

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

Mémoire

Elaboration et étude des propriétés mécaniques et rhéologiques des films bioplastiques a base d'amidon par l'incorporation des oxydes métalliques (TiO₂,ZnO).

Présenté par :

TOUAIT FATMA

RACHEDI IMANE

Encadré par :

Dr. Khalida Boutemak

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de chimie Organique de la Faculté de chimie industrielle de l'Université SAAD DHALAB - Blida 1.

Tout d'abord, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la patience, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Nous remercions notre promotrice <<Dr.khalida Boutemak>> , pour la confiance qu'elle nous a témoignée tout au long de ce travail et pour nous avoir éclairé par ses conseils , pour son désir de faire de nous les meilleurs, et avoir été toujours à nos côtés pour mener à bien notre travail.

Nous remercions également à Mme zahira, l'ingénieur de Laboratoire de chimie organique, pour sa gentillesse.

Nous remercions également à nous adorables familles respectives pour leur soutien et leurs encouragements, surtout dans les moments difficiles, pour poursuivre nos études supérieures et préparer ce mémoire.

Nous voudrions exprimer toute notre amitié à tous les membres du laboratoire pour leur gentillesse, le partage des connaissances scientifiques, leur soutien, leur joie de vivre qu'ils font rayonner autour d'eux.

Enfin, nous ne saurions oublier de remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, et qui ont été d'un soutien qu'il soit moral ou matériel.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents pour leur affection, leur amour, leur soutien et leur encouragement.

Ma sœur Nazîha.

Mon frère Mohamed.

Mon fiancé Mohamed et toute sa famille.

Mon adorable binôme Imane et toute sa famille.

Tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour.

Toutes ces personnes qui m'ont accueilli et aidé pendant cette mémoire.

Enfin pour Tous les gens qui m'estiment espérant bien que je n'ai oublié Personne, spécialement pour le groupe de génie des polymères (M2)

<<fatma >>

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents pour leur affection, leur amour, leur soutien et leur encouragement.

Mes sœurs Chahrazed et Yasmine.

Mon frère Amine.

Mon fiancé Ahmed et toute sa famille.

Mon adorable binôme Fatma et toute sa famille.

Tous mes enseignants du primaire jusqu'à ce jour.

Toutes ces personnes qui m'ont accueilli et aidé pendant cette mémoire.

Enfin pour Tous les gens qui m'estiment espérant bien que je n'ai oublié Personne, Spécialement pour le groupe de génie des polymères (M2).

<< Imane >>

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I.1 : Les différentes familles de polymères biodégradables.

Figure I.2 (a) : *Structure de l'amylose.*

Figure I.2. (b) : *Structure de l'amylopectine.*

Figure I.3 : Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (Grossissement $\times 280$).

Figure I.4 : transformation hydro-thermique d'un grain d'amidon.

Figure I.5 : Structure chimique du xanthane.

Figure I.6.1 : Les différentes structures de TiO_2 (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite (Ti en gris et O en violet).

Figure I.6.1.a : Maille élémentaire de TiO_2 rutile (Ti en gris et O en violet).

Figure I.6.1.b : Maille élémentaire de TiO_2 anatase (Ti en gris et O en violet).

Figure I.6.1.c : Maille élémentaire de TiO_2 brookite (Ti en gris et O en violet).

Figure I.7 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (A, B).

Figure I.8 : Structure schématique (Wurtzite) du ZnO .

CHAPITRE II

Figure II.1 : Etapes expérimentales de préparation des différents films.

Figure II.2. : Appareil FT-IR utilisé.

Figure II.3 : Machine de test de traction (ZWICK, modèle Roell Z0.1).

CHAPITRE III

Figure III.1 : Photographies des films plastiques à base d'amidon thermoplastique

Figure III.2 : Photographie de test de biodégradabilité

Figure III.3 : les photographies de test d'humidité (A =avant, B=après)

Figure III.4 : Résultats du test de gonflement

Figure III.5.1 : Spectre FT-IR du TPS.

Figure III.5.2 : Résultats de la spectroscopie FTIR.

Figure III.6 : Résultats du test de viscoélasticité.

Figure III.7 : Résultats d'essai de traction de TPS.

Figure III.8 : Résultats d'essai de traction de différentes composites.

Liste des Tableaux

CHAPITRE III

Tableau III.1 : la perte de masse de test de biodégradabilité.

Tableau III.2 : Taux d'humidité des films thermoplastiques.

Tableau III.3 : les résultats des pics caractéristiques des films plastiques.

Tableau III.4 : Valeurs de la contrainte à la rupture (σ) et de l'allongement à la rupture (ϵ).

Liste des abréviations

CH₄: Butane.

CO₂ : Dioxyde de carbone.

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

H : Taux d'humidité.

MEB: Microscopie électronique à balayage.

PBAT : poly (butylène adipate téréphtalate).

PEA: poly (ester amide).

PHA: polyhydroxyalcanoates.

PHB: Poly β-Hydroxy butyrate.

PLA : l'acide poly-lactique.

Rpm : Rotation par minute.

T- eb : Température d'ébullition.

T- f : Température de fusion.

TG : Taux de gonflement.

TiO₂ : Dioxyde de titane.

TPS: Thermoplastique Starck (Amidon Thermoplastique).

TPS-X: Thermoplastique Starch/xanthane (Amidon Thermoplastique/xanthan).

TPS-X-TiO₂: Thermoplastique Starck-Xanthane-Dioxyde de titane.

TPS-X-ZnO: Thermoplastique Starck-Xanthane-Oxyde de zinc.

TPS-TiO₂: Thermoplastique Starck-Dioxyde de titane.

TPS-ZnO: Thermoplastique Starck-Oxyde de zinc.

ZnO : Oxyde de Zinc.

TABLE DES MATIERES

| | |
|------------------------|---|
| Remerciements | |
| Dédicace | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Liste des abréviations | |
| Résumé | |
| Introduction générale | 1 |

CHAPITRE I : **synthèse** BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--|---|
| I.1 Introduction | 3 |
| I.2 Les biopolymères | 3 |
| I.2.1 Issus d'agro-ressources | 4 |
| I.2.2 Issus de micro-organismes | 5 |
| I.2.3 Issus de biotechnologies | 5 |
| I.2.4 Issus de ressources fossiles | 5 |
| I.3. Notions de biodégradation | 6 |
| I.4 Polymères étudiés | 6 |
| I.4.1 L'amidon | 6 |
| I.4.1.1 Généralités | 6 |
| I.4.1.2 Structure de l'amidon | 7 |
| I.4.1.2.1 Amylose | 7 |
| I.4.1.2.2 Amylopectine | 8 |
| I.4.1.3 Morphologie des grains d'amidon | 8 |
| I.4.1.4 Transformation physique de l'amidon | 9 |

| | |
|--|----|
| I.4.1.4.1 La sorption | 9 |
| I.4.1.4.2 La gélatinisation | 9 |
| I.4.1.4.3 La rétrogradation | 9 |
| I.4.2 La gomme xanthane | 10 |
| I.4.2.1. Intérêt industriel du xanthane | 10 |
| I.4.2.2 Structure chimique du xanthane | 11 |
| I .5 Les Oxydes métalliques | 12 |
| I.5.1 L'oxyde de titane (TiO ₂) | 12 |
| I.5.1.1 Propriétés structurales | 12 |
| I.5.1.1.a La phase rutil | 13 |
| I.5.1.1.b La phase anatase | 13 |
| I.5.1.1.c La phase brookite | 14 |
| I.5.1.2 Utilisation du dioxyde de titane dans les polymères | 15 |
| I.5.1.3 Applications | 15 |
| I.5.2 Oxyde de Zinc (ZnO) | 16 |
| I.5.2.1 Les propriétés cristallographiques du ZnO | 16 |
| I.5.2.2 Propriétés optiques | 17 |
| I.5.2.3 Propriétés piézoélectriques | 17 |
| I.5.2.4 propriétés chimique et catalytiques | 18 |
| I.5.2.5 Utilisations des poudres de ZnO | 18 |

CHAPITRE II : Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

| | |
|--------------------------------|----|
| II.1. Introduction | 19 |
| II.2 Matériaux utilisés | 19 |
| II.2.1 L'amidon | 19 |
| II.2.2 Le glycérol | 19 |

| | |
|--|----|
| II.2.3 Xanthane | 19 |
| II.2.4 Oxyde de zinc | 20 |
| II.2.5 Dioxyde de titane | 20 |
| II.3 Préparation des films à bas d'amidon thermoplastique | 20 |
| II.4 Techniques de caractérisation | 21 |
| II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) | 22 |
| II.4.2. Test de biodégradabilité | 23 |
| II.4.3. Etude du comportement rhéologique | 23 |
| II.4.4. La résistance à l'eau | 24 |
| II.4.5. Taux d'humidité des films thermoplastiques | 24 |
| II.4.6. L'essai de traction | 24 |

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

| | |
|---|----|
| III.1 Introduction | 26 |
| III. 2 Obtention des films | 26 |
| III.3 Caractérisations des films plastiques | 27 |
| III.3.1 Test de biodégradabilité | 27 |
| III.3.2 Taux d'humidité | 28 |
| III.3.3 Test de gonflement | 29 |
| III.3.4 Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FT-IR) | 31 |
| III.3.5 Test de Rhéologie | 32 |
| III.3.6 Test mécanique (essai de traction) | 33 |
| Conclusion générale | 35 |
| Référence bibliographiques | |

ملخص:

في الآونة الأخيرة، أصبحت حماية البيئة من خلال تطوير مواد قابلة للتحلل البيولوجي موضوعاً لمزيد من البحث. من ناحية أخرى، أظهرت البوليمرات القابلة للتحلل الحيوي كفاءة معقولة في التغلب على قيود الموارد البتروكيماوية في المستقبل. الهدف من هذا العمل هو تطوير أفلام لدن بالحرارة تعتمد على النشاء معززة بأكسائتان وأكسيد الفلز (أكسيد الزنك وثاني أكسيد التيتانيوم). الأفلام التي تم الحصول عليها أظهرت التماسك الجيد والتجانس. أظهرت التحليلات التي أجريت (الاختبار الحراري، اختبار امتصاص الماء والاختبار الميكانيكي (اختبار الشد) بشكل رئيسي التحسينات الناتجة عن استخدام مستويات مختلفة من أكاسيد المعادن على الخواص الحرارية والميكانيكية والمقاومة امتصاص الماء من النشاء بالحرارة. أظهر اختبار الريولوجيا أن الأفلام المختلفة أظهرت سلوك مادة صلبة لزجة تتميز بوحدة الحفظ.

يتم تأكيد الزيادة في معدل التحلل (نهاية العمر) لأفلام البلاستيك الحيوي مع معدل التعزيز عن طريق اختبار التحلل الحيوي عن طريق السماد. تم تأكيد إنشاء الارتباط المتشابك بين المصفوفة والتعزيز بواسطة الأشعة تحت الحمراء.

كلمات البحث: نشا اللدائن الحرارية، زانثان، مركب، أكاسيد معدنية، خواص ميكانيكية.

Résumé

Récemment, la protection de l'environnement à travers le développement de matériaux biodégradables est devenue un sujet pour de nouvelles recherches. D'autre part, les polymères biodégradables ont démontré une efficacité raisonnable pour surmonter la restriction des ressources pétrochimiques dans l'avenir. L'objectif de ce travail est l'élaboration des films thermoplastiques à base d'amidon renforcé par le xanthane et les oxydes métalliques (oxyde de zinc et dioxyde de titane). Les films obtenus ont présentés une bonne cohésion et homogénéité. Les analyses effectuées (le test thermique, le test d'absorption d'eau et le test mécanique(essai de traction) ont montré surtout des améliorations apportées par l'utilisation de différents taux des oxydes métalliques sur les propriétés thermiques et mécaniques et la résistance à l'absorption d'eau de l'amidon thermoplastique. Le test de rhéologie a montré que les différents films présentaient un comportement d'un solide viscoélastique caractérisé par le module de conservation G' .

L'augmentation de vitesse de dégradation (fin de vie) des films bioplastiques avec le taux de renfort est confirmée par un test de biodégradabilité par compostage. L'établissement de réticulation entre la matrice et le renfort a été confirmé par la FT-IR.

Mots clés : amidon thermoplastique, xanthane, composite, les oxydes métalliques, propriétés mécaniques.

Abstract

Recently, the protection of the environment through the development of biodegradable materials has become a subject for further research. On the other hand, biodegradable polymers have demonstrated reasonable efficiency in overcoming the restriction of petrochemical resources in the future. The objective of this work is the development of thermoplastic films based on starch reinforced with xanthan and metal oxides (zinc oxide and titanium dioxide). The films obtained showed good cohesion and homogeneity. The analyzes carried out (the thermal test, the water absorption test and the mechanical test (tensile test) showed mainly improvements brought about by the use of different levels of the metal oxides on the thermal and mechanical properties and the resistance water absorption of thermoplastic starch.

The rheology test showed that the various films exhibited a behavior of a viscoelastic solid characterized by the conservation module G' .

The increase in degradation rate (end of life) of the bioplastic films with the reinforcement rate is confirmed by a biodegradability test by composting. The crosslinking establishment between the matrix and the reinforcement has been confirmed by the FT-IR.

Key words: thermoplastic starch, xanthan, composite, metal oxides, mechanical properties.

INTRODUCTION

Introduction Générale

De nos jours les plastiques sont présents dans la vie de chaque individu, ils sont utilisés dans plusieurs applications qu'il serait très difficile de s'en passer. Mais au-delà de leurs nombreux atouts, ils génèrent des déchets volumineux qui posent d'énormes problématiques liées à leur traitement en fin de vie.

Les solutions proposées jusqu'à maintenant sont souvent coûteuses et nécessitent la mise en place de systèmes de collecte efficaces. Du fait que ces plastiques sont des matières stables qui se décomposent très lentement dans la nature (400 ans environ), le recyclage semble être la méthode la plus adéquate mais la multiplicité des polymères utilisés dans la plasturgie induit de nombreuses difficultés notamment lors du tri sélectif et conduit malheureusement à des matériaux recyclés avec des propriétés dégradées. D'autre part l'incinération de ces plastiques d'origine pétrochimique est très polluante, elle dégage d'énormes quantités de CO₂ et d'autres gaz toxiques nocifs pour l'environnement et la santé humaine.

Ces derniers temps, la prise de conscience des populations et des autorités vis-à-vis de ces problèmes environnementaux a fortement encouragé le développement d'un nouveau concept dit « éco » ou « bio » qui consiste à élaborer des matériaux à partir de ressources renouvelables (provenant de la biomasse) dans un but de préserver l'environnement et de mieux gérer les ressources naturelles. Ainsi de nouveaux matériaux nommés éco-matériaux, biocomposites ou éco-conçus ont vu le jour. Faisant partie de ces biomatériaux, les bioplastiques ou les plastiques biodégradables se présentent comme une solution qui peut résoudre partiellement les problèmes de déchets plastiques, notamment par leur aptitude à la dégradation naturelle sous l'action des organismes vivants et leurs faibles taux d'émissions de gaz à effet de serre, ce qui leur donne un net avantage sur les plastiques traditionnels.

Le développement de ces bioplastiques repose essentiellement sur l'utilisation de polymères agro-sources et qui existent en grande diversité, parmi lesquels on trouve les polysaccharides tels que l'amidon.

Ce polymère est totalement biodégradable, ils possèdent plusieurs propriétés qui peuvent concurrencer celles des résines polymères classiques et ils sont déjà appliqués à plusieurs domaines tels que l'emballage, ou le domaine médical. L'amidon est un polymère naturel, abondant qu'on obtient à partir de plusieurs sources (maïs, blé, pomme de terre, manioc etc.) et qui peut être facilement plastifié à l'aide d'additifs plastifiants.

Cependant, les matériaux à base d'amidon thermoplastique se caractérisent généralement par des propriétés mécaniques faibles et une grande sensibilité à l'eau, c'est pour ces raisons que l'amidon est souvent associé avec des polymères

synthétiques comme le polyéthylène afin d'augmenter sa prédisposition à la biodégradation.

L'objectif donc de notre présent travail consiste en L'élaboration de composites à base d'amidon. Le but est de réaliser des films bioplastiques biodégradables ayant un bon impact sur l'environnement tout en possédant de bonnes propriétés pouvant concurrencer les plastiques synthétiques d'origine fossile pour être une alternative pour leur substitution. 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, qui concerne la partie bibliographique, abordera toutes les notions théoriques de base, en relation avec le travail réalisé. Ainsi, après avoir parlé des polymères, on s'intéressera à l'amidon, produit de base de notre bioplastique, sa plastification, on parlera ensuite les renforts et plus particulièrement xanthane, et enfin les Oxydes métalliques avec leurs propriétés (ZnO, Tio₂).

Dans le chapitre II seront d'abord exposés les différents matériaux 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, nous terminerons notre travail par une conclusion générale où seront résumés tous les renseignements tirés et quelques respectives.

Chapitre I

Partie Théorique

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1.Introduction

L'analyse de cette recherche bibliographique a mis en évidence que la tendance d'utiliser des matériaux issus de matières renouvelables s'est étendu sur le marché des composites qui ne cesse de croître. Actuellement l'utilisation de biopolymères connaît un grand succès dans de nombreux secteurs d'activité qui intègrent ces nouveaux matériaux dans la conception de leurs produits : le médical, le sport, l'automobile, l'énergie verte, etc.

Dans ce travail, notre attention porte essentiellement sur l'intégration des nanocomposites dans le domaine des bioplastiques qui représentent une alternative intéressante aux plastiques issus d'agro- ressources. Nous avons essayé également de souligner les principaux atouts des nanocomposites, notamment : le caractère biodégradable, renouvelable, abondant et recyclable qui peut facilement combler leurs désavantages liés à leurs faibles propriétés mécaniques et les mettre en réel compétition avec les matériaux composites traditionnels.

I.2.Les biopolymères

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable.

Un polymère est un enchaînement de motifs simples appelés monomères qui peuvent être identiques ou non. Le nombre de motifs monomères constituant la macromolécule est appelé degré de polymérisation. Les polymères sont en général polymoléculaires, c'est à dire qu'ils sont composés de mélanges de molécules de tailles différentes. Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, sous l'action enzymatique des micro-organismes [1].

Il est très important de différencier un biopolymère ou **polymère biosourcé** qui est issu de ressources renouvelables et un **polymère biodégradable** qui peut être issue d'origine Pétrochimique pouvant être biodégradé.

Les polymères biodégradables ou biopolymères peuvent être produits à partir de ressources renouvelables et fossiles. Les polymères biodégradables peuvent être divisés en 4 familles différentes [2, 3].

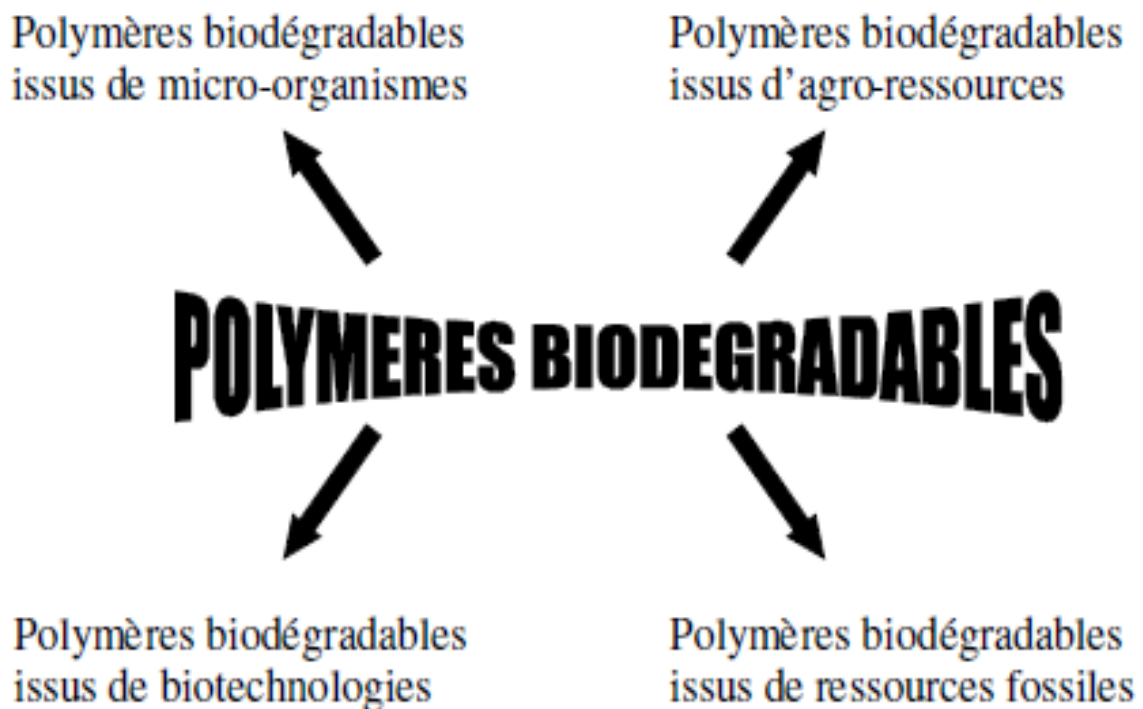


Figure I.1 : Les différentes familles de polymères biodégradables [2].

I.2.1. Polymères issus d'agro-ressources

Ces biopolymères, aussi appelés agro-matériaux, sont des macromolécules naturelles Composables et renouvelables. Ils sont issus de plusieurs types d'agro composés tels que les Polysaccharides ou les lignines. La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou modifiés par des réactions chimiques.

Le développement de ce type de biopolymères a pour but de remplacer les polymères thermoplastiques de grande diffusion tel que les polyoléfines, le poly (chlorure de vinyle), le Polystyrène, etc.

Les principaux avantages des biopolymères peuvent être résumés comme suit :

- ▶ neutralité en termes de cycle CO₂.
- ▶ gestion de fin de vie facilitée par le compostage.
- ▶ panel varié de biopolymères disponibles commercialement.
- ▶ transformables par les processus de mise en œuvre traditionnels (extrusion, gonflage).
- ▶ injection, thermoformage [3].

I.2.2. Polymères issus de micro-organismes

Ces polymères sont issus de la fermentation par des bactéries. Il s'agit de la fabrication in situ de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation. Les principales matières premières sont les sucres et l'amidon. Certaines de ces bactéries permettent l'obtention de cellulose dite bactérienne mais le Poly β -Hydroxy butyrate (PHB) est le plus connu des polymères bactériens. C'est un polyester biotechnologique hautement cristallin avec des températures de fusion (180°C) et de transition vitreuse (4°C) similaires aux polymères usuels tels le polypropylène. Ces propriétés thermoplastiques des polyhydroxyalcanoates (PHAs) ont été mises en évidence au début des années 60. Elles varient d'un matériau rigide et fragile à un matériau élastique, ce qui limite son utilisation dans le domaine de l'emballage. Mais au même temps, ils suscitent beaucoup d'attention pour leur potentiel d'application dans le domaine biomédical et pharmaceutique [3].

I.2.3. Polymères issus de biotechnologies

Ces polymères peuvent être considérés pour certains comme des biopolymères. Ils sont tous obtenus par voie fermentaire. Leur synthèse est réalisée par des réactions de polycondensation entre les diacides et les diols ou par polymérisation [4]. Le plus connu des poly (α -hydroxy acide) est l'acide poly lactique (PLA) provenant de la polymérisation du monomère acide lactique lui-même issu de fermentation bactérienne de ressources renouvelables. Cette fermentation bactérienne ne peut se produire que dans le vin ou dans les produits laitiers. Le PLA est généralement obtenu à partir des sucres ou d'amidon de maïs, il possède un point de fusion entre 170 et 180°C et une température de transition vitreuse autour de 53°C. Ses applications étaient limitées dans un premier temps au domaine médical en raison de sa biocompatibilité et de sa non-toxicité mais aujourd'hui, il est désormais disponible à l'échelle commerciale et très utilisé dans le domaine de l'emballage [3].

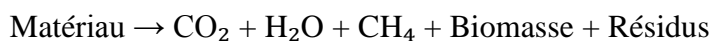
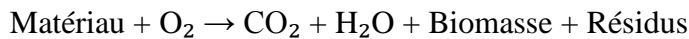
I.2.4. Polymères issus de ressources fossiles

Les polymères d'origine synthétique sont produits à base de ressources fossiles telles que le pétrole. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly (e-caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly (butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly (ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT) [5, 3].

I.3. Notions de biodégradation

Aujourd'hui, les définitions concernant la biodégradation sont nombreuses. D'une manière générale, la biodégradation est définie comme la décomposition/dégradation des matériaux organiques par des microorganismes (bactéries enzymes, champignons et algues). Ces matériaux perdent leurs propriétés mécaniques, ils sont modifiés chimiquement et ensuite convertis en H₂O, CO₂ et/ou CH₄, une nouvelle biomasse et éventuellement des résidus [6].

Le processus biochimique de la biodégradation en conditions d'aérobie et d'anaérobie est résumé par les équations suivantes :



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

Un matériau est dit biodégradable lorsqu'il peut subir une biodégradation. Mais il faut être attentif aux multiples définitions de la biodégradabilité et faire une distinction entre la dégradation et la biodégradation. En effet, un matériau peut subir [7] :

- ▶ **une photo-dégradation** : dégradation sous l'effet des rayons ultraviolets.
- ▶ **une dégradation chimique** : il s'agit ici d'une hydrolyse, si les matériaux sont hydrosolubles et se désagrègent sous l'effet d'humidité, ou d'une oxydation dans le cas des matériaux oxodégradables qui se fragmentent par oxydation de certaines liaisons.
- ▶ **une biofragmentation** : dans le cas des plastiques contenant des additifs qui fragmentent le plastique en petits morceaux.
- ▶ **ou une biodégradation** : en présence de microorganismes.

I.4. Polymères étudiés

I.4.1. L'amidon

I.4.1.1. Généralités

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve, glucidique des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matière première agricole telle que les céréales (30 à 70 %), les Tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon est la principale source d'énergie dans l'alimentation animale et humaine. La moitié de la production industrielle mondiale de l'amidon est destinée à l'alimentation humaine [8].

L'amidon trouve des applications dans divers secteurs industriels non alimentaires, notamment dans l'industrie du papier, l'industrie pharmaceutique, cosmétique et textile [9].

I.4.1.2 Structure de l'amidon

L'amidon est un homopolymère du D-glucose. Il est formé de deux polymères de structures primaires différentes : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est une molécule quasi linéaire tandis que l'amylopectine est ramifiée. Il faut noter que l'amidon contient également des composants mineurs (lipides, protéines et minéraux) dont les teneurs varient avec l'origine botanique et la technologie d'extraction. La teneur en amylose varie également avec l'origine botanique de l'amidon entre 13 % et 35 %. L'amidon se présente sous forme de granules de taille variant de 1 à 100 μm qui ont une structure semi cristalline qui résulte de l'organisation spatiale des macromolécules d'amylopectine et d'amylose.

I.4.1.2.1 Amylose

L'amylose est un polymère linéaire constitué d'unités D-glucose liées par les liaisons de type $\alpha(1,4)$ (figure I.2). Pour un amidon donné, l'amylose se compose de chaînes présentant des degrés de polymérisation compris entre 500 et 6000 unités de glucose. La masse molaire de l'amylose varie de 10^5 à 10^6 g/mol. Les molécules d'amylose peuvent être faiblement ramifiées et ces ramifications sont d'autant plus nombreuses que la masse molaire est grande.

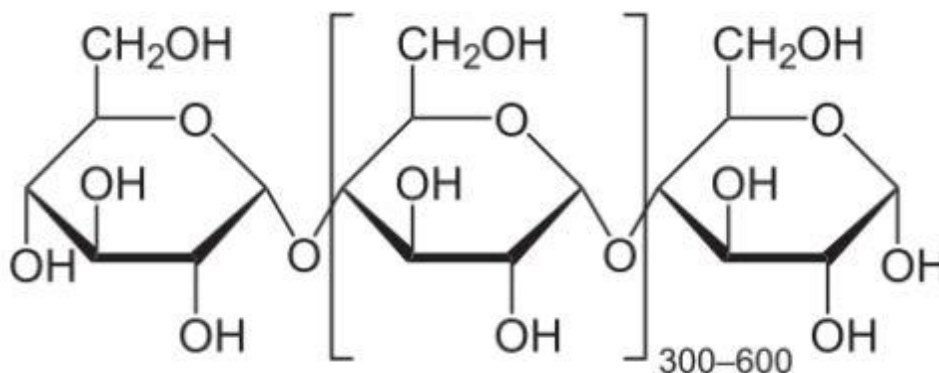


Figure I.2.a : Structure de l'amylose [8]

La conformation et le mode de liaison de l'amylose lui permettent d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6, 7 ou 8 unités glucose par tour. Ces hélices forment des cavités hydrophobes qui confèrent à l'amylose sa capacité à complexer des molécules hydrophobes telles que l'iode, des acides gras ou des alcools. Cette capacité est utilisée pour la caractérisation analytique de l'amylose dans l'amidon. En effet, l'amylose a la capacité de lier 20% de sa masse à l'iode et forme un complexe présentant une coloration bleue qui est caractérisé par une longueur d'onde maximale d'absorption comprise entre 620 et 640 nm. La séparation de l'amylose se fait par fractionnement alcoolique notamment avec le butanol [10].

I.4.1.2 Amylopectine

L'amylopectine est un polymère hautement ramifié constitué de centaines de chaînes d'unité de glucose, reliées principalement par des liaisons $\alpha(1,4)$ et par 5 à 6 % de liaisons $\alpha(1,6)$, responsables des ramifications (*figure I.2.b*). Il est le constituant principal de la plupart des amidons (70 à 100 %).

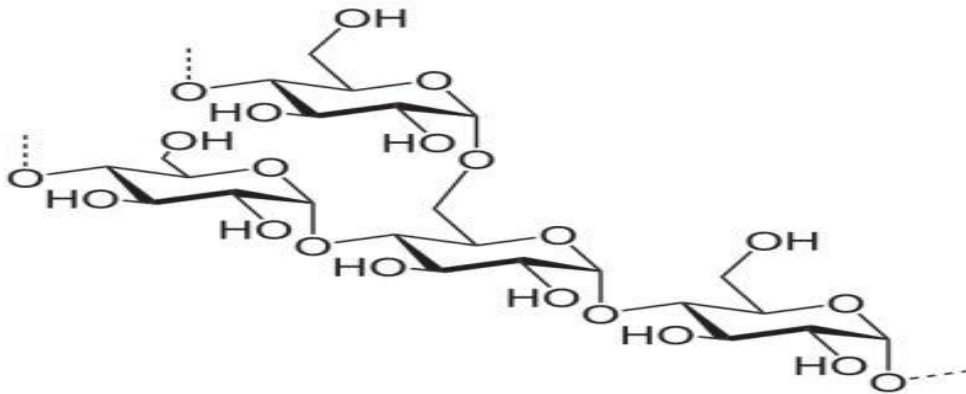


Figure I.2.b : Structure de l'amylopectine.

I.4.1.3 Morphologie des grains d'amidon

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire...), la composition (amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (*figure I.3*).

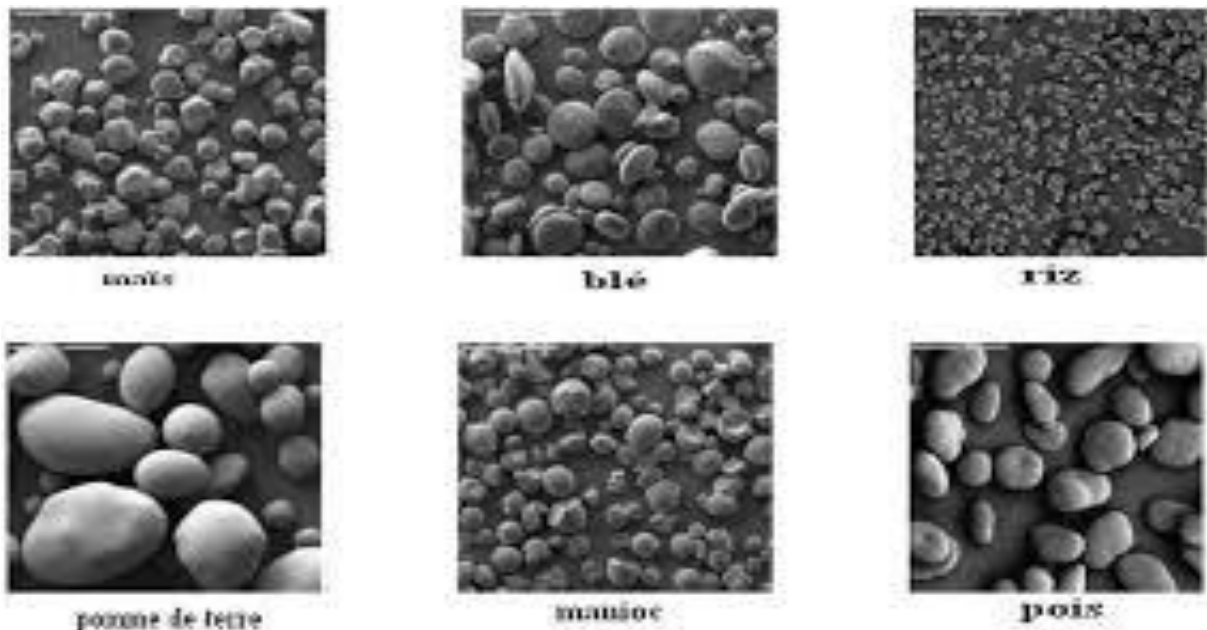


Figure I.3 : Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (Grossissement $\times 280$) [8].

I.4.1.4 Transformation physique de l'amidon

L'amidon natif ne trouverait que peu d'utilisations dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydro-thermiques ou thermomécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. D'une façon générale, l'amidon absorbe très peu d'eau à la température ambiante, et son pouvoir gonflant est également faible. En présence d'un excès d'eau et dans des conditions de température optimales, le grain d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (gélatinisation) et se solubilise (empois). Au cours du refroidissement, il se transforme en gel (gélification). Ces traitements hydro-thermiques sont couramment utilisés dans l'industrie papetière, alimentaire ou dans le cas des adhésifs. L'industrie agro-alimentaire a également développé une technique de transformation thermomécanique faisant intervenir la température, le cisaillement et une faible teneur en eau qui est la cuisson-extrusion.

I.4.1.4.1 La sorption

L'amidon possède un caractère très hydrophile, de ce fait son comportement dépend fortement de sa teneur en eau. Le phénomène de sorption s'explique par la fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dès le début de l'adsorption, l'eau rompt les liaisons faibles existant entre les groupements hydroxyles et établit des ponts par l'intermédiaire de liaisons hydrogène qui sont plus énergétiques. Cela a pour effet de dilater le réseau macromoléculaire

I.4.1.4.2 La gélatinisation

Sous l'effet de chauffage, l'absorption d'amidon augmente fortement jusqu'à que les granules d'amidon s'effondrent et libèrent les chaînes d'amylose et d'amylopectine, formant ainsi une solution colloïdale : l'empois d'amidon ; c'est le stade de la gélatinisation. Lors de ce changement irréversible qui se produit à une température comprise entre 50 et 70°C, les grains d'amidon perdent leurs structures granulaires suite la disparition de la croix de Malte. La température de gélatinisation des grains d'amidon est influencée par des facteurs génétiques et environnementaux [11].

Le traitement thermique de l'amidon dans une quantité limitée d'eau fait gonfler les granules avec très peu de perte de matière soluble, et il se produit une gélatinisation partielle de l'amidon.

I.4.1.4.3 La rétrogradation

La rétrogradation est un terme qui désigne la réorganisation structurale des empois d'amidon au cours de l'abaissement de la température. Au cours du refroidissement, lorsque la concentration est suffisamment importante, l'amylose se réorganise et forme un gel opaque non réversible thermiquement. La gélification de l'amylose est plus rapide que celle de l'amylopectine qui est très lente et qui peut durer plusieurs semaines [12]. Il en résulte un phénomène de synérèse, avec une exsudation de liquide et une chute de viscosité. L'amidon passe d'un état amorphe, dispersé à un état insoluble, agrégé et cristallin. C'est un phénomène irréversible.

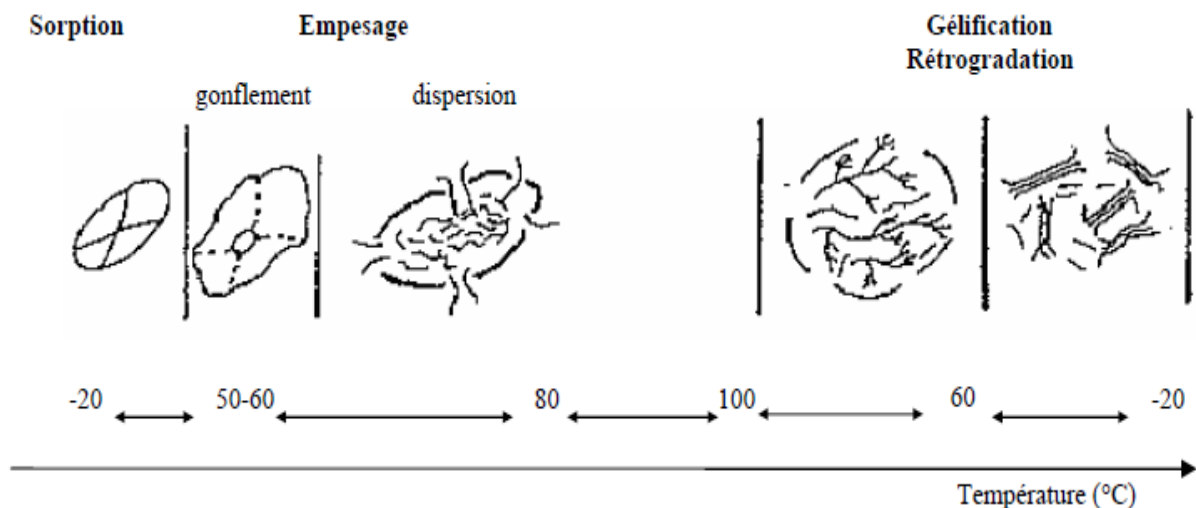


Figure I.4 transformation hydro-thermique d'un grain d'amidon [13].

I.4.2 La gomme xanthane

I.4.2.1. Intérêt industriel du xanthane

Le xanthane est un hétéropolysaccharide microbien obtenu par fermentation de sucre en présence de la bactérie *Xanthomonas campestris*. Cette gomme fut découverte à la fin des années 1950 par les scientifiques du département américain de l'Agriculture, lors d'un criblage visant à identifier des micro-organismes capables de produire des polymères hydrosolubles d'intérêt commercial [14,15].

Très rapidement, le xanthane fut l'objet de nombreuses recherches académiques et industrielles, du fait de ses propriétés rhéologiques particulières. En effet, ce polysaccharide possède un pouvoir épaississant important, et ce, dès de faibles concentrations en polymère, ainsi qu'un caractère fortement rhéofluidifiant. De plus, à forte concentration en sel, les solutions aqueuses de xanthane conservent une viscosité importante jusqu'à des températures élevées (70-80°C). Enfin, ce polymère est connu pour interagir avec d'autres polysaccharides, tels les galactomannanes [16,17] (guar, caroube, etc.). Les mélanges ainsi obtenus possèdent une viscosité bien supérieure à celles des solutions de polysaccharides seuls. Ce phénomène est qualifié de synergie (positive) des systèmes galactomannane/xanthane. Ainsi, le xanthane est surtout utilisé industriellement comme agent de contrôle de viscosité des systèmes aqueux et/ou comme stabilisant dans les émulsions et suspensions [18,19].

Le premier procédé industriel de production du xanthane fut élaboré dès 1960 par l'entreprise kelco®, et ce polysaccharide devint disponible sur le marché à partir de 1964 [15,20]. De nos jours, le xanthane est le polysaccharide d'origine microbienne le plus vendu au monde. En 2012, la production mondiale de gomme xanthane est estimée à plus de

110 000 tonnes ; les principaux producteurs sont la Chine (près des deux-tiers de la production), les Etats-Unis, la France, l'Autriche et le Japon [21].

Le principal domaine d'application du xanthane est l'agroalimentaire [18,19]. Cette gomme est autorisée dans l'industrie alimentaire aux Etats-Unis depuis 1969 [19], en France depuis 1974 et en Europe depuis 1982 (additif E415) [15]. Il est présent notamment dans les assaisonnements de salade, les boissons, les plats cuisinés et surgelés en tant qu'épaississant, agent stabilisant ou encore pour améliorer la texture et l'apparence du produit final. Le xanthane est également employé dans de nombreux autres domaines, tels que l'industrie pétrolière (pour la récupération assistée du pétrole), les produits cosmétiques et pharmaceutiques, les revêtements de surface (peinture, vernis, impression sur papier ou textile) ou encore les explosifs [14,18-19].

I.4.2.2 Structure chimique du xanthane

Le xanthane est un hétéropolysaccharide anionique constitué d'un squelette cellulosique linéaire de β -D-glucoses dont une unité sur deux est substituée en C₃ par une chaîne latérale trisaccharidique. Cette dernière comporte un α -D-mannose, un acide β -D-glucuronique et un β -D-mannose terminal [22,23] :

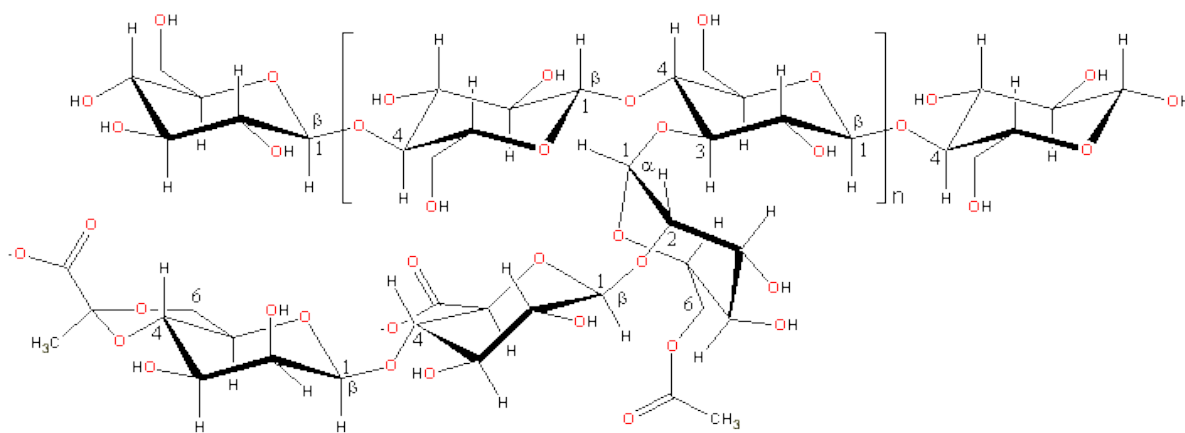


Figure I.5 : Structure chimique du xanthane.

Le xanthane comporte également des groupements acétate et pyruvate, situés respectivement sur le carbone 6 du mannose interne et sur les carbones 4 et 6 du mannose terminal. La proportion de ces groupements varie d'une gomme xanthane à une autre selon la nature de la souche bactérienne utilisée [24,25], les conditions de fermentation [20,26-27] ou encore les traitements post fermentation [18].

Les propriétés anioniques du xanthane s'expliquent par la présence, le long de la chaîne latérale, de une à deux fonctions acide carboxylique par unité de répétition, suivant le degré de substitution en pyruvate. Dans la majorité des échantillons de xanthane commerciaux, ces fonctions sont sous forme carboxylate, et saponifiées par des ions Na^+ , K^+ ou encore Ca_2^+ . Le pka de ces fonctions acides est compris entre 2,6 et 4, suivant la température et la force ionique du milieu [28,29].

I.5. Les Oxydes métalliques

I.5.1. Le dioxyde de titane (TiO_2)

Parmi les produits non toxiques les plus utilisés dans le monde, l'oxyde de titane avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an ; il est le pigment blanc le plus utilisé qui remplace le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane. A cause de leur intérêt industriel dans la technologie moderne ; ses propriétés exceptionnelles et différentes applications classiques comme la peinture, la production du plastique et du papier, 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal [30].

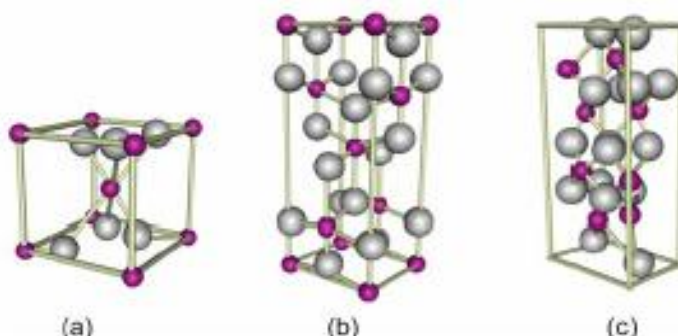


Figure I.6.1 Les différentes structures de TiO_2 (a) rutile, (b) anatase et (c) brookite (Ti en gris et O en violet)

I.5.1.1 Propriétés structurales

Le TiO_2 cristallise sous plusieurs structures cristallines dont trois formes allotropiques principales : anatase, rutile et brookite [31, 32] pour lesquelles d'importants travaux théoriques et expérimentaux ont été effectués, notamment pour les deux premières phases (figure I.6.1). Néanmoins, sous des conditions de températures et de pressions particulières, quatre autres formes sont obtenues : columbite, baddeleyite, fluorite et pyrite [31].

I.5.1.1.a La phase rutile

La maille élémentaire du rutile (figure I.6.1) est de symétrie tétragonale appartenant au groupe d'espace $P4_2/mnm$. Chaque atome de titane de cette structure se trouve au centre d'un octaèdre formé d'atomes d'oxygène légèrement distordu avec quatre liaisons équatoriales Ti–O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å)[33]. L'enchaînement de ces octaèdres se fait par des arrêtes ou bien par des sommets. Quant aux atomes d'oxygène, ils sont tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue). Les paramètres de maille mesurés par diffraction de neutrons à 15 K sont les suivants : $a = b = 4,587$ Å, $c = 2,954$ Å et paramètre interne $x = 0,305$, $c/a = 0,644$ [31].

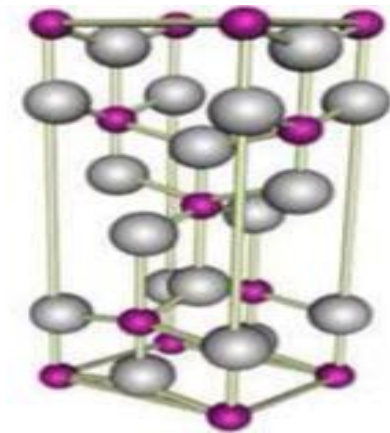


Figure I.6.1.a : Maille élémentaire de TiO_2 rutile (Ti en gris et O en violet).

I.5.1.1.b La phase anatase

La maille élémentaire de l'anatase (figure I.6.2) est de symétrie tétragonale appartenant au groupe d'espace $I4_1/amd$. A la différence du rutile, les distances interatomiques sont légèrement raccourcies ce qui donne une structure plus complexe (dus à l'arrangement moléculaire de TiO_2). Les distances dans le cristal sont légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : Quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. A partir d'une température de 820°C, l'anatase se transforme en rutile de façon irréversible. Cette température diffère pour le cas des couches minces et dépend de la méthode de synthèse utilisée. Les paramètres cristallins mesurés par diffractions de neutrons à 15 K sont les suivants [34] : $a = b = 3,782$ Å, $c = 9,502$ Å et $c/a = 2,512$.

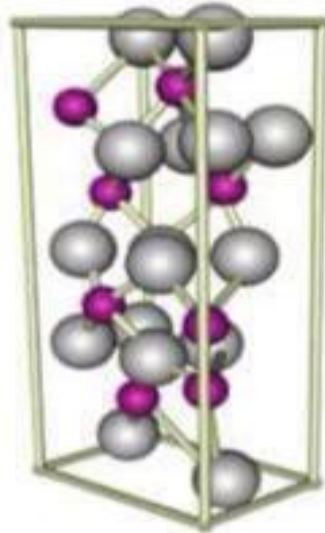


Figure I.6.1.b : Maille élémentaire de TiO_2 anatase (Ti en gris et O en violet).

I.5.1.1.c. La phase brookite

C'est une phase de structure orthorhombique appartenant au groupe d'espace $Pbca$. Contrairement aux phases rutile et anatase, peu d'études ont été effectuées sur les propriétés de la phase brookite vue que c'est une phase métastable et qu'il est décile de l'obtenir en laboratoire. Néanmoins, nous la retrouvons parfois comme phase secondaire. La maille élémentaire de cette phase est représentée sur la figure I.6.c [32].

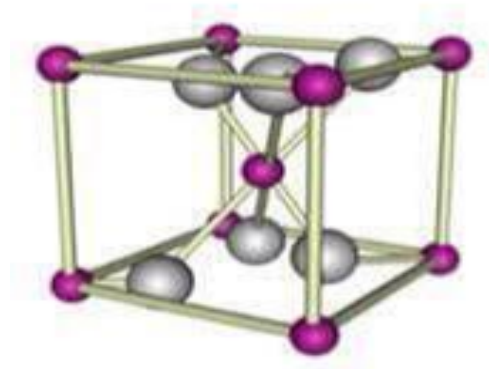


Figure I.6.1.c : Maille élémentaire de TiO_2 brookite (Ti en gris et O en violet).

I.5.1.2. Utilisation du dioxyde de titane dans les polymères

En plus de sa capacité à disperser de manière efficace toutes les longueurs d'onde du rayonnement visible, le dioxyde de titane présente une forte absorption du rayonnement UV, pour le rutile 411 nm et l'anatase 384 nm [35]. L'absorption de ces longueurs d'ondes dans le rayonnement solaire, qui sont souvent les plus nocifs pour les polymères, peut être atténuée avec l'ajout du pigment ; ce dernier assure une protection du polymère contre la dégradation photochimique. Toutefois, le rayonnement UV absorbé libère des électrons dans les cristaux de dioxyde de titane, dont certains se diffusent vers la surface, ce qui entraîne la production de radicaux libres - hydroxy, peroxy, oxygène singulet, etc. Ceux-ci, à leur tour, peuvent attaquer le polymère en provoquant la photo-oxydation, conduisant ainsi à la dégradation photocatalytique. Ainsi, pour les peintures pigmentées et plastiques exposées aux intempéries, le dioxyde de titane joue un rôle important en aidant à déterminer le taux global de dégradation [36].

I.5.1.3 Applications

La large gamme d'applications existantes et prometteuses du TiO_2 nanométrique, permises par ses nombreuses propriétés, englobe toute une gamme de procédés faisant intervenir l'absorption ou la diffusion du rayonnement solaire : les pigments pour peinture, les dentifrices, la protection solaire ; ou photo-induits : la photo catalyse, les détecteurs, le photochromisme, l'électrochromisme ou le photovoltaïque.

- Premièrement, sa stabilité chimique et ses propriétés optiques, d'absorption des UV, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire. On peut également noter qu'à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmer définitivement une toxicité du TiO_2 pour l'environnement ou pour les êtres humains. Cependant, un nombre croissant d'études sont en cours pour déterminer si la taille nanométrique ou la concentration du TiO_2 auraient un impact sur sa toxicité [37].

-Le TiO_2 peut être superhydrophile (angle de contact de l'eau inférieur à 5°) lui procurant ainsi des propriétés antibuée (pour les miroirs par exemple ou les rétroviseurs), autonettoyant pour différentes surfaces (miroirs, vitres,...), ou antitaches. Grâce à un effet de rugosité de surface il peut également devenir superhydrophobe (angle de contact de l'eau supérieur à 130°) et être commuté de manière réversible en un matériau superhydrophile [38].

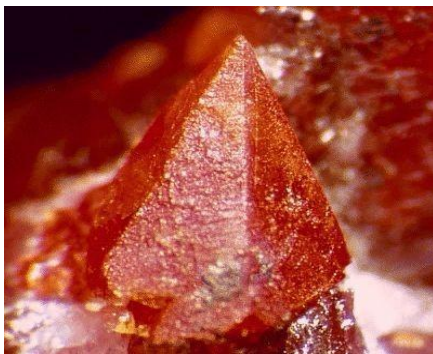
- Grâce à des propriétés électriques qui changent avec l'adsorption de composés à sa surface, le TiO_2 peut être employé comme détecteur de plusieurs gaz (CO , H_2) ou d'humidité [39].

- Une autre application découlant des propriétés photocatalytique du TiO_2 est la décomposition photocatalytique de l'eau découverte par Fujishima et Honda en 1972 [40], qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène).

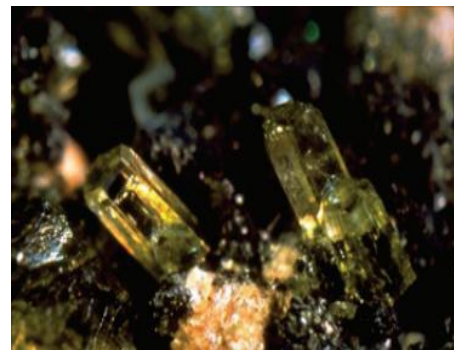
- Un autre des domaines de recherche les plus importants concerne la production d'énergie « propre », via la production d'électricité dans des cellules solaires où le TiO_2 est sensibilisé par un colorant ou un semi-conducteur capable d'absorber les radiations du visible [41].

I.5.2.Oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de Zinc est un composé chimique de formule ZnO réalisé à partir de 80.36% de zinc et 9.66% d'oxygène. Sa masse molaire 81.38g/mol [42], sa température de fusion 1975°C [43], sa masse volumique 5.6g/ cm⁻³. L'oxyde de zinc ZnO est un matériau qui existe sous forme naturelle sous le nom de "Zincite", mais il peut aussi être synthétisé artificiellement sous forme massive (figure I.6.2). L'oxyde de zinc, se présente à l'état solide sous l'aspect d'une poudre inodore de couleur blanc cassé à jaune pâle. En tant que oxyde, il présente certains avantages comme le fait d'être ni combustible ni explosif en cas d'incendie, ou bien d'être relativement inerte vis-à-vis de l'organisme humain.



(A)



(B)

Figure I.7 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (A, B).

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur à large bande interdite directe. Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge avec une énergie de liaison d'exciton de 60meV. C'est un matériau qui attire l'attention des chercheurs en raison de ses d'excellentes propriétés. Son efficacité dans divers domaines [44-45-46].

I.5.2.1 Les propriétés cristallographiques du ZnO

Le monoxyde de zinc cristallise dans trois structures cristallines : la phase B4 (Wurtzite), la phase B3 (Zinc blende) et la phase B1 (Rocksalt). La structure Wurtzite est la structure la plus stable thermodynamiquement dans les conditions ambiantes (figure I.6.2.1). Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique [47]. Les paramètres de maille de ZnO dans les conditions normales de température et de pression sont a =b= 0,32495 nm et c = 0,52069 nm, avec un rapport de c/a égal à 1,602 qui est proche de celui d'une structure hexagonale compacte idéale (c/a = 1,633). Dans la direction

parallèle à l'axe c, la distance ZnO est de 0,1992 nm et elle est de 0,1973 nm dans les autres directions des tétraèdres [48].

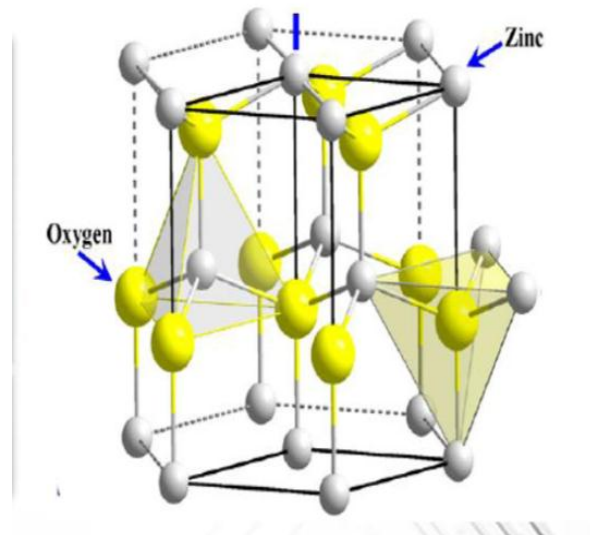


Figure.I.8 : Structure schématique (Wurtzite) du ZnO [48].

I.5.2.2 Propriétés optiques

Le ZnO fait partie de la famille des oxydes semi-conducteurs transparents et présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra-violet. L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction est égal à 2. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction du ZnO en couche mince varie entre 1,9 et 2,2[49]. Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons. Ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de luminescence ont été observées. Elles vont du proche UV ($\lambda=350$ nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de $\lambda=550$ nm). La luminescence visible est dû aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence), tels que les interstitiels de zinc, les lacunes d'oxygène et des impuretés introduites par dopage par exemple [50].

I.5.2.3 Propriétés piézoélectriques

Les principaux avantages de la structure wurtzite sont l'absence de centre de symétrie et la polarité des surfaces. En effet, la surface du ZnO peut être décrite par une alternance de plans composés d'ions le long de l'axe (c). L'opposition des charges ioniques produit des surfaces

polaires chargées positivement de Zn et négativement de O. Ceci est à l'origine de la création du moment dipolaire et d'une polarisation spontanée le long de l'axe (c).

Le ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égale à 8.75 [51] cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non Centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes comme les pressions. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition de moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. C'est pourquoi la piézoélectricité du ZnO a été intensivement étudiée et a trouvé différents champs d'applications telles que les résonateurs d'onde acoustique [52].

I.5.2.4 propriétés chimique et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [53]. L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4) [54]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [55], ou encore l'oxydation des phénols [54].

I.5.2.5 Utilisations des poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice d'oxyde de zinc, avec 57% du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30%, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), l'oxyde de zinc présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser largement dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension [56].

Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

CHAPITRE II

Partie Expérimentale

CHAPITRE II

Elaboration des échantillons et techniques de caractérisation

II.1. Introduction

Après une revue bibliographique générale sur le sujet de ce travail, dans le présent chapitre nous allons détailler le procédé à fabrication de films à base d'amidon de maïs renforcés (nanocomposites) par l'oxyde de titane et l'oxyde de Zinc. Les techniques de caractérisations structurales et des principales propriétés des films obtenus ont été expliquées.

II.2. Matériaux utilisés

II.2.1 L'amidon

L'amidon de maïs utilisé pour la préparation de la matrice thermoplastique et ses différents films composites est de type : l'amidon de maïs (commercial, la Maizena).

II.2.2 Le glycérol

Dans cette étude, le glycérol est utilisé comme plastifiant, en plus de l'eau. Il a été pourchassé de chez VWR, PROLABO. C'est un liquide visqueux transparent et soluble dans l'eau.

- **Propriétés**

Formule chimique : $C_3H_8O_3$

Mn: 92.09 g/mol

Densité: 1.25 g/mL (at 25°C)

T.éb : 182°C

T. f : 20°C

II.2.3 Xanthane

Ce gélifiant d'origine naturelle permet de réaliser de beaux gels aqueux parfaitement transparents.

A faibles dosages (0.2-0.3%) la gomme xanthane s'utilise pour augmenter la stabilité des émulsions. Elle apportera un glissant très agréable aux préparations tout en augmentant légèrement la viscosité [57].

II.2.4 Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un composé blanc pratiquement inerte utilisé très largement comme agent de charge ou de remplissage et comme pigment blanc de formule chimique (ZnO), il est utilisé pour améliorer les propriétés des films bioplastiques.

II.2.5 Dioxyde de titane

Le dioxyde de titane est une molécule qui contient du titane et de l'oxygène de formule TiO_2 , sous forme de cristaux pigmentés.

Dans la nature, le dioxyde de titane est présent sous la forme de rutile. Il s'agit d'un minéral tétragonal.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est une substance d'un blanc éclatant .Il est utilisé pour améliorer les propriétés optiques des films bioplastiques.

II.3.Préparation des films à bas d'amidon thermoplastique

Les films à base de l'amidon ont été préparés au niveau du laboratoire, en utilisant des suspensions d'amidon, d'eau distillée, xanthane et de plastifiant (le glycérol).

L'amidon (6g) a été dispersé dans de l'eau distillée (95ml) avec le glycérol (3% en poids par rapport au mélange amidon/glycérol), le mélange a été chauffé à [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 sécher à température ambiante. Le résultat final sera obtenu dans une semaine [58].

La préparation des films a base d'amidon/xanthane a été réalisé en mélangeant 90% d'une solution contenant l'amidon avec 10% d'une autre solution de xanthane (0.5g dans 100ml d'eau distillé).

L'élaboration des différents composites (films à base d'amidon/oxyde de zinc) et (films à base d'amidon /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 suspensions de 0,5% et 1% de l'oxyde de zinc et dioxyde de titane par rapport à la masse d'amidon.

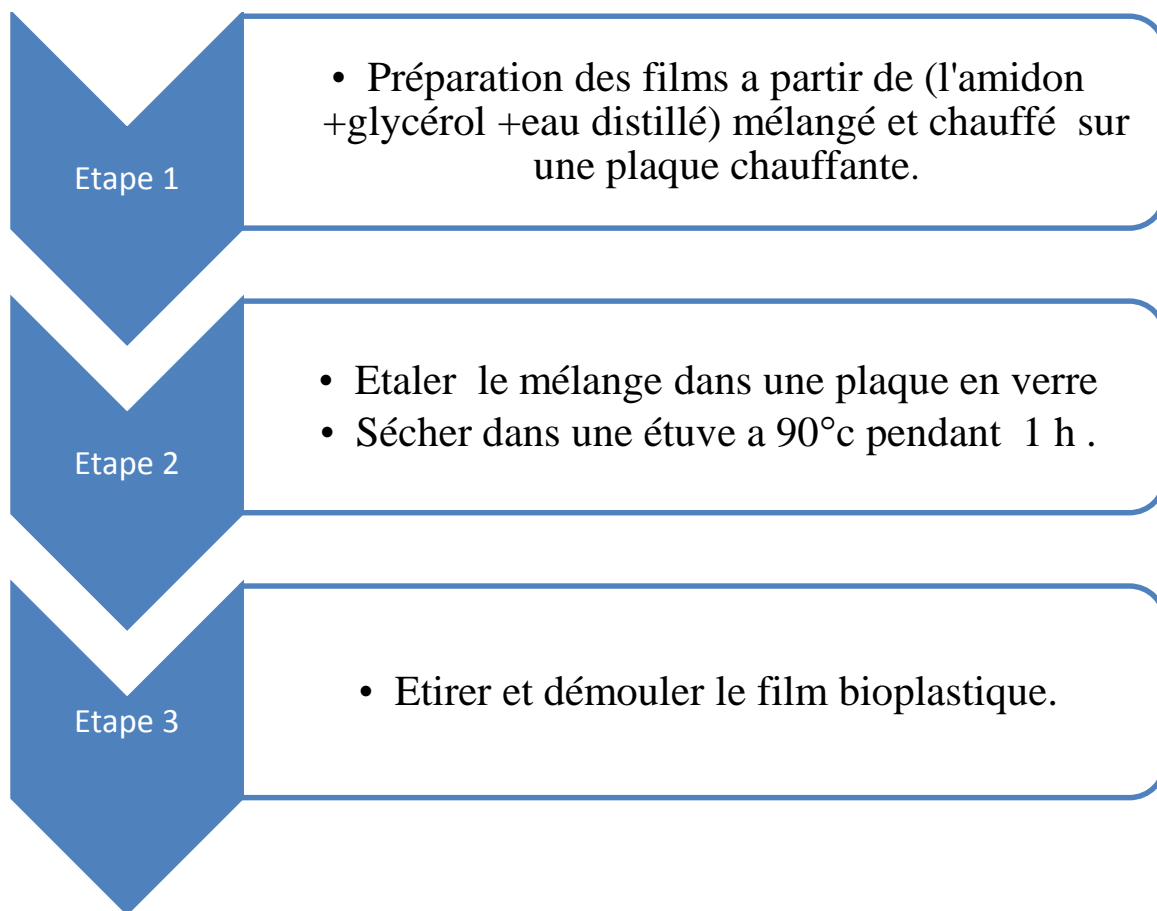


Figure II.1 : Etapes expérimentales de préparation des différents films.

Les différents films obtenus ont été stockés dans laboratoire à température ambiante (25°C).

II.4. Techniques de caractérisation

Différentes techniques de caractérisation sont utilisées au cours de ce travail. Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons, en nous intéressant plus spécialement aux qualités texturales et liaisons atomiques et moléculaires présentes dans nos échantillons. Nous ferons également une description des appareillages et des principes de mesure.

II.4.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Le principe de base de la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) s'appuie sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Sous l'effet d'un rayonnement IR, le matériau absorbe une partie de l'énergie lumineuse qu'il reçoit. Cette absorption, qui a lieu lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, se traduit par une vibration ou une rotation forcée de certaines liaisons covalentes présentes dans le matériau. La fréquence de vibration moléculaire à laquelle l'énergie lumineuse est absorbée est fonction de l'environnement chimique, de la nature des liaisons et de la masse des atomes mis en jeu, c'est-à-dire de la structure chimique du matériau. Le but de cette spectroscopie est d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Cette technique non destructive est simple à mettre en œuvre. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Les montages expérimentaux associés sont nombreux pour permettre la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon et ce, quel que soit leur état physique ou de surface [59].



Figure II.2 : Appareil FT-IR utilisé.

II.4.2. Test de biodégradabilité

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

Un test de biodégradabilité a été réalisé aussi sur les échantillons sans l'ajout de compost (échantillon témoin). Après 2 jours, les échantillons enterrés ont été retirés, lavés avec de l'eau distillée ensuite séchés dans une étuve à 50 ° C pendant 8 heures et équilibrés sur un déshydratant (CaSO₄) pendant 4 heures. Les échantillons ont ensuite été pesés avant de les remettre dans le compost à des intervalles de 2 jours pendant une période de 25 jours [60].

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

$$\text{La perte de masse \%} = ((m_f - m_i) / m_f) * 100 \dots\dots\dots(1)$$

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.

II.4.3. Etude du comportement rhéologique

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

Un test d'écoulement est effectué permettant le tracé de la variation de la viscosité η (Pa.s) en fonction de la vitesse de cisaillement $d\gamma / dt$ (s⁻¹) imposée par le rhéomètre.

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

✓ Le test de viscoélasticité

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

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

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

II.4.4. 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 de petits flacons contenant de l'eau distillée, puis ils sont enlevés à des intervalles de temps définie pour être pesés et notés (M_t). On définit le taux de gonflement TG selon la relation suivante :

$$TG\% = \frac{(M_t - M_0)}{M_0} * 100 \dots \dots \dots (2)$$

Avec :

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

M_t = Masse humide.

M_0 = Masse conditionné.

II.4.5. 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). Puis ils sont enlevés à des intervalles de temps de 24 H pour être pesés et notés (m_f). Le séchage est poursuivi et considéré comme complet lorsque la masse est constante (environ 48 heures). Le taux d'humidité a été déterminé selon la norme (NF M 03-002) [61].

$$H\% = \frac{(m_f - m_0)}{m_0} * 100 \dots \dots \dots (3)$$

II.4.6. L'essai de traction

L'essai de traction a été réalisé conformément à la norme ASTM D638 avec une vitesse de traverse de 3 mm/min dans une machine de test universelle (ZWICK, modèle Roell Z0.1) Figure II.8. Les dimensions de l'éprouvette étaient de 100 mm x 25 mm x 3 mm. Les résultats de différents échantillons ont été obtenus en faisant la moyenne des mesures de 10 échantillons indépendants. Toutes les expériences ont été réalisées à température ambiante et à une humidité relative de 40 à 60% [62].



Figure II.3 : Machine de test de traction (ZWICK, modèle Roell Z0).

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1.Introduction

Après avoir détaillé les étapes du procédé suivi pour l'élaboration des films plastiques à base d'amidon ainsi que les différentes techniques de caractérisation dans le chapitre II, on procédera dans le présent chapitre à l'étalement des différents résultats trouvés avec les discussions adéquates pour essayer de tirer les enseignements de ce travail.

III.2.Obtention des films

Les films obtenus ont été facilement démoulés. Ils sont transparents, minces, ductiles et résistants. La figure III.1 représente les photographies des différents films obtenus :

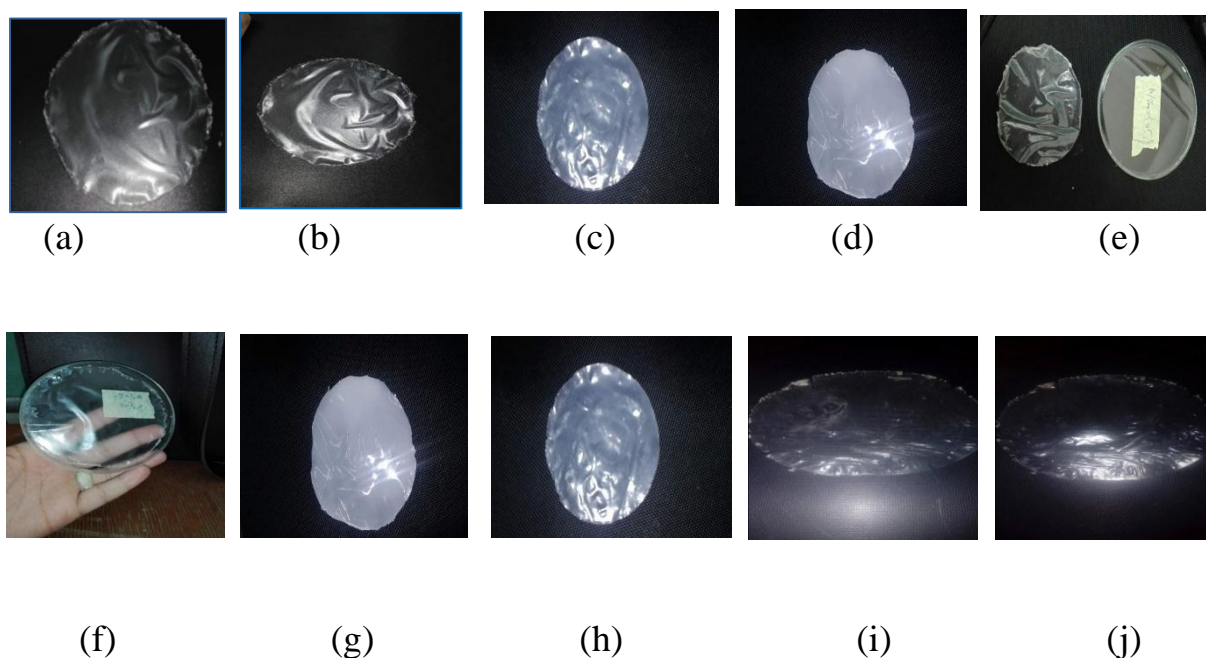


Figure III.1 : Photographies des films plastiques à base d'amidon thermoplastique.

- (a): TPS; (b): TPS-X; (c): TPS-TiO₂ (0.5%); (d): TPS-TiO₂ (1%);
(e): TPS-ZnO (0.5%); (f): TPS-ZnO (1%); (g): TPS-X-TiO₂ (0.5%);
(h): TPS-X-TiO₂ (1%); (i): TPS-X-ZnO (0.5%); (j): TPS-X-ZnO (1%).

III.3 Caractérisation des films plastiques

III.3.1 Test de biodégradabilité

Les résultats du test de biodégradabilité pour chaque film thermoplastique sont représentés dans la figure III.2 :

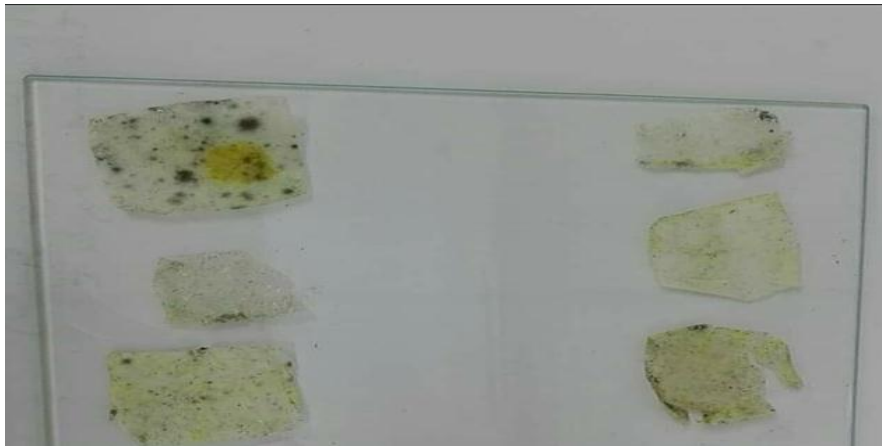


Figure III.2 : Photographie de test de biodégradabilité.

D'après La figure ci-dessus, on remarque que tous les films ont commencé à se dégrader dès les premiers jours. Après 25 jours les échantillons perdent leurs formes carrées et deviennent trop fragiles et à la fin de période estimée à 30 jours, les films sont totalement biodégradés d'où il est difficile de disparaître.

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

Tableau III.1 : la perte de masse de test de biodégradabilité.

| Films thermoplastiques | Masse initiale m_i (g) | Masse finale m_f (g) | La perte de masse (%) |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|
| TPS | 0.14 | 0.02 | -85.71 |
| TPS/X | 0.32 | 0.07 | -78.12 |
| TPS/ TiO ₂ (0.5%) | 0.29 | 0.01 | -96.55 |
| TPS/ TiO ₂ (1%) | 0.22 | 0.08 | -63.64 |
| TPS/ZnO (0.5%) | 0.11 | 0.02 | -81.82 |
| TPS/ZnO (1%) | 0.25 | 0.00 | -100 |
| TPS/X/ TiO ₂ (0.5%) | 0.29 | 0.03 | -89.65 |
| TPS/X/ TiO ₂ (1%) | 0.20 | 0.03 | -85 |
| TPS/X/ZnO (0.5%) | 0.10 | 0.00 | -100 |
| TPS/X/ZnO (1%) | 0.20 | 0.06 | -70 |

A partir de ce tableau, on peut remarquer clairement que la perte de masse est appréciable pour tous les films élaborés. Plus la perte de masse est grande, plus l'échantillon se dégrade rapidement.

En comparant la perte de masse des différents films réalisés avec le TPS, nous remarquons que la biodégradabilité montre que l'influence de l'ajout des oxydes métalliques sur la facilité et la vitesse de biodégradabilité des matériaux dépend de la nature du polymère dans lequel elles sont introduites, et les films se dégradent rapidement avec l'ajout de l'oxyde de Zinc.

Les travaux concernant la biodégradation montrent que le temps nécessaire à la dégradation est très variable d'une étude à une autre et qui dépend fortement des dimensions des échantillons préparés ainsi que le type, la température et l'humidité.

III.3.2 Taux d'humidité :

Les résultats de taux d'humidité pour les différents films réalisés sont représentés dans Tableau III.2.

Tableau III.2 : Taux d'humidité des films thermoplastiques.

| Films thermoplastiques | Masse initiale m ₀ (g) | Masse finale m _f (g) | Le taux d'humidité (%) |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| TPS | 0.12 | 0.04 | 66.67 |
| TPS/X | 0.17 | 0.08 | 52.94 |
| TPS/ TiO ₂ (0.5%) | 0.11 | 0.09 | 18.18 |
| TPS/ TiO ₂ (1%) | 0.11 | 0.06 | 45.45 |
| TPS/ZnO (0.5%) | 0.22 | 0.09 | 59.09 |
| TPS/ZnO (1%) | 0.12 | 0.05 | 58.33 |
| TPS/X/ TiO ₂ (0.5%) | 0.19 | 0.07 | 63.16 |
| TPS/X/ TiO ₂ (1%) | 0.10 | 0.06 | 40 |
| TPS/X/ZnO (0.5%) | 0.18 | 0.09 | 50 |
| TPS/X/ZnO (1%) | 0.12 | 0.06 | 50 |



(A)



(B)

Figure III.3 : photographies de test d'humidité (A =avant, B=après).

A partir de cette figure, Les résultats ont montré une légère diminution de la masse avec un changement de l'aspect des films.

III.3.3 Test de gonflement

Les variations du taux de gonflement pour les différentes formulations en fonctions du temps à température ambiante sont représentées sur la figure III.4

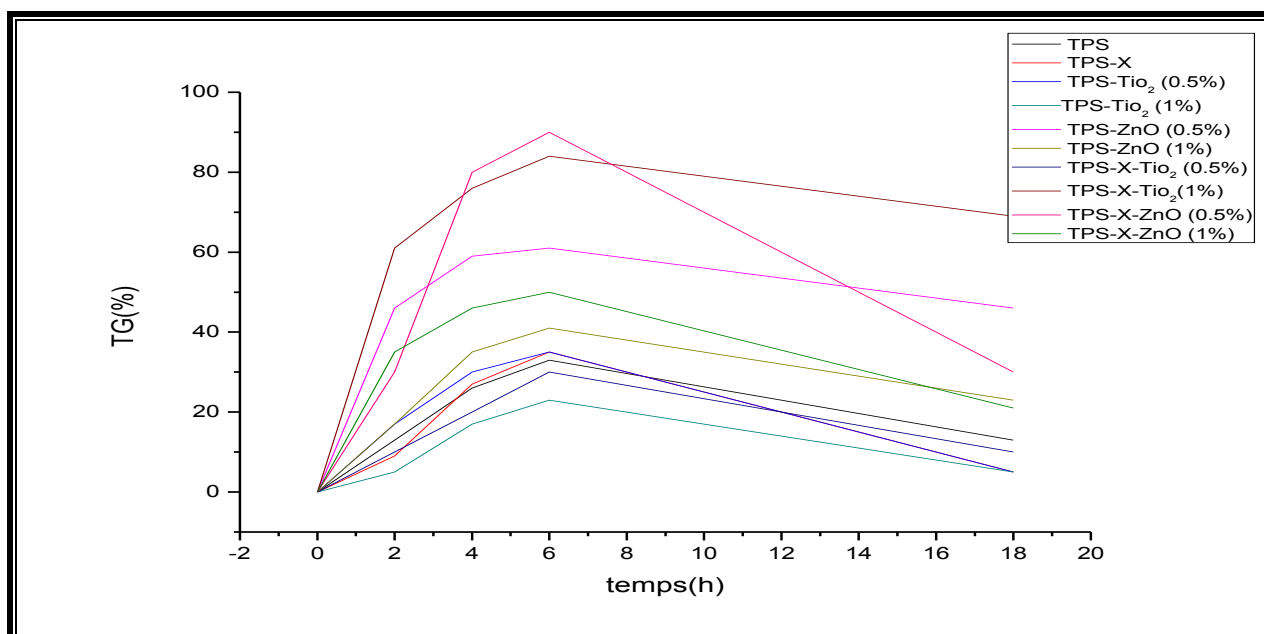


Figure III.4 Taux de gonflement en fonction du temps.

Le comportement d'absorption d'eau a un effet important sur la durée de vie et les propriétés mécaniques des films thermoplastiques, et les résultats obtenus dans une période de 18 h sont montrés sur la Figure III.4. L'allure des courbes obtenues montrent que l'absorption d'eau était intense et que les différentes formulations réalisées n'ont pas influencé de manière significative d'absorption d'eau. Le résultat était attendu à cause de la structure cellulaire et surtout parce que l'amidon est composé polaires (amylose et amylopectine). Ajoutant que la structure poreuse et l'affinité pour l'eau du TPS donnent une plus grande capacité d'absorption d'eau. D'une autre part l'ajout de xanthane au TPS offre une meilleure absorption d'eau grâce à l'hydrophilie et la solubilité de xanthane car ce dernier est un polymère anionique.

On remarque que les films TPS-TiO₂ absorbent moins d'eau que les films TPS-ZnO et que les films TPS-X-ZnO ont représenté la plus faible absorption avec les films TPS-X-TiO₂ comparant avec celle du TPS et TPS-X. La même remarque a été observée chez les films avec TiO₂ et ZnO, d'où le TPS-TiO₂ représente la plus faible absorption. En 6 h, les films TPS

avec ZnO absorbaient entre [20 et 37%] de leurs poids dans l'eau tandis que les films TPS avec TiO₂ présentaient des valeurs d'absorption d'eau de [37 a 59%] en moyenne. Après 6 h dans l'eau les films ne conservant pas leurs formes ce qui conduit a une descente de l'allure des différentes courbes.

III.3.4 Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FT-IR)

Les spectres FT-IR de la matrice plastique à base d'amidon de maïs (TPS) et de ses nanocomposites sont représentés sur la figure III.5.1 et III.5.2 respectivement. Les différents pics vont permettre de caractériser tous les groupements fonctionnels ayant une bande d'adsorption située entre 500 à 4000 cm⁻¹.

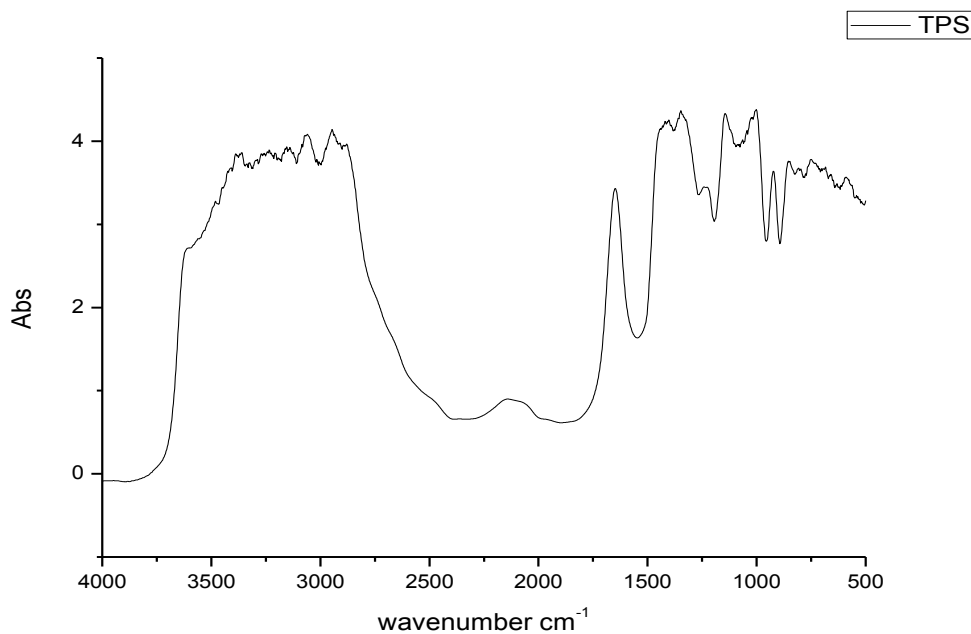


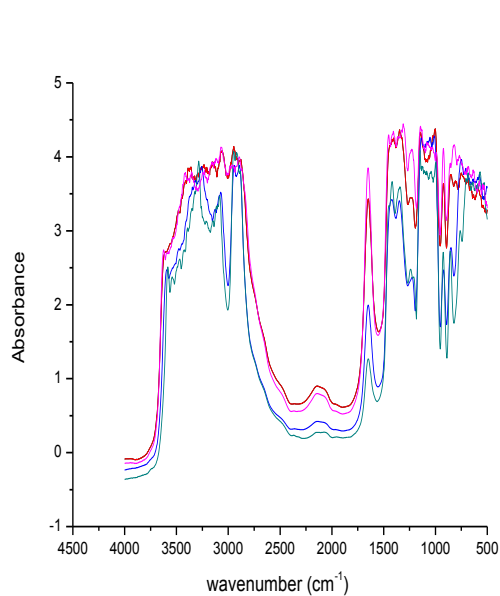
Figure III.5.1 : Spectre FT-IR de la matrice plastique à base d'amidon de maïs (TPS).

Le tableau ci-dessous présente l'attribution des bandes principales pour le TPS et les différents films composites.

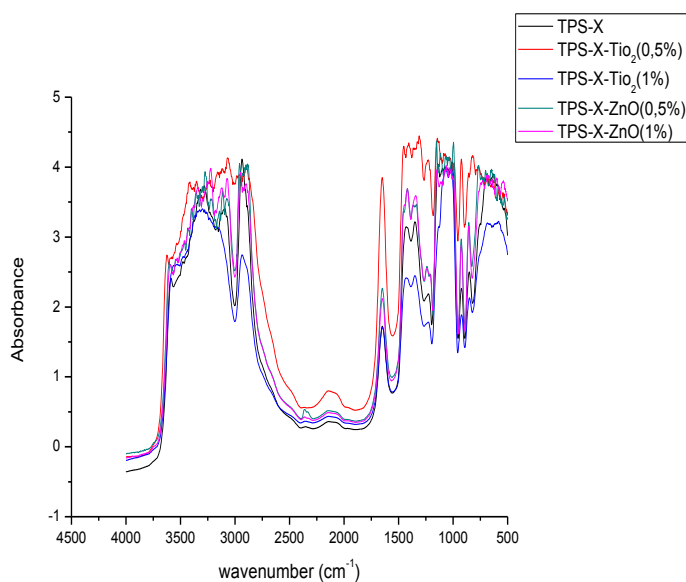
Tableau III. 3 : Principales bandes dans le spectre IR-TF

| Nombre d'onde (cm-1) | attributions |
|-------------------------|---------------------------|
| 3600-3388 | O-H (alcools) |
| 2947 | C-H (-CH2- et C-H3) |
| 1380 | C-O (alcools tertiaires) |
| 1332 | C-O (alcools secondaires) |
| 1000-1250 | C-C (alcane) |

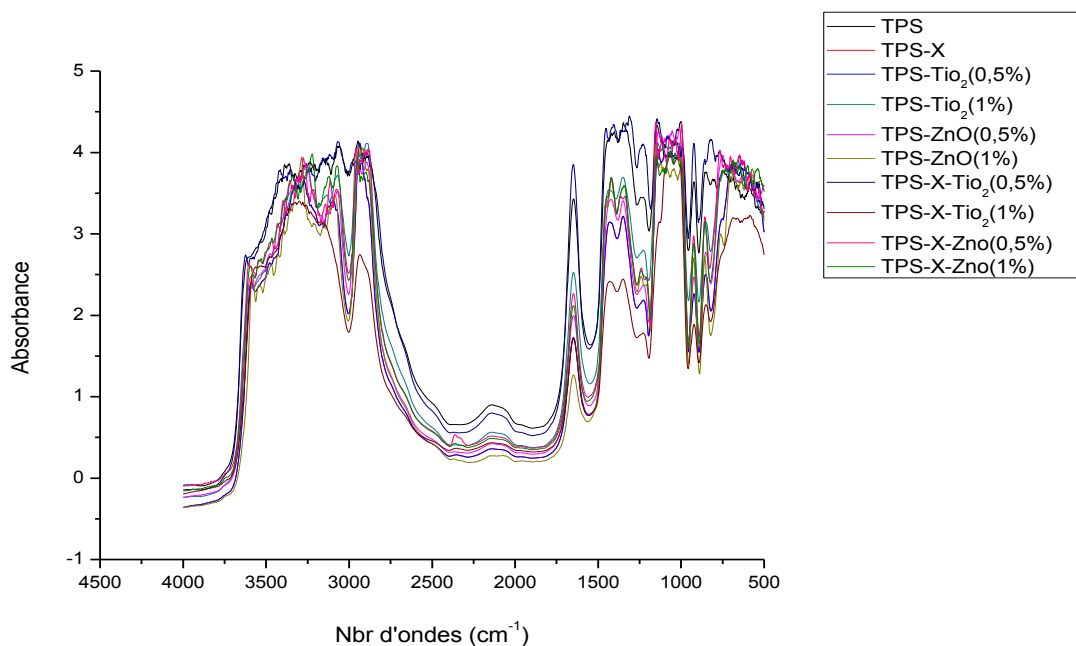
L'influence de l'ajout de l'xanthane et les oxyde métalliques a été étudiée par spectroscopie IR-ATR afin d'identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire



(A)



(B)



(C)

Figure III.5.2 : Résultats de la spectroscopie FTIR.

On remarque la même allure des différents spectres indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption avec la même évolution des espèces chimiques en présences. Ceci est clairement montré en Figure III.5.1 et Figures III.5.2 (A, B, C)

Les résultats IR-TF montrent, en général, que l'ajout de l'xanthane et les oxydes métallique n'influence pas trop sur la structure chimique de matrice.

Les résultats IR-TF montrent, en général, que l'ajout de l'xanthane et les oxydes métallique n'influence pas trop sur la structure chimique des matrices.

III.3.5 Test de Rhéologie

➤ Test de viscoélasticité

L'évolution des deux modules G' et G'' , en fonction de la déformation, d'un film plastique représentant le test de viscoélasticité pour les différentes formulations réalisées est illustré dans Figure III.6 :

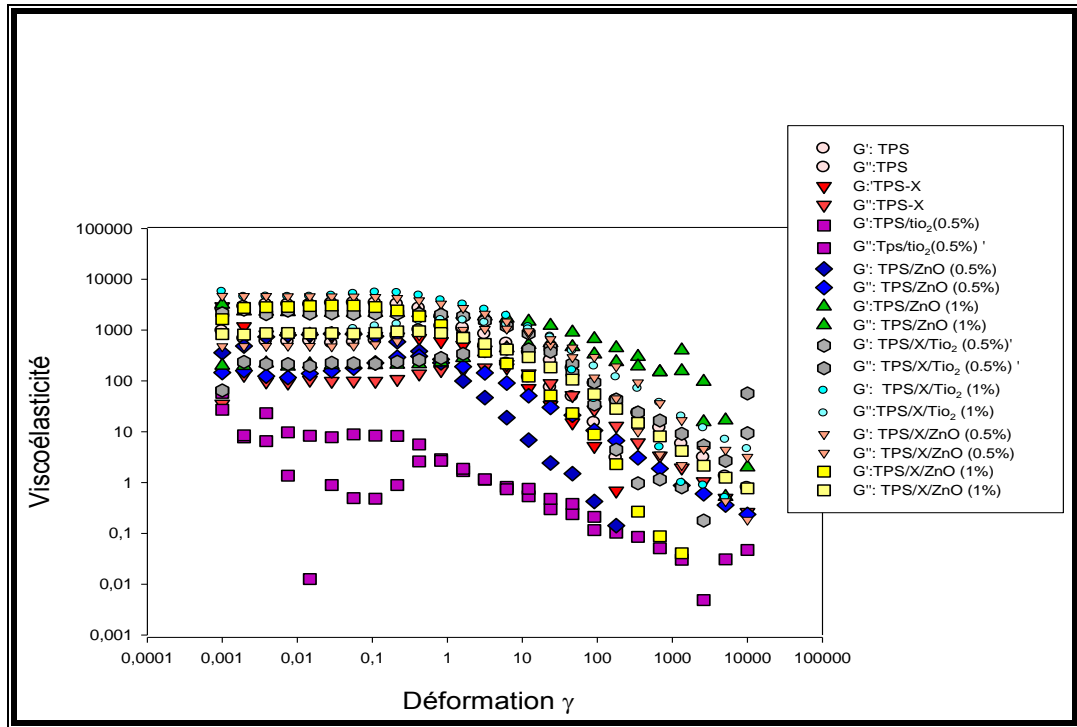


Figure III.6 : Résultats du test de viscoélasticité.

On remarque qu'à des faibles déformations, un palier est enregistré correspondant au domaine de la viscoélasticité linéaire (LVE), auquel cas G' et G'' sont insensibles à la déformation. On remarque que $G' > G''$ donc, les films plastiques exhibent le comportement d'un solide viscoélastique. Quand la déformation dépasse une certaine valeur, G' commence à diminuer pour intercepter G'' au point gel ($G'=G''$). Au-delà de ce point, G'' devient supérieur à G' ce qui conduit à une inversion du comportement rhéologique d'un solide viscoélastique à un liquide viscoélastique non linéaire avec un caractère plastique.

III.3.6 Test mécanique (essai de traction)

Les films thermoplastiques obtenus ont subi des tests de traction. Les valeurs de la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture sont représentées dans la figure III.8 et rassemblées dans le tableau figure III.7

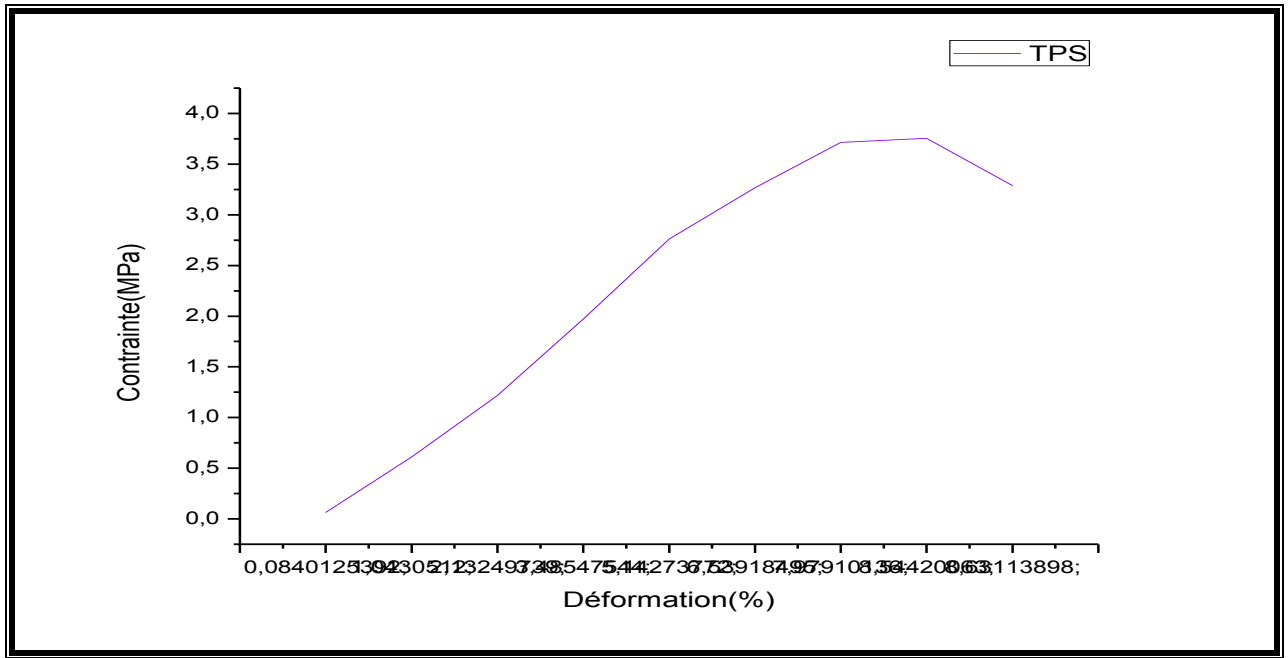


Figure III.7 : Résultats d'essai de traction de TPS.

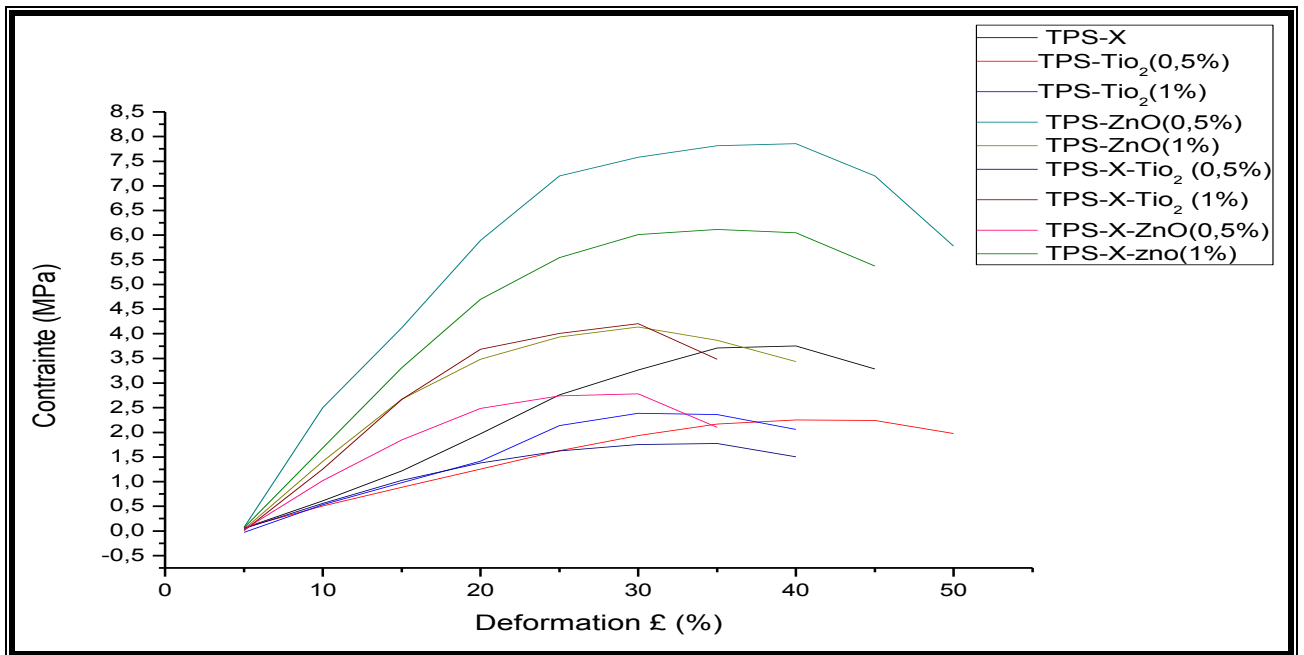


Figure III.8 : Résultats d'essai de traction de différentes composites.

Tableau III.4 : Valeurs de la contrainte à la rupture (σ) et de l'allongement à la rupture (ϵ).

| films | Allongement ϵ (%) | Contrainte σ (MPa) | E (MPa) |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------|
| TPS | 32.4 | 1.62 | 0.05 |
| TPS-X | 31.5 | 1.21 | 0.039 |
| TPS-TiO ₂ (0.5%) | 31.8 | 1.40 | 0.044 |
| TPS- TiO ₂ (1%) | 30 | 0.96 | 0.032 |
| TPS-ZnO (0.5%) | 30.5 | 1.01 | 0.039 |
| TPS-ZnO (1%) | 35 | 1.97 | 0.056 |
| TPS-X-TiO ₂ (0.5%) | 30 | 1.87 | 0.029 |
| TPS-X-TiO ₂ (1%) | 29 | 0.79 | 0.027 |
| TPS-X-ZnO (0.5%) | 29 | 0.83 | 0.0286 |
| TPS-X-ZnO (1%) | 33.3 | 1.85 | 0.055 |

On conclut que les valeurs des propriétés mécaniques des différents films thermoplastiques obtenus.

Pour l'allongement à la rupture on remarque que le TPS-ZnO (1%) a présenté le meilleur allongement avec un pourcentage de 35% et avec le TPS-X-ZnO (1%) a présenté un pourcentage d'allongement de 33.3%. Les valeurs de la déformation pour le TPS-TiO₂ (1%) et le TPS-X-TiO₂ (1%) sont identiques et que le TPS-ZnO (1%) a présenté la meilleure contrainte avec une valeur de 1.97 (N/mm²). Concernant la contrainte à la rupture des films thermoplastiques incorporés par les oxydes métalliques (ZnO et TiO₂) sont plus grandes que le TPS, l'essai de traction a présenté la meilleure contrainte avec une valeur de 1.97 (N/mm²).

Conclusion :

Cette étude constitue une contribution à la recherche de solution sur la problématique liée à la pollution des emballages plastiques en proposant des matériaux composites biodégradables issues de ressources renouvelables.

Les différentes techniques de caractérisation mécanique, thermique et rhéologique nous ont permis d'évaluer les propriétés des types de composites élaborées :

- Les résultats FT-IR montrent, en général que l'ajout de l'xanthane et les oxydes métallique n'influence pas trop sur la structure chimique des matrices thermoplastique.
- Le test de gonflement a montré que les films avec les oxydes métalliques absorbent moins d'eau que les films sans les oxyde métallique, ce comportement a un effet important sur la durée de conservation et les propriétés mécaniques.
- Le test de rhéologie a montré que ces films présentaient un comportement d'un solide viscoélastique caractérisé par le module de conservation G' .
- Enfin, on peut conclure que le renforcement avec le xanthane et les oxydes métalliques a amélioré certaines propriétés surtout thermiques et rhéologique avec l'augmentation de module d'élasticité des films composites qui offre une amélioration des propriétés mécaniques ce qui donne des aspirations vers l'avenir de ces films bioplastiques.

Référence :

[1] : Jarroux N. Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications, Technique de l'ingénieur, am3580, 2008.

[2] : Averous L. Biodégradable et biosourcé, l'actualité chimique n° 375-376, 2014.

[3] : Schwach E, Etude de systèmes multi phases biodégradables à base d'amidon de blé plastifie relations structure – propriétés approche de la comptabilisation, thèse de doctorat, université de Reims – Champagne Ardenne, 2004.

[4] : El Hadji Babacar LY. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2008.

[5] : Gay D. Matériaux composites. 3^{ème} édition. Paris : Hermès ; 1991.

[6] : Belkacem C. Etude expérimentale du comportement mécanique des stratifiées a renfort en matières végétale mémoire de magister, université de Boumerdès, 2006.

[7] : Sanojlovic-Davidovic A. Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire, thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 2006

[8]: A Schoch; Fractionation of starch by selective précipitation with butanol, Journal of the American Chemical Society, 64, 2957-2961. 1945.

[9]: A Imberty et al; "A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch." Biopolymers, 27(8), 1205-1221. 1988.

[10]: S Jenkins ET Donald; The influence of amylose on starch granule structure, International Journal of Biological Macromolecules, 17(6), 315-321. 1995.

[11]: Freeman JE, Kramer NW, Watson SA Gelatinization of starches from corn (*Zea mays* L.) and sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench). Effects of genetic and environmental factors. Crop. Sci. 1968; 8: 409-413

[12] : Ring SG, Colonna P, l'Anson KJ, Kalichevsky MT, Miles MJ, Morris VJ, Orford PD. The gelation and crystallisation of amylopectin. Carbohydrate Research, 1987.162(2) : 277-293.

[13] : Buléon A, Colonna P, Leloup V, Les amidons et leurs dérivés dans les industries des Céréales. Actualités des industries alimentaires et agro-alimentaires, 107 p. 515-532, 1990.

[14]: Morris, V. J., Bacterial polysaccharides. In Food Polysaccharides and their applications, second edition, Stephen, A. M ; Phillips, G. O., Eds. Taylor & Francis Group, LLC : 2006 ; pp 413-443.

[15]: Born, K; Langendorff, V; Boulenguer, P., Xanthan. In Polysaccharides I: Polysaccharides from Prokaryotes, Vandamme, E. J; de Baets, S; Steinbuchel, A., Eds. WILEY-VCH: 2002; Vol. 5, pp 259-269.

[16]: Bresolin, T.; Sander, P; Reicher, F.; Sierakowski, M; Rinaudo, M.; Ganterb, J., Viscometric studies on xanthan and galactomannan systems. Carbohydrate Polymers 1997, 33, 131-138.

- [17]: Renou, F.; Petibon, O.; Malhiac, C.; Grisel, M., Effect of xanthan structure on its interaction with locust bean gum: Toward prediction of rheological properties. *Food Hydrocolloids* 2013, 32, 331-340.
- [18]: Hublik, G., Xanthan. *Polymer Science A: Comprehensive Review* 2012, 10, 221-229.
- [19]: Katzbauer, B., Properties and applications of xanthan gum. *Polymer Degradation and Stability* 1998, 59, 81-84.
- [20]: Garcia-Ochoa, F.; Santos, V. E.; Casas, J. A.; Gomez, E., Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology Advances* 2000, 18, 549-579.
- [21]: Miles, R. Xanthan gum: another possibly sticky situation? \leq <http://spendmatters.com/2012/09/24/xanthan-gum-another-possible-sticky-situation/> \geq , dernier consultation le 20/01/2015.
- [22]: Jansson, P.; Kenne, L.; Lindberg, B., Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. *Carbohydrate Research* 1975, 45, 275-282.
- [23]: Melton, L. D.; Mindt, L.; Rees, D. A., Covalent structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*: evidence from partial hydrolysis studies. *Carbohydrate Research* 1976, 46, 245-257.
- [24]: Torres, L.; Brito, E.; Galindo, E.; Choplin, L., Viscous behavior of xanthan aqueous solutions from a variant strain of *Xanthomonas campestris*. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 1993, 75, 58-64.
- [25]: Shatwell, K. ; Sutherland, I. W. ; Dea, I. C. M.; Ross-Murphy, S. B., The influence of acetyl and pyruvate substituents on the helix coil transition behaviour of xanthan. *Carbohydrate Research* 1990, 206, 87-103.
- [26]: Papagianni, M. ; Psomas, S. K. ; Batsilas, L.; Paras, S. V. ; Kyriakidis, D. A.; Liakopoulou-Kyriakides, M., Xanthan production by *Xanthomonas Campestris* in batch cultures. *Process Biochemistry* 2001, 37, 73-80.
- [27]: Borges, C. D.; de Paula, R. C. M.; Feitosa, J. P. A.; Vendruscolo, C. T., The influence of thermal treatment and operational conditions on xanthan produced by *X. arboricola* pv *pruni* strain 106. *Carbohydrate Polymers* 2009, 75, 262-268.
- [28]: Milas, M.; Rinaudo, M., Investigation on conformational properties of xanthan in aqueous solutions. In *Solution Properties of Polysaccharides*, American Chemical Society 1981; Vol. 150, pp 25-30.
- [29]: Holzwarth, G., Conformation of the extracellular polysaccharide of *Xanthomonas campestris*. *Biochemistry* 1976, 15, 4333-4339.
- [30]: Y.U. Ahan and al, *Mater. Lett.*, 4578 (2003) 143.

- [31]: J. Muscat, V. Swamy et N. M. Harrison, «First-principles calculations of the phase stability. »
- [32] A. Khataee et G. A. Mansoori, «Nanostructured Titanium Dioxide Materials Properties, Preparation and Applications », World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, (1997).
- [33] :H. PERRON, " Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO₂ et de NiFe₂O₄. ", Thèse de Doctorat, Université Paris sud (orsay),(2007).
- [34] : Ulrike diebold, " The Surface Science of Titanium Dioxide. ", science reports 48 (2003).
- [35]: G. L. Chiarello, D. Paola, E. Selli. « Environmental Applications Effect of Titanium Dioxide Crystalline Structure on the Photocatalytic Production of Hydrogen », Photochemical & Photobiological Sciences, Vol.10, p355-360, 2011.
- [36]: R. E. Day. « The Role of Titanium Dioxide Pigments in the Degradation and Stabilisation of Polymers in the Plastics Industry », Polymer Degradation and Stability, Vol. 29, p 73–92, 1990.
- [37] : A. Simon-Deckers. « Effets Biologiques De Nanoparticules Manufacturées : Influence De Leur Caractéristiques », thèse de doctorat, Paris : Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement, 2008.
- [38] : X. Feng, J. Zhai, L. Jiang. « The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO₂ Nanorod Films », Angewandte Chemie (International ed. in English), Vol. 44, p5115–5118, 2005.
- [39]: O. Varghese. « Hydrogen Sensing Using Titania Nanotubes », Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 93, p 338–344, 2003.
- [40]: A. Fujishima, K. Honda. « Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode », Nature, Vol. 238, p37-38, 1972.
- [41]: U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weisso, M. Grätzel. « Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO₂ Solar Cells with High Photon-To-Electron Conversion Efficiencies», Nature, Vol. 395, p 583-585, 1998.
- [42] : Masse molaire calculée d'après «Atomic weights of the elements 2007» (archive), sur www.chem.qmul.ac.uk.
- [43] : Oxyde de zinc (archive), fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques (archive), consultée le 9 mai 2009.
- [44]: H. Yin, P. S. Casey, Mater. Lett. 121(2014)8-11.
- [45] : P. Liu, Y. Guo, Q. Xu, F. Wang, Y. Li, K. Shao, Ceram. Int.40 (2014) 5629-5633.

[46] : W.J. Li, C.Y. Kong, H.B. Ruan, G.P. Qina, G.J. Huang, T.Y. Yang, W.W. Liang, Y.H. Zhao, X.D.Meng, P. Yu, Y.T. Cui, L. Fang. *Solid State Communications* 152 (2012) 147-150.

[47]: H.H. Afify, R.S. Momtaz, W.A. Badawy, S.A. Nasser, *Journal of Materials Science* 2 (1991) 1019.

[48]: E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, (1999)165-172

[49] : L. Znaidi, G. J. A. A. Soler-Illia, R. Le Guennic, A. Kanaev, C. Sanchez, *J.Sol-Gel Sci. Tech.* Vol. 26,817 (2003).

[50]: S. Mandal, M.L.N. Goswami, K. Das, A. Dhar, S.K. Ray, « *Thin Solid Films* 516 (2008) 8702–8706.

[51]: E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*.Vol.348, 165(1999).

[52] : S. J. Chen, Y. C. Liu, H. Jiang, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, X. W. Fan.*Journal of Crystal Growth*. Vol. 285, 30(2005).

[53] : M. Link, Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I (2006).

[54]: G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 (1997) 223.

[55]: M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., *J.Am.Chem.Soc.*, 76 (1954) 82.

[56]: K-C. Kim, E-K. Kim, Y-S Kim, *Superlattices and Microstructures*.Vol. 42, 246–250(2007).

[57]: <https://www.aroma-zone.com/info/fiche-technique/gomme-xanthane-aroma-zone>

[58]: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).

[59]: K. T. Ramakrishna Reddy, T.B.S. Reddy, I. Forbes ET R.W. Miles -In vitro mechanistic differences in benzopyrene–DNA adduct formation using fishliver and mussel digestive gland microsomal activating systems, *Surface and Coatings Technology*, pages 110-152 (2002).

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

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

[62] C. Bangyekan, D. Aht-Ong, K. Srikulkit, Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films, *Carbohydr. Polym.* 63 61–71, (2006).

