films plastiques à base d'amidon thermoplastique (a) TPS, (b) TPS-P, (c) TPS-T	36
<b>Figure III.2 :</b> photographie des films (TPS et TPS-P) avant et après le séchage.	37
<b>Figure III.3 :</b> Taux d'humidité des films (TPS et TPS-P) en fonction du temps.	38
<b>Figure III.4 :</b> photographie des films (TPS-T et TPS-P-T) avant et après le séchage.	38
<b>Figure III.5 :</b> Taux d'humidité des (TPS-T et TPS-P-T) en fonction du temps	39
<b>Figure III.6 :</b> photographie des films (TPS et TPS-P) avant et après le gonflement.	40
<b>Figure III.7 :</b> Taux de gonflement des (TPS et TPS-P) en fonction du temps.	41
<b>Figure III.8 :</b> photographie des films (TPS-T et TPS-P-T) après 48 heures du	42

gonflement

<b>Figure III.9 :</b> Taux de gonflement des (TPS-T et TPS-P-T) en fonction du temps.	43
<b>Figure III.10 :</b> photographie des films (TPS et TPS-P) pendant le test de biodégradabilité.	44
<b>Figure III.11 :</b> La perte de masse (%) des (TPS et TPS-P) en fonction du temps.	45
<b>Figure III.12 :</b> photographie des films (TPS-T et TPS-P-T) pendant le test de biodégradabilité	46
<b>Figure III.13 :</b> La perte de masse (%) des (TPS-T et TPS-P-T) en fonction du temps	46
<b>Figure III.14 :</b> Représenté les différents étapes pour effectué un test de traction.	47
<b>Figure III.15:</b> L'essai de traction (TPS et TPS-P).	48
<b>Figure III.16:</b> L'essai de traction (TPS-T et TPS-P-T).	49
<b>Figure III.17 :</b> Variation des deux modules de conservation $G'$ et de perte $G''$ des films (TPS et TPS-P) en fonction de la déformation, $T^\circ=20^\circ\text{C}$	51
<b>Figure III.18:</b> Variation des deux modules de conservation $G'$ et de perte $G''$ des films (TPS-T et TPS-P-T) en fonction de la déformation, $T^\circ=20^\circ\text{C}$	51
<b>Figure III.19 :</b> Résultats de la spectroscopie FTIR de la pectine	52
<b>Figure III.20 :</b> Résultats de la spectroscopie FTIR de dioxyde de titane	53
<b>Figure III.21 :</b> Résultats de la spectroscopie FTIR des films TPS et TPS	53
<b>Figure III.22 :</b> Résultats de la spectroscopie FTIR des films TPS	54

Le terme plastique est devenu le nom générique des composés organiques macromoléculaires. Les matériaux polymères sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et leurs aptitudes à être facilement mis en forme. Ces qualités sont liées à la structure qui se décline à différents niveaux: de l'agencement des différents atomes et groupes d'atomes qui constituent la molécule de polymère (macromolécule) jusqu'à celui du matériau constituant l'objet final.

Les plastiques ont néanmoins une chose en commun : ils sont constitués de grandes chaînes moléculaires aussi appelées macromolécules. L'unité de base de ces chaînes est les monomères, ces macromolécules, et donc par extension les matières plastiques, sont également appelés polymères (poly= plusieurs).

### **I.1. Définition d'un polymère :**

Un polymère est une grande molécule constituée d'unités répétitives appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes. Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour former un polymère par un mécanisme qu'on appelle « polymérisation », contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère. La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules [4].

Selon les unités monomères qui constituent le polymère, on distingue :

- ✓ **Un homopolymère** : est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identique.
- ✓ **Un copolymère** : est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

### **I.2. Classification des polymères :**

Plusieurs classification des polymères ont été adaptées par les scientifique, et chaque classification est basée sur des critères différents, parmi ces classification on peut citer :

- 1. Selon la structure chimique et la microstructure** : Nous ne présentons ici que les éléments intervenant dans la classification :

- ❖ Constitution : Polymères à chaîne carbonée ou non (silicones), homo- et copolymères ;
- ❖ Dimensionnalité : Polymères linéaires, ramifiés, réticulés ;
- ❖ Enchaînements des unités constitutives dans les copolymères : Copolymères statistiques, alternés, à blocs, greffés ;
- ❖ Configuration : Isotactique, syndiotactique, atactique ;
- ❖ Etat physique : Amorphe, semi-cristallin.

**2. Selon l'origine :** on peut classer les polymères en trois groupes :

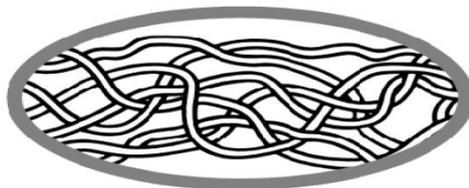
- ❖ Les polymères naturels : Cellulose, caoutchouc naturel, etc ;
- ❖ Les polymères artificiels : Dérivés des polymères naturels nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre) ;
- ❖ Les polymères synthétiques : Produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation.

**3. Selon les propriétés :**

C'est la classification la plus adaptée, elle base sur le comportement du polymère. Selon leur comportement vis-à-vis la température [5], les polymères sont classé en trois grandes familles :

❖ **Les thermoplastiques**

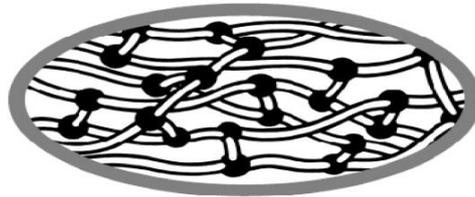
Lorsqu'ils sont chauffés ces polymères se trouvent à l'état fondu, ce qui facilite leur mise en forme lors de leur mise en œuvre, vu leur comportement vis-à-vis de la chaleur, ces polymère se prêtent bien au recyclage.[5]



**Figure I.1:** Enchevêtrements des thermoplastiques.[5]

### ❖ Les thermodurcissables

Ce sont des polymères qui, en les portant à une certaine température, durcissent à cause du taux de réticulation qui augmente ce qui pose problème pour leur recyclage [6].



**Figure I.2 :** Enchevêtrements des thermodurcissables. [6]

Le tableau. I.1. permet de différencier les polymères thermoplastiques des polymères Thermodurcissables.

**Tableau. I.1.** Différence entre les polymères thermoplastiques et thermodurcissables.

Mise en œuvre	Thermoplastiques (TP)	Thermodurcissables (TD)
<b>Outillage ou moule</b>	Refroidi	Chauffé
<b>Mise en forme ou moulage</b>	Sans réaction chimique (matière déjà polymérisée)	Transformation réversible Fixation irréversible
<b>Chutes ou déchets</b>	Réversible	Perdus

### ❖ Les élastomères

Comme leur nom l'indique ces polymères adoptent un comportement élastique lorsqu'ils sont exposés à une source de température.

## I. 3. Généralités sur la matière plastique

### I.3.1. Introduction.

Les possibilités variées d'utilisation des plastiques, leurs qualités d'adaptation, leur facilité de transformation et leurs avantages technologiques les ont fait rechercher, en particulier dans les secteurs d'activité touchant à l'emballage des denrées alimentaires [7].

Les plastiques inventés au XX<sup>ième</sup> siècle ont remplacé les matériaux traditionnels comme le bois ou le métal.

Les matières plastiques sont légères, hygiéniques, durables et faites sur mesure .C'est grâce à toutes leurs qualités qu'elles sont devenues irremplaçables et omniprésentes dans les objets de notre vie quotidienne [8].

### I.3.2. Définition de la matière plastique.

Une matière plastique est un mélange contenant une matière de base qui est susceptible d'être moulé ou qui a été moulé. La matière de base est en général un mélange de macromolécules ou hauts polymères organique ou semi-organique à caractère résineux, résultant le plus souvent d'une réaction naturelle ou artificielle de polycondensation ou de polymérisation [9].

### I.3.3. Les matières plastiques dans l'emballage alimentaire.

Dans le monde, il existe une diversité d'emballages utilisés dans le domaine agroalimentaire.

Au cours des dix dernières décennies, on a assisté à une prolifération d'emballages plastiques, principalement dans les industries agroalimentaires qui en absorbent environ 65% contre environ 35% pour les autres secteurs [12].

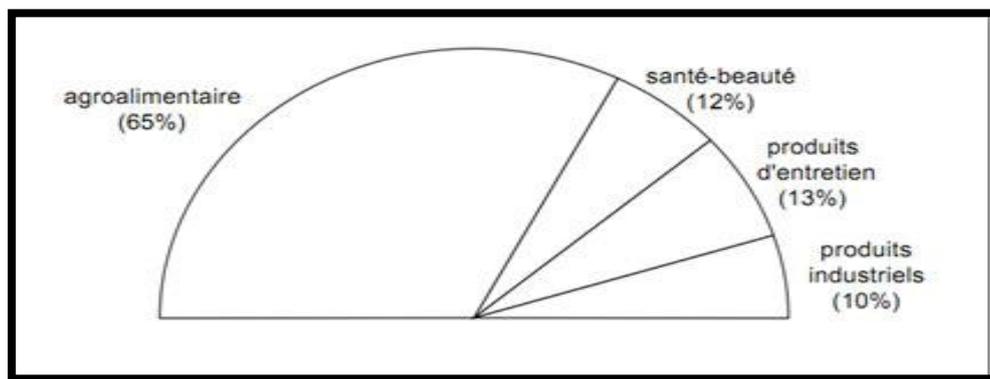


Figure. I.3. Les débouchés de l'emballage plastique [13].

### I.3.4. Propriétés apportées par les matières plastiques dans la fonction emballage.

Par rapport aux autres matériaux utilisés dans l'emballage (bois, carton, métaux, verre), les polymères plastiques apportent les atouts et les handicaps suivants [11] :

**Avantages [11]:**

- ✓ Légèreté, manutention plus facile, et réduction du coût de transport ;
- ✓ Inaltérabilité, imperméabilité à l'eau (parfois aux gaz) et imputrescibilité, contrairement au bois et au carton, d'où des facilités de stockage ;
- ✓ Sécurité de manipulations et bonne tenue aux chocs, par comparaison avec le verre ;
- ✓ Souplesse de formes et d'utilisations (rigide, semi-rigide ou souple, suivant le type de polymère utilisé) ;
- ✓ Amortissement des chocs et des vibrations : sous forme de mousses (expansé) ;
- ✓ Isolation thermique : également sous forme de mousses (expansés) ;
- ✓ Transparence possible, coloration aisée ;
- ✓ Coût (faible coût).

**Inconvénients [11] :**

- ✓ Résistance mécanique inférieure à celle des métaux ;
- ✓ Mauvaise tenue thermique (à chaud) ;
- ✓ Inflammabilité (comme pour le carton) ;
- ✓ Perméabilité aux gaz généralement supérieure à celle des métaux ou du verre (sauf sous forme de complexes) ;
- ✓ Création possible d'électricité statique par frottement ;
- ✓ Sensibilité aux ultraviolets (vieillesse à l'extérieur) ;
- ✓ Difficulté de recyclage pour certains types de polymères (efforts en cours pour pallier ce défaut).

**I.3.5. Les additifs et les adjuvants des matières plastiques.**

Pour pallier les défauts inhérents aux polymères, on est conduit à réaliser des formulations adaptées avec des additifs (doses fortes pouvant changer les caractéristiques) ou/et des adjuvants (faibles inclusions n'influençant pas les propriétés de base) [11,14].

Il est particulièrement important dans le domaine de l'emballage de bien connaître ceux-ci pour ne pas risquer d'altérer le produit conditionné (compatibilité contenant/contenu) [14].

### **I.3.5.1. Les additifs :**

Les plus importants sont les suivants :

#### **❖ Les Plastifiants :**

Les plastifiants sont utilisés pour abaisser la rigidité des matières plastiques [10]. Les plastifiants sont des substances de faible volatilité que l'on ajoute à certaines résines en vue de modifier principalement leurs propriétés plastiques et élastiques sans changer leur nature chimique. Les plastifiants sont des composés liquides ou solides, polymérisés ou non, de faible poids moléculaire (200 à 400) [15].

#### **❖ Les stabilisants :**

Les stabilisants sont plus spécialement destinés à empêcher la dégradation thermique du polymère au cours de la mise en œuvre et à lui conserver ses propriétés physiques et mécaniques tout au long de son utilisation.

Principalement employés dans le PVC, ils évitent la déchloruration des chaînes macromoléculaires. Ils sont également utilisés mais en plus faible quantité avec les polymères styréniques [15].

#### **❖ Les antioxydants :**

Ce sont des stabilisants qui agissent directement contre la dégradation thermo-oxydante. Ils sont utilisés pour retarder l'oxydation des matériaux plastiques possédant des insaturations (C=C) dans leur structure chimique. L'oxydation directe par l'oxygène est un processus radicalaire en chaîne comprenant plusieurs étapes (amorçage, propagation, conversion radicalaire, décomposition des hydro-péroxydes et ramification des chaînes).

Les antioxydants phénoliques sont des molécules très utilisées pour la stabilisation des matières plastiques. En réagissant elles donnent souvent des espèces chimiques très colorées responsables du jaunissement de beaucoup de matières polymériques [16].

On attribue trop souvent à tort ce jaunissement à une dégradation des matières plastiques proprement dites alors qu'il est tout simplement un indice que l'antioxydant phénolique qui a réagi en protégeant la structure du polymère [16].

❖ **Les Colorants et Pigments**

Les colorants et pigments permettent de donner une couleur particulière aux matières plastiques qui sont en général incolores à l'état pur. En plus de la coloration les pigments peuvent également changer certaines propriétés des polymères dans lesquels ils sont introduits [10]. Le tableau. I.2. indique les additifs le plus fréquemment utilisés et leurs fonctions essentielles.

**Tableau. I.2.** Principaux types d'additifs [11].

<b>Types d'additifs</b>	<b>Effets</b>	<b>Nature des additifs</b>	<b>Matières plastiques</b>	<b>% d'emploi usuels</b>
<b>Plastifiants</b>	Donner de la souplesse et réduire la fragilité	Phosphates, phtalates, adipates, Sébaçates, stéarates, glycols	PVC souples, cellulosiques	< 50 10 à 20
<b>Stabilisants</b>	S'opposer au vieillissement sous l'effet de la chaleur et des UV	Sels de Pb, Ba, Ca, Sn, stéarates, huiles de soja époxydées	Vinyliques	< 5
<b>Antioxydants</b>	Lutter contre l'oxydation (UV, O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , autres oxydants)	Amines aromatiques, dérivés phénoliques	Polyoléfines, styréniques et caoutchoucs	< 5
<b>Colorants</b>	Conférer un bel aspect	Pigments minéraux (oxydes métalliques Cr, Fe, Mo, Ti,...) pigments organiques (diazotiques, noir de carbone, phtalocyanine	Toutes	< 1

**I.3.5.2. Les adjuvants :** Les plus couramment utilisés sont listés sur le tableau suivant :

**Tableau .I.3.Principaux types additifs et adjuvants [11].**

<b>Types D'additifs et D'adjuvants</b>	<b>Effets</b>	<b>Nature des additifs ou Adjuvants</b>	<b>Matières Plastique-les Incorporant</b>
<b>Gonflants</b>	Apporter une structure Cellulaire	Azodicarbonamides Pentanes Bicarbonate de sodium Dichlorofluorométhane	Thermoplastiques Allégés Mousses PSE Mousses PUR
<b>Solvants</b>	Faciliter d'enduction ou L'imprégnation	Très nombreux	Plastisol PVC cellulosiques Phénoplastes Et aminoplastes
<b>Anti-UV</b>	Empêcher ou retarder la Dégradation photochimique	Benzophénones Benzotriazoles Salicylates organiques	
<b>Antistatiques</b>	Dissiper l'énergie Electrostatique(en Accélération la décharge)	Alkylphénols Alkylsulfonates Ammoniums Quaternaires Dérivés aminés et amidés	Styréniques PS, ABS, PVC Polyoléfine
<b>Fongicides</b>	Accroître la résistance Aux micro-organismes	Acides organiques Dérivés halogénés du Phénol Dérivés organiques de L'étain	Polyesters PVC
<b>Désodorisants</b>	Détruire ou changer L'odeur résiduelle	Alamasks	
<b>Tensio-actifs</b>	Emulsionnant, dispersant, Mouillant, antibuée, Antistatique	Anioniques (alkylsulfates...)	
<b>Lubrifiants</b>	Faciliter le moulage, Rendre les surfaces lisses Et brillantes	Stéarates de butyle Acides palmitiques et Stéariques Oléamines	PS PVC PE
<b>Démoulants</b>	Faciliter la séparation du Moule	Cires, paraffines, Stéarates, aérosols Siliconés et fluorés	Pratiquement Toutes

## I.4. Les biopolymères et la biodégradabilité

Les polymères à base de ressources renouvelables ont attiré beaucoup d'attention ces deux dernières décennies pour deux raisons essentielles: la première est la prise de conscience de la limite de nos ressources fossiles et la deuxième vient des inquiétudes au niveau écologique dues à la durée de vie très longue des polymères synthétiques d'origine pétrochimique [17]. Nombreuses sont les propriétés des biopolymères qui méritent d'être considérés pour des applications spécifiques dans le secteur des matières plastiques. Ces polymères étant des matières premières issues des plantes, mettant en jeu leurs propriétés en relation avec les applications potentielles.

Le terme « biosourcé » s'applique aux polymères dont la majorité des constituants est issue de la biomasse, de matières premières renouvelables. Les ressources considérées comme renouvelables peuvent se régénérer sur une période significative à l'échelle humaine. Les énergies fossiles sont considérées comme des ressources naturelles mais non renouvelables [18]. La source peut être végétale, animale ou bactérienne et ne garantit pas la biodégradabilité du matériau.

Le terme « biodégradable » s'applique aux polymères issus de ressources renouvelables ou non. En effet, la biodégradabilité dépend de la structure chimique du polymère et des caractéristiques du milieu dans lequel il est placé [19]. La biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub> et une nouvelle biomasse.

En général, les polymères provenant des ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories: les polymères naturels comme l'amidon, les protéines et la cellulose ; les polymères synthétiques à base de monomères dérivés des ressources renouvelables comme le poly (acide lactique) (PLA); et enfin les polymères obtenus par fermentation microbienne comme le polyhydroxyalkanoates (PHA) [20].

Dans cette étude, nous nous focaliserons sur des polymères biosourcés et biodégradables tels que les polysaccharides.

## **I. 5. Les polysaccharides**

Les polysaccharides représentent la famille de bio-polymères la plus répandue et la plus utilisée. Ils sont constitués de monosaccharides liés entre eux par des liaisons glucidiques. Ils entrent dans la composition de la plupart des cellules (microbiennes, animales et végétales). Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon, chitine et la pectine. Ces polysaccharides sont constitués de 100 à 1000 motifs D- glucopyranose reliés entre eux par des liaisons acétal [21].

Les polysaccharides sont les macromolécules les plus abondantes sur terre et dans les océans. Ces macromolécules sont les éléments structuraux majeurs de la paroi des végétaux (ex : cellulose, carraghénanes, alginates et pectine) et peuvent être impliquées dans des mécanismes de reconnaissance de type végétaux/pathogènes. Ils ont également un rôle essentiel dans le stockage de l'énergie (ex : amidon, laminarine), ils sont des substrats solides qui se présentent sous la forme de fibres, de granules ou de gels dont les propriétés physico-chimiques et structurales sont intimement liées à leurs structures chimiques et, par conséquent, à leurs biosynthèses.

Les polysaccharides fortement utilisés dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique, pour leurs propriétés technologiques, physiologiques et pharmaceutiques, sont des acteurs importants dans l'économie mondiale. Ils sont classés en trois sous-groupes : les amylacés, les non amylacés et les polyols de type polysaccharidique [22].

## **I.6. Les polymères étudiés**

### **I.6.1 L'amidon**

#### **I.6.1.1 Généralités**

L'amidon est un polysaccharide naturel constitué d'unités glucose, se présentant sous la forme d'entités granulaires. Abondant et peu coûteux, il peut être extrait du blé, de la pomme de terre, de l'orge, du manioc, du riz, du maïs, etc. Les amidons de céréales représentent la source d'amidon la plus importante [23].

L'amidon est un sucre polyoside de formule brute  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Issu de la photosynthèse, l'amidon, qui constitue la réserve en sucre des végétaux, se présente sous forme de grains de taille variable (1 à 200  $\mu\text{m}$ ) et donne dans l'eau une solution colloïdale. C'est l'un des constituants les plus importants des aliments en raison de son pouvoir gélifiant, viscosifiant et fixateur d'eau. Des substances non glucidiques se trouvent présentes dans les amidons quel que soit le degré de purification. Ce sont essentiellement des lipides (0,5% de la matière sèche), des protéines (0,2%) et des matières minérales (0,2%) [24].

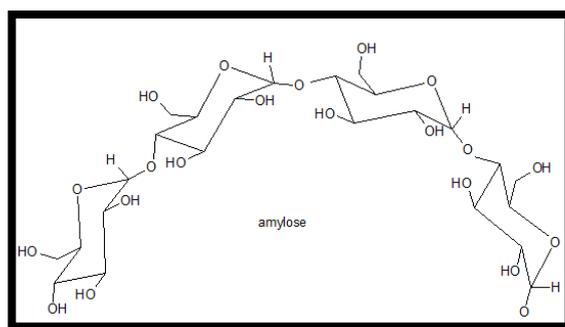
La fabrication d'amidon commence par la séparation des constituants de la plante: l'amidon, la protéine, l'enveloppe cellulosique, les fractions solubles... Cette première phase fait intervenir une série d'étapes simples de séparation physique des constituants: broyage, tamisage, centrifugation... A noter toutefois que les procédés de fabrication sont spécifiques à chaque plante. Dans un deuxième temps, l'amidon ainsi extrait sous sa forme la plus pure sera valorisé après séchage en tant qu'amidon natif ou bien sera transformé afin d'améliorer ses performances (amidons modifiés) [25].

#### **I.6.1.2 Structure et morphologie de l'amidon**

La composition chimique de l'amidon varie suivant son origine végétale. Cependant, tous les amidons sont constitués de D-glycopyranose en chaînes linéaires avec la liaison  $\alpha(1-4)$  dans l'amylose, ou en chaînes ramifiées (environ 5% de ramifications) par la liaison  $\alpha(1-6)$  sur des chaînes  $\alpha(1-4)$  dans l'amylopectine [26]. L'amidon est donc constitué de deux principales molécules : l'amylose et l'amylopectine.

##### **- L'amylose**

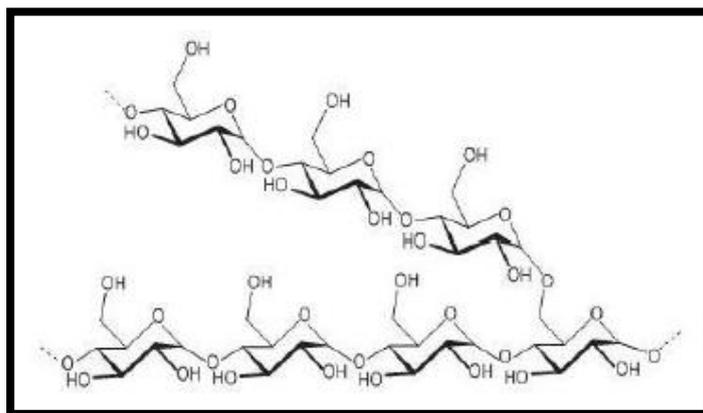
Elle constitue environ 25% de l'amidon. C'est une molécule formée d'environ 600 à 1000 molécules de glucose en chaînes linéaires et des degrés de polymérisation (DPn) de 300-5000 [29]. Elle est synthétisée par la synthèse insoluble de l'amidon. Sa structure moléculaire est représentée sur la **Figure I.3**.



**Figure I.3** : Structure moléculaire de l'amylose [26].

- **L'amylopectine :**

Elle constitue environ 75% de l'amidon. C'est une molécule qui a un aspect buissonnant du fait de ramifications qui se branchent sur une fonction  $-CH_2OH$ , approximativement tous les 25 motifs. La chaîne totale peut faire entre 10 000 et 100 000 résidus glucoses et le degré de polymérisation varie entre 9600 et 15900 [25]. Elle est synthétisée par synthèse soluble de l'amidon. Sa structure moléculaire est représentée sur la **Figure I.4** :



**Figure I.4** : Structure moléculaire de l'amylopectine [26].

### I.6.1.3 Propriétés

Dans le domaine plastique, l'amidon n'est pas utilisé tel quel, bien qu'il constitue en soi un polymère [27]. Il est modifié chimiquement et/ou physiquement. En fait, qu'il soit utilisé simplement déstructuré ou comme amidon thermoplastique(TPS).

Les propriétés du TPS sont grandement influencées par le taux amylose/amylopectine, le taux d'humidité, les plastifiants et le procédé de mise en forme [28]. Son imperméabilité à l'oxygène est très grande, supérieure à celle de la plupart des polyesters [27]. Cependant, le

TPS est peu imperméable à l'eau; il est hautement hydrophile, se dégradant facilement au contact de l'eau [28]. En effet, il est très perméable à l'eau comparativement à d'autres plastiques. Quant à ses propriétés mécaniques, elles sont faibles comparativement aux plastiques pétrochimiques [29]. De plus, ses propriétés varient de manière importante en vieillissant [30]. En fait, un réarrangement moléculaire a lieu entre l'amylose et l'amylopectine, affectant la structure du matériau [28].

Deux modes sont possibles afin d'améliorer les propriétés du TPS et de pallier les inconvénients, soit par modifications chimiques, soit par un mélange avec des polymères dégradables biosourcés ou non [31]. Par le premier procédé, il est possible de pallier la faible imperméabilité à l'eau par estérification [27]. La modification chimique du TPS est facilitée par la disponibilité des groupes hydroxyles présents dans l'amidon, permettant ainsi l'estérification. Néanmoins, les modifications chimiques peuvent diminuer la masse moléculaire ou complexifier les processus, voir altérer les propriétés du matériau. Ainsi, une meilleure stratégie pour conserver les propriétés du TPS consiste à mélanger ce polymère avec d'autres matériaux, notamment des polyesters dégradables tels que le PLA et le PHA.

Les mélanges permettent soit d'améliorer les propriétés, comme la résistance à l'eau et les performances mécaniques du TPS, en combinant les propriétés des composants, soit de modifier d'autres polymères afin d'en ajuster le rythme de dégradation ou de diminuer leurs coûts [28]. Ainsi, il peut être avantageux d'augmenter les proportions de TPS dans les mélanges, pourvu que les propriétés recherchées soient obtenues. Les propriétés mécaniques ultimes des mélanges découleront des propriétés individuelles des polymères utilisés, de même que de la méthode de mise en forme et du type d'amidon.

Outre les mélanges de polymères, il est possible de créer des biocomposites à partir de TPS, en lui incorporant des charges, afin de pallier les inconvénients. En effet, lorsqu'il est mélangé à des fibres de pectine, par exemple, les propriétés mécaniques du matériau s'en trouvent améliorées, de même que sa résistance thermique et son imperméabilité à l'eau. D'autres biocomposites sont élaborés avec de la pectine et dioxyde de titane dans le but d'améliorer les propriétés du matériau [32].

Les mélanges du TPS avec d'autres polymères et l'élaboration de composites par l'ajout de renforts au TPS, constituent des alternatives les plus prometteuses afin de faire de l'amidon un substitut aux matières plastiques conventionnelles [29].

Dans le présent travail nous focaliserons sur l'élaboration et la caractérisation des films thermoplastiques renforcés par la pectine et le dioxyde de titane.

#### **I.6.1.4 Amidon thermoplastique**

L'amidon a des propriétés thermoplastiques qui sont obtenues en déstructurant le granule natif en présence d'eau et de plastifiants, sous contraintes thermomécaniques. Le résultat de la déstructuration est un mélange homogène d'amidon plastifié, qui peut être mis en forme à l'aide des techniques traditionnelles de plasturgie (injection, extrusion). Les plastifiants sont, en général, les polyols (glycérol, sorbitol...) ou leurs mélanges. Ils ont un point d'ébullition élevé et ne sont pas évaporés pendant le processus.

La transformation de granules semi-cristallins d'amidon natif en matériau plastique homogène dépend des conditions de la mise en œuvre (température...), de la quantité d'eau et des plastifiants [33]. Au cours de la transformation, les granules perdent tout ou une partie de leur cristallinité. La viscosité intrinsèque à l'état fondu diminue, l'amidon est alors déstructuré et partiellement dépolymérisé. Les propriétés de l'amidon thermoplastique, ainsi obtenu, sont dépendantes de la quantité de plastifiant contenue dans le matériau et du type d'amidon (plus particulièrement du rapport amylose/amylopectine). De plus, ces propriétés vont évoluer avec le temps, en fonction des conditions de stockage. Les phénomènes, qui se produisent au cours du vieillissement, sont complexes et conduisent dans tous les cas à un matériau plus rigide [34,35].

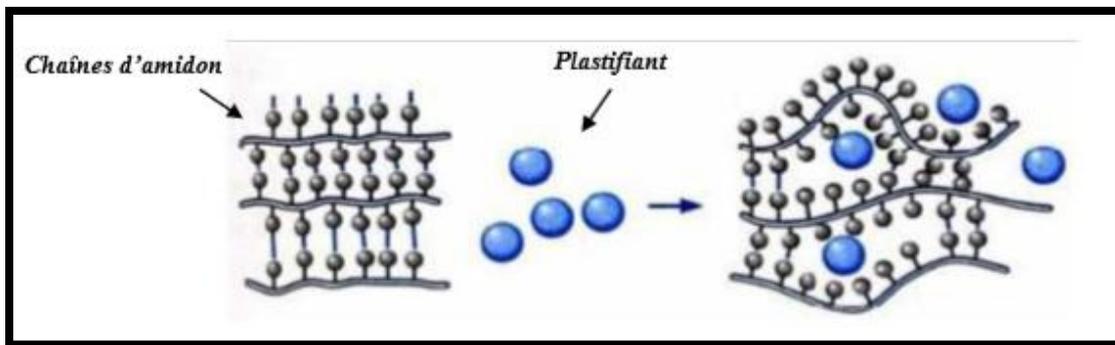
L'amidon plastifié présente de nombreux avantages en comparaison aux polymères thermoplastiques synthétiques. Son utilisation est cependant limitée par ses propriétés mécaniques modestes et par sa sensibilité à l'eau. Il existe aujourd'hui de nombreux travaux concernant l'amélioration des propriétés mécaniques et la diminution de l'hydrophile de l'amidon thermoplastique [36].

#### **I.6.1.5. Plastification de l'amidon**

L'amidon sous forme de granules tel qu'il a été décrit dans la première partie de cette partie, ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie. Il possède une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, phénomène lié à la densité des interactions hydrogènes intermoléculaires. Il est ainsi nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique grâce à des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux

polymères. Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant et à des traitements hydro-thermiques et/ou thermomécaniques qui vont engendrer la destruction de la structure cristalline de l'amidon.

Le plastifiant va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant (**Figure I.5**). Cela va ainsi grandement augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant une diminution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et une diminution de la température de fusion ( $T_f$ ). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise [36].



**Figure I.5** : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

## I.6.2 La pectine

### I.6.2.1 Généralités

La pectine contenue dans les fruits a, de tout temps, été utilisée, *in situ*, par la ménagère pour la gélification des confitures. En 1825, c'est le Français J. Braconnot qui l'isola pour la première fois et la baptisa « pectine » du mot grec *pektos* (ferme/rigide).

Ce n'est qu'au début du XX<sup>e</sup> siècle que la pectine a fait l'objet d'une extraction industrielle dans le but de compenser, dans un premier temps, la faible teneur en pectine de certains fruits. Aujourd'hui, la pectine est très largement utilisée dans l'industrie agroalimentaire et pharmaceutique, pour ses propriétés gélifiantes, stabilisantes et viscosifiantes [37].

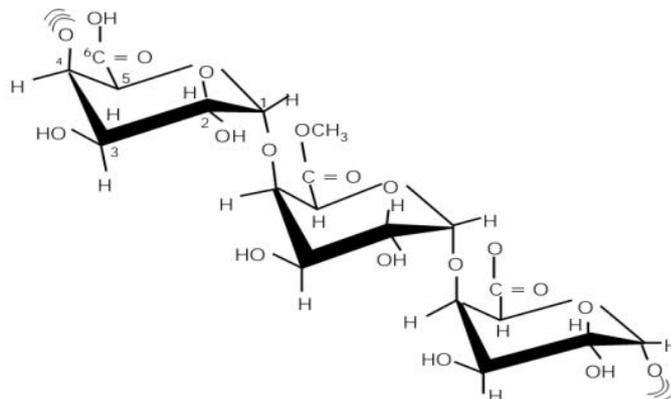
### I.6.2.2 Origine et structure chimique

Les substances pectiques sont présentes dans tous les végétaux, localisées dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des cellules où elles jouent le rôle de ciment intercellulaire, responsables de la rigidité et de la cohésion. Elles sont associées à d'autres composants chimiques membranaires tels que cellulose, hemicellulose, lignine, par des liaisons physiques et/ou chimiques [37].

Selon l'âge des tissus, on rencontre la pectine sous deux formes [37] :

- La protopectine : insoluble car liée aux autres composants ;
- L'acide pectique : soluble dans l'eau à froid.

La transformation progressive de la protopectine en pectine soluble se fait au cours de la croissance cellulaire, selon des mécanismes enzymatiques complexes qui aboutissent au ramollissement des tissus végétaux [37]. La molécule de pectine se présente sous la forme d'un polymère linéaire d'acides D-galacturoniques joints en  $\alpha$  (1-4) par une liaison glycosidique. La chaîne pectique, à l'état solide ou en solution, présente une configuration spiralée avec un pas de 3 (**Figure I.6**).



**Figure I.6** : Structure de la molécule de pectine.

Le long de la chaîne principale sont présentes toute une série de substitutions, qui en font rarement une structure homogalacturonique simple.

■ Les fonctions acides carboxyliques sont plus ou moins estérifiées par du méthanol. On définit ainsi le degré de méthylation (DM) des pectines, plus communément appelé degré d'estérification (DE), comme étant le nombre de fonctions carboxyliques méthylées pour cent motifs d'acide galacturonique de la chaîne principale.

■ Les mêmes fonctions acides peuvent, au cours du traitement industriel de déméthylation en milieu ammoniacal, être amidées. Dans ce cas, on parlera du degré d'amidation (DA).

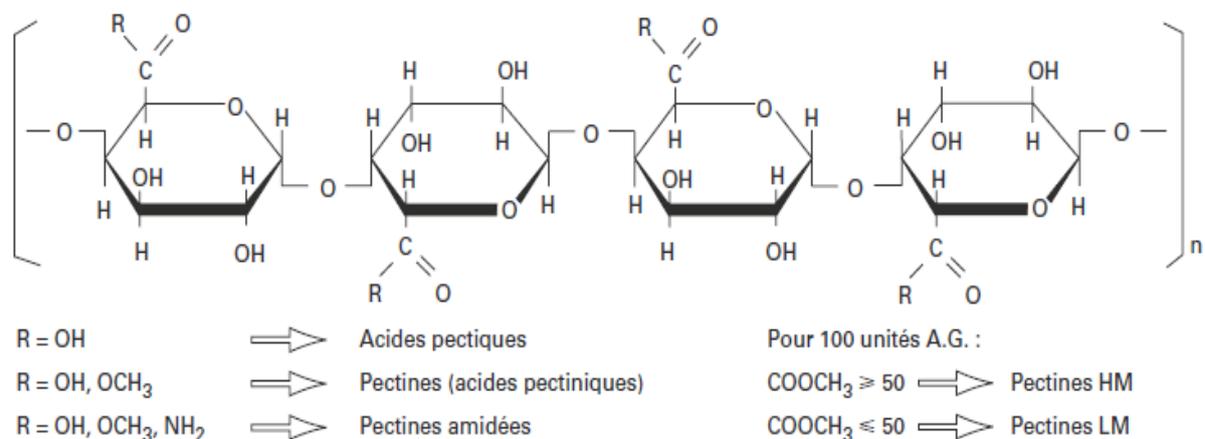
■ Les fonctions acides sont souvent neutralisées par la présence d'ions mono ou divalents tels que  $\text{Na}^+$ /  $\text{K}^+$ /  $\text{Ca}^{2+}$ .

■ Des ramifications, principalement constituées par de courtes chaînes latérales de sucres neutres (galactanes, arabanes, xylooligosaccharides...), sont rattachées aux fonctions hydroxyles secondaires (C2 ou C3) de la chaîne principale. Ces ramifications sont souvent localisées en zones dites « chevelues », provoquant une interruption de la régularité des chaînes homogalacturoniques. Dans certaines matières premières, leur quantité peut atteindre 10 %.

■ De la même manière, sont liés aux fonctions hydroxyles C2 ou C3, des groupes acétyles. Ces derniers sont surtout présents dans certaines matières premières telles que le tournesol ou la betterave. On peut donc définir le degré d'acétylation comme étant le nombre de groupes acétyles pour cent unités monosaccharides.

■ Enfin, la chaîne d'acide galacturonique est interrompue par des unités de  $\beta$ -L-rhamnose, lié par son carbone 1 et 2, qui provoquent une déviation de l'axe de la chaîne. Cette zone de flexibilité, appelée « coude pectique », facilitera la formation d'un réseau tridimensionnel, lors du processus de gélification.

Les pectines sont donc principalement caractérisées par leur teneur en acide galacturonique (AG), la longueur des chaînes d'acides galacturoniques (masse moléculaire) et le nombre de groupes substitués (DE et DA) [37] (**Figure I.7**).



**Figure I.7 :** Structure et définition de la pectine. [37]

✓ Le tableau suivant présentera quelque source de Pectine industriels :

**Tableau I.4.** Principales sources de pectines d'intérêt industriel [38]

Fruit	Teneur en substances pectiques
Zeste d'orange	3,5-5,5
Pulpe de citron	2,5-4,0
Pomme	0,5-1,6
Banane	0,7-1,2
Pêche	0,1-0,9
Fraise	0,6-0,7
Tomate	0,2-0,6
Carotte	0,2-0,5
Fruit de passion	0,5
Mangue	0,26-0,42
Ananas	0,04-0,13

### I.6.3 Dioxyde de titane

#### I.6.3.1 Généralités

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est utilisé dans l'industrie depuis de nombreuses décennies, comme **pigment** de peintures ou d'émaux, dans les produits cosmétiques tels que les crème solaires ou les dentifrices, dans les produits pharmaceutiques, mais également dans l'industrie alimentaire en tant que colorant. Le dioxyde de titane est aussi utilisé dans de nombreuses applications liées à ses propriétés photocatalytiques. De nouvelles applications émergentes sont liées au comportement des particules de taille nanométrique.

Dans toutes ces applications, la nature chimique du dioxyde de titane est considérée comme non toxique. C'est aussi un composé peu cher puisque la technologie industrielle de synthèse du dioxyde de titane à partir de ressources minérales se fait relativement simplement par voies chimiques.

Depuis 1950, le marché mondial des charges minérales à base de  $\text{TiO}_2$  est principalement orienté vers la production de pigments. Environ 90 % de ces pigments sont utilisés dans les peintures, les matières plastiques et les papiers. Le pourcentage restant est utilisé dans des applications très diverses. Le marché des matières premières à base d'oxyde de titane et celui des industries connexes représente une valeur d'environ 9 milliards de dollars américains par an.

Le dioxyde de titane est fortement associé à notre vie quotidienne. Environ 5 millions de tonnes de dioxyde de titane sont produites annuellement dans le monde. Cette industrie est principalement concentrée en Inde et en Chine.

Depuis 1990, la demande globale a augmenté d'environ 3 % par an et, selon les estimations de l'industrie, ce niveau de croissance devrait se poursuivre, stimulé par de nombreux marchés, dont les peintures architecturales, l'aéronautique ou l'embouteillage plastique. La consommation est concentrée en Amérique du Nord et en Europe, mais la Chine est devenue un acteur majeur dans l'industrie mondiale du dioxyde de titane [39].

### I.6.3.2 Propriétés

#### ❖ Propriétés physiques [39]

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est une substance inorganique solide blanche thermiquement stable, ininflammable et peu soluble dans les solutions usuelles. Les principales propriétés physiques du dioxyde de titane sont les suivantes :

- Masse molaire :  $79,8658 \text{ g.mol}^{-1}$  ;
- Température de fusion :  $1\ 855 \text{ }^\circ\text{C}$  ;
- Température d'ébullition :  $2\ 500\text{-}3\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$  ;
- Dureté Mohs : **anatase** 5,5-6 ; **rutile** 6-7 ;
- Permittivité diélectrique relative moyenne : anatase 45 ; rutile 127 ;
- Indice de réfraction dans l'air : anatase 2,55 ; rutile 2,75.

Le dioxyde de titane a des surfaces hydrophiles. L'absorption d'humidité augmente avec la surface spécifique, mais est aussi fonction du type de traitement de surface des poudres à l'issue du procédé de synthèse.

#### ❖ Propriétés chimiques [39]

Le dioxyde de titane est non toxique et chimiquement stable : il ne réagit pratiquement pas avec d'autres matériaux à des températures modérées. Il ne réagit pas avec l'oxygène, le sulfure d'hydrogène, le dioxyde de soufre, le dioxyde de carbone et l'ammoniaque. Il n'est pas soluble dans l'eau, les acides organiques et les acides inorganiques faibles.

Outre sa résistance naturelle aux éléments, il possède d'importantes propriétés d'absorption et de diffusion des UV, ce qui permet de prévenir le vieillissement des matériaux exposés aux éléments naturels. Lorsqu'il est incorporé aux résines synthétiques des produits à base de plastique, le dioxyde de titane permet d'éviter que les rayons UV ne pénètrent et n'endommagent le produit ainsi que son apparence.

## I.7 Les plastifiants

En général, les plastifiants sont les solvants du polymère qui permettent la fusion de la partie cristalline (destruction de la structure granulaire) et augmentent la mobilité des chaînes. Ce sont des composés de faible poids moléculaire capable de s'insérer entre les chaînes de polymères et de remplacer les interactions intermoléculaires par formation des liaisons hydrogène. Cette nouvelle interaction entre le plastifiant et le polymère donne naissance à un matériau de propriétés mécaniques et barrières (gaz et vapeur d'eau) améliorées. Parmi les plastifiants les plus courants, on peut citer : Les polyols. Dans la famille des polyols, le plastifiant le plus rencontré dans la littérature est clairement le glycérol. Le pouvoir plastifiant de ce dernier est très bon à partir de faibles températures ( $\sim 60^{\circ}\text{C}$ ) du à sa faible masse molaire et à son nombre important de groupes hydroxyles par molécule [40].

### II.7.1 Glycérol

#### II.7.1.1 Généralités

Le **glycérol**, ou **glycérine**, est un composé chimique de formule  $(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)$   $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ . C'est un liquide incolore, visqueux et inodore au goût sucré et faiblement toxique, utilisé dans de nombreuses compositions pharmaceutiques. Sa molécule possède trois hydroxyles correspondant à trois fonctions alcool responsables de sa solubilité dans l'eau et de sa nature hygroscopique. Un résidu glycérol constitue l'articulation centrale de tous les lipides de la classe des triglycérides et des phosphoglycérides [41].

#### II.7.1.2 Propriétés

##### ❖ Propriétés physiques [41]

Le glycérol se présente sous la forme d'un liquide transparent, visqueux, incolore, inodore, faiblement toxique, au goût sucré.

Le glycérol peut se dissoudre dans les solvants polaires grâce à ses trois groupes hydroxyles. Il est miscible dans l'eau et l'éthanol ; et insoluble dans le benzène, le chloroforme et le tétrachlorométhane.

Son affinité avec l'eau le rend également hygroscopique, et du glycérol mal conservé (hors dessiccateur ou mal fermé) se dilue en absorbant l'humidité de l'air.

❖ **Propriétés chimiques [41]**

Dans les organismes vivants, le glycérol est un composant important des glycérides (graisses et huiles) et des phospholipides. Quand le corps utilise les graisses stockées comme source d'énergie, du glycérol et des acides gras sont libérés dans le sang.

❖ **Autres Propriétés [41]**

- Le glycérol a un goût sucré de puissance moitié moindre que le saccharose, son pouvoir sucrant est de 0,56-0,64 à poids égal ;
- Le glycérol a des propriétés laxatives et diurétiques faibles ;
- Comme d'autres composés chimiques, tels que le benzène, son indice de réfraction (1,47) est proche de celui du verre commun (~1,50), permettant de rendre « invisibles » des objets en verre qui y seraient plongés.

# Objectif de travail

Notre étude a pour objectif la préparation et la caractérisation des films composites à base d'amidon thermoplastiques renforcés par la pectine (polysaccharides) et le dioxyde de titane.

## II.1 Matériels et méthodes :

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche d'Analyses Fonctionnelles des Procédés Chimiques de l'Université SAAD DHALAB de Blida 1. Les produits utilisés au cours de notre travail ainsi que les méthodes employées sont présentés par la suite.

### II.1.1 Matériels :

Les réactifs utilisés dans les différentes étapes de la préparation des films sont représentés dans le tableau avec leur rôle (**Tableau II.1**) :

**Tableau II.1** : Différents types de réactifs utilisés et leur rôle.

Réactifs	Origine	Rôle
<b>Amidon</b>	Sigma Aldrich, France	Polymère de glucose qui constitue notre matière.
<b>Pectine</b>	Louis François	Polysaccharide a un effet gélifiant végétal naturel
<b>Dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>)</b>	Tronox France SAS	Le dioxyde de titane permet d'éviter que les rayons UV ne pénètrent et n'endommagent le produit ainsi que son apparence, il existe à l'état naturel, sert aussi à blanchir et/ou opacifier les peintures et les plastiques Plastifiant, Il permet simplement d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères pour en diminuer les interactions et ainsi favoriser le mouvement de l'une par rapport à l'autre, permet de diminuer le chauffage, il rend le film plastique transparent, ce qui est bien pratique au niveau d'applications. Un film constitué ainsi est totalement biodégradable et non toxique.
<b>Glycérol (CH<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>)</b>	Panreac, Espagne	

## **II.1.2. Méthodes :**

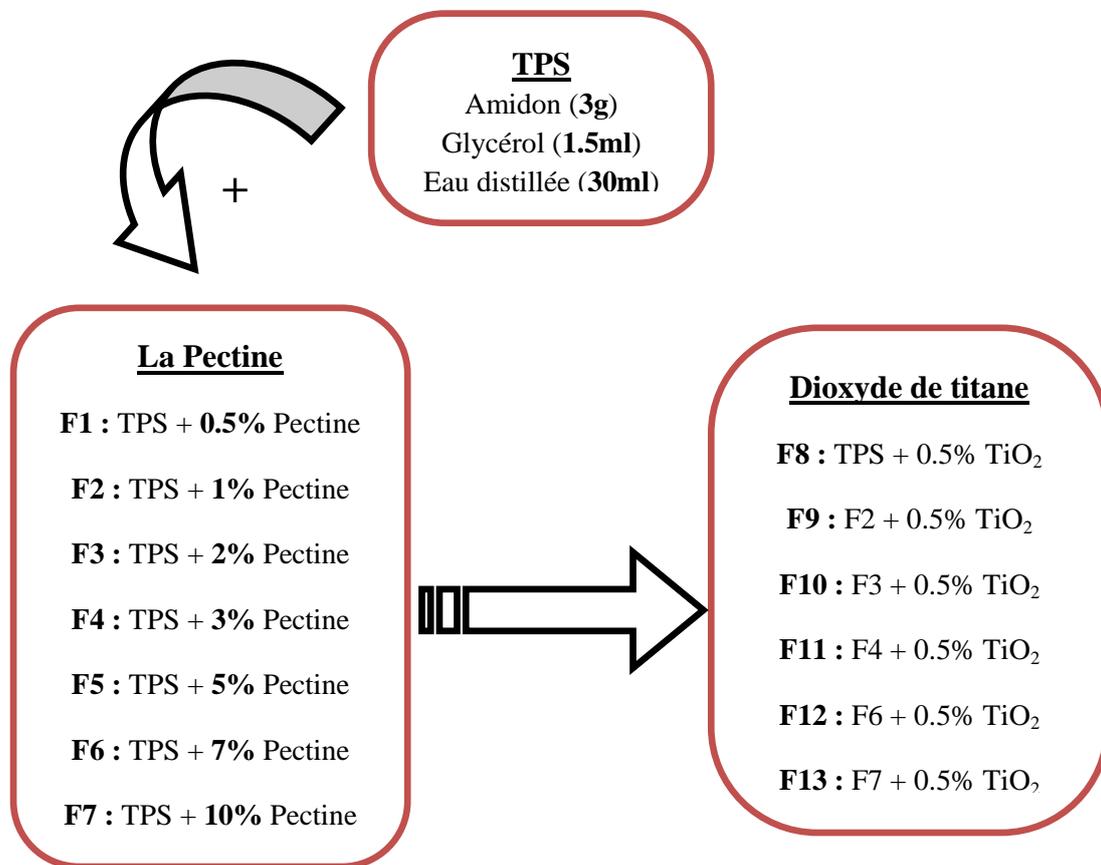
### **II.1.2.1 Préparations des films d'amidon thermoplastiques :**

Les films à base de l'amidon ont été préparés à l'échelle laboratoire, en utilisant des suspensions d'amidon, d'eau distillée et de plastifiant (le glycérol). L'amidon (3g) a été dispersé dans de l'eau distillée (30ml) avec le glycérol (1.5ml), le mélange a été chauffé à [75°C - 80°C] sous agitation (250 rpm) jusqu'à ce qu'une solution visqueuse soit observée.

A la fin, le mélange obtenu est versé sur des boîtes de pétri, ensuite il est placé dans une étuve à 90°C pendant 1 heure, puis laissée refroidir à température ambiante [42].

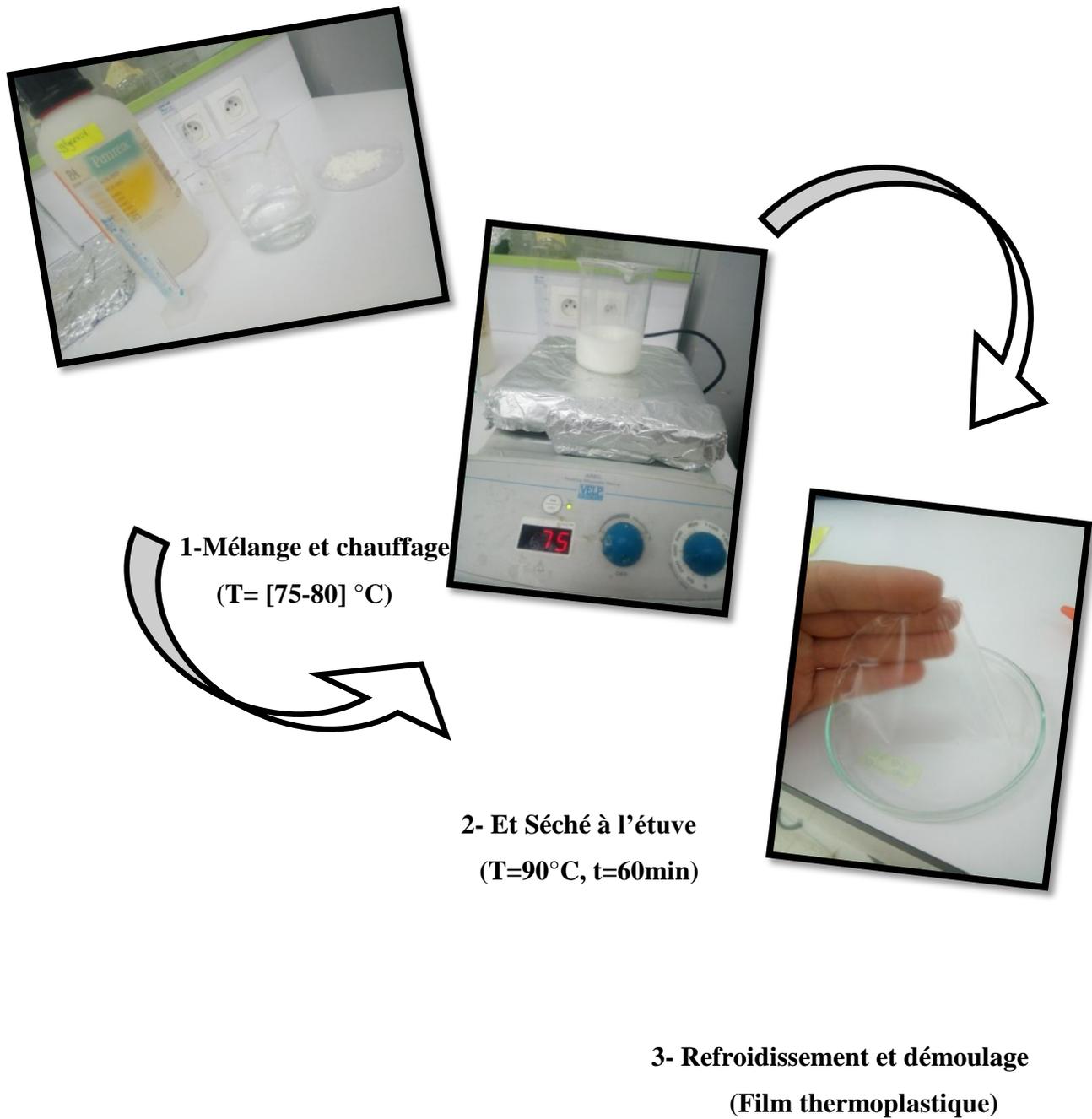
L'élaboration des différents composites (films à base d'amidon/Pectine, et amidon/Pectine/Dioxyde de titane). a été réalisée de la même manière que celle de l'amidon thermoplastique. En effet, en ajoutant au mélange (Amidon/eau/glycérol) des solutions qui ont été préparées en solubilisant des différents pourcentages de la Pectine (0.5%, 1%, 2%, 3%, 5%, 7%, 10%), et du 0.5% du Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) à été ajouté a ces différents pourcentages de la Pectine (1%, 2%, 3%, 7%, 10%), dans des quantités d'eau distillée de 20 ml pour chacune. Les différents mélanges obtenus ont été versés sur des boîtes de Pétri et placés dans une étuve à 80°C et 90°C pendant 1 heure puis laissée refroidir à température ambiante.

Les différentes formulations réalisées dans ce travail sont représentées dans ce schéma.



**Figure II.1:** Schéma représentant les différentes formulations réalisées pour la préparation des films thermoplastiques renforcé par la Pectine et Dioxyde de titane.

- ✓ Ce schéma suivant représente les principes étapes de préparation des films thermoplastique à base d'amidon.



**Figure II.2:** Schéma représentant la préparation d'un film thermoplastique à base d'Amidon (TPS).

### II.1.2.2 Caractérisation des films obtenus :

Les différentes formulations préparées ont été caractérisées par différentes techniques morphologiques, mécaniques, spectroscopiques et rhéologiques et physicochimiques. La description de ces différentes méthodes est exposée dans ce qui suit.

#### II.1.2.2.1. Taux d'humidité des films thermoplastiques

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). Il a été déterminé selon la norme (NF M 03-002) [43].

$$H\% = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad \text{(Equation II.1)}$$

#### II.1.2.2.2. 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 ( $m_t$ ). Ainsi, on définit le taux de gonflement TG selon la relation suivante:

$$TG\% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad \text{(Equation II.2)}$$

Avec :

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

$m_t$ = Masse humide mesurée à un temps définie.

$m_0$ = Masse initiale.

#### II.1.2.2.3. Test de biodégradabilité

La biodégradabilité des échantillons a été évaluée en mesurant la perte de masse des composites en fonction du temps dans un environnement de compost. Des échantillons ont été pesés ensuite placés dans des boîtes de compost à une profondeur de 12 à 15 cm.

Un test de biodégradabilité a été réalisé aussi sur les échantillons sans l'ajout de compost (échantillon témoin). Après 2 jours, ces échantillons ont été retirés, lavés avec de l'eau distillée ensuite séchés dans une étuve à 50 ° C pendant 8 heures et équilibrés sur un déshydratant (CaSO<sub>4</sub>) pendant 4 heures. Les échantillons ont été ensuite pesés avant de les remettre dans le compost à des intervalles de 2 jours pendant une période de 25 jours [44].

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

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

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 [44].

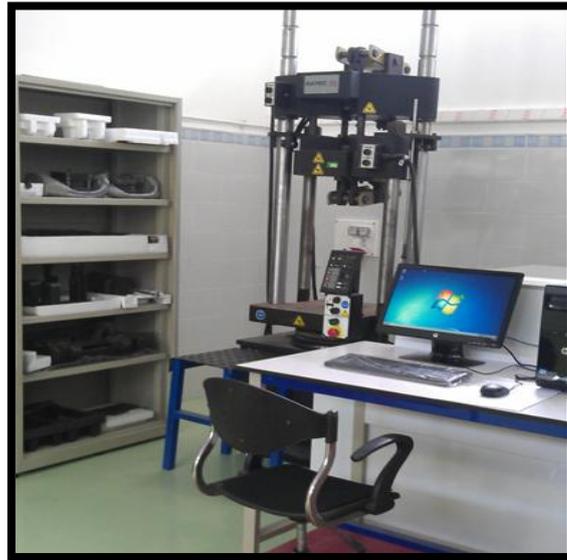
#### II.1.2.2.4. Propriétés mécaniques des films

##### ❖ 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 ( $\phi_{\min}=6$  mm  $\phi_{\max}= 25$  mm) à l'aide d'une machine de marque (**INSTRON**) de capacité qui peut atteindre les 600 kN (**Figure II.3**) [45].



**Figure II.3 :** Machine de L'essai de traction INSTRON [45].

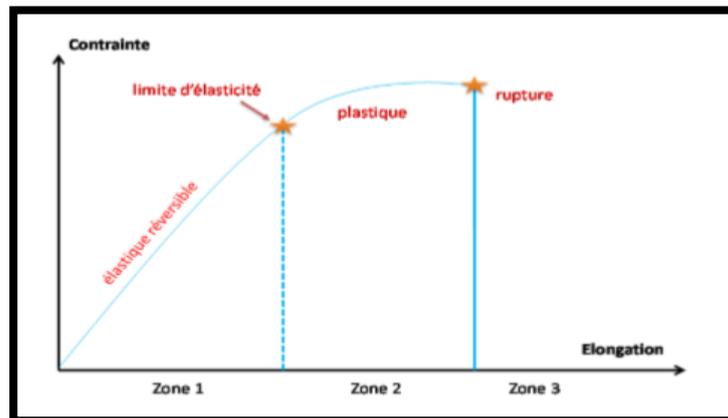
L'essai de traction consiste à appliquer deux forces opposées sur un échantillon. Les extrémités d'un échantillon de film ont été serrées entre les mâchoires de la machine d'essai en tension, l'une fixe et l'autre mobile. L'échantillon a été ensuite soumis à un étirement uniaxial à vitesse imposée et 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.4** présente un exemple de comportement d'un matériau soumis à une contrainte de traction. On y distingue trois zones [45]:

- ✓ 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.4.** 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 ( $\Delta L$ ) en millimètre), nous avons calculé [46] :

- La contrainte maximale à la rupture  $\delta$  (MPa) :

$$\delta = \frac{F_{max}}{S} \quad \text{(Equation II.4)}$$

Avec : S est la section initiale de l'éprouvette ( $\text{m}^2$ ) 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 :

$$E = \frac{\delta}{\varepsilon} \quad \text{(Equation II.5)}$$

Avec :

$\delta$  la contrainte (N/m<sup>2</sup> ou MPa) et  $\varepsilon$ , 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) :

$$\varepsilon_n = \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right) \times 100 \quad \text{(Equation II.6)}$$

Avec :

$\Delta L = l - l_0$  : Allongement à la rupture (mm).

$l_0$  : longueur initiale de l'éprouvette.

$l$  : longueur finale de l'éprouvette.

#### II.1.2.2.5. Etude du comportement rhéologique

Le rhéomètre utilisé est de type MCR 302 Anton Paar Physica (Anton Paar, GmbH, Germany), présenté sur la **Figure II.5**, relié à un thermostat où la température est fixée à 20°C. En utilisant un système de mesure plan-plan 25mm. Les résultats expérimentaux sont traités par le logiciel Rheoplus.

L'objectif de ce test est de caractériser le comportement rhéologique 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 du film, l'énergie emmagasinée dans le matériau.

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



**Figure II.5 :** Rhéomètre MCR 302 Anton Paar Physica.

#### II.1.2.2.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

##### ❖ Principe de la technique infrarouge FTIR [47]

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 et pourra être identifié.

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.



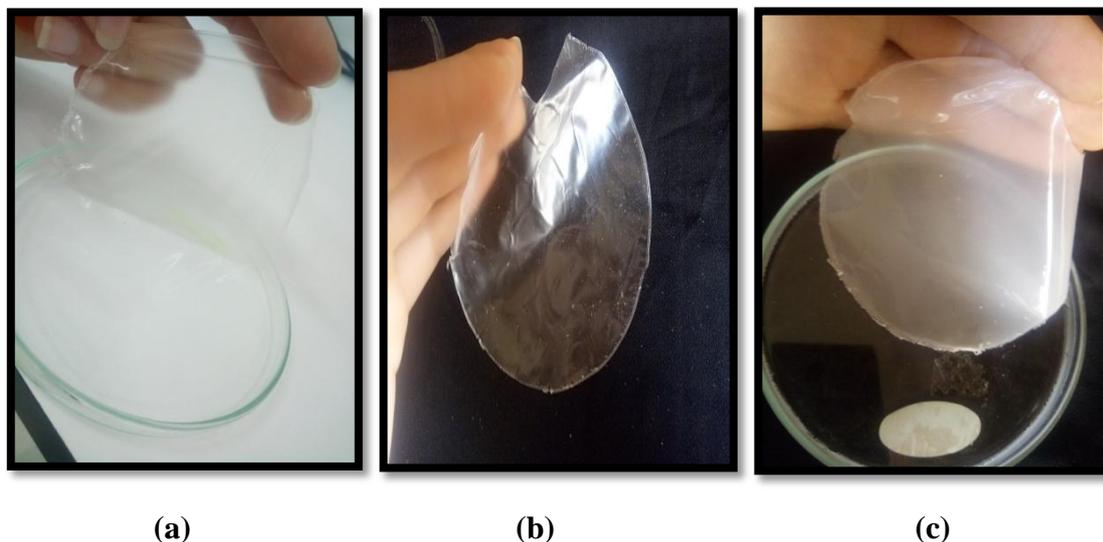
**Figure II.6 :** spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).

#### ❖ Spécifications [47]

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

### III.1 Obtention des films :

Les films obtenus ont été facilement démoulés. La **figure III.1**, représente les photographies des différents films obtenus.



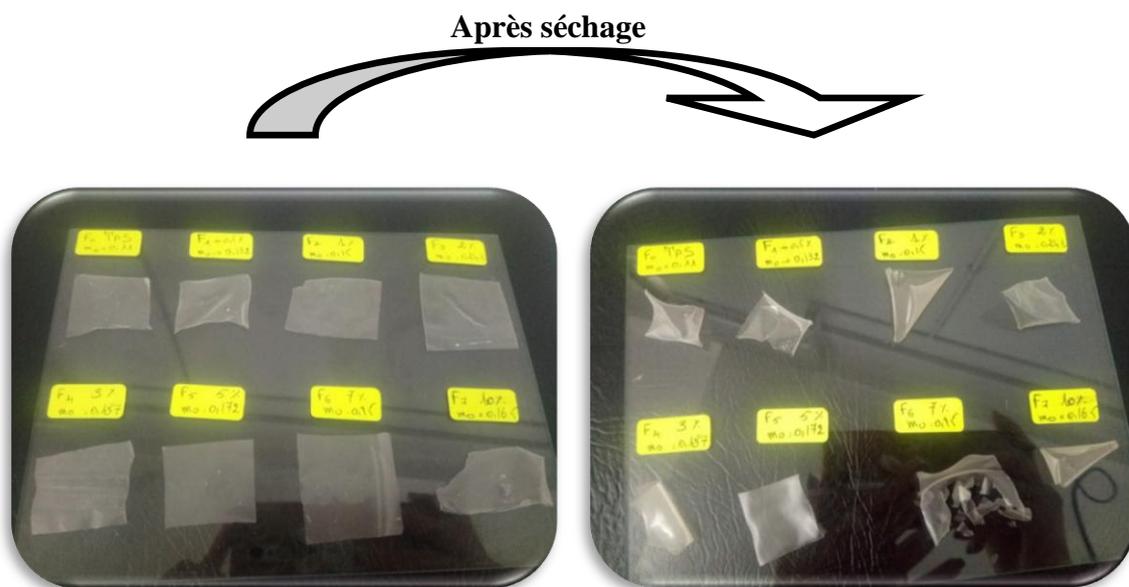
**Figure III.1** : Photographies des films plastiques à base d'amidon thermoplastique  
(a) TPS, (b) TPS-P, (c) TPS-T

### III.2. Caractérisation des films obtenus :

#### III.2.1 Test d'humidité des films thermoplastiques

Le résultat d'analyse de taux d'humidité pour les différentes formulations des films thermoplastiques sont exprimé dans le **Tableau III.1**, **Tableau III.2**, et illustré dans la **Figure III.2**, **Figure III.3**, **Figure III.4** et **Figure III.5**:

## ❖ Films TPS et TPS-P



**Figure III.2** : photographie des films **TPS** et **TPS-P** avant et après le séchage.

- ✓ Le tableau suivant représente les résultats de taux d'humidité des différents films thermoplastiques TPS et TPS-P.

**Tableau III.1** : Taux d'humidité (%) des films **TPS** et **TPS-P**.

Films thermoplastiques	TPS	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
$m_0$ (g)	0,11	0,132	0,15	0,241	0,187	0,172	0,15	0,165
$m_f$ (g)	0,07	0,064	0,09	0,078	0,11	0,1	0,05	0,08
Taux d'humidité (%)	36,363	51,515	40	67,634	41,176	41,860	66,666	51,515

- ✓ La figure suivante représente le taux d'humidité en fonction du temps pour les TPS et TPS-P.

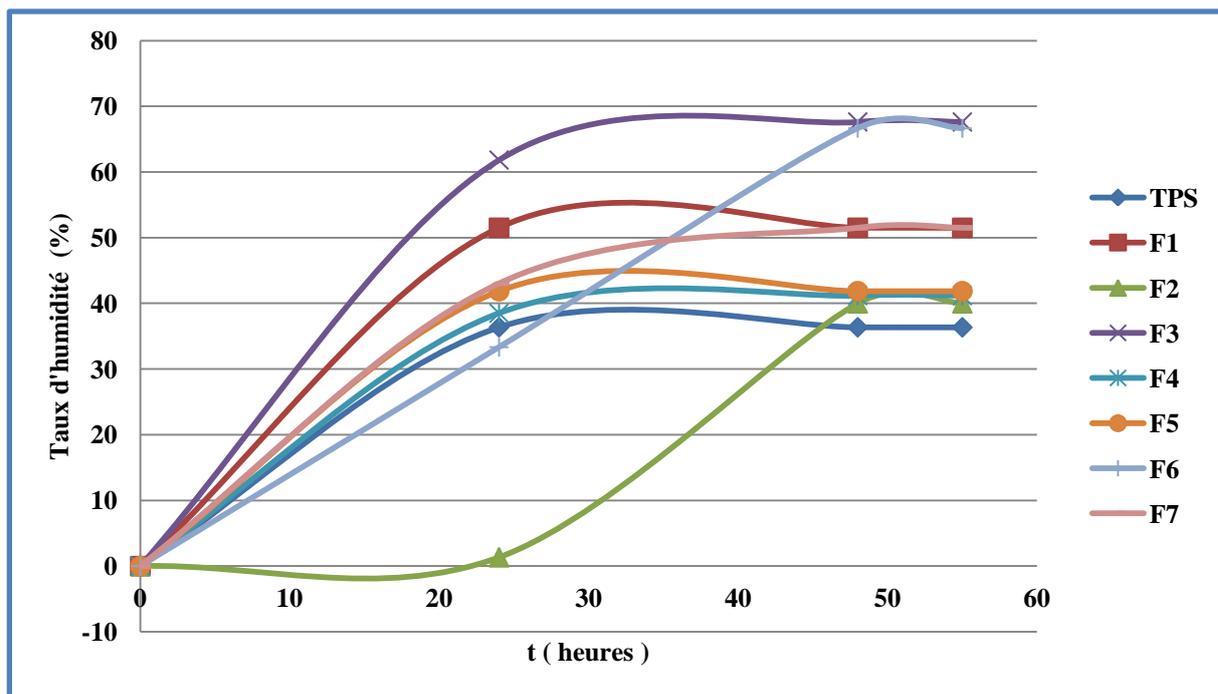


Figure III.3 : Taux d'humidité des films (TPS et TPS-P) en fonction du temps.

❖ Films TPS-T et TPS-P-T

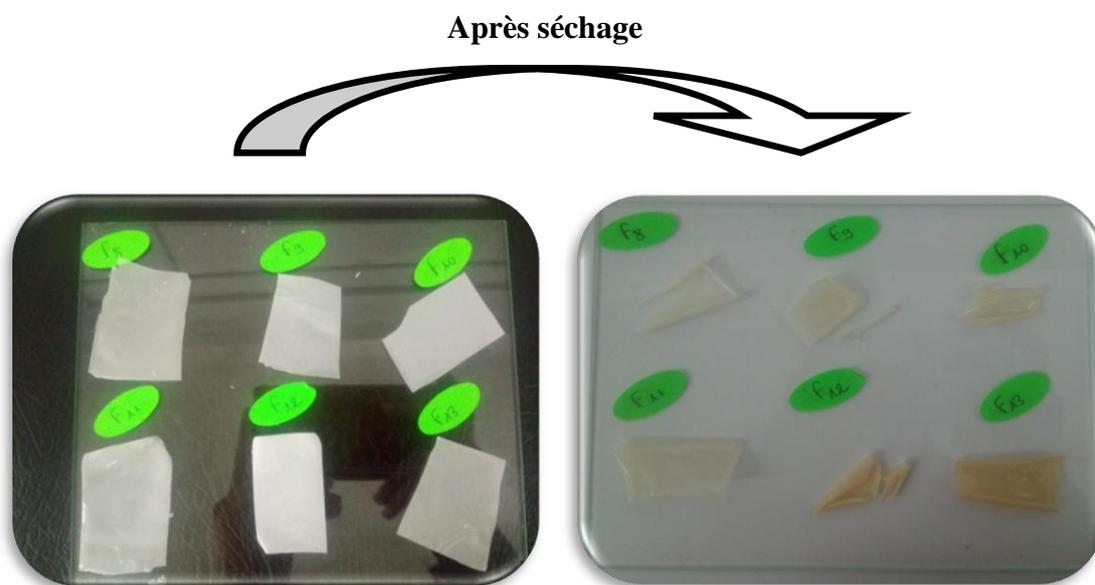


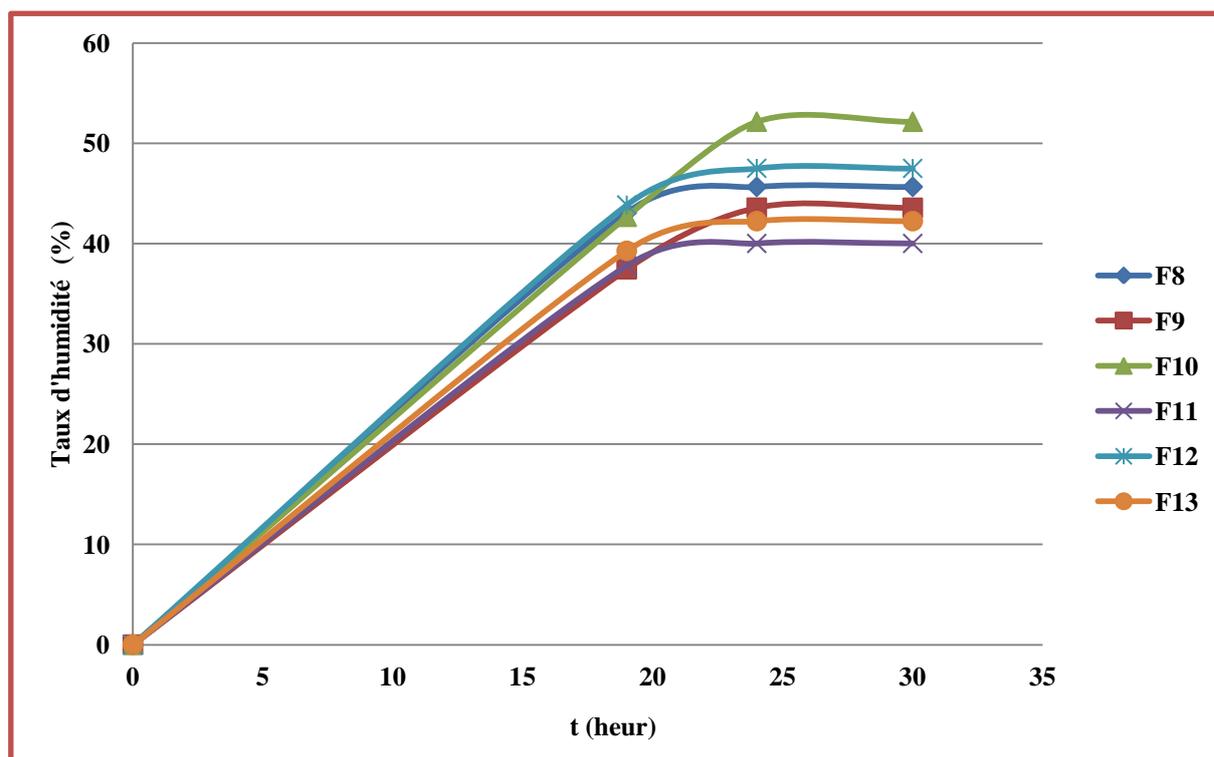
Figure III.4 : photographie des films TPS-T et TPS-P-T avant et après le séchage.

- ✓ Le tableau suivant représente les résultats de taux d'humidité des différents films thermoplastiques TPS-T et TPS-P-T.

**Tableau III.2 :** Taux d'humidité (%) des films TPS-T et TPS-P-T.

Films thermoplastiques	F8	F9	F10	F11	F12	F13
$m_0$ (g)	0,195	0,163	0,211	0,18	0,219	0,27
$m_f$ (g)	0,106	0,092	0,101	0,108	0,115	0,156
Taux d'humidité (%)	45,64	43,55	52,13	40	47,48	42,22

- ✓ La figure suivante représente le taux d'humidité en fonction du temps pour les TPS-T et TPS-P-T.



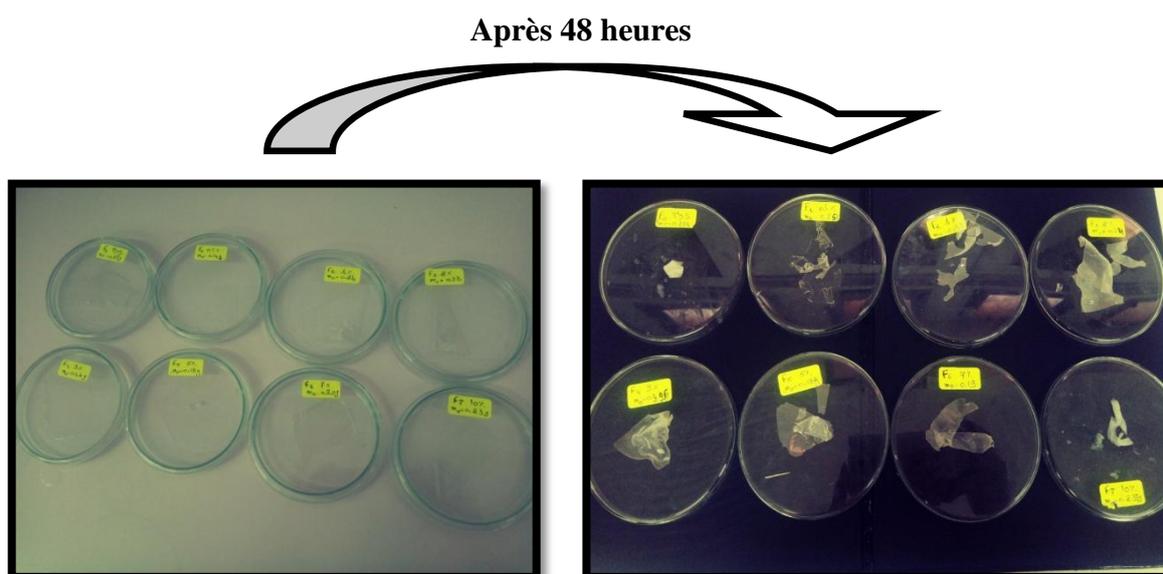
**Figure III.5 :** Taux d'humidité des (TPS-T et TPS-P-T) en fonction du temps

On remarque que les films thermoplastiques à base d'amidon renforcé par la pectine ont présenté le plus grand taux d'humidité de l'ordre de **54.48%**, suivi par le TPS-T **45.64%**, d'autre part on observe que les TPS-P renforcé par 0.5% du dioxyde de titane possèdent un taux d'humidité égale à **45%** moyenne, et à la fin le film thermoplastique à base d'amidon **36.36 %**.

### III.2.2 la résistance à l'eau

Les films obtenus ont été pesés et placés dans des boîtes pétries contenant de l'eau distillée. Les variations du taux de gonflement pour les différentes formulations des Films thermoplastiques en fonctions du temps à température ambiante sont représentées dans les **Tableau III.3** et **Tableau III.4** et les **Figure III.6** et **Figure III.8**:

❖ Films TPS et TPS-P.



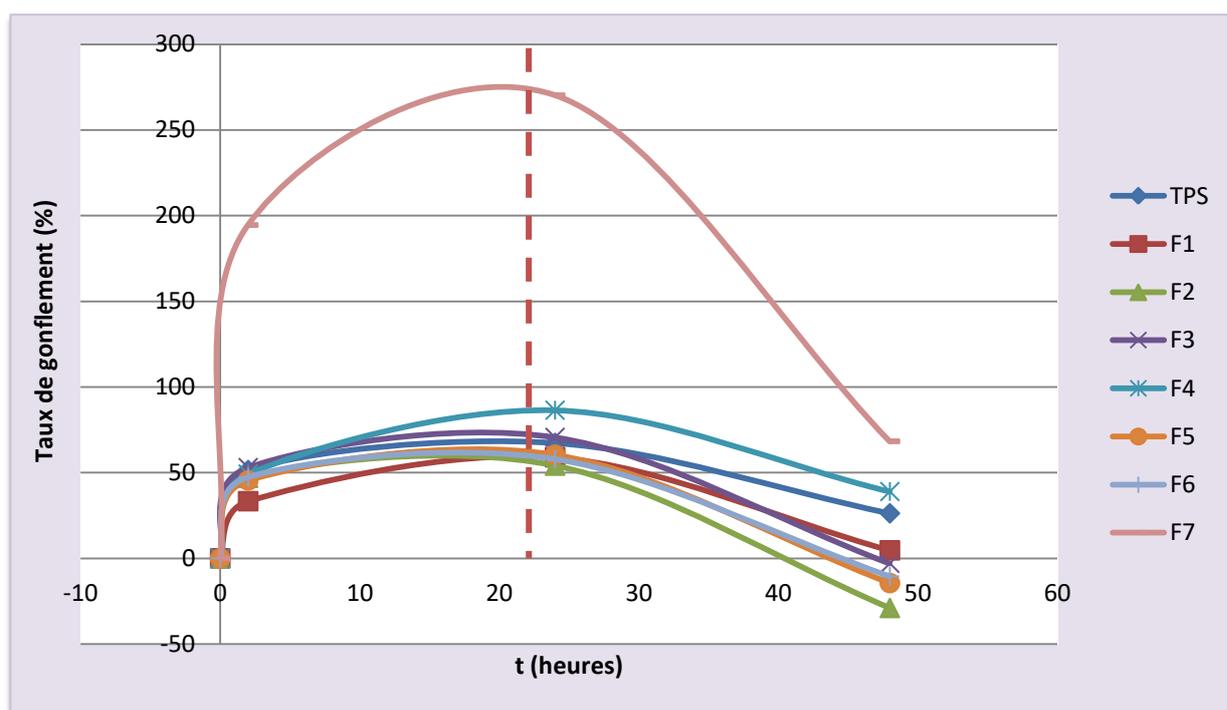
**Figure III.6** : photographie des films **TPS** et **TPS-P** avant et après le gonflement.

✓ Le test de résistance à l'eau a été évalué en fonction de temps, les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

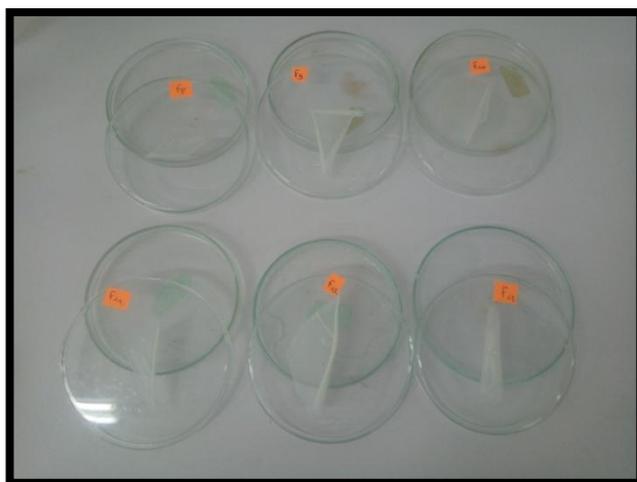
**Tableau III.3 :** Taux de gonflement (%) des films TPS et TPS-P.

Films thermoplastiques	TPS	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Masse initiale $m_0$ (g)	0,198	0,258	0,183	0,34	0,295	0,187	0,19	0,2377
Masse finale $m_f$ (g)	0,4	0,41	0,282	0,58	0,55	0,3	0,3	0,88
TG (%)	67,33	58,91	54,09	70,58	86,44	60,42	57,89	270,21

- ✓ La figure suivante présente l'augmentation du poids en % pendant l'immersion pour une durée de 2 jours.

**Figure III.7 :** Taux de gonflement des (TPS et TPS-P) en fonction du temps.

## ❖ Film TPS-T et TPS-P-T.



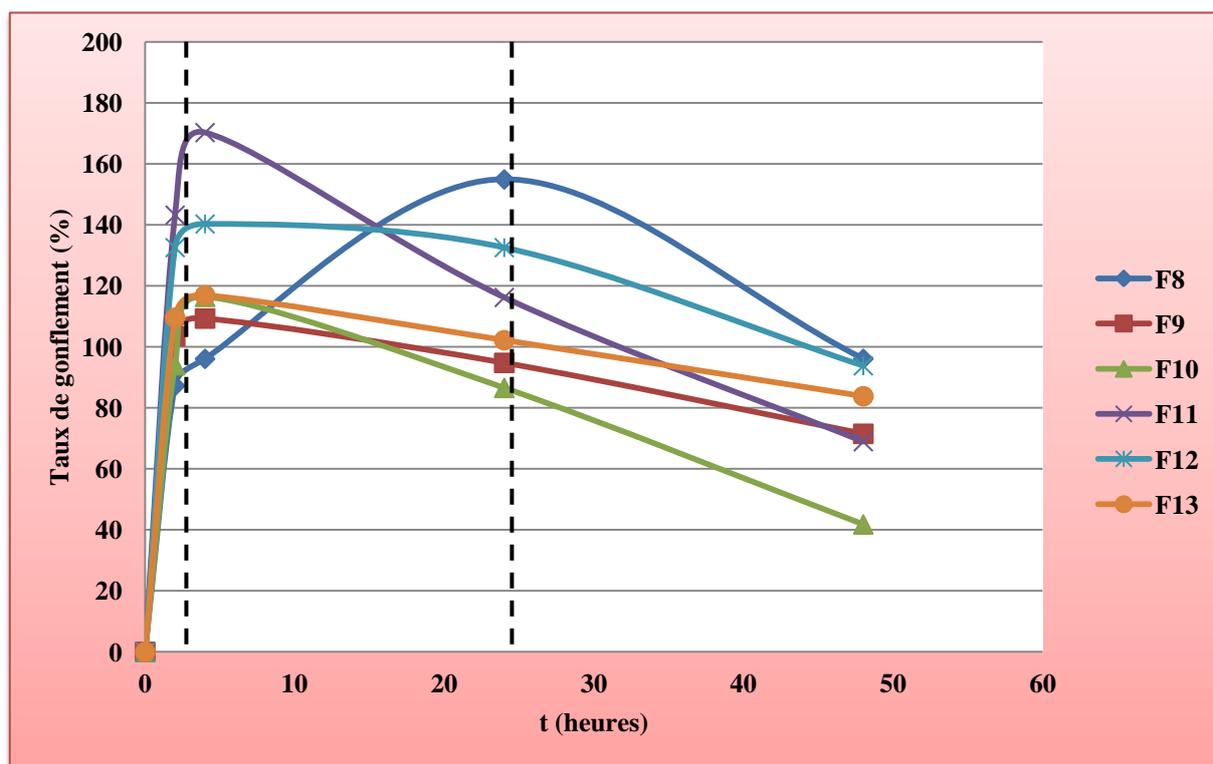
**Figure III.8** : photographie des films **TPS-T** et **TPS-P-T** après 48 heures du gonflement.

- ✓ Le tableau suivant représente le taux de gonflement en fonction du temps des TPS-T et TPS-P-T.

**Tableau III.4** : Taux de gonflement (%) des films **TPS-T** et **TPS-P-T**.

Films thermoplastiques	F8	F9	F10	F11	F12	F13
Masse initiale $m_0$ (g)	0,102	0,344	0,134	0,148	0,258	0,272
Masse finale $m_f$ (g)	0,26	0,67	0,25	0,32	0,6	0,55
TG (%)	154,90	94,76	86,56	116,21	132,55	102,20

✓ Le taux de gonflement en fonction du temps est représenté dans la figure suivante :



**Figure III.9 :** Taux de gonflement des (TPS-T et TPS-P-T) en fonction du temps.

Le comportement d'absorption d'eau a un effet important sur la durée de conservation et les propriétés mécaniques des films thermoplastiques. Les résultats obtenus dans une période de 48 heures sont présentés sur la **Figure III.7** et **Figure III.9**. 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 et surtout parce que l'amidon est composé de composants polaires (amylose et amylopectine). Ajoutant que la structure poreuse et l'affinité pour l'eau du TPS offrent une plus grande capacité d'absorption d'eau. D'une autre part, on observe que les films thermoplastiques avec la pectine ayant la concentration plus élevée (10%) ont obtenu le taux d'absorption d'eau le plus élevé (**270.21%**) comparativement aux autres concentrations les plus faibles. Les mêmes résultats ont été observés chez les films TPS-T pour un taux de gonflement **154.90%**, on remarque que l'ajout de 0.5% du Dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a diminué le taux de gonflement des TPS-P pour environ **62%**, et **36%** en moyenne pour les autres concentrations en pectine. En 48 heures, les films TPS à base de pectine absorbaient

environ **94%** en moyenne de leurs poids dans l'eau tandis que les films TPS-P-T présentaient des valeurs d'absorption d'eau de **106%** en moyenne.

### III.2. 3. Test de biodégradabilité

Les films obtenus sont pesés et enterrés dans des boîtes de compost et ils sont illustré dans la **Figure III.10** et **Figure III.12**. 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**, **Figure III.11** et **Figure III.13** suivant :

❖ Films (TPS et TPS-P) :



**Figure III.10** : photographie des films TPS et TPS-P pendant le test de biodégradabilité.

✓ Le test de biodégradabilité a été évalué en fonction de la perte de masse, les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

**Tableau III.5** : La perte de masse (%) des films TPS et TPS-P.

Films thermoplastiques	TPS	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
<b>Masse initiale</b> $m_0$ (g)	0,154	0,196	0,117	0,158	0,124	0,107	0,11	0,14
<b>Masse finale</b> $m_f$ (g)	0,05	0,1	0,05	0,09	0,09	0,07	0,07	0,011
<b>La perte de masse</b> (%)	67,532	48,979	57,263	43,037	27,419	34,579	36,363	92,142

✓ La figure suivante présente la perte de masse en % pendant quelque jour.

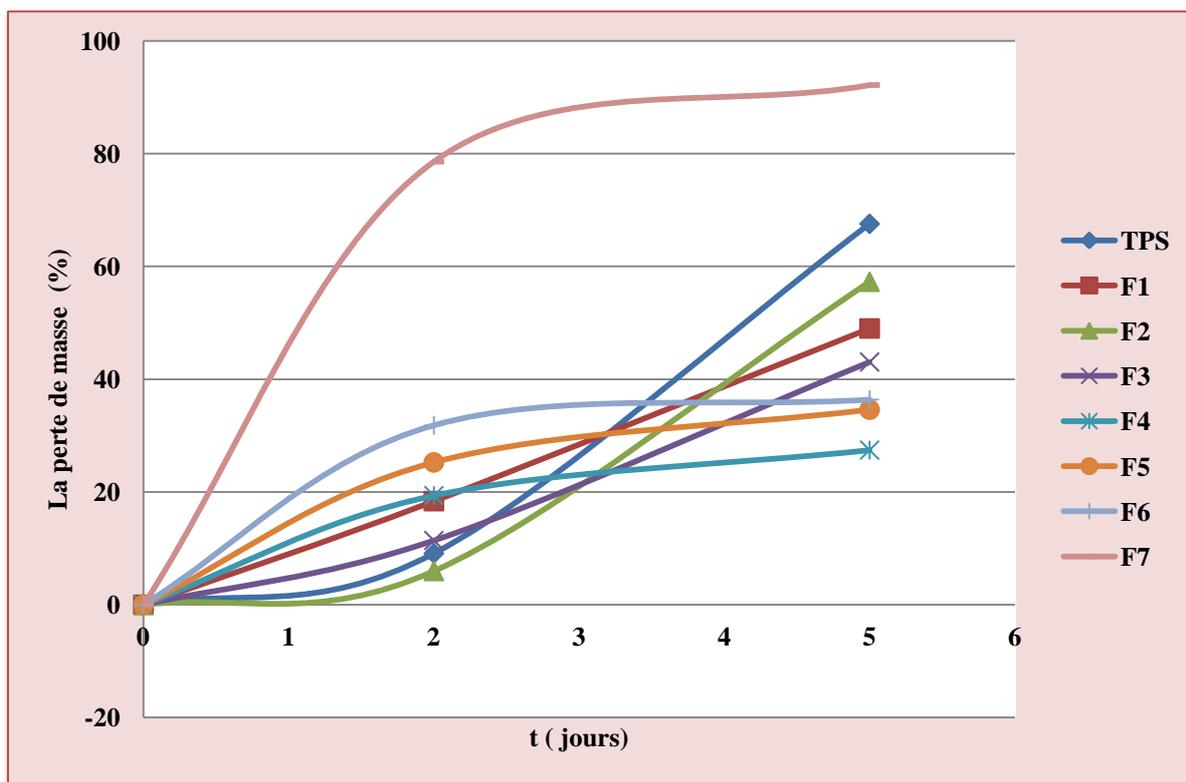


Figure III.11 : La perte de masse (%) des (TPS et TPS-P) en fonction du temps.

❖ Films (TPS-P-T) :

Après la dégradation

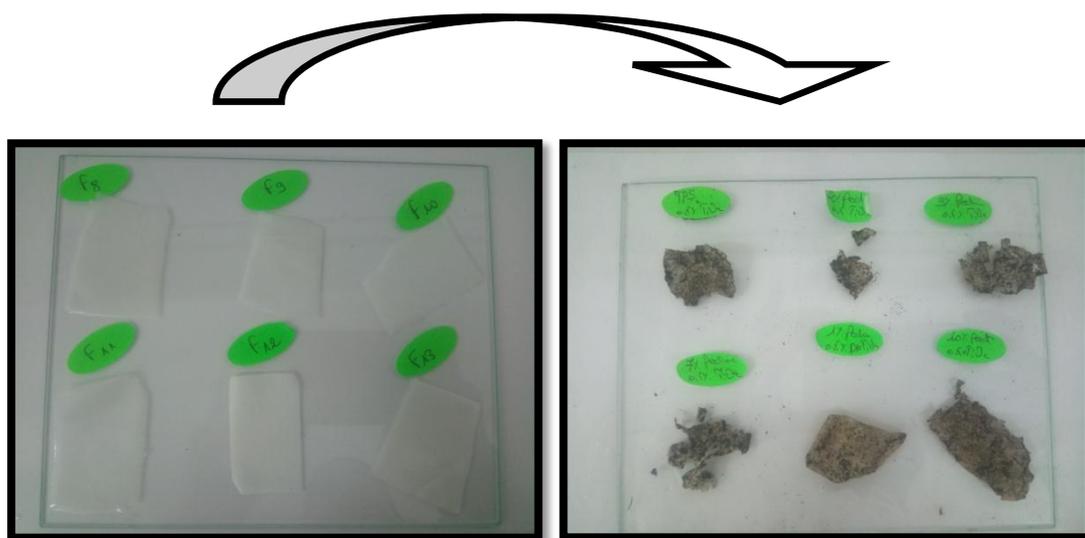


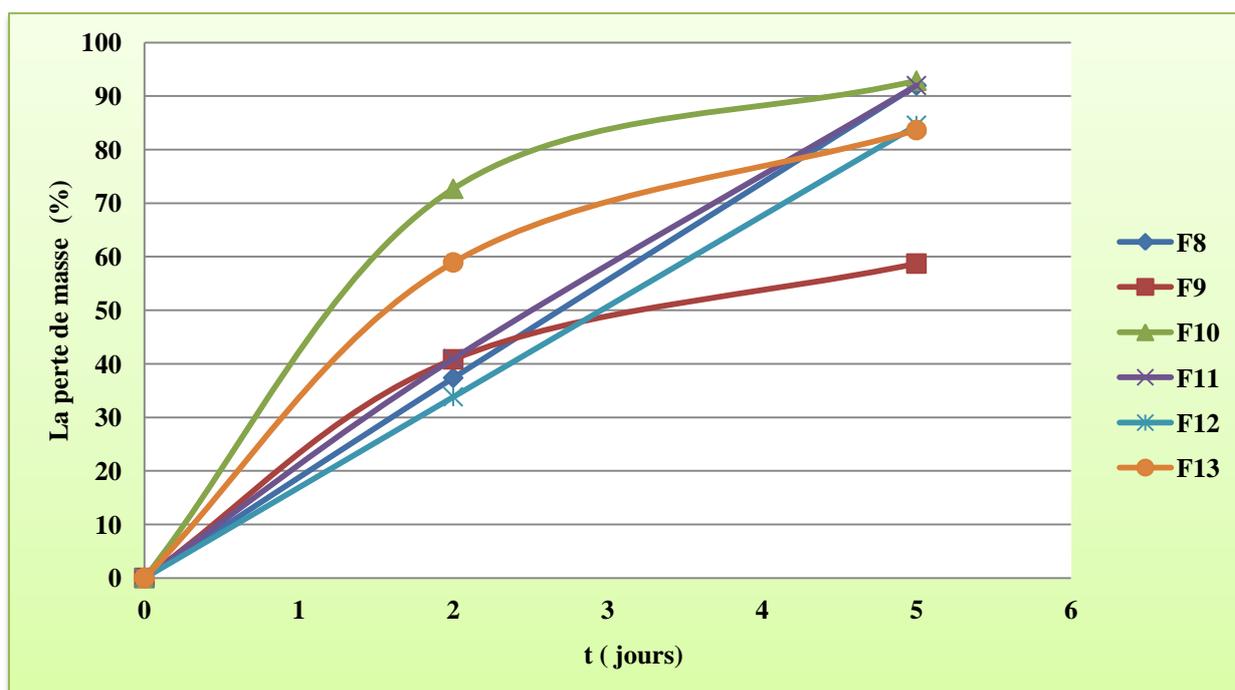
Figure III.12 : photographie des films TPS-T et TPS-P-T pendant le test de biodégradabilité

- ✓ les résultats de la perte de masse en fonction du temps sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.6 :** La perte de masse (%) des films **TPS-T** et **TPS-P-T**.

Films thermoplastiques	F8	F9	F10	F11	F12	F13
Masse initiale $m_0$ (g)	0,137	0,218	0,168	0,137	0,136	0,428
Masse finale $m_f$ (g)	0,011	0,09	0,012	0,011	0,021	0,07
La perte de masse (%)	91,97	58,71	92,85	91,97	84,55	83,64

- ✓ La figure représente la perte de masse pendant quelque jour.



**Figure III.13 :** La perte de masse (%) des (TPS-T et TPS-P-T) en fonction du temps

L'examen du 1<sup>er</sup> tableau pour les TPS-P montrent que le plus grand pourcentage de Pectine dans les films thermoplastique à base d'amidon présente la perte de masse la plus élevée (92,14%) suivi par le 2<sup>eme</sup> tableau le film thermoplastique à base d'amidon renforcé par Dioxyde de titane présente (91,97%) du perte de masse ainsi que les TPS-P-T montrent

(83.64%) du perte de masse pour le grand pourcentage du pectine et à la fin le film thermoplastique a base d'amidon (67.53%).

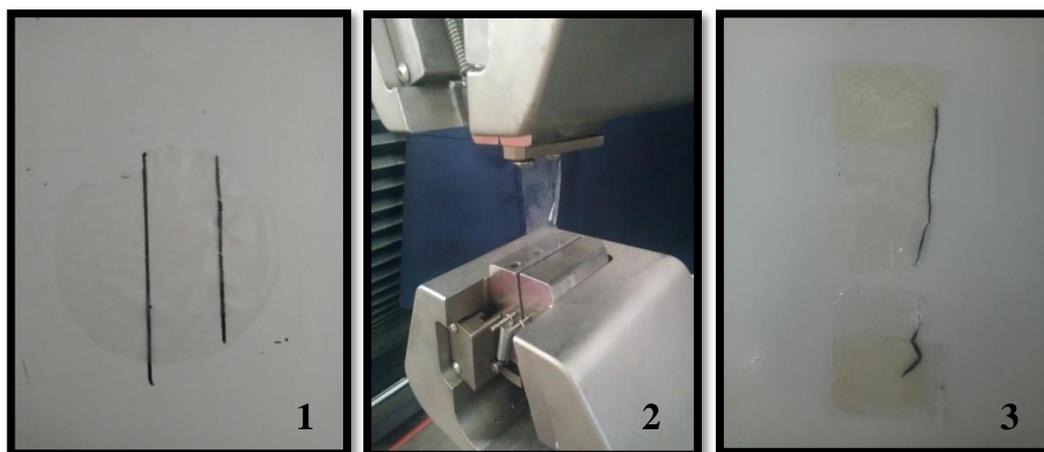
Plus la perte de masse est grande, plus l'échantillon se dégrade rapidement.

#### III.2.4. Propriétés mécaniques des films :

##### ❖ L'essai en traction

Les propriétés mécaniques ont été étudiées par les tests de traction. Les essais mécaniques de traction des films sont réalisés sur les différents films thermoplastiques à base d'amidon renforcés avec différents pourcentage de la pectine et par la suite renforcés avec 0.5% de dioxyde de titane. Les essais ont été effectués en déplacement contrôlé avec une vitesse de 1 mm/min à température ambiante.

Les films thermoplastiques obtenus ont subi des tests de traction **Figure III.14**



**Figure III.14** : Représenté les différents étapes pour effectués un test de traction.

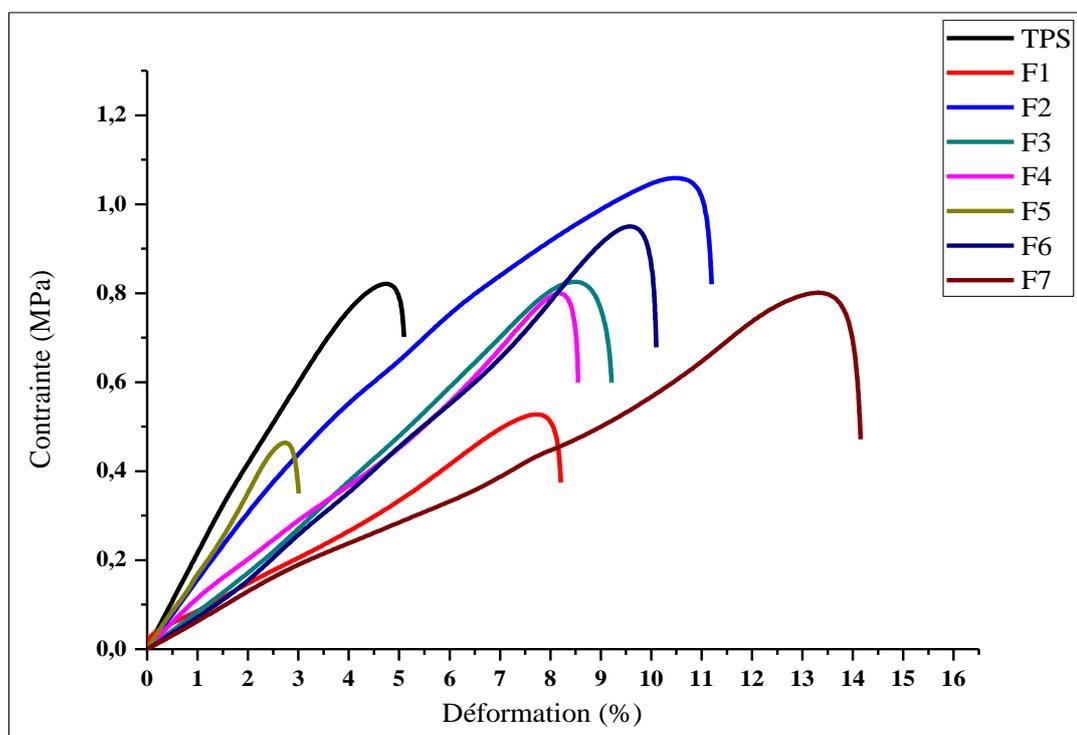
Les valeurs de la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture sont représentées dans la **Tableau III.7** et **Tableau III.8** rassemblées dans le **Figure III.15** et **Figure III.16**.

➤ Films TPS et TPS-P.

**Tableau III.7 :** Valeurs du Module de Young (E), la contrainte à la rupture ( $\sigma$ ) et de l'allongement à la rupture ( $\epsilon$ ) pour les films **TPS** et **TPS-P**.

Films	Allongement $\epsilon$ (%)	Contrainte $\delta$ (MPa)	Module de Young E (MPa)
<b>TPS</b>	4.488	0.6821	0.152
<b>F1 (TPS + 0.5% Pectine)</b>	8.422	0.4960	0.0589
<b>F2 (TPS + 1 % Pectine)</b>	9.37	0.7720	0.0824
<b>F3 (TPS + 2 % Pectine)</b>	13.521	1.1154	0.0825
<b>F4 (TPS + 3 % Pectine)</b>	14.646	1.2258	0.0837
<b>F5 (TPS + 5 % Pectine)</b>	2.420	0.3613	0.1493
<b>F6 (TPS + 7 % Pectine)</b>	4.188	0.3815	0.0911
<b>F7 (TPS + 10 % Pectine)</b>	16.336	0.8429	0.0516

✓ La figure qui représente la contrainte en fonction de la déformation des films TPS et TPS-P.



**Figure III.15:** L'essai de traction TPS et TPS-P.

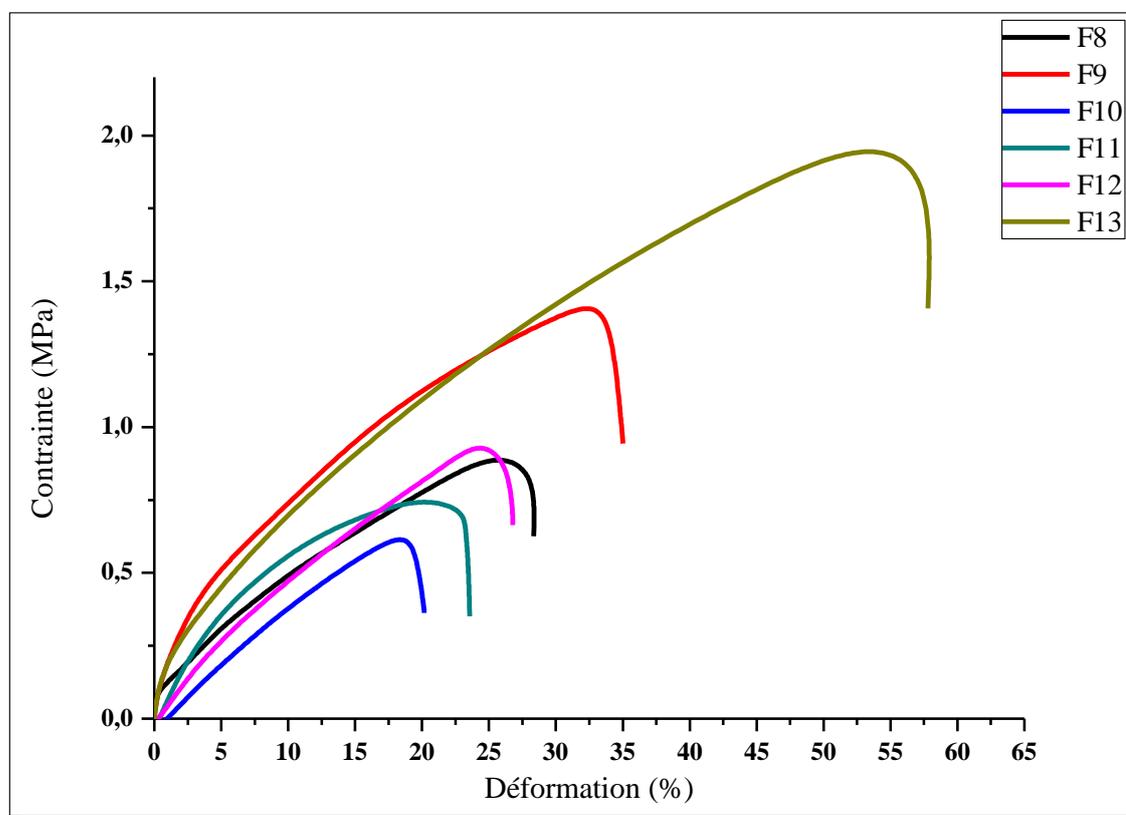
## ❖ Films TPS-T et TPS-P-T

✓ Le tableau suivant présente les résultats du TPS-T et TPS-P-T :

**Tableau III.8** : Valeurs du Module de Young (E), la contrainte à la rupture ( $\sigma$ ) et de l'allongement à la rupture ( $\epsilon$ ) pour les films **TPS-T** et **TPS-P-T**..

Films	Allongement $\epsilon$ (%)	Contrainte $\delta$ (MPa)	Module de Young E (MPa)
<b>F8 (TPS + 0.5% TiO<sub>2</sub>)</b>	23.806	0.6237	0.0262
<b>F9 (F2 + 0.5% TiO<sub>2</sub>)</b>	33.035	1.0736	0.0325
<b>F10 (F3 + 0.5% TiO<sub>2</sub>)</b>	6.904	0.1760	0.0255
<b>F11 (F4 + 0.5% TiO<sub>2</sub>)</b>	22.344	0.5072	0.0227
<b>F12 (F6 + 0.5% TiO<sub>2</sub>)</b>	23.756	0.7174	0.0302
<b>F13 (F7 + 0.5% TiO<sub>2</sub>)</b>	53.733	1.5206	0.0283

✓ La figure suivante présente la contrainte en fonction de la déformation des films TPS-T et TPS-P-T



**Figure III.16:** L'essai de traction TPS-T et TPS-P-T.

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

L'essai de traction a présenté la meilleure contrainte avec une valeur de 1.52 (N/mm<sup>2</sup>) pour le film thermoplastique à base d'amidon renforcé par 10% de pectine et 0.5% de dioxyde de titane. Pour l'allongement à la rupture on remarque que le (F7) a présenté le meilleur allongement avec un pourcentage de 16.336% pour les TPS-P et avec l'ajoute de 0.5% du dioxyde de titane (F13) a présenté un pourcentage d'allongement de 53.73%.

### III.2.5. Etude du comportement rhéologique :

#### ✓ Test de Viscoélasticité

Ce test permet d'évaluer la rigidité des films formé, de déterminer ses propriétés mécaniques qui se déclinent en rhéologie par le module élastique (ou de conservation)  $G'$  et le module visqueux (de perte)  $G''$ , en appliquant une rampe de déformation oscillatoire.

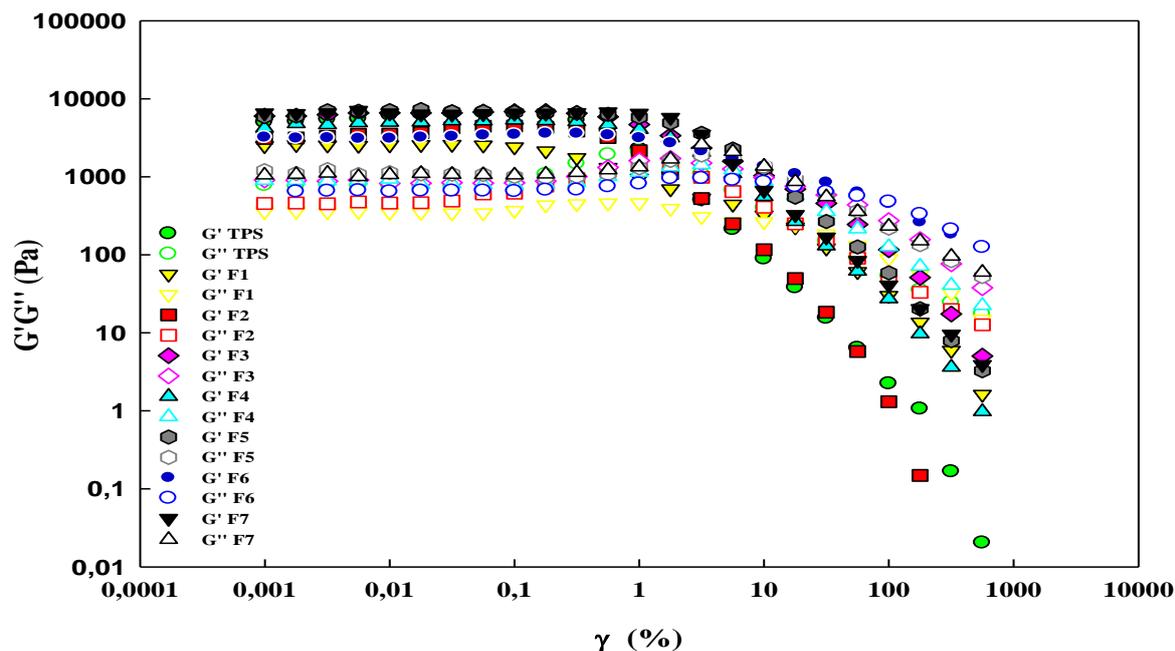
En utilisant un système de mesure plan-plan 25mm une portion de film a été placé sur le plateau de mesure puis analysée en appliquant une déformation allant de 0,001% à 1000% en rampe logarithmique et une fréquence fixée à 1Hz.

La température est maintenue à 20°C. Les paramètres rhéologiques : module élastique  $G'$ , module de perte  $G''$ , ont été retenus comme caractéristiques de la rigidité du film formé.

L'évolution des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  en fonction de la déformation de cisaillement des films thermoplastiques représentant le test de viscoélasticité sont illustrés dans **Figure III.17** et **Figure III.18** pour les différentes formulations.

#### ❖ Films TPS et TPS-P

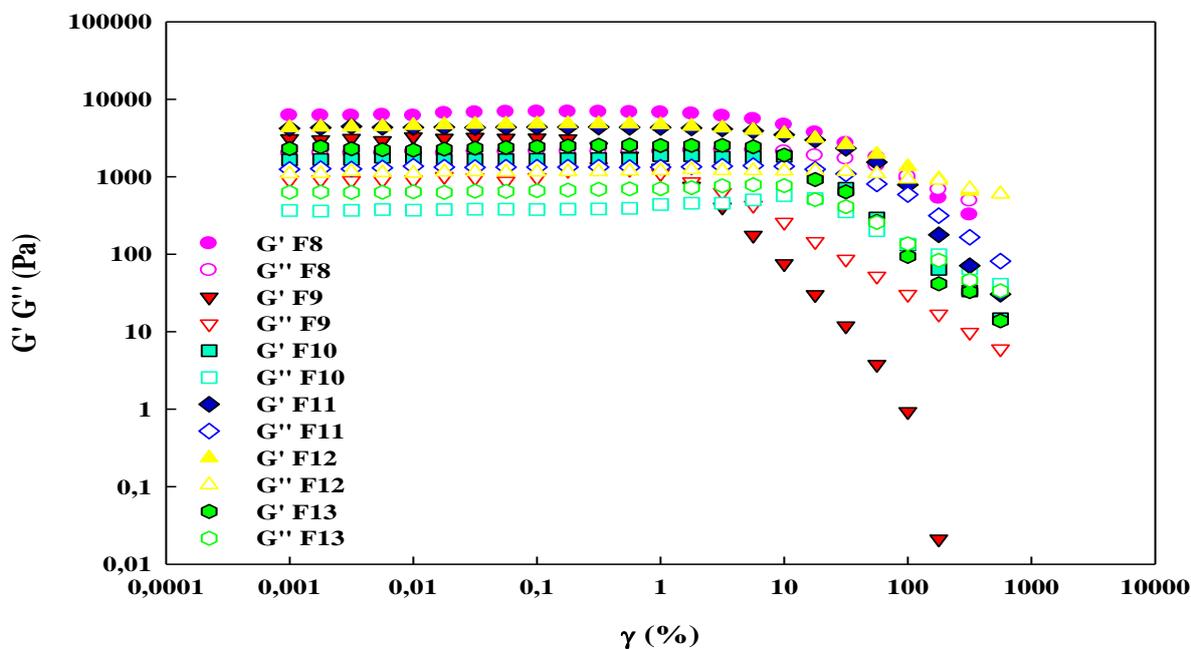
- ✓ La résultats de test viscoélasticité du TPS et TPS-P est présenté dans la figure suivante :



**Figure III.17 :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  des films TPS et TPS-P en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$

❖ Films TPS-T et TPS-P-T

- ✓ La résultats de test viscoélasticité des films TPS-T et TPS-P-T est présenté dans la figure suivante :

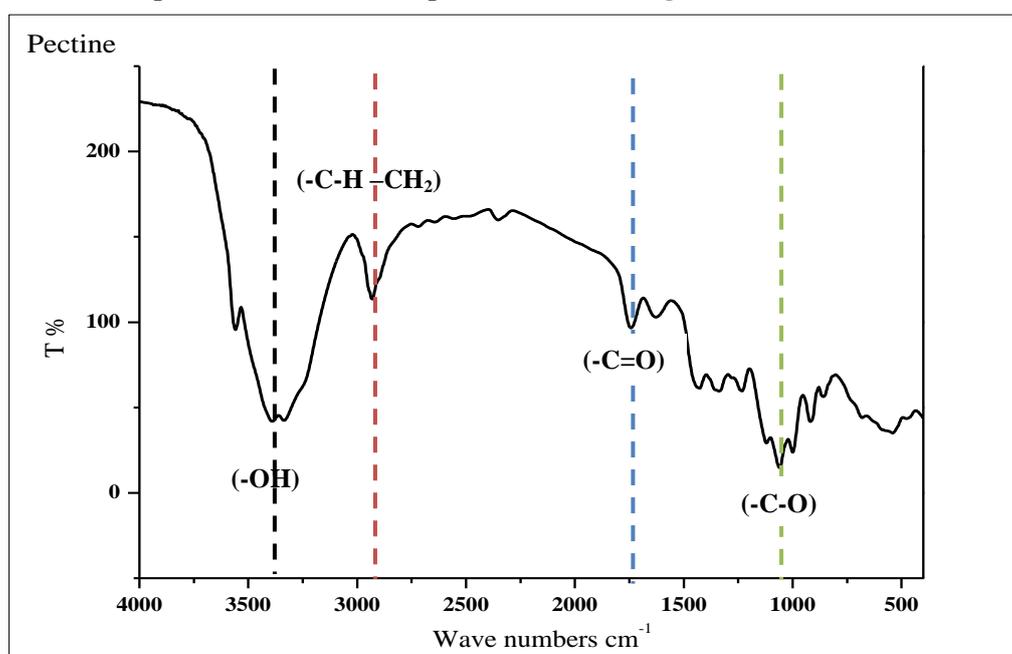


**Figure III.18:** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  des films TPS-T et TPS-P-T en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$

Aux faibles déformations, on remarque bien que les deux modules sont constants, ce qui correspond au domaine de la viscoélasticité linéaire, appelé, Linear Visco-Elastic Range, LVE range. Dans ce domaine, les valeurs de  $G'$  sont supérieures à  $G''$  ce qui explique le caractère rigide des films. Ils se comportent comme un solide Hookéen dans cet intervalle de déformation. Lorsque la déformation dépasse une certaine valeur, on remarque que  $G'$  diminue et intercepte  $G''$  au point de gel. A ce stade le comportement s'inverse et devient celui d'un liquide plastique, auquel cas, les déformations ne sont plus réversibles, autrement dit : si on réalise l'expérience de nouveau on n'obtient pas les mêmes valeurs.

### III.2.6 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR

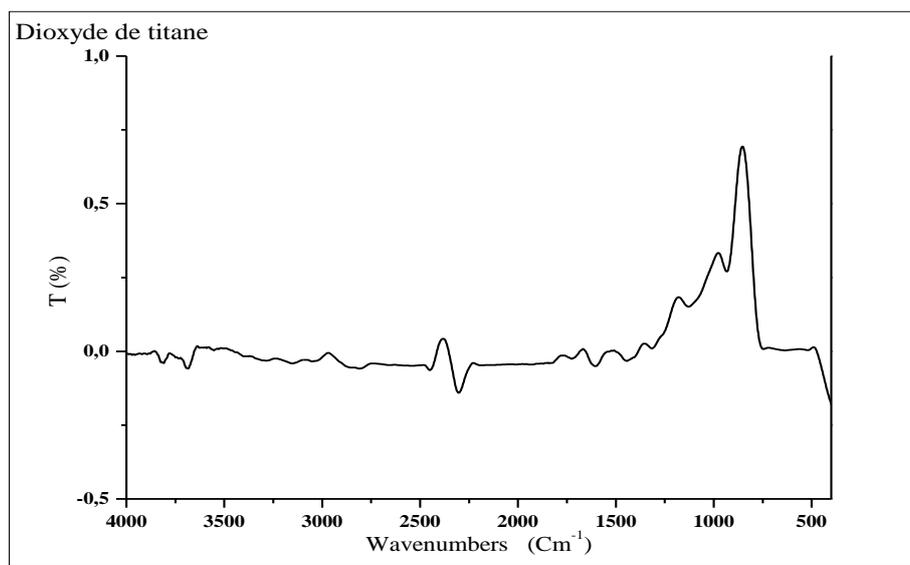
L'analyse par Infra-Rouge (IR) est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges de fréquences comprises entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre FTIR de la pectine extraite est représenté dans la **figure III.19** suivante :



**Figure III.19** : Résultats de la spectroscopie FTIR de la pectine

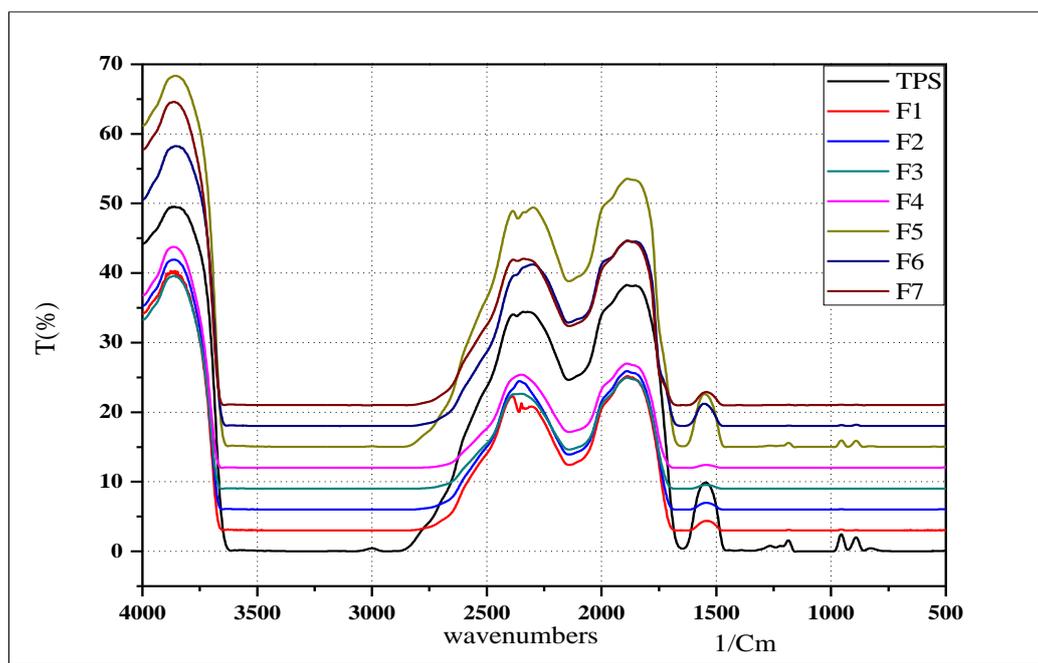
Le spectre de la pectine a montré des pics caractéristiques de  $\text{-OH}$  entre  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $2900\text{ cm}^{-1}$  groupements caractéristiques de  $\text{C-H-CH}_2$ , ester alkyles des acide saturés entre  $1750\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ , groupement éther entre  $1060\text{ cm}^{-1}$

Le spectre FTIR de la pectine extraite est représenté dans la **figure III.20** suivante :

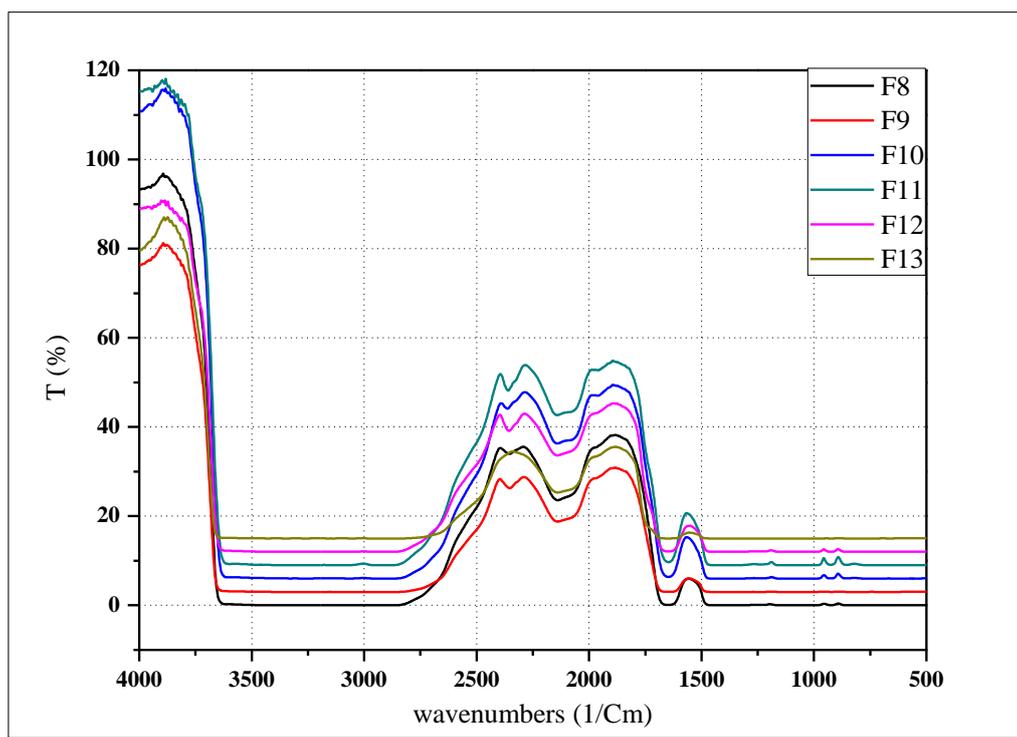


**Figure III.20** : Résultats de la spectroscopie FTIR de dioxyde de titane

La spectroscopie infrarouge des différents films **TPS-P** et **TPS-P-T** sont représentés dans la **Figure III.21** et **Figure III.22**:



**Figure III.21** : Résultats de la spectroscopie FTIR des films **TPS** et **TPS-P**.



**Figure III.22 :** Résultats de la spectroscopie FTIR des films **TPS-T** et **TPS-P-T**.

Dans cette analyse infrarouge, on a essayé d'identifier les différents groupements fonctionnels présents dans la structure de nos films thermoplastiques à base d'amidon renforcé par la pectine (TPS-P) et dioxyde de titane (TPS-P-T), 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  $400\text{ cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Nous pouvons noter tout d'abord la présence d'une large bande caractéristique aux groupements OH vers les nombre d'onde de  $3700\text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $2700\text{ cm}^{-1}$  dans tous les différents films, on a remarquée qu'ils sont humides et très concentrés.

Aussi, on observe l'apparition d'un pic vers les nombre d'onde entre  $(1790-1800)\text{cm}^{-1}$ , caractéristique des groupements C=O de l'ester.

La variation de  $1600\text{ cm}^{-1}$  qui indique la présence de la pectine à cause de groupement (ester et acide). Le dioxyde de titane a un effet physique seulement.

Ces résultats ne confirme ainsi aucune interaction (modification) chimique, pas apparence et pas dispersante des pics.

# Conclusion

---

L'objectif de ce travail était la préparation et la caractérisation de films thermoplastiques à base d'amidon renforcée par la pectine et le dioxyde de titane.

Les différents films obtenus ont été caractérisés et étudiés par la mesure des taux d'humidité et de gonflement. Aussi un test de biodégradabilité dans un environnement de compost a été réalisé. La résistance à l'eau et le temps de séchage des films obtenus ont montré que l'absorption d'eau était intense et que les différentes compositions des formulations réalisées ont influencé de manière significative l'absorption d'eau où le comportement des films thermoplastique à base d'amidon renforcé par la pectine (TPS-P) a absorbé moins d'eau que les films thermoplastiques à base d'amidon. Aussi on a les films thermoplastiques à base d'amidon renforcé par la pectine et le dioxyde de titane (TPS-P-T), cela nous a permis de dire que l'ajoute de la pectine et le dioxyde de titane ont un effet positif sur la durée de conservation, et ces résultats étaient similaire par la perte de masse et le taux d'humidité.

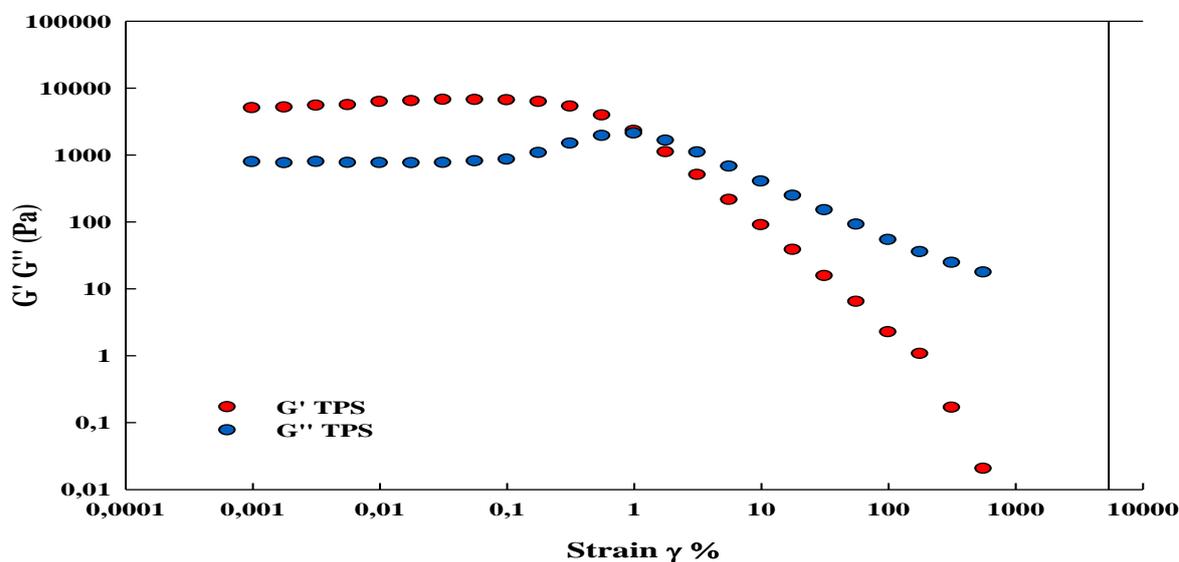
Les propriétés mécaniques ont été étudiées à travers les essais de traction. Les résultats montrent une amélioration des propriétés mécaniques des films avec leur renforcement TPS-P et TPS-P-T on dit que la flexibilité, l'élasticité et la résistance des films augmente lorsque le module élastique diminue, et les films TPS-P ont le meilleur allongement et contrainte à la rupture.

Par la suite, nous avons réalisés une autre étape pour l'évaluation de la qualité du produit formulé, à savoir le bioplastique. Pour cela nous avons eu recours à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) pour voir la miscibilité des polymères, la présence de la pectine a été bien indiqué par contre le dioxyde de titane n'est pas bien prononcé vue de leur faible concentration; donc il y'a que des interactions physique dans la formulation obtenus.

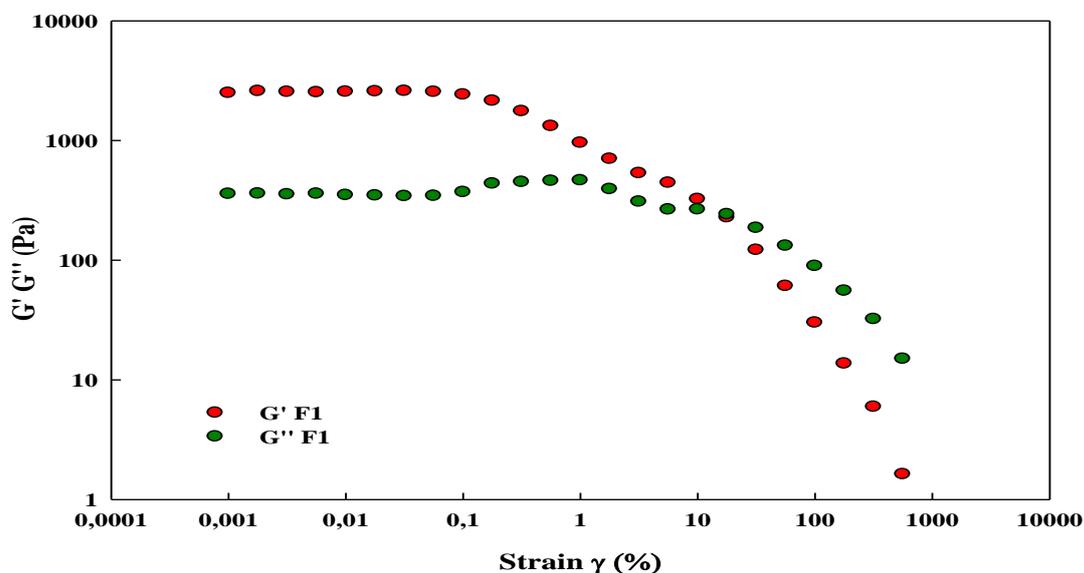
Le renforcement du film d'amidon thermoplastique par la pectine et dioxyde de titane a conduit une amélioration notable dans ses propriétés.

# Annexes

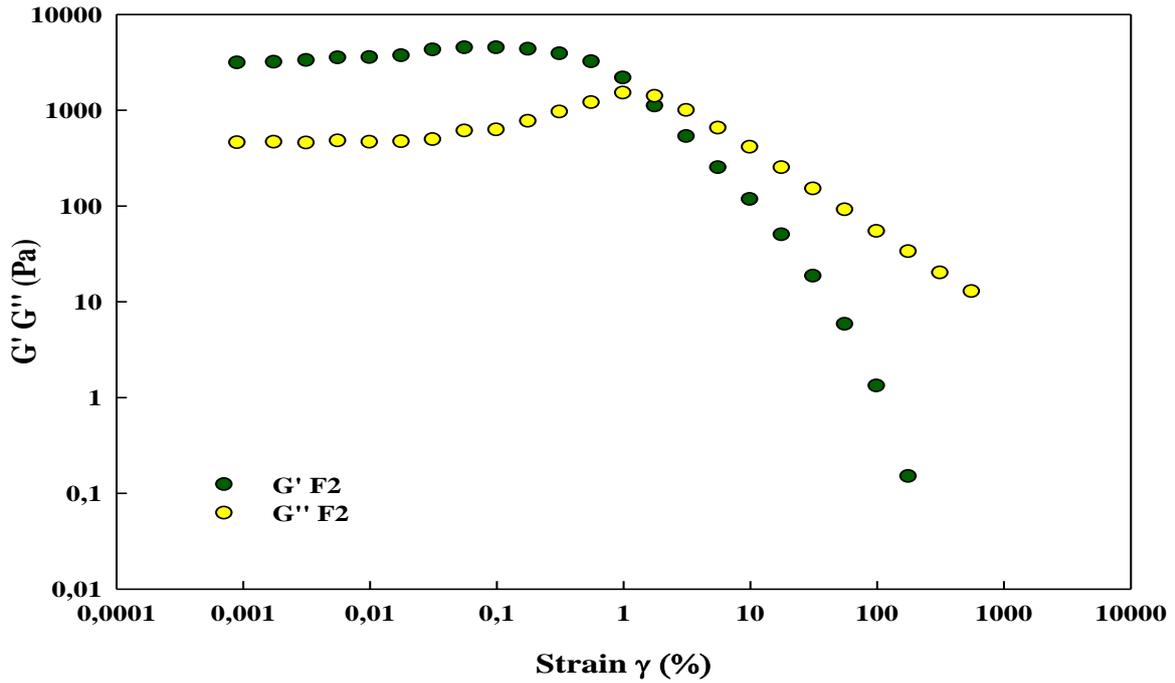
## Annexe I : Test de viscoélasticité des films obtenus :



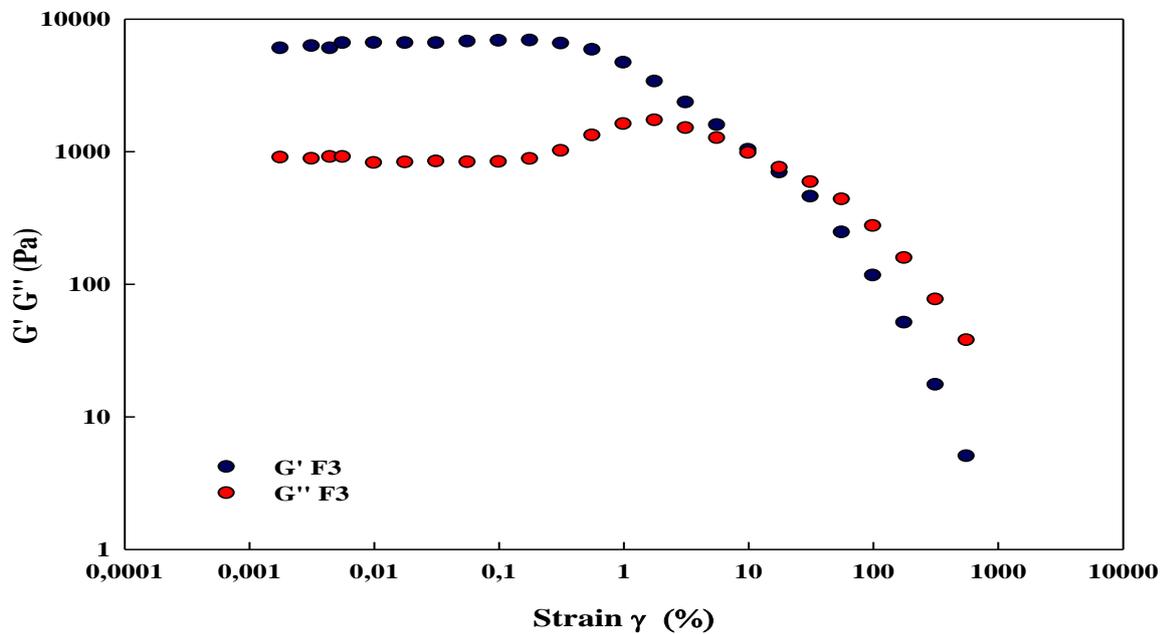
**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film (TPS) en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$



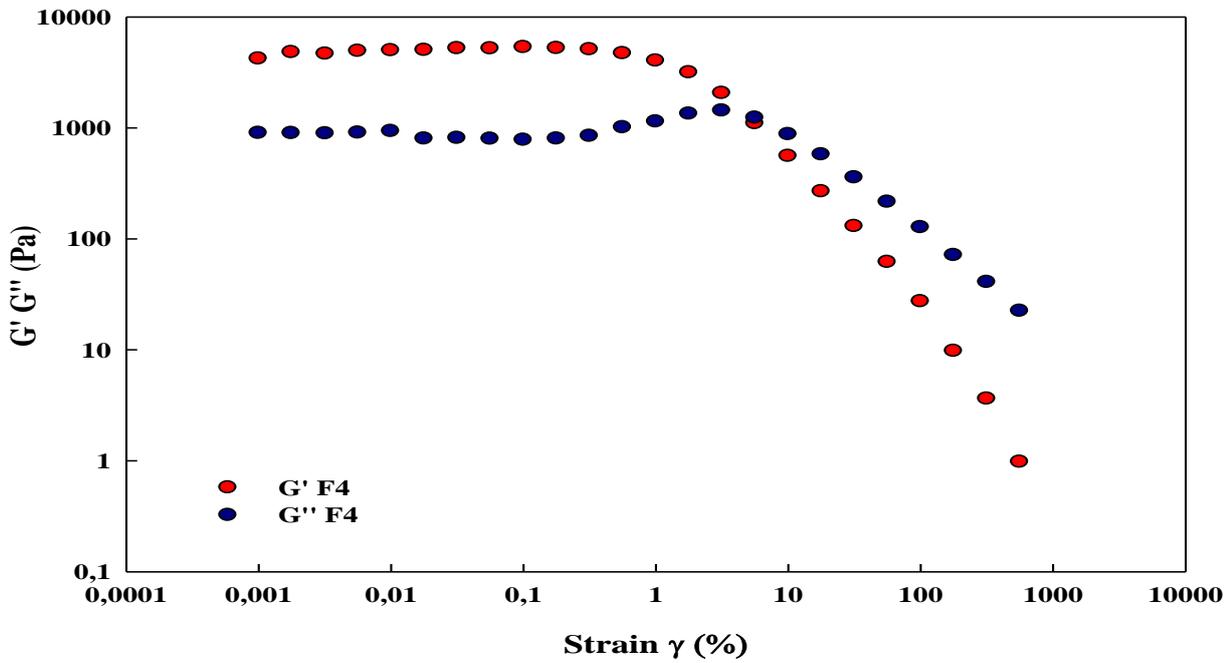
**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film F1 (TPS + 0.5% Pectine) en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$



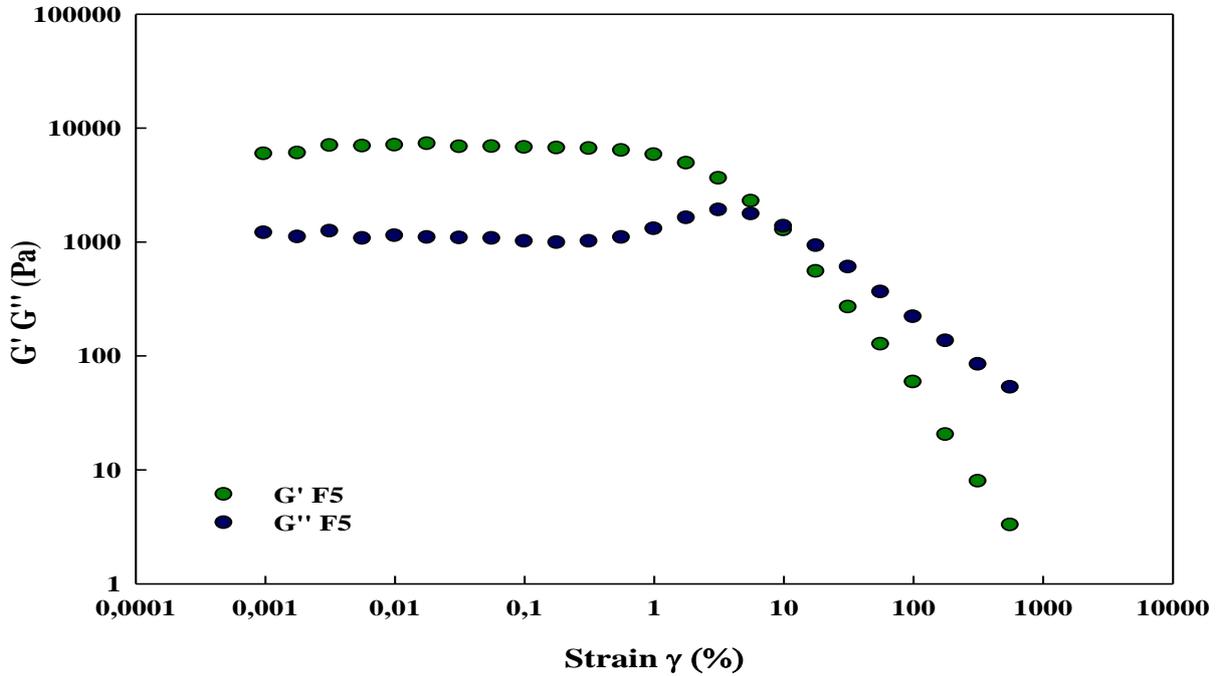
**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film **F2 (TPS + 1% Pectine)** en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$



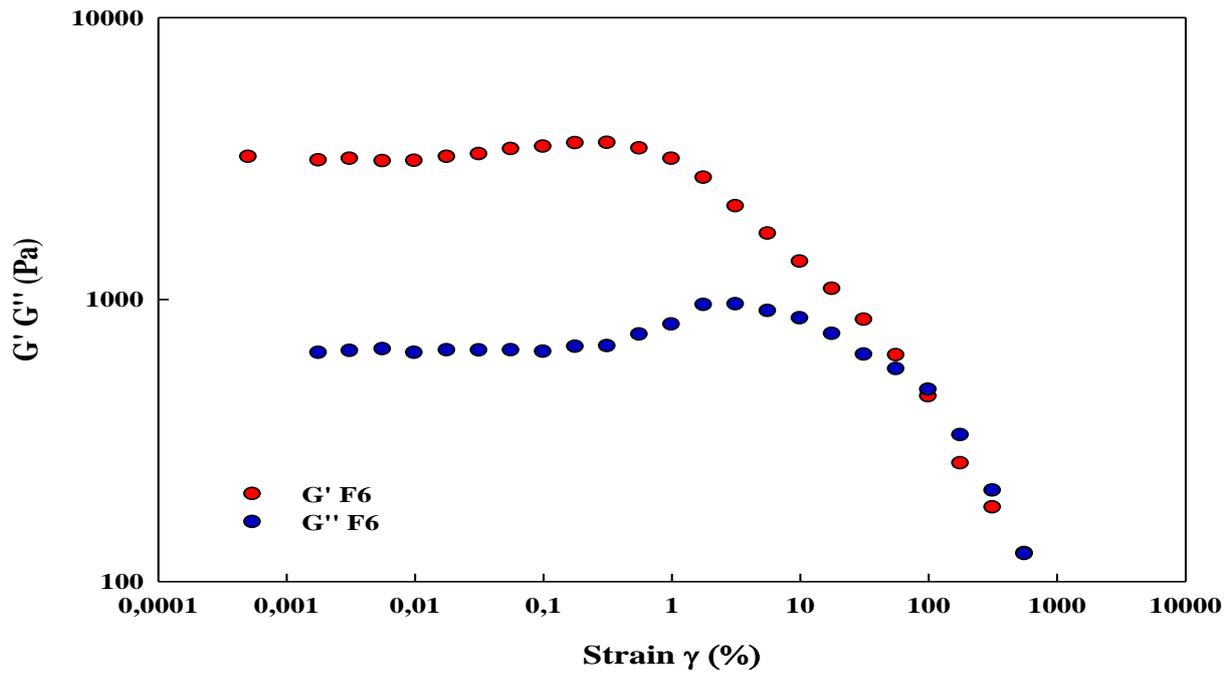
**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film **F3 (TPS + 2% Pectine)** en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$



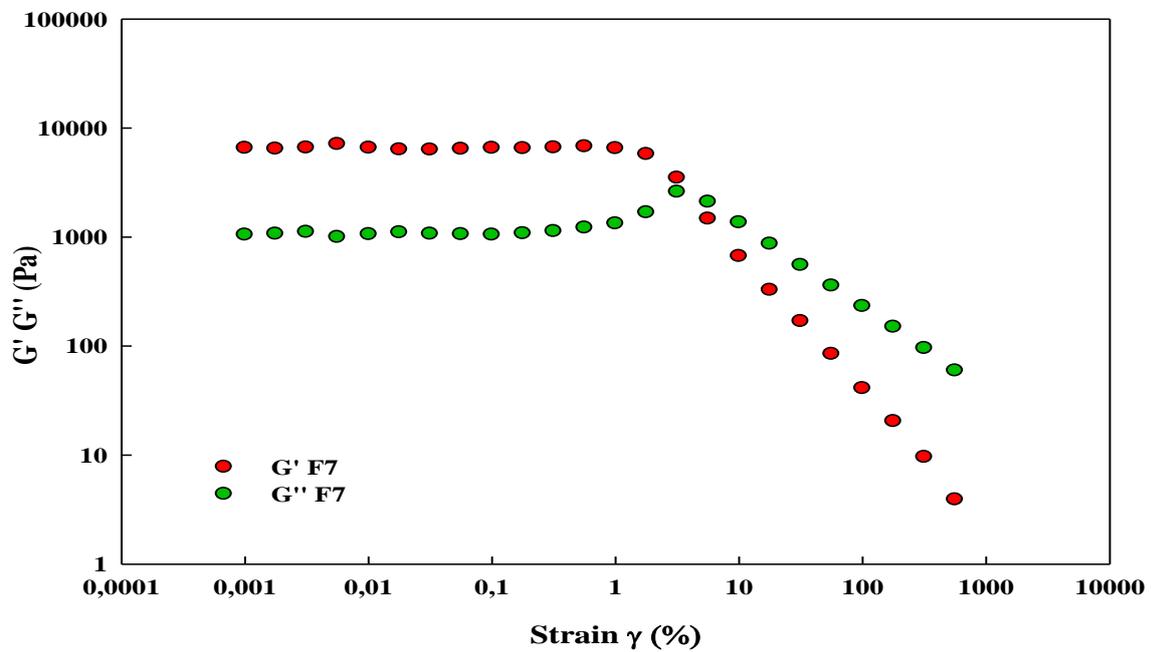
**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film F4 (TPS + 3% Pectine) en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$



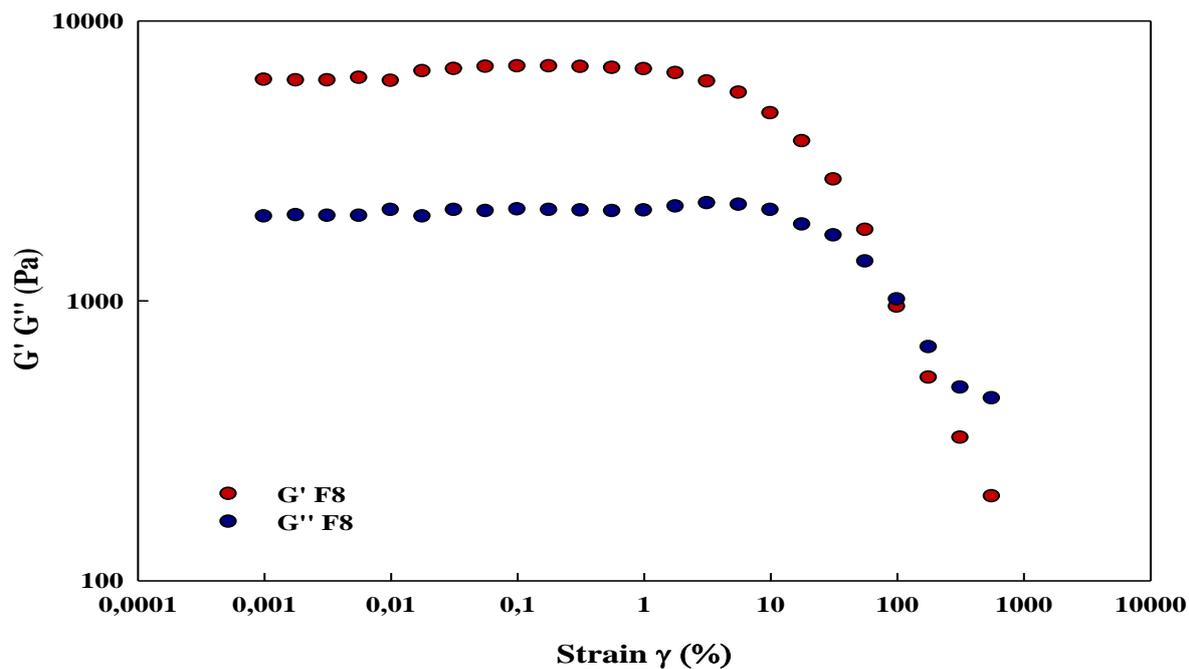
**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film F5 (TPS + 5% Pectine) en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$



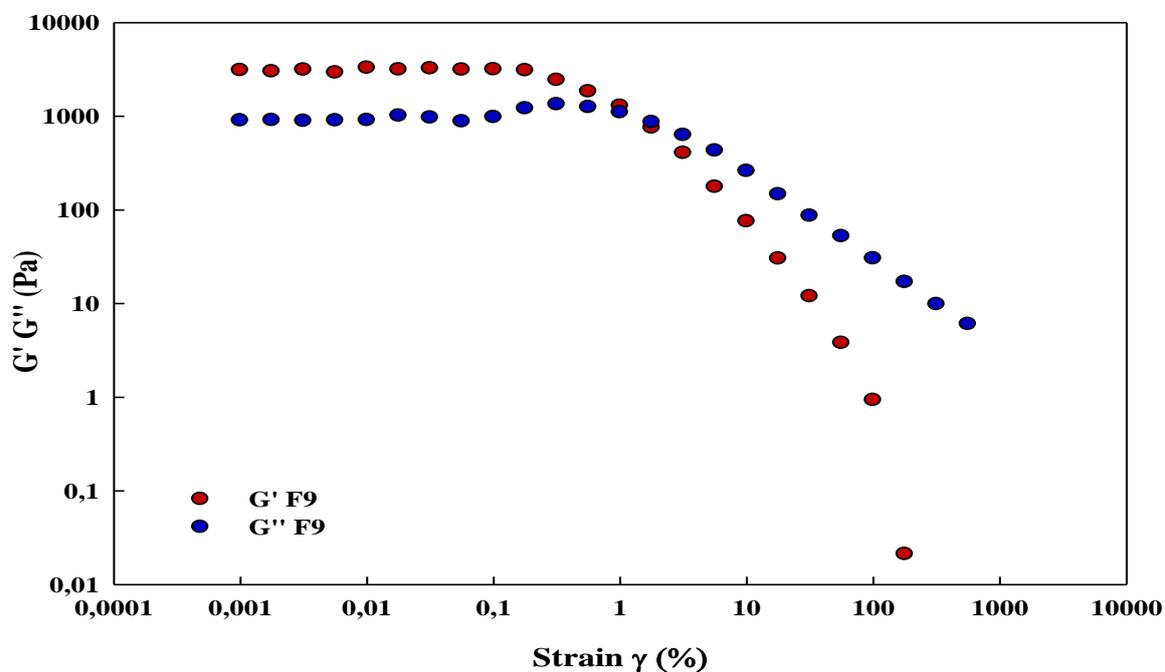
**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film **F6 (TPS + 7% Pectine)** en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$



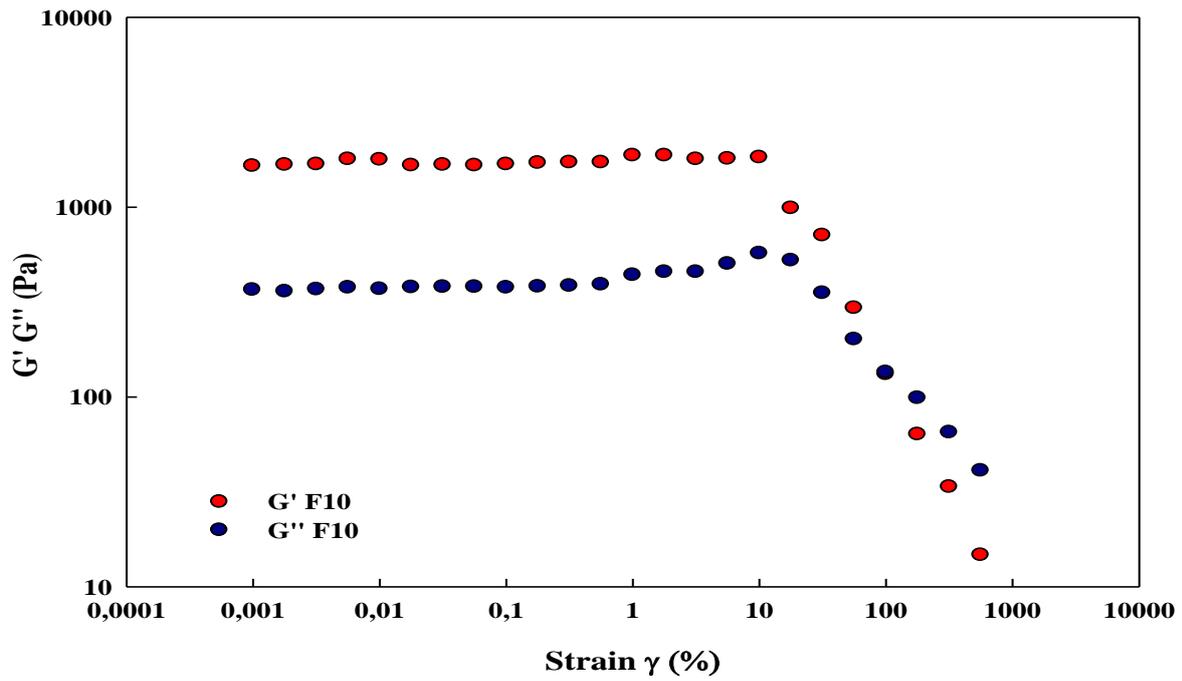
**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film **F7 (TPS + 10% Pectine)** en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$



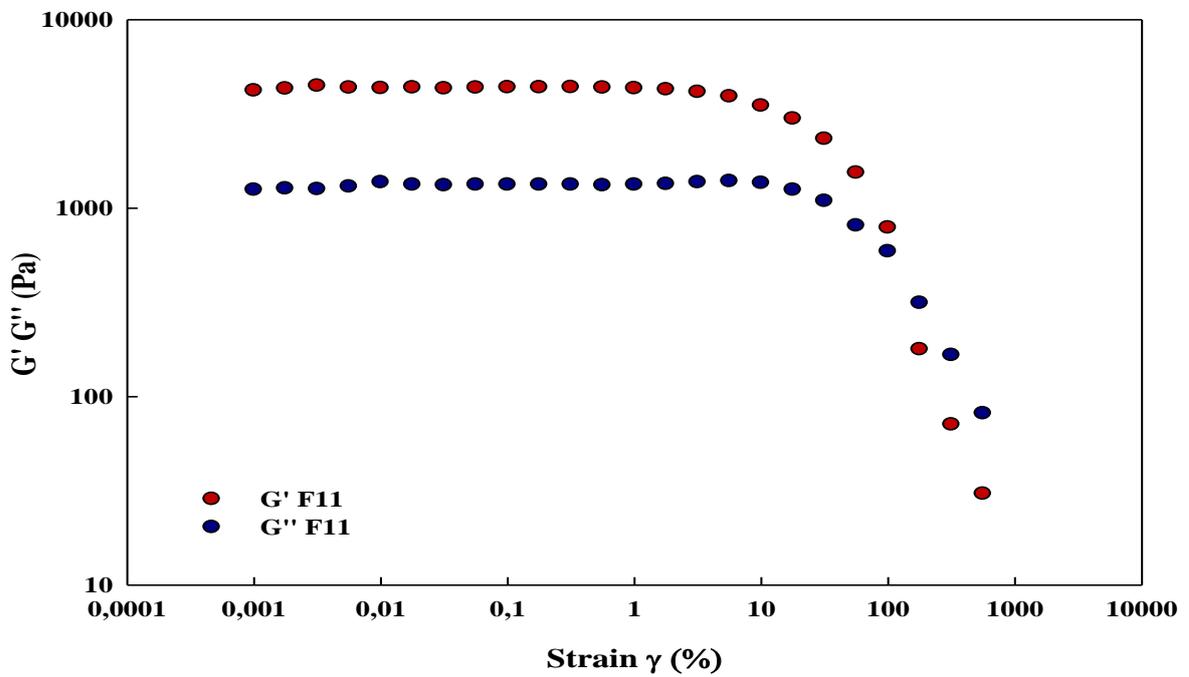
**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film F8 (TPS + 0.5%  $\text{TiO}_2$ ) en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$



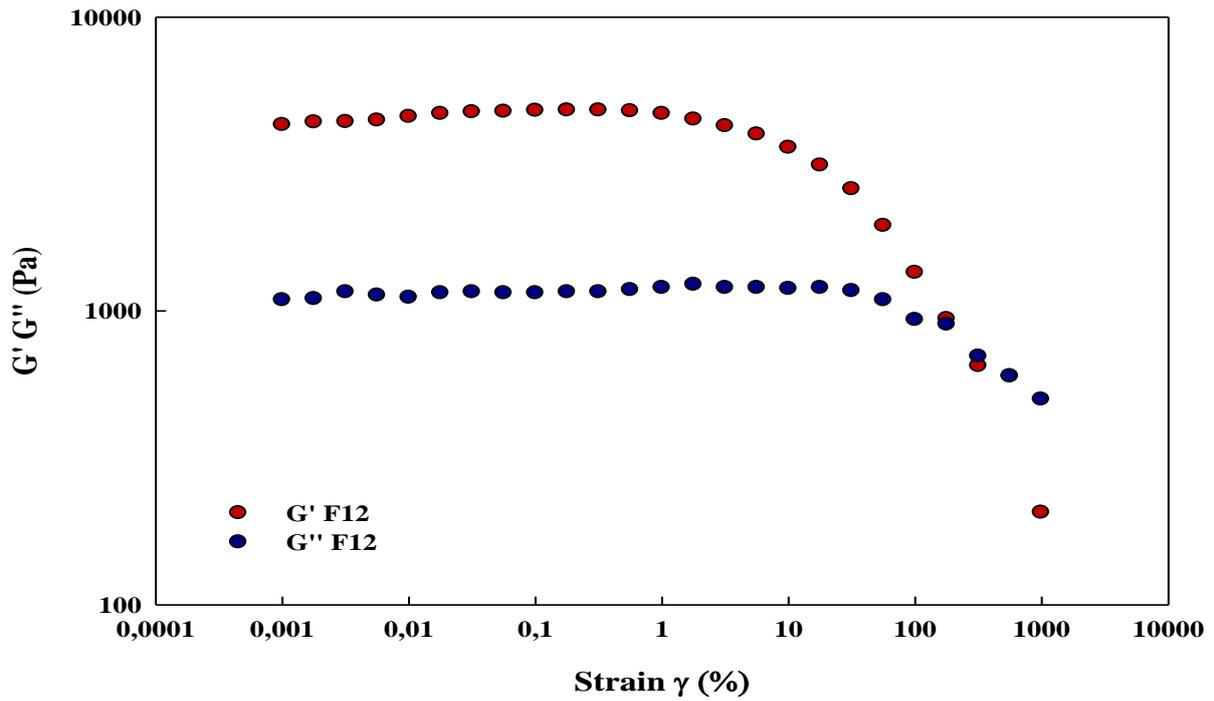
**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film F9 (TPS + 1% Pectine + 0.5%  $\text{TiO}_2$ ) en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$



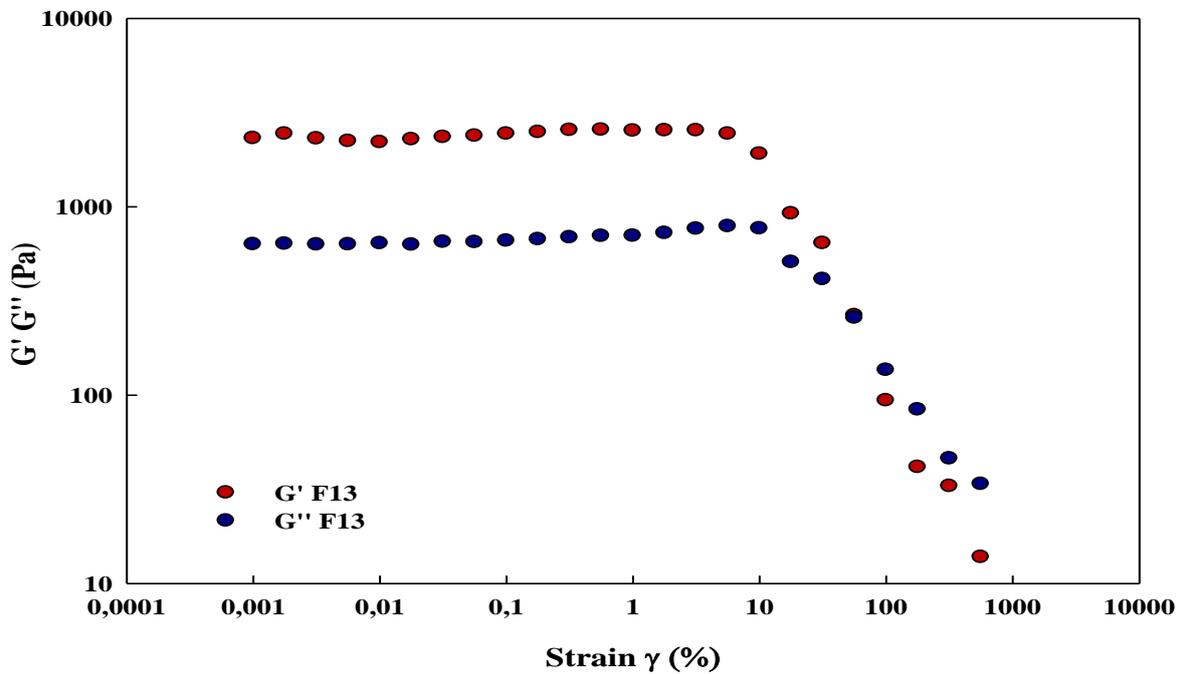
**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film F10 (TPS + 2% Pectine + 0.5%  $TiO_2$ ) en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ C$



**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film F11 (TPS + 3% Pectine + 0.5%  $TiO_2$ ) en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ C$ .

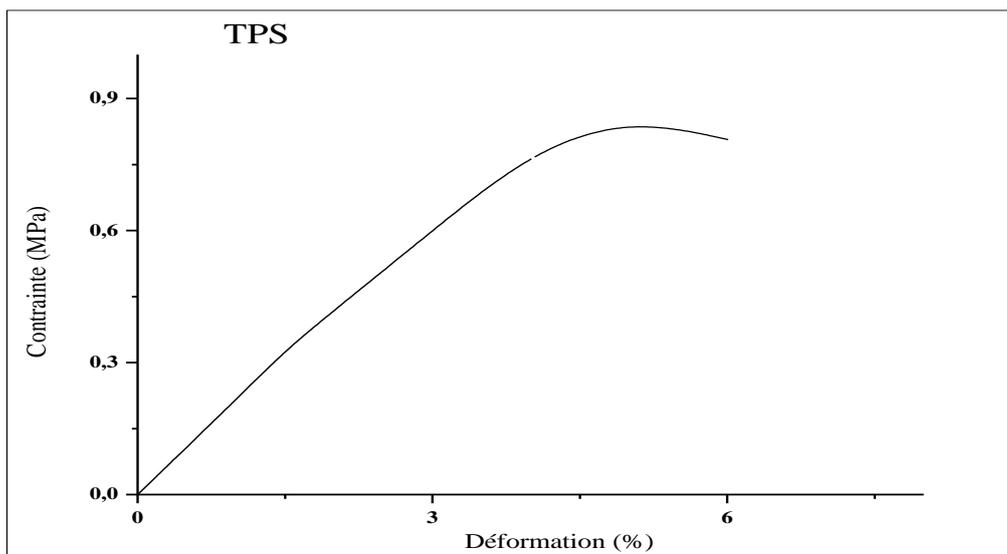


**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film F12 (TPS + 7% Pectine + 0.5%  $\text{TiO}_2$ ) en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$ .

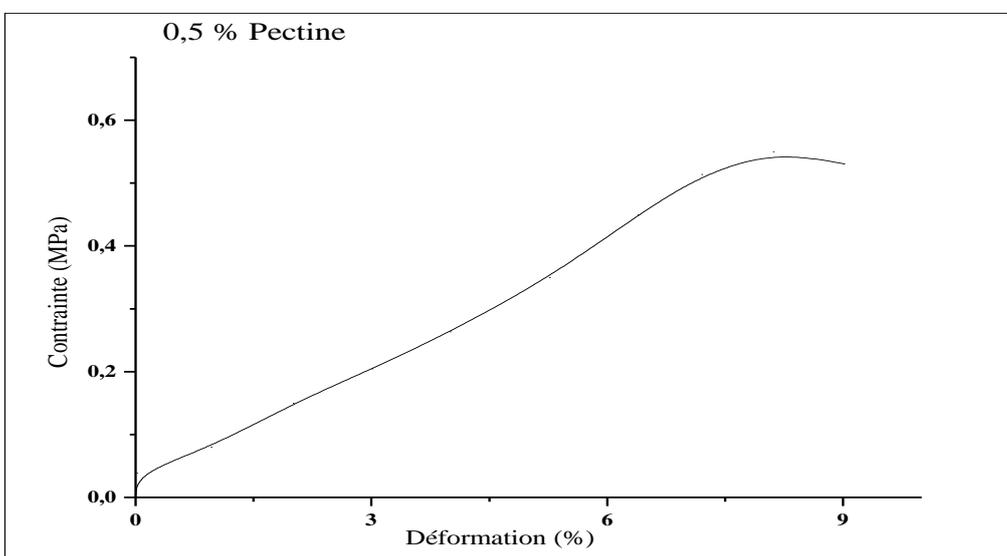


**Figure :** Variation des deux modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  de film F13 (TPS + 10% Pectine + 0.5%  $\text{TiO}_2$ ) en fonction de la déformation,  $T^\circ=20^\circ\text{C}$ .

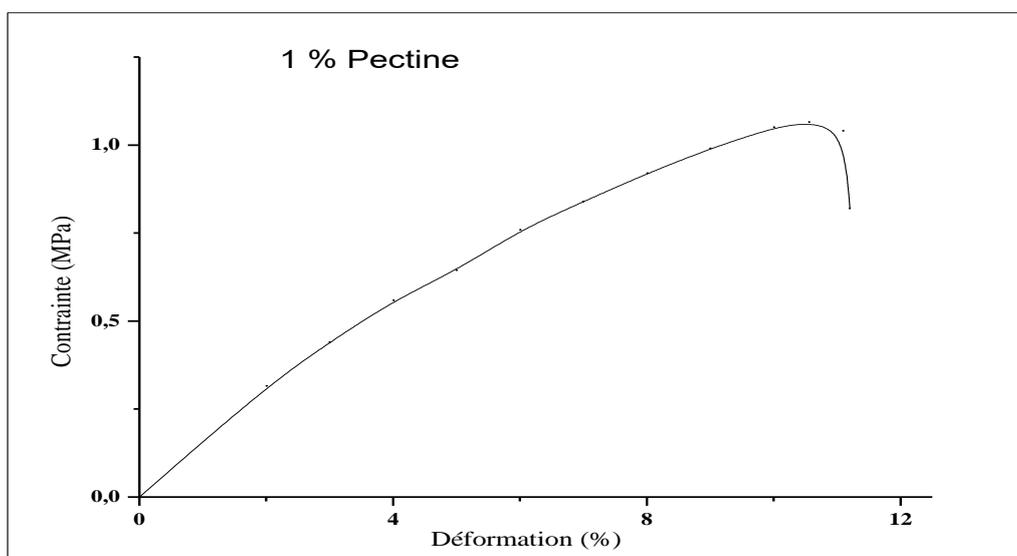
**Annexe II : Les essais de Traction des films obtenus :**



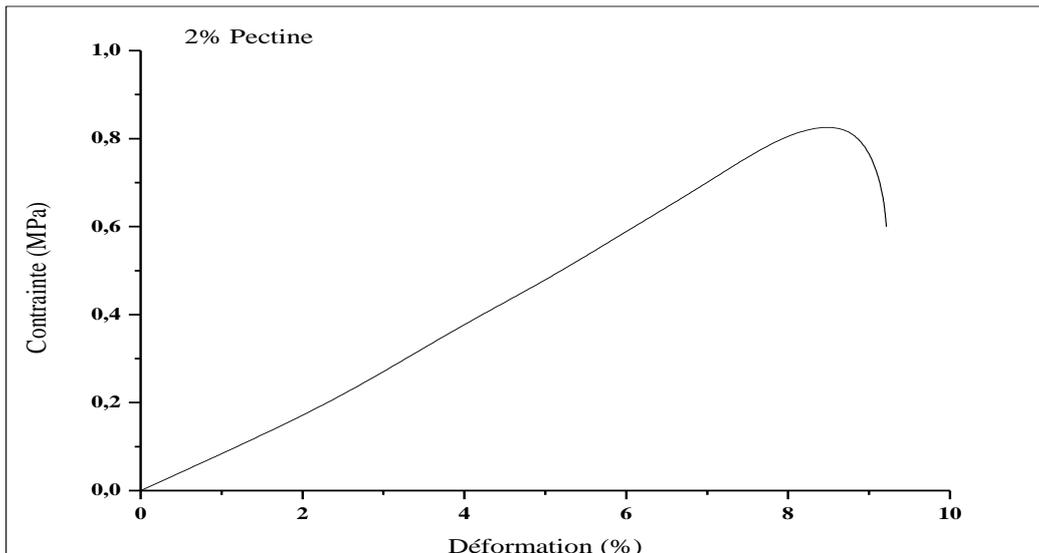
**Figure : L'essai de traction de TPS**



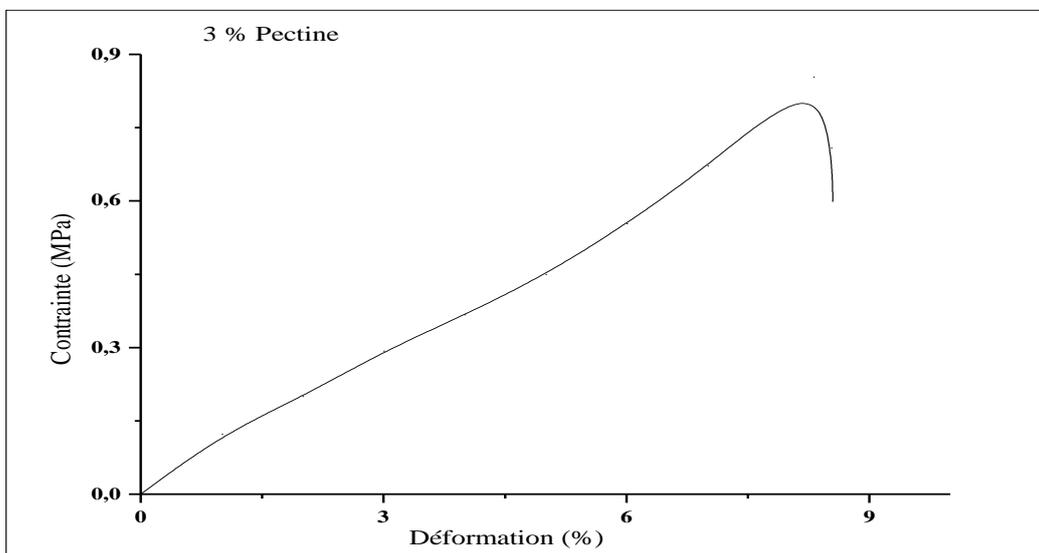
**Figure : L'essai de traction de F1 (TPS + 0.5% Pectine)**



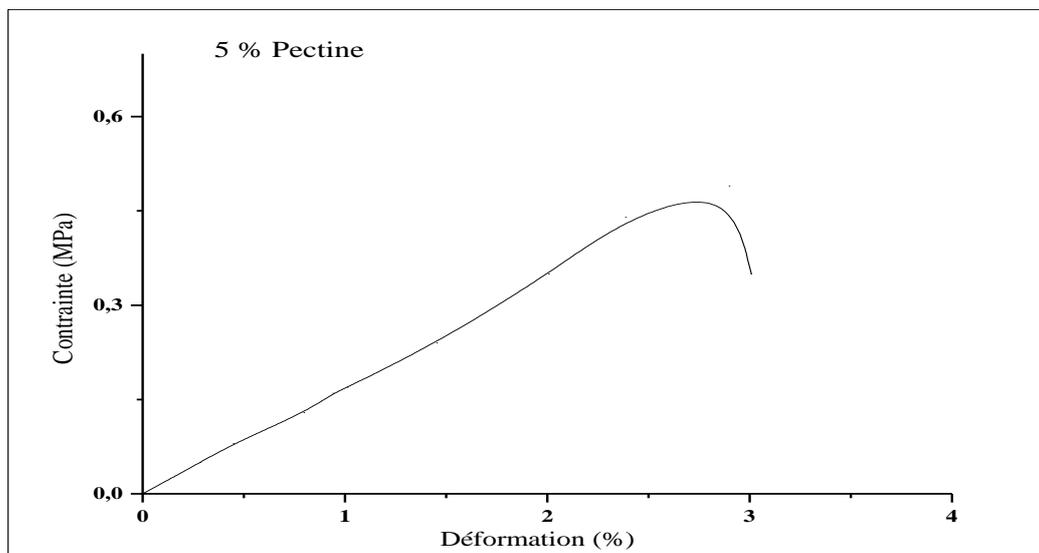
**Figure : L'essai de traction de F2 (TPS + 1% Pectine)**



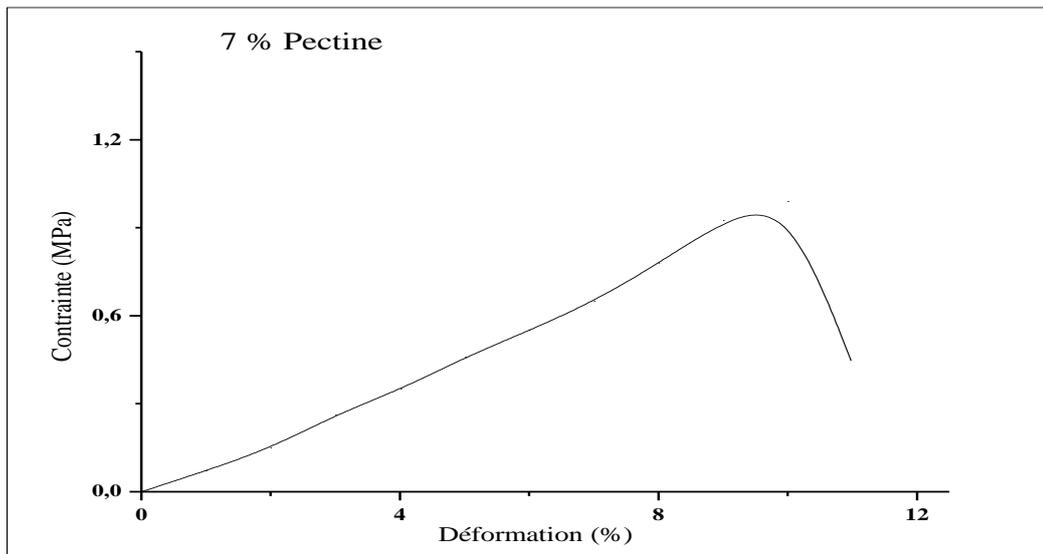
**Figure : L'essai de traction de F3 (TPS + 2% Pectine)**



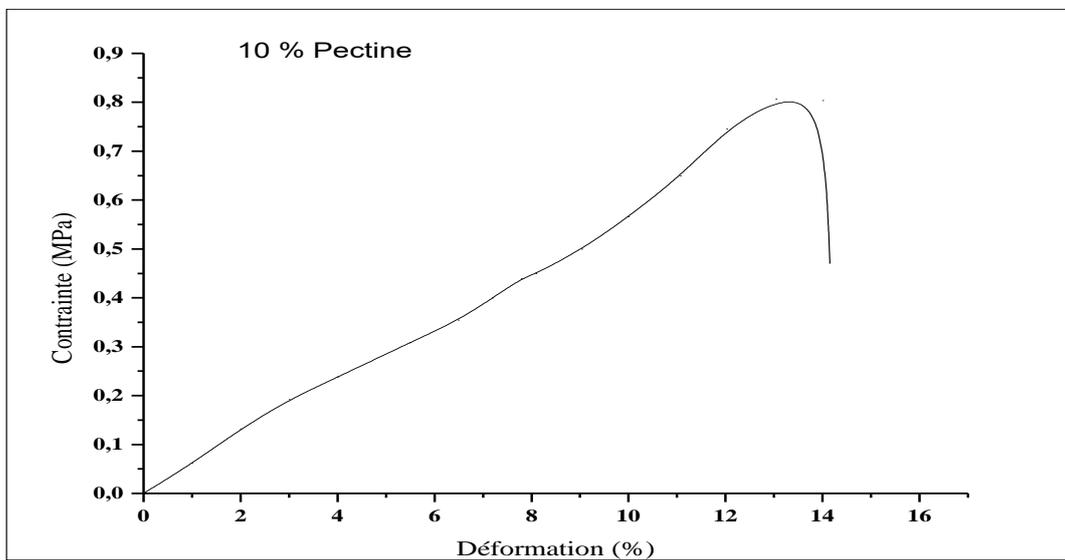
**Figure : L'essai de traction de F4 (TPS + 3% Pectine)**



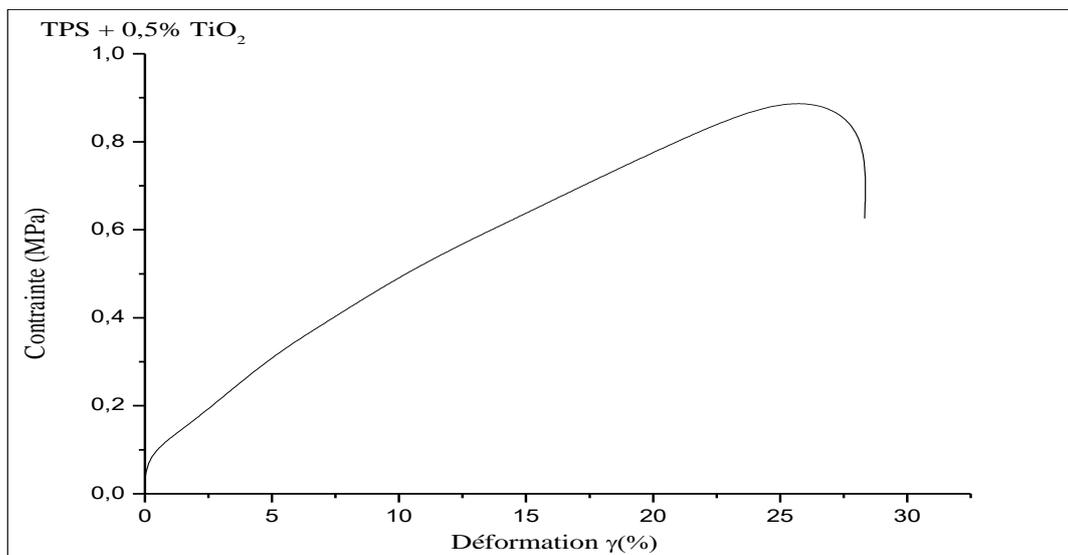
**Figure : L'essai de traction de F5 (TPS + 5% Pectine)**



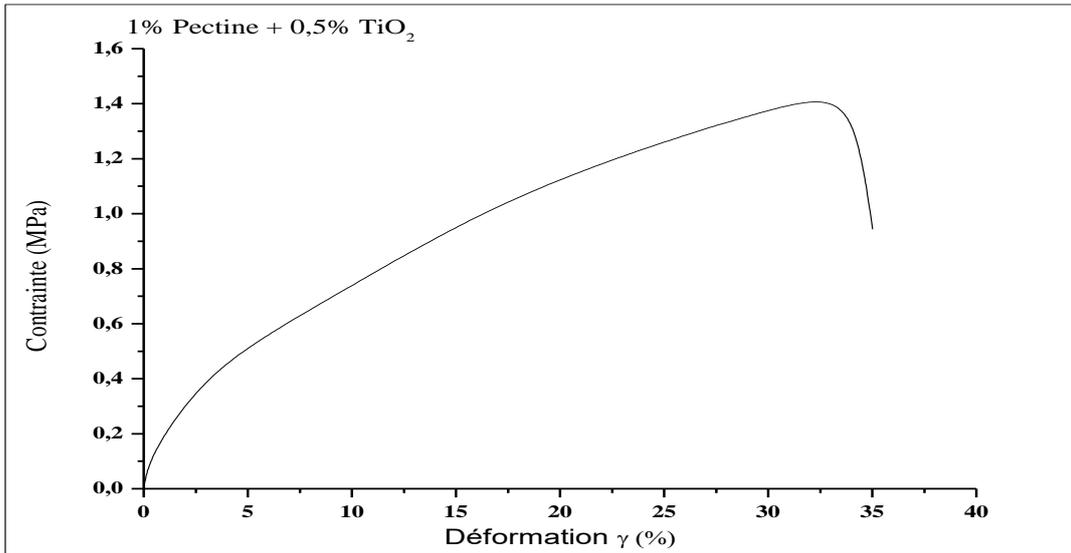
**Figure :** L'essai de traction de F6 (TPS + 7% Pectine)



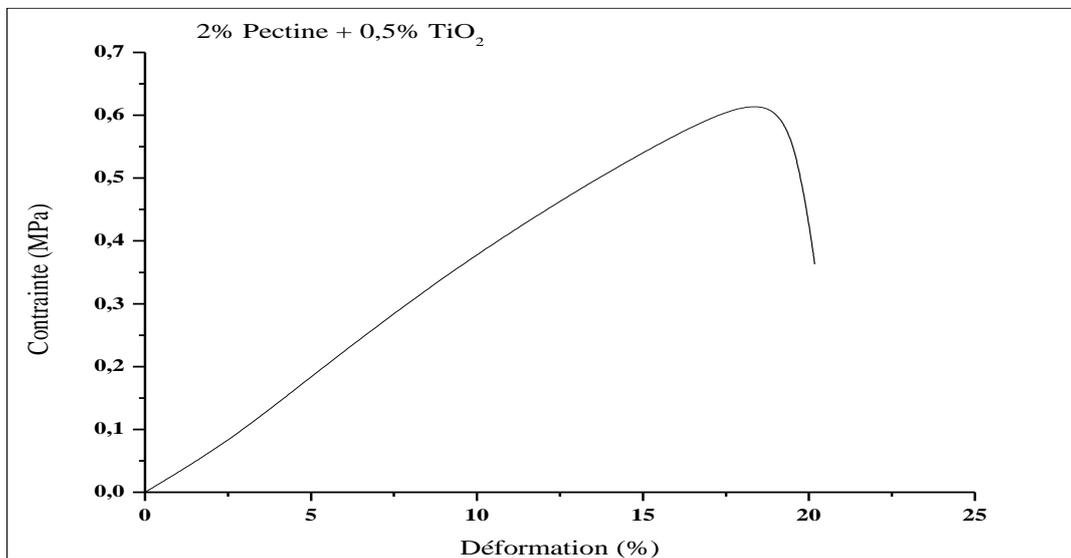
**Figure :** L'essai de traction de F7 (TPS + 10% Pectine)



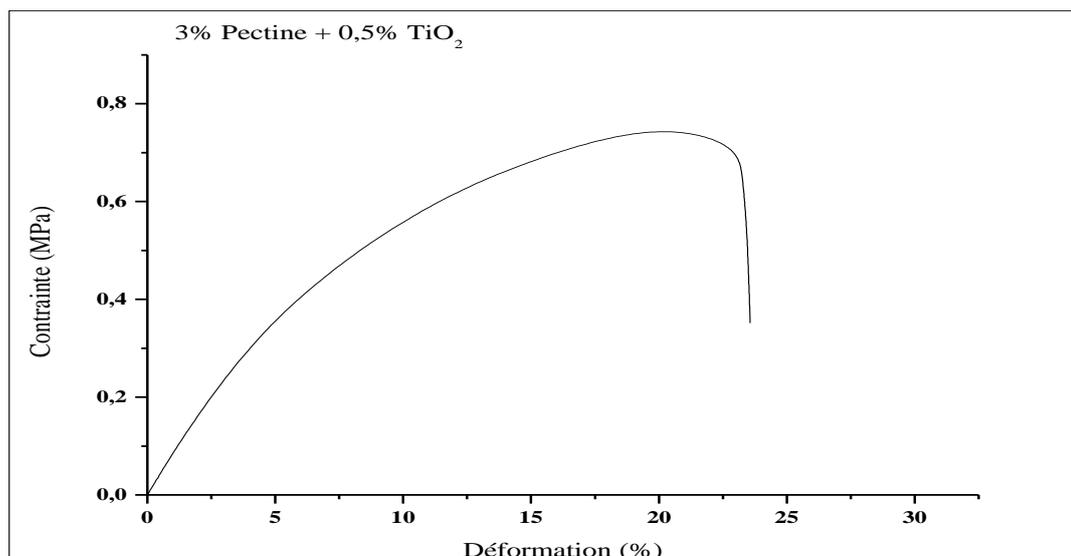
**Figure :** L'essai de traction de F8 (TPS + 0,5% TiO<sub>2</sub>)



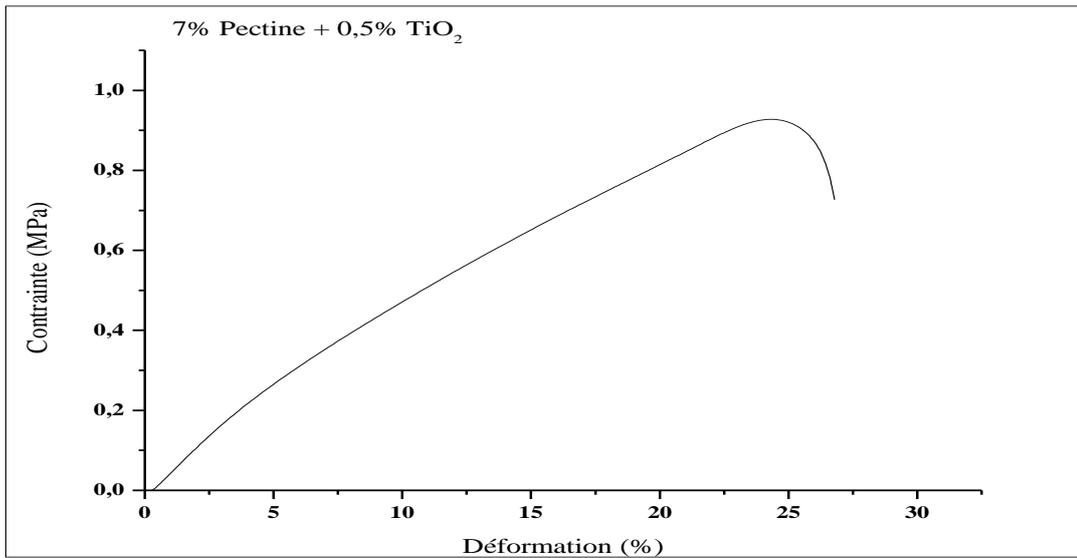
**Figure :** L'essai de traction de F9 (TPS + 1% Pectine + 0.5% TiO<sub>2</sub>)



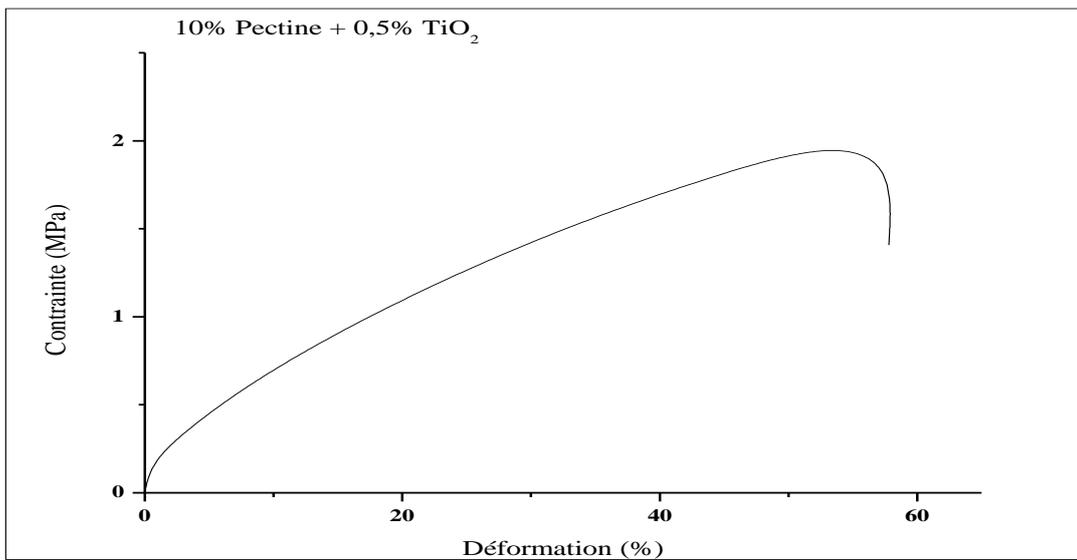
**Figure :** L'essai de traction de F10 (TPS + 2% Pectine + 0.5% TiO<sub>2</sub>)



**Figure :** L'essai de traction de F11 (TPS + 3% Pectine + 0.5% TiO<sub>2</sub>)

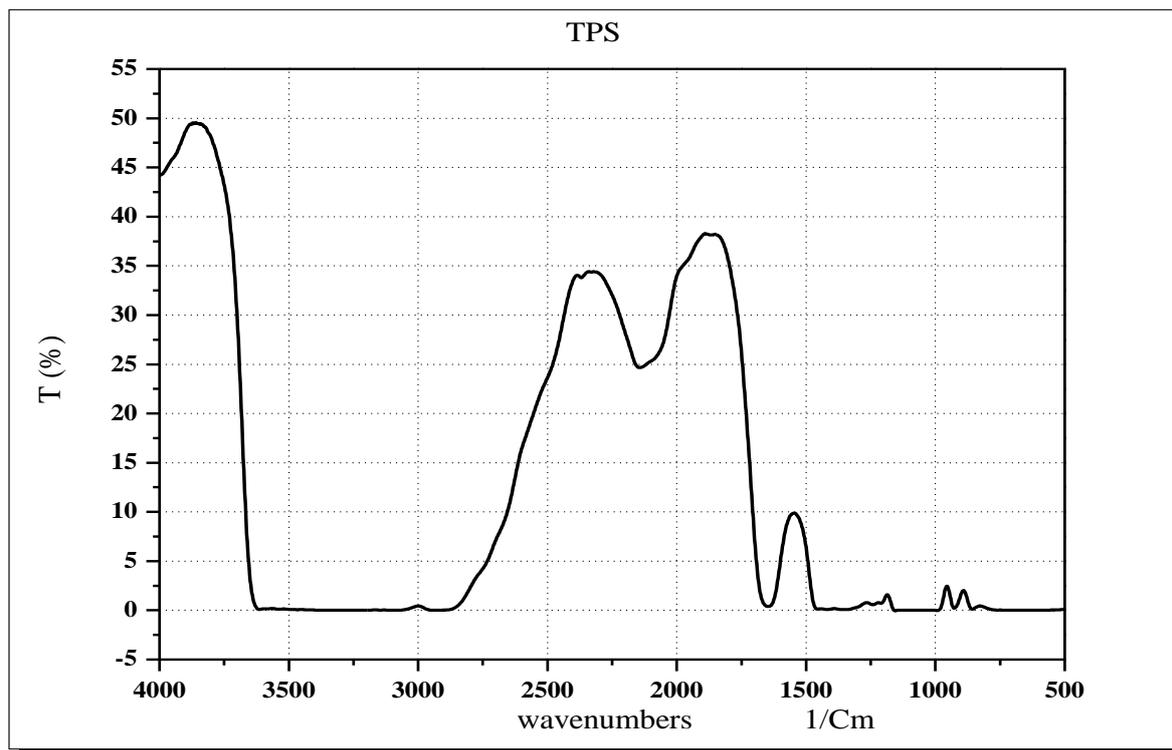


**Figure :** L'essai de traction de F12 (TPS + 7% Pectine + 0.5% TiO<sub>2</sub>)

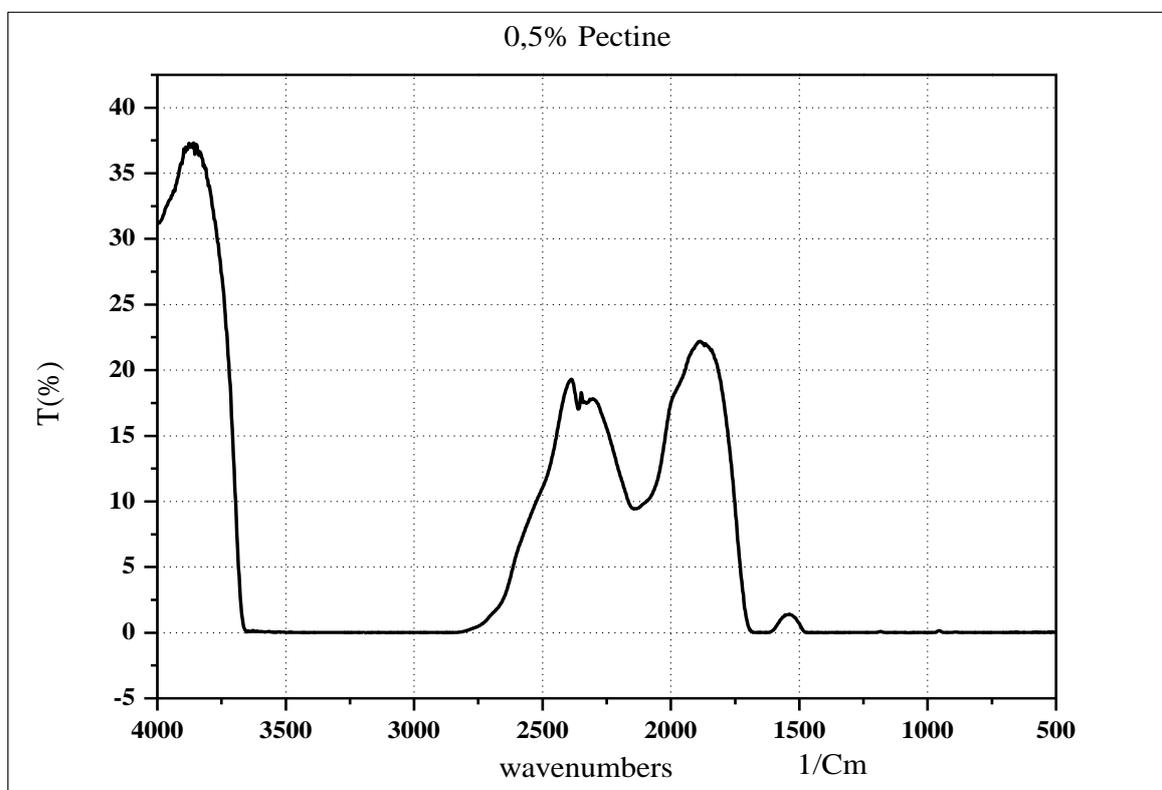


**Figure :** L'essai de traction de F13 (TPS + 10% Pectine + 0.5% TiO<sub>2</sub>)

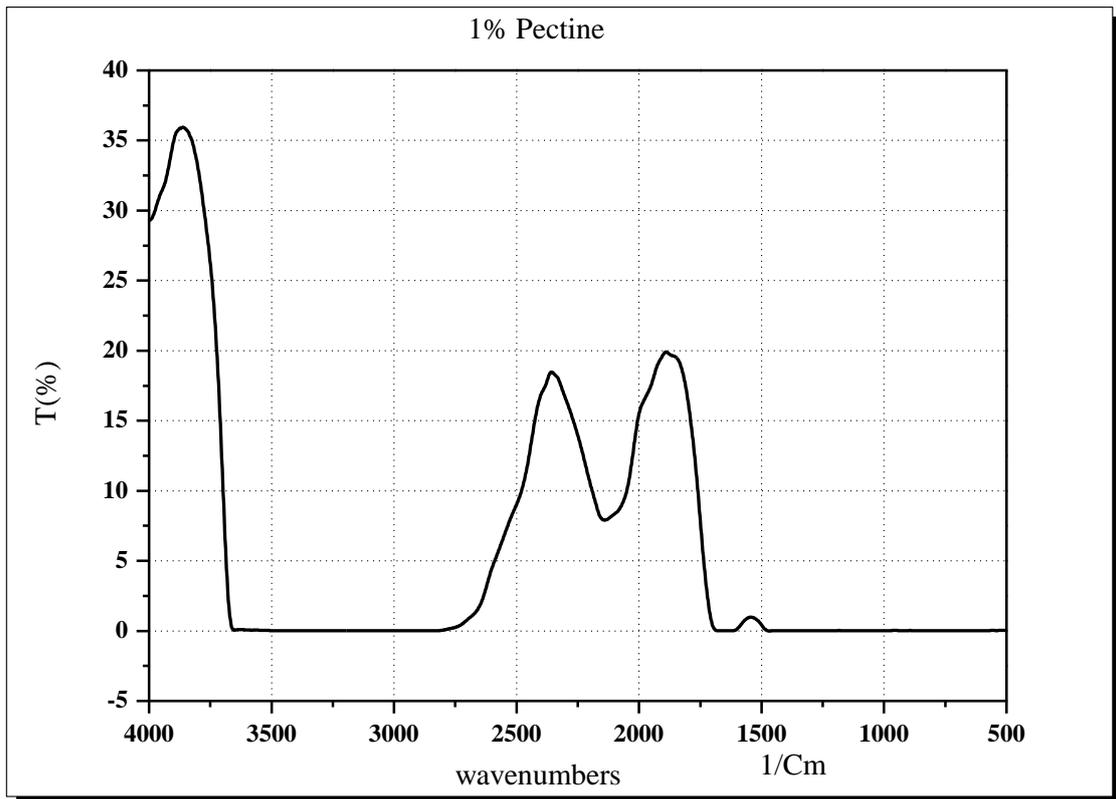
**Annexe III : Résultats FTIR des films obtenus :**



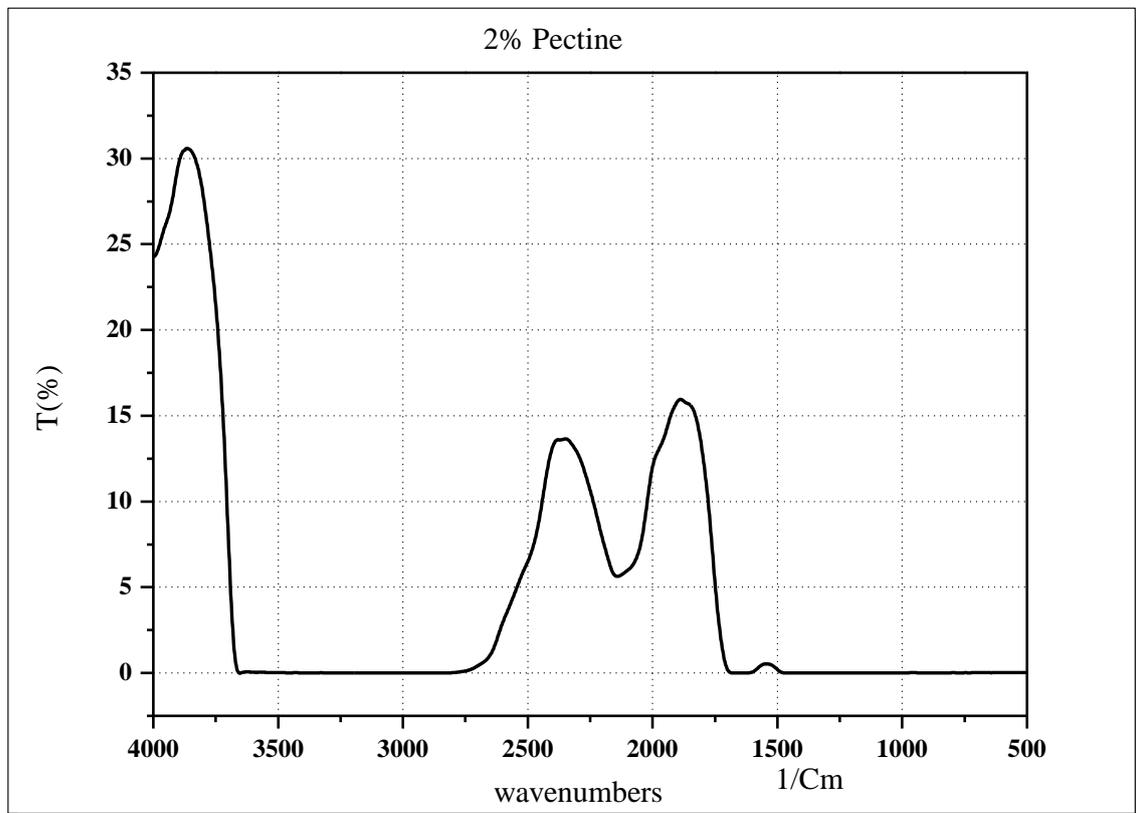
**Figure : Résultat FTIR de TPS**



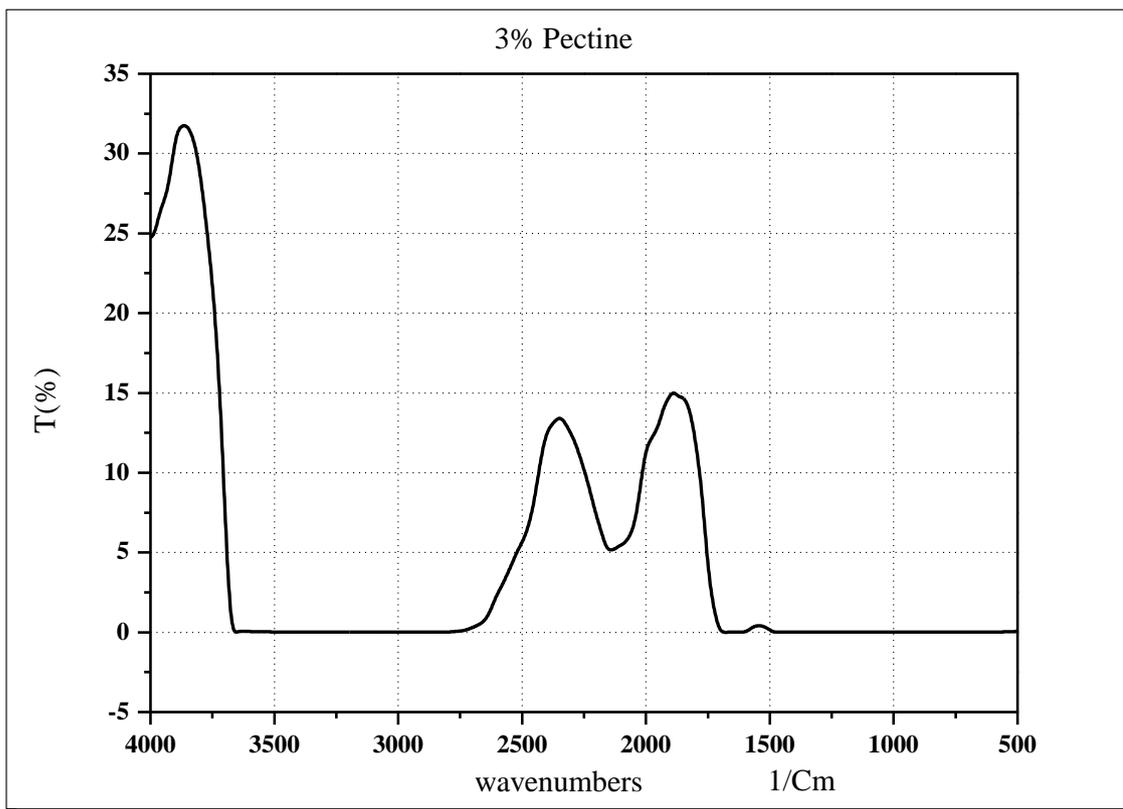
**Figure : Résultat FTIR de F1 (0.5% Pectine).**



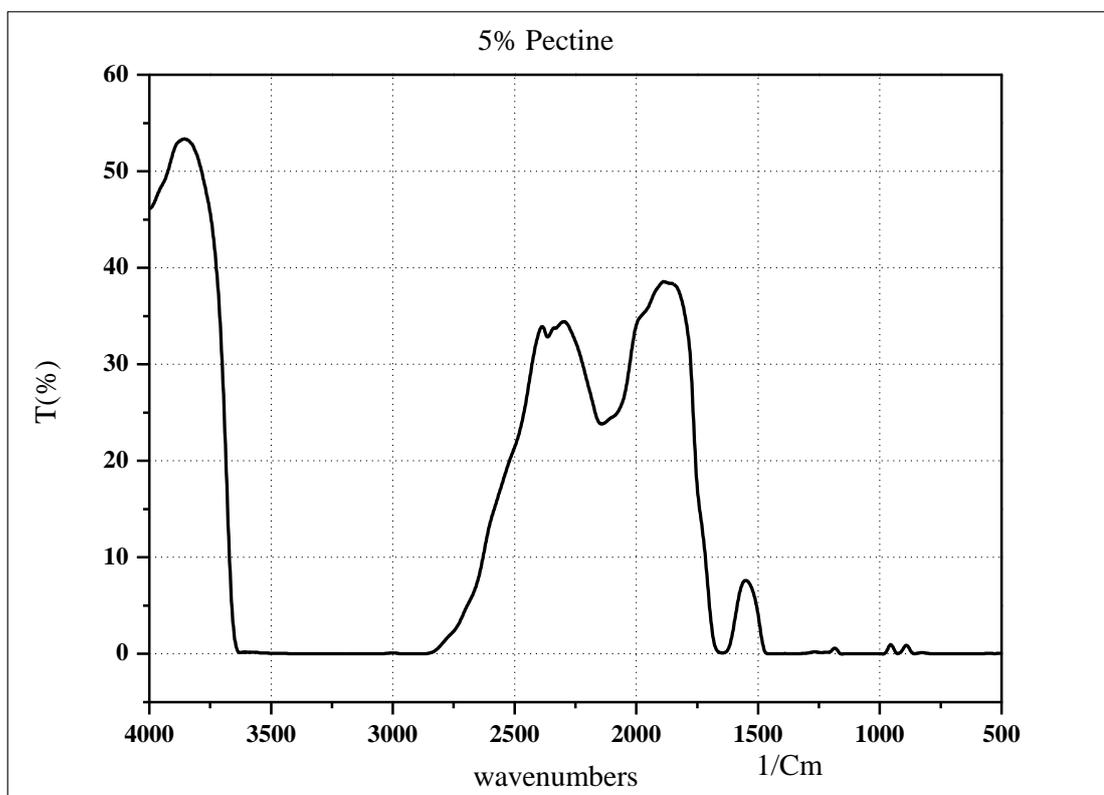
**Figure :** Résultat FTIR de F2 (1% Pectine).



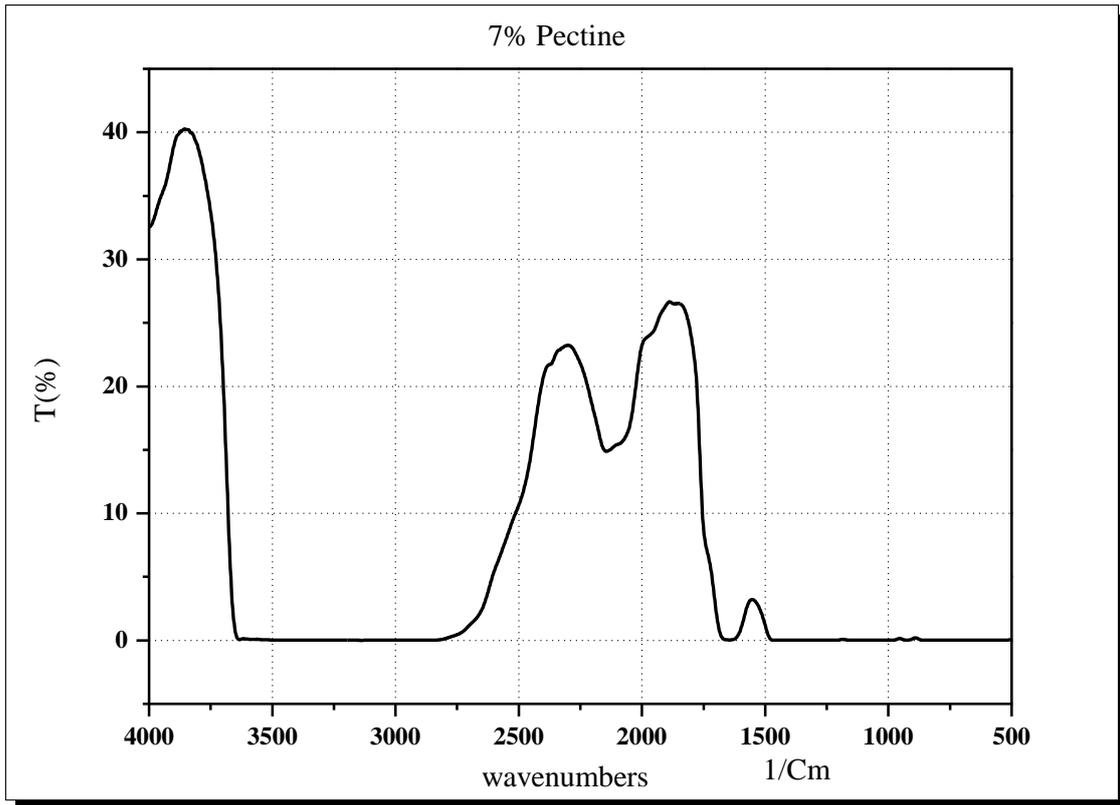
**Figure :** Résultat FTIR de F3 (2% Pectine)



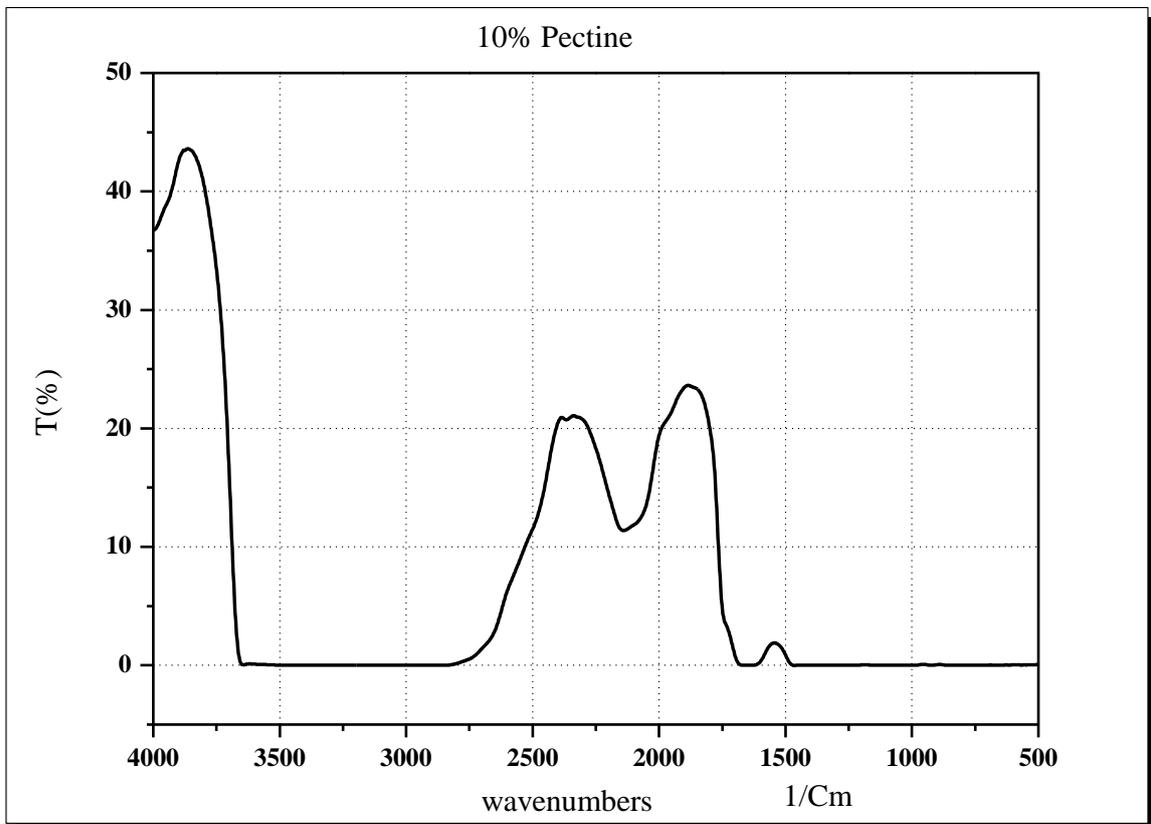
**Figure :** Résultat FTIR de F4 (3% Pectine)



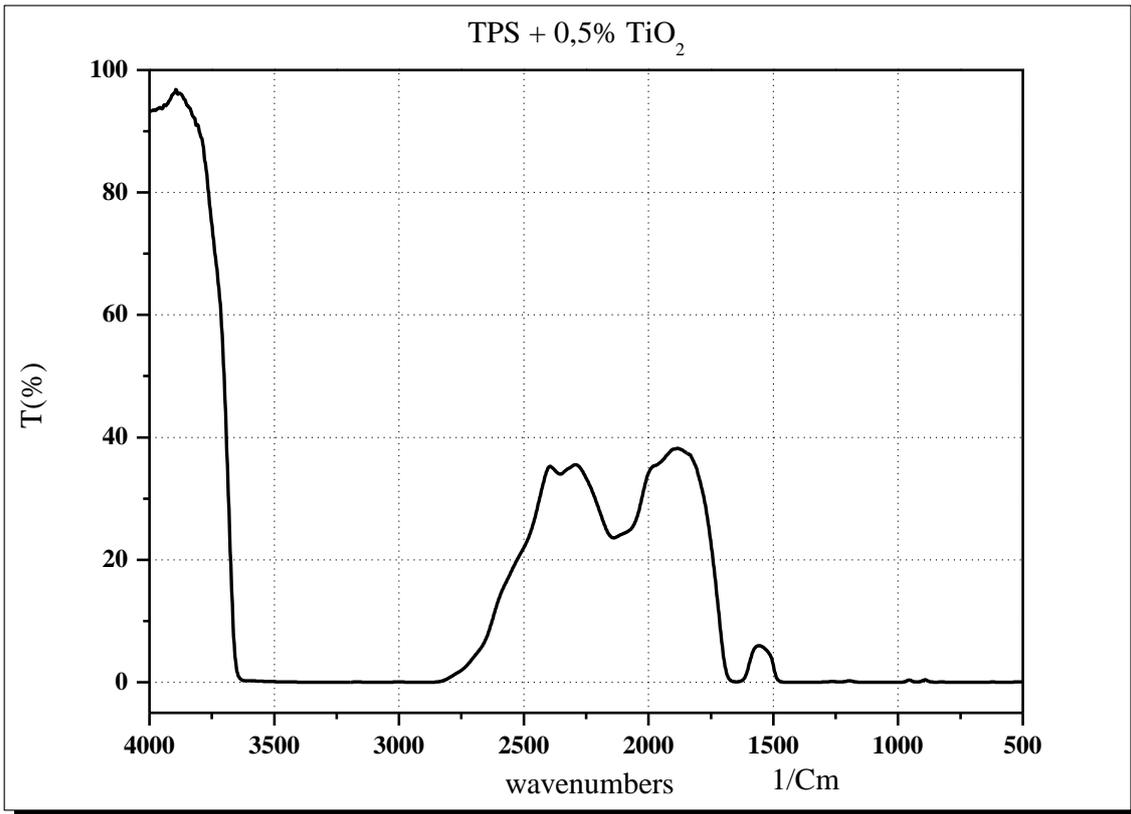
**Figure :** Résultat FTIR de F5 (5% Pectine)



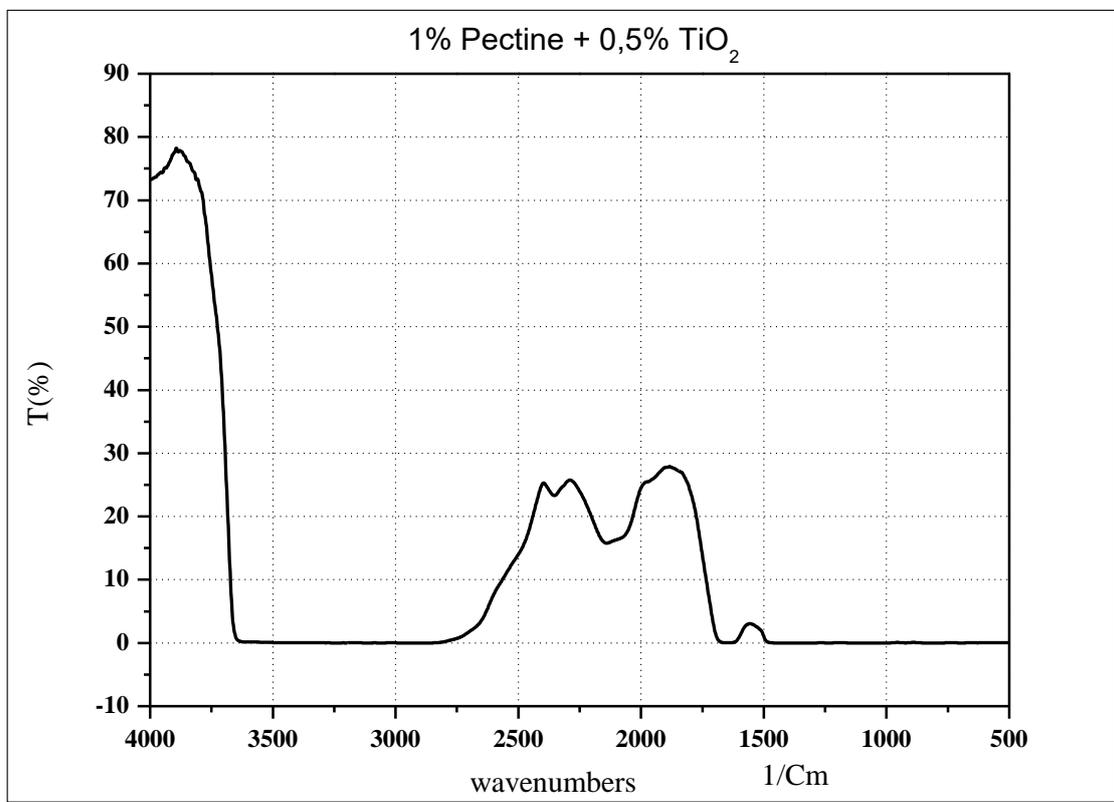
**Figure : Résultat FTIR de F6 (7% Pectine)**



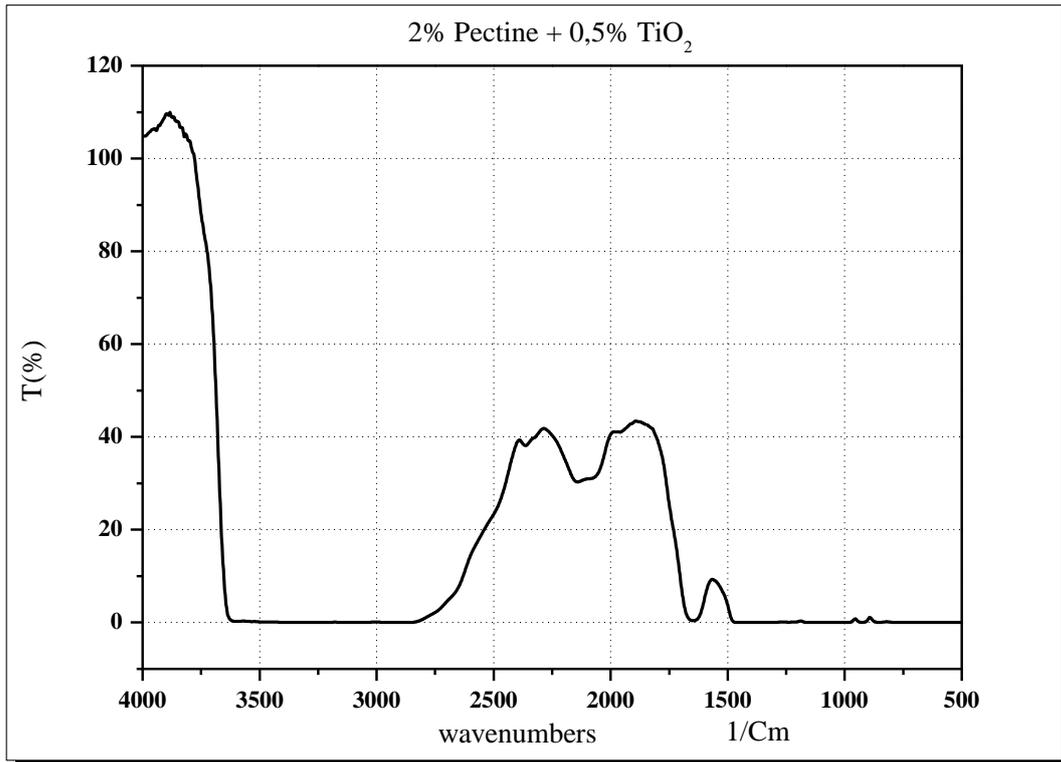
**Figure : Résultat FTIR de F7 (10% Pectine)**



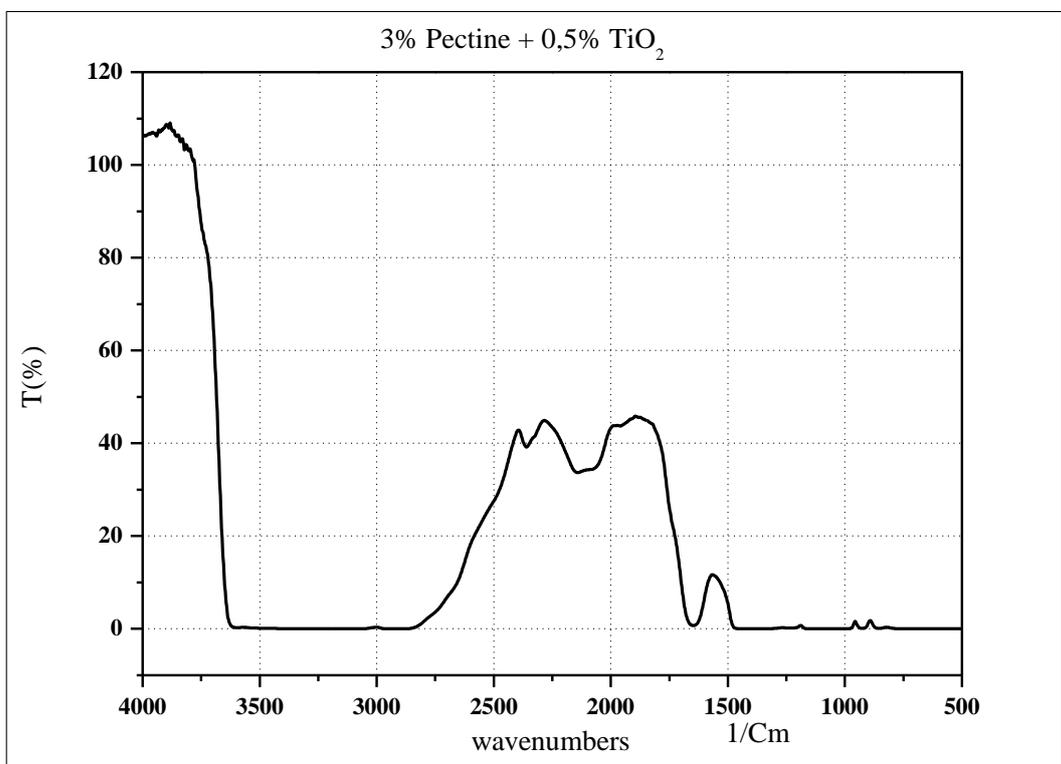
**Figure :** Résultat FTIR de F8 (TPS + 0.5% Pectine)



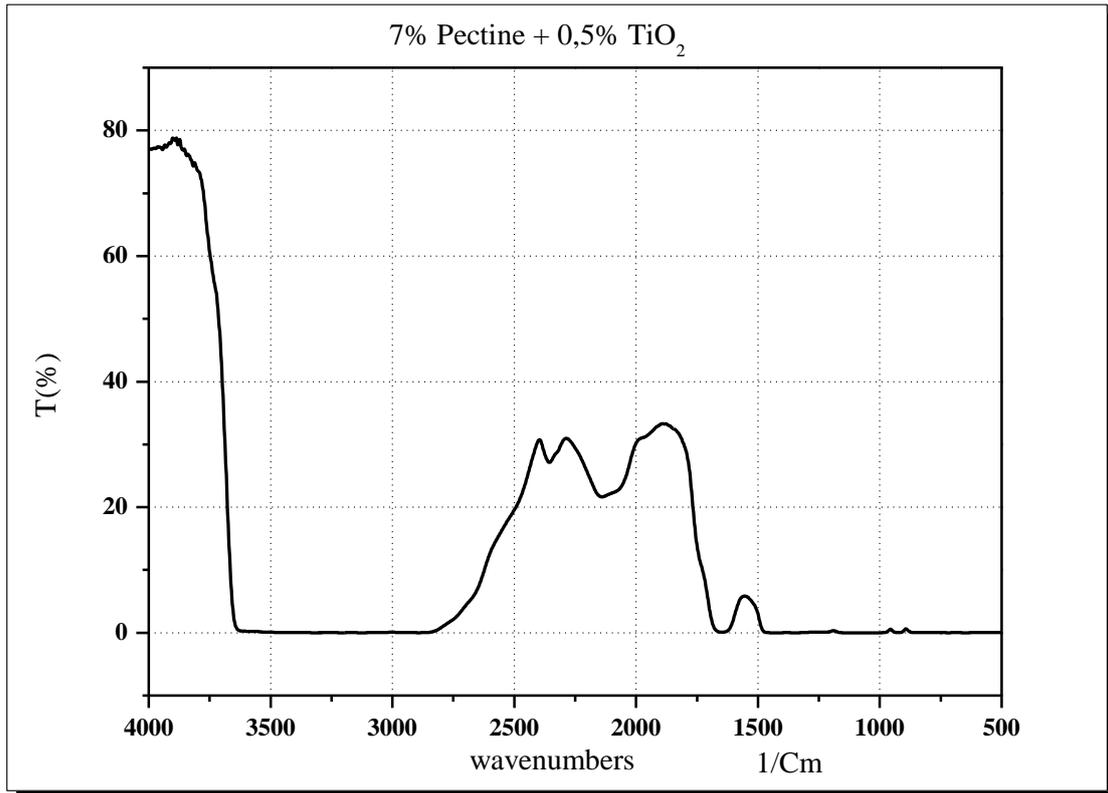
**Figure :** Résultat FTIR de F9 (TPS + 1% Pectine + 0.5% TiO<sub>2</sub>)



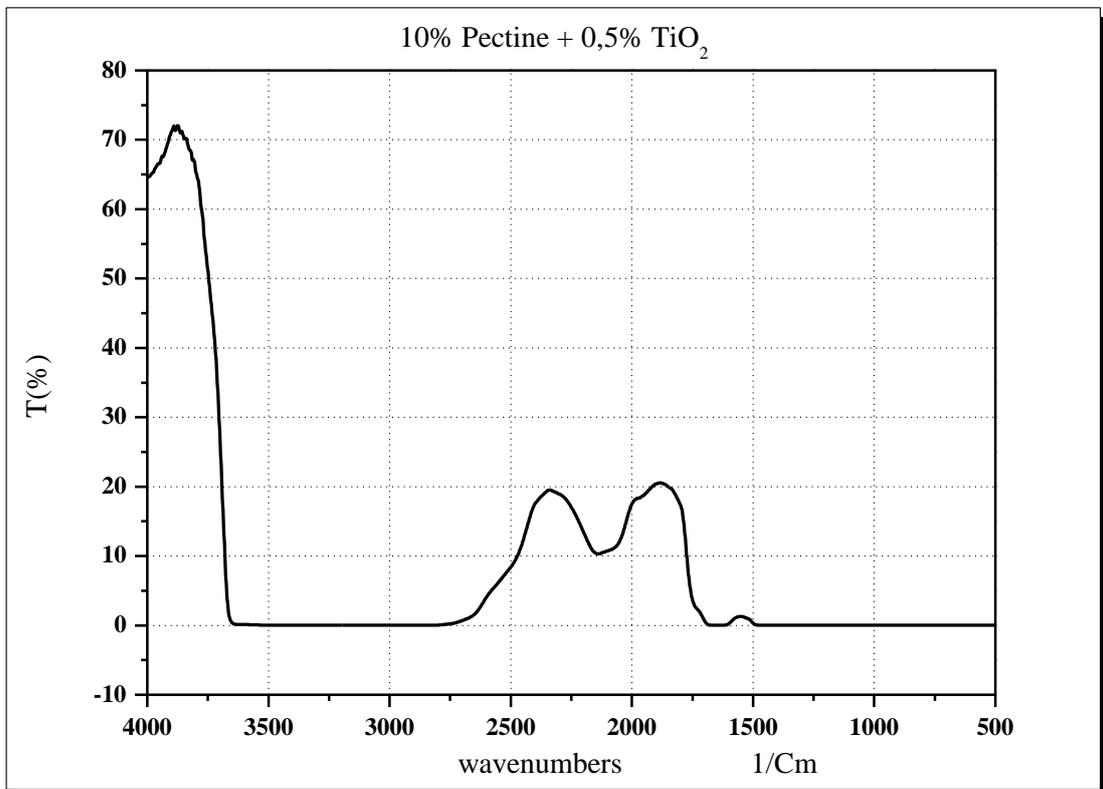
**Figure :** Résultat FTIR de F10 (TPS + 2% Pectine + 0.5% TiO<sub>2</sub>)



**Figure :** Résultat FTIR de F11 (TPS + 3% Pectine + 0.5% TiO<sub>2</sub>)

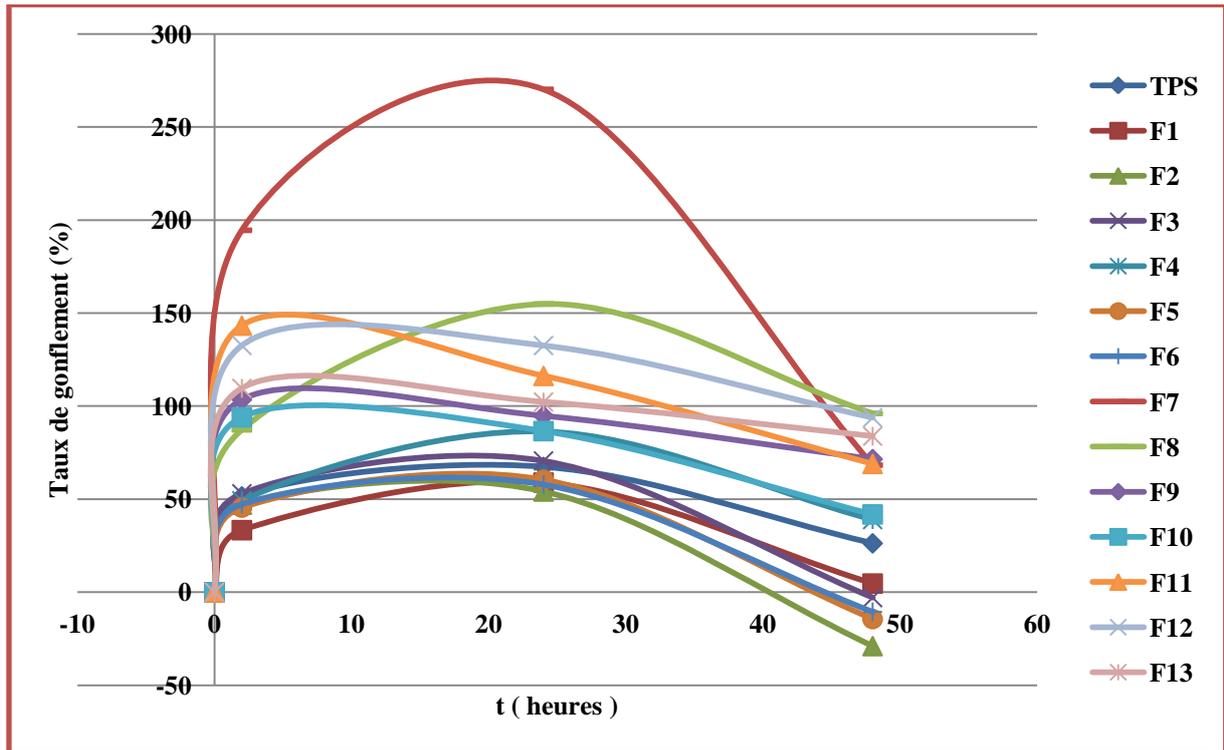


**Figure :** Résultat FTIR de F12 (TPS + 7% Pectine + 0.5% TiO<sub>2</sub>)



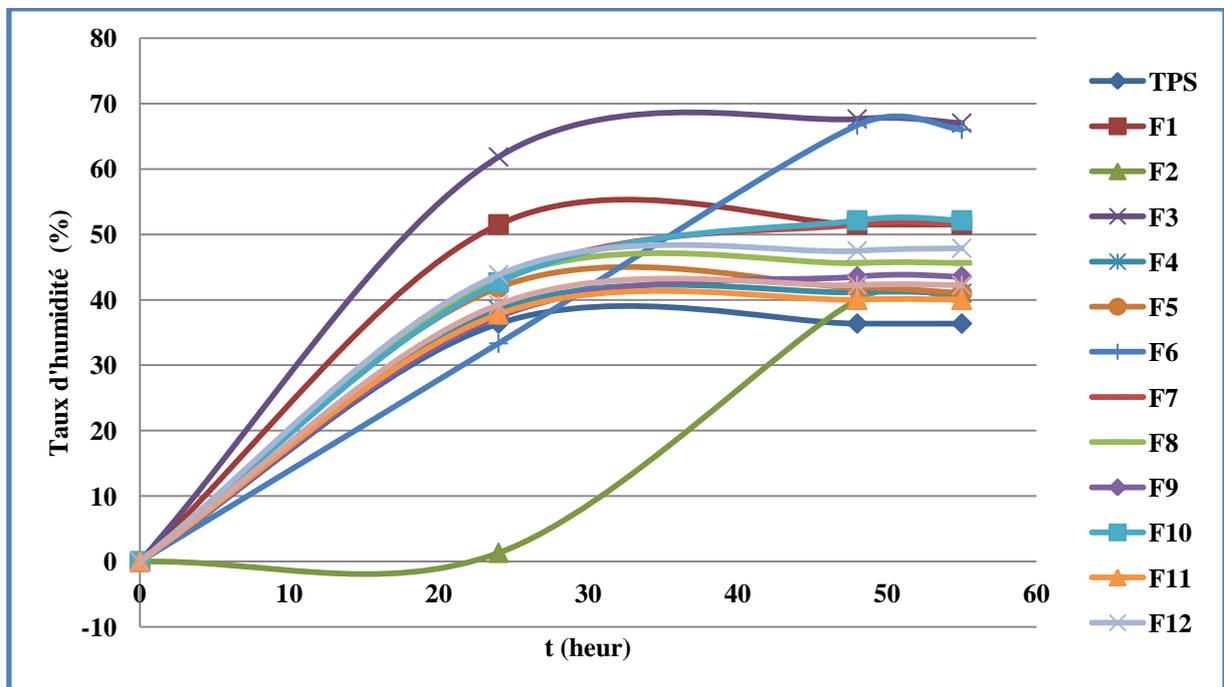
**Figure :** Résultat FTIR de F13 (TPS + 10% Pectine + 0.5% TiO<sub>2</sub>)

**Annexe IV : Résultats de taux de gonflement pour les films obtenus :**



**Figure :** Résultats taux de gonflement des films thermoplastiques obtenus

**Annexe V : Résultats de taux d'humidité pour les films obtenus :**



**Figure :** Le taux d'humidité des films thermoplastiques obtenus

Annexe VI : Résultats du test de biodégradabilité pour les films obtenus

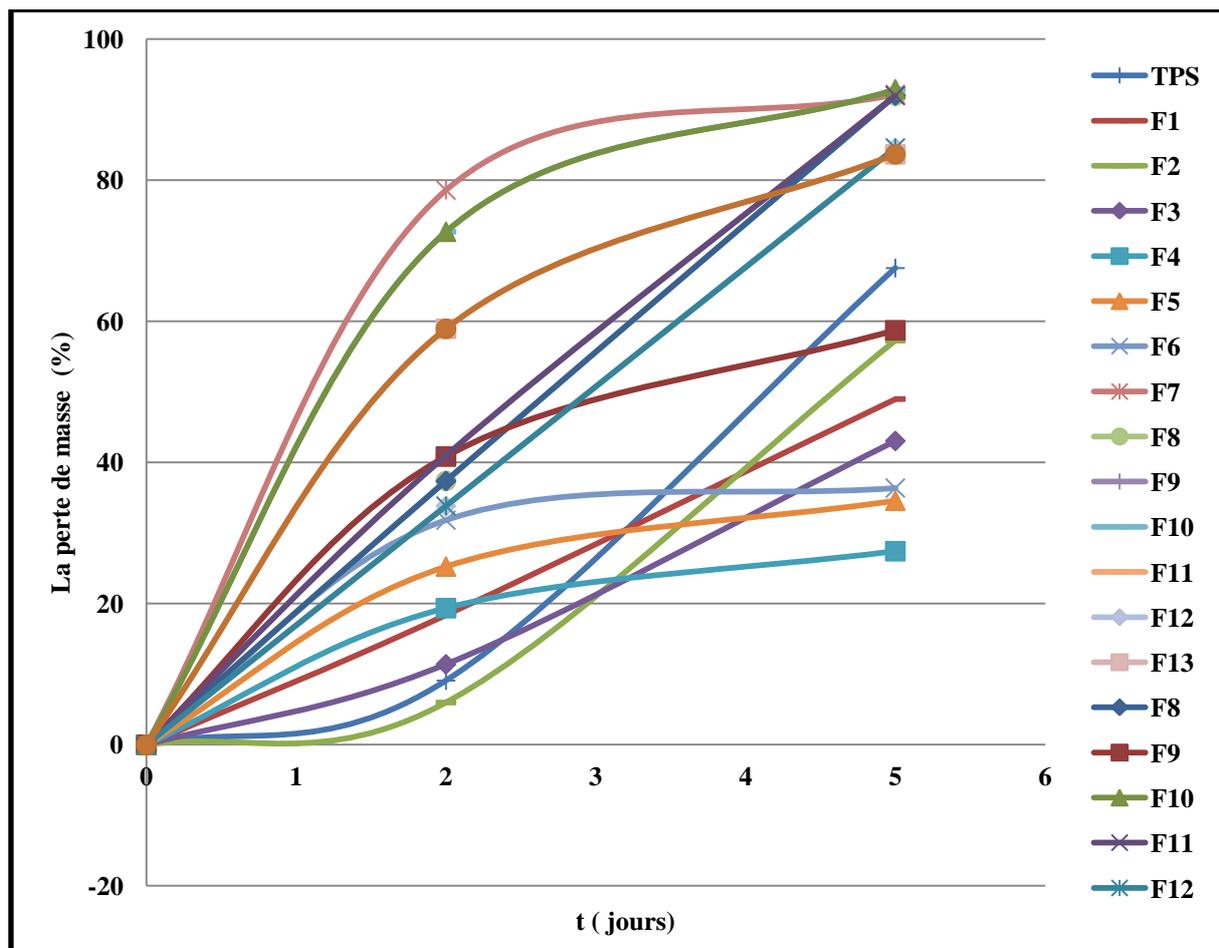


Figure : La perte de masse (%) en fonction du temps pour les films thermoplastiques obtenus.

# Références

---

- [1] BOUABOUD Lahna , OUADFEL Imed Eddine, Élaboration et caractérisations de films composites et nanocomposites à base d'amidon thermoplastique renforcé par la cellulose, Master en Génie des Procédés , UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA – BOUMERDES, 2017.
- [2] <https://alimentation.ooreka.fr/astuce/voir/602655/pectine> juin 2019
- [3] Thomas BEUVIER, Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO<sub>2</sub>(B) nanométrique pour accumulateur lithium-ion, THÈSE DE DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE NANTES UFR SCIENCES ET TECHNIQUES, Le 22 octobre 2009.
- [4] PATRICK COMBETTE, ISABELLE ERNOULT. Physique des polymères, structures, fabrication, emploi, HERMANN Editeurs, France 2005.
- [5] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology (Gold Book), 2e éd. 1997.
- [6] Pr. Pierre van de Weghe, UMR 6226 Sciences Chimique de rennes Equipe Produits Naturels, Synthèse, Chimie Médicinale.
- [7] F.de Champ., 1999, Plastiques au contact de l'eau, des aliments et pour la santé, Technique de l'ingénieur, AM 3 840, pp-4 .
- [8] Dossier Enseignant « VOYAGE EN INDUSTRIE », 2006, Différents types de matières plastiques ; CAP SCIENCES .
- [9] Aubrey, J., Les matières plastiques, documentation & technologie des matériaux, pp-6.
- [10] Cercle National du Recyclage., (Avril 1999). Les emballages plastiques de la fabrication à la valorisation, pp 6-14.
- [11] Reyne,M.,1993,Emballages plastiques, Techniques de l'ingénieur, A 9780, pp2-4.
- [12] Duthoit,M., Gratiot,R.J., (mai 1996),L'industrie de l'emballage plastique, Croissance et grandes manoeuvres ; Sessi N°64, pp-1 .

[13] Institut national de la recherche agronomique INRA, (Octobre 1998), Emballages plastiques alimentaires et sécurité du consommateur.

[14] Paul Pothet, J., 2008, les matériaux d'emballage, édition Dunod, Paris, pp-360.

[15] Farhi,R.,Morel,C.,Chéron,J.,(Octobre2006).Composants auxiliaires, Matières plastiques & adjuvants ,hygiène et sécurité, INRS .

[16] Totelin,C.,2012,Principes généraux de la stabilisation et composition des thermoplastiques, pp-27 .

[17] Aldalbahi A. ; Chu J. ; Feng P. ; et in het Panhuis M ;Conducting composite materials from the biopolymer kappa-carrageenan and carbon nanotubes. Beilstein Journal of Nanotechnology, 3 : p. 415-427, 2012.

[18] Briel B. and Vilain L. ; Vers l'agriculture durable. Educagri Editions, 1999.

[19] NF EN 13432 -Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation - Programme d'essai et critères d'évaluation de l'acceptation finale des emballages." Afnor, 2000 .

[20] Avérous L. ; Etude de systèmes polymères multiphasés: approche des relations matériaux-procédéspropriétés [Rapport] : Habilitation à diriger des recherches. - [s.l.] Université de Reims Champagne-Ardenne, 2002.

[21] JARROUXN. ; Les Biopolymeres différentes familles, propriétés et applications. Article / Réf : Am3580 V1, 10 oct. 2008.

[22] Théo EFSTATHIOU, Christian NIO, Analyse des polysaccharides, Date de publication : 10 mars 2008 (TECHNIQUES DE L'INGENIEUR).

[23] Linden G.D. ; Lorient-Biochimie agro-industrielle: Valorisation alimentaire de la production agricole, MASSON Paris Milan Barcelone 1994.

[24] Tester R. ; F J.; Karklas X. Qi-Starch—composition, fine structure and architecture, Journal of Cereal Science 39, 151-165,2004.

[25] Turenc O., Biopolymers. InDunford, N. T; Food and Industrial Bioproducts and Bioprocessing, Stillwater, John Wiley & Sons.(chap. 11, p. 267-293).2012 .

- [26] Avérous L. ; Starch-Based Sustainable Materials. In Habibi, Y. et Lucia. L. A; Polysaccharide Building Blocks – A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials. Hoboken, John Wiley & Sons,(cha, 12, p. 307-330),2012
- [27] Vazquez A. ;Foresti M.L; etCyras V; Production, Chemistry and Degradation of Starch Based Polymers. In Plackett, D; Biopolymers, Chichester, John Wiley & Sons.(chap. 2, p. 15-42). 2011.
- [28] Carvalho A. ; J F; Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. In Belgacem, M. N. et Gandini, A; Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Oxford, Elsevier. (chap. 15, p. 321-343). 2008
- [29] Lapointe R. ; Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives. Essai de maîtrise, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, (p :89). 2012 .
- [30] Gupta K. ; M. Starch Based Composites for Packaging Applications. In Pilla, S; Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications, Salem, Scrivener Publishing, (chap. 8, p. 189-265).2011.
- [31] Rudnik E. ;Compostable Polymer Materials. Oxford, Elsevier. 2010 .
- [32] JACQUINET P. ; Utilisation des matériaux composites. pagination multiple. Paris : Hermès, 1991.
- [33] V ; Randrembason-Biocompositesamidon-cellulose: Elaboration, Caractérisation et Modélisation du Comportement Viscoélastique, Thèse, Université de Montpellier II, 2005.
- [34] J. J. G. van Soest K. ;Benes D. ; de Wit-The influence of starch molecular mass on the properties of extruded thermoplastic starch, Polymer 37,3543-3552,1996.
- [35] Averous L. ;Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch, Journal of macromolecular science, Vol. C44, No. 3, 231-274, 2004.
- [36] Taylor G. ; The formation of emulsions in definable fields of flow. Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences, 1934.

[37] Gérard TILLY : Product manager Cargill Texturizing Solutions – 50500 Baupré – France  
10 déc. 2010(Techniques de l'Ingénieur).

[38] Melle CHETOUANI ASMA, Elaboration et Bioévaluation de nouvelles classes d'hydrogels à base de pectine avant et après son oxydation par le periodate et/ou par le chlore actif et étude de leurs effets sur les comportements physico-chimiques et biologiques de la gélatine et du chitosane , thèse Doctorat en Sciences, UNIVERSITE FERHAT ABBAS – SETIF-1 2015. (Paquot et al., 2010).

[39] Philippe BLANCHART : Professeur émérite - ENSIL – ENSCI, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER) - ESTER Technopole, Limoges, France  
10 juin 2019 (TECHNIQUE DE L'INGENIEUR).

[40] E.A.L.B Rhim and Lewis NG; Avérous and Halley, 2009, Bioengineering and molecular biology of plant pathways, (2007).

[41] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Glyc%C3%A9rol>

[42] C. Bangyekan, D. Aht-Ong, K. Srikulkit, Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films, Carbohydr. Polym. 63 (2006) 61–71, <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.07.032>. (2005).

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

[44] 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

[45] Poster de Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI) - CHERAGA -

[46] BENBETTAIEB Nasreddine, Influence de traitements de réticulation sans solvant sur les propriétés de films à base de gélatine et chitosan encapsulant ou non des antioxydants naturels : caractérisations physico-chimiques et application, THÈSE de doctorat, l'université de Carthage, 2015.

[47] Science et Surface - Centre Scientifique Auguste Moiroux - Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR, 24/08/2015.