

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 PROCEDES

Spécialité : génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Synthèse et caractérisation physico-chimique de nouveaux
matériaux pour la production de bioplastique**

Présenté par :

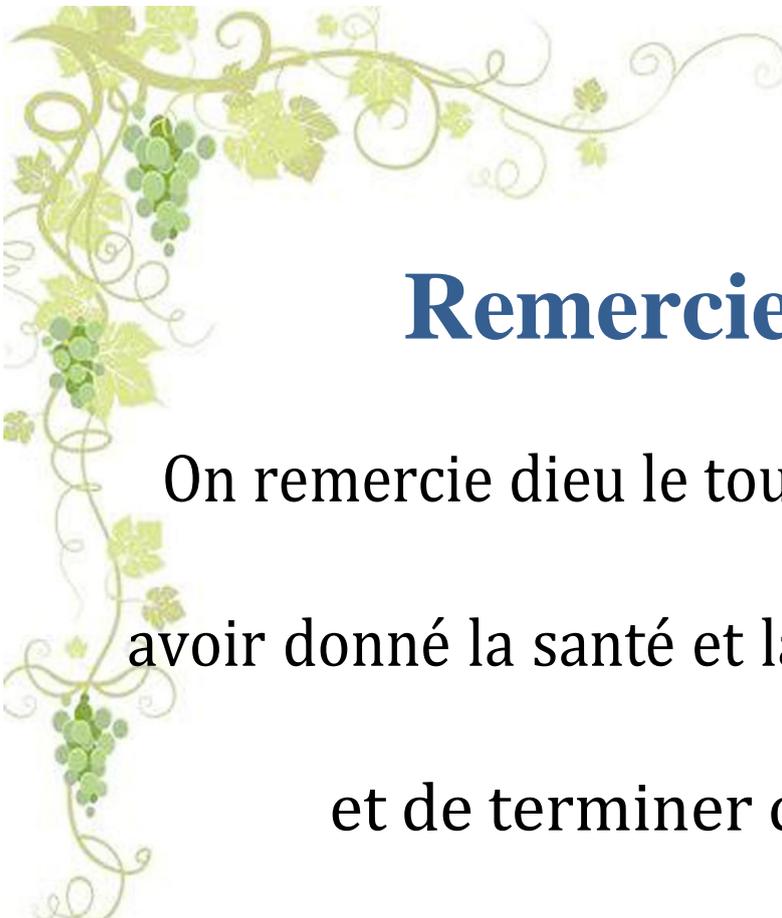
Encadré par :

Kerris hadil

laribi hassiba

Benkacimi lyna

Année universitaire 2021/2022



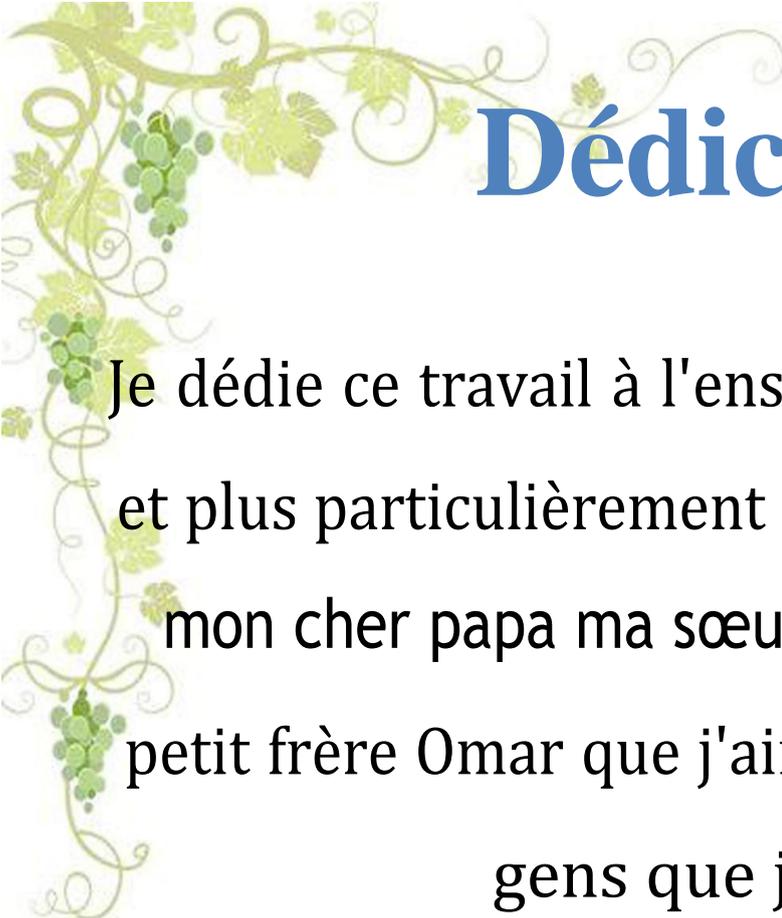
Remerciements

On remercie dieu le tout puissant de nous
avoir donné la santé et la volonté d'entamer
et de terminer ce mémoire

Nos remerciements s'adresse à Mme LARIBI
HASSIBA pour son aide et ses encouragements

On remercie aussi tous nos professeurs pour
leur enseignement et leur conseils



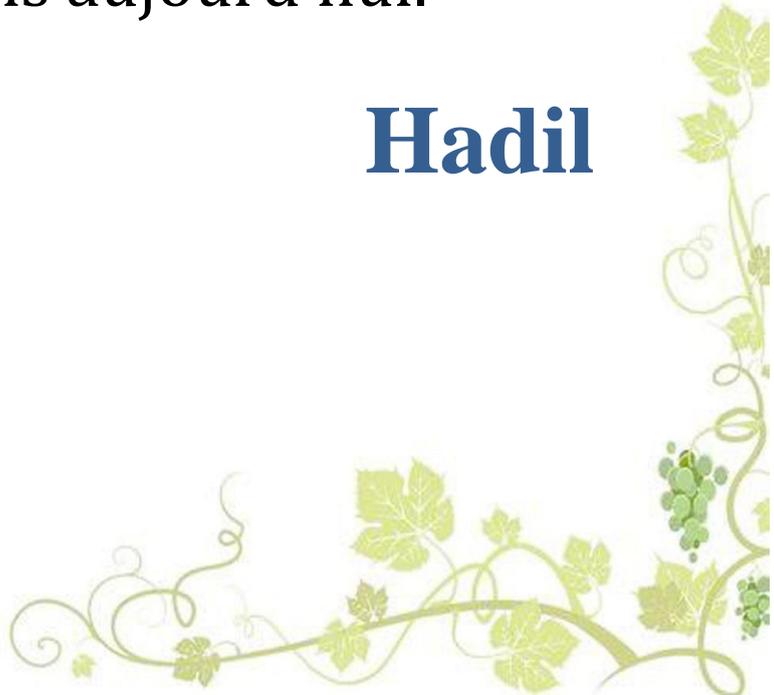


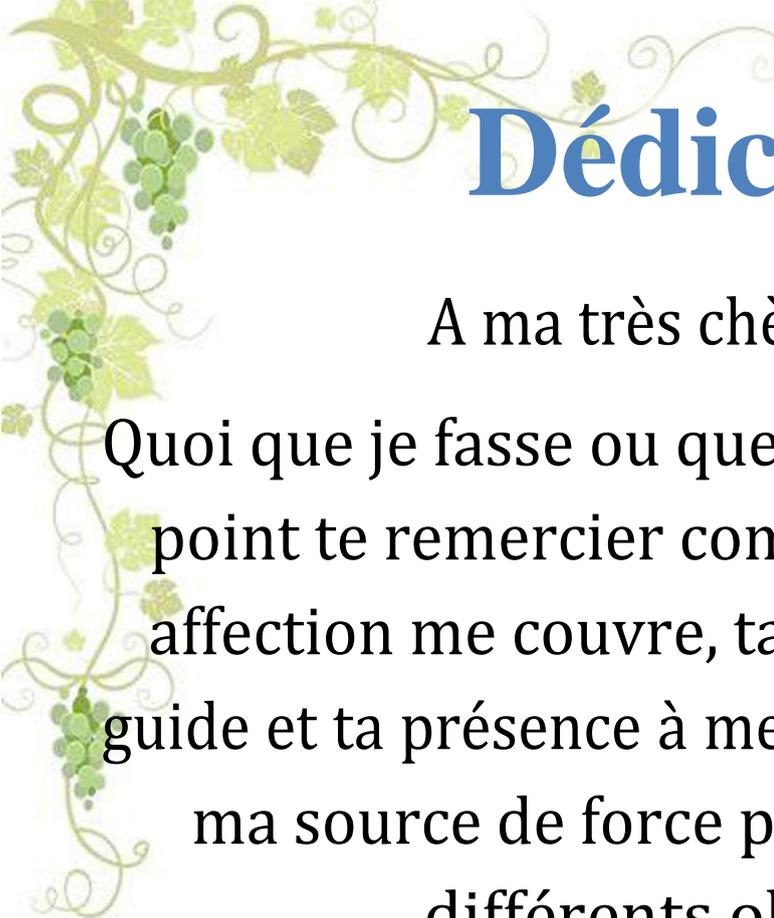
Dédicace

Je dédie ce travail à l'ensemble de ma famille
et plus particulièrement à ma chère mama et
mon cher papa ma sœur chouchou et mon
petit frère Omar que j'aime beaucoup et aux
gens que j'aime

Un grand merci pour leur amour, leur
confiance et leur soutien inconditionnel qui
m'a permis de réaliser mes études et arriver
là où je suis aujourd'hui.

Hadil





Dédicace

A ma très chère mère

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles

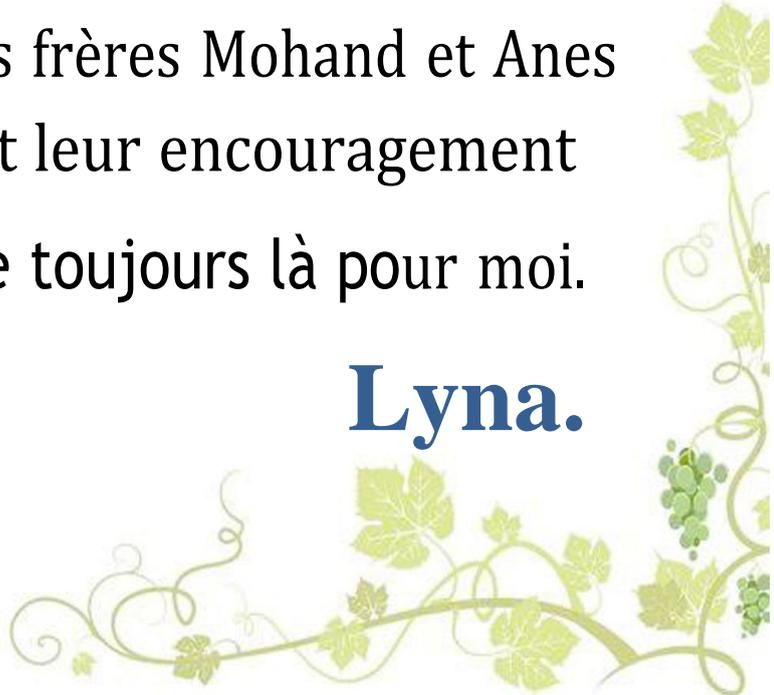
À mon très cher père

Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager. Que ce travail traduit ma gratitude et mon affection.

A mes chères frères Mohand et Anes pour leur appui et leur encouragement

Merci d'être toujours là pour moi.

Lyna.



Résumé :

l'objectif de ce travail est de développer de nouveaux matériaux biodégradables pour la fabrication de film d'emballage alimentaire à base de chitosane vu leur propriété anti microbienne .Plusieurs films ont été développés avec différent pourcentage de chitosane ,Glycérol et PVA . Par la suit le test de gonflemen , la teneur en eau et l'analyse thermogravimétrique (ATG) de ces films, dans cette étude l'ajout de Glycérol et PVA a améliorer le test de gonflement et la teneur en eau des films de Chitosane pur, à partir des résultats le film de (Chitosane 96%/ PVA 2%/Glycérol 2%) est le meilleur film d'emballage alimentaire préparer

Mots clés : bioplastiques, emballage, biopolymères, caractérisation

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير مواد جديدة قابلة للتحلل لتصنيع أغشية تغليف المواد الغذائية على أساس الشيتوزان نظرًا لخصائصها المضادة للميكروبات. تم تطوير العديد من الأفلام بنسب مختلفة من الشيتوزان والجلسرين و PVA. بعد ذلك ، اختبار الانتفاخ ومحتوى الماء والتحليل الحراري الوزني (ATG) لهذه الأفلام ، في هذه الدراسة أدت إضافة الجلسرين والـ PVA إلى تحسين اختبار التورم والمحتوى المائي لأغشية الشيتوزان النقية و من خلال النتائج (الكيتوزان 96% \ PVA 2% \ الجليسيرين 2%) هو أفضل فيلم لتغليف المواد الغذائية تم تحضيره

الكلمات المفتاحية : البلاستيك الحيوي ,التعبئة و التغليف ,البوليمرات الحيوية ,التوصيف

abstract :

the objective of this work is to develop new biodegradable materials for the manufacture of food packaging film based on chitosan given their antimicrobial property. Several films have been developed with different percentages of Chitosan, Glycérol and PVA. Subsequently the swelling test, water content and thermogravimetric analysis (TGA) of these films. in this study the addition of Glycérol and PVA improved the swelling test and the water content of pure chitosan films. from the results the film of(Chitosane 96%/ PVA 2%/Glycérol 2%) is the best food packaging film to prepare

key words : bioplastics, packaging, biopolymers, characterisation

Table des matières

Remerciements	
Dédicace	
Résumé	
Introduction générale :	1
I. Chapitre I : Recherche bibliographique.....	2
I.1 Bio polymère :	3
I.1.1 biopolymere issus de la pétrochimie :	3
I.1.2 Biopolymères issus de ressources renouvelables :	4
I.2 polymère biodégradable :	5
I.3 Chitine et Chitosane :	6
I.3.1 Chitine :	6
I.3.2 Chitosane :	7
I.3.3 processus d'obtention du Chitosane :	8
I.4 les propriétés de chitosane :	9
I.4.1 les propriétés physico-chimiques De Chitosane :	9
I.4.2 Propriétés de biocompatibilité du Chitosane :	10
I.4.3 Propriétés biologiques :	12
I.5 les applications général du Chitosane :	12
I.5.1 Traitement des eaux :	12
I.5.2 Agriculture :	13
I.5.3 Domaine biomédical et pharmaceutique :	13
I.5.4 Domaine cosmétique :	14
I.5.5 Domaine emballages alimentaires :	14
I.6 Etude des méfaits des déchets plastiques sur l'environnement et lasanté :	15
I.7 Films à base de biopolymères naturels :	16
I.7.1 Films à base de polysaccharides :	17
I.7.2 Films à base de protéines :	17
I.7.3 Films à base de lipides :	17
I.7.4 Films composites :	18
I.8 Plastification du Chitosane :	18
I.9 Les Mélanges Chitosane/Polymères Biodégradables :	19
I.10 Mise en forme des films :	19
I.11 Additifs :	20
I.12 Caractérisations et méthodes d'évaluations des films bioplastiques :	21
II. Chapitre II : Matériel et Méthode	24
II.1 Produit et Matériel utilisé :	26
II.1.1 Les produits :	26

II.1.2	Matériel :	26
II.2	Méthodes expérimentales :	26
II.2.1	Extraction de la Chitine et transformation en Chitosane :	26
II.2.2	Caractérisation physico chimique du Chitosane :	27
II.2.3	Préparation des films :	29
II.2.4	Caractérisation des films préparés :	30
III.	Chapitre III Résultat et discussion.....	31
III.1	Caractérisation physico chimique du Chitosane :	32
III.1.1	Détermination du degré de déacétylation du Chitosane par Infrarouge :	32
III.1.2	Mesure du poids moléculaire par la viscosimètre :	33
III.2	Préparation des films :	34
III.2.1	film de Chitosane pur :	34
III.2.2	film de PVA pur :	34
III.2.3	films a base du Chitosane modifié :	34
III.3	Sélection de film :	36
III.4	Caractérisation des films préparés :	37
III.4.1	Test de gonflement :	37
III.4.2	Analyse thermogravimétrique (ATG) :	38
III.4.3	Teneur en eau :	40
	Conclusion.....	42

Liste des figures

Figure I-1: Structure chimique de la chitine	7
Figure I-2: Structure Chimique de chitosane	8
Figure I-3: Représentation de l'essai de traction, Eprouvette a l'état initial (t=0)et déformée a temps quelconque	22
Figure III-1: Spectre IR du chitosane.....	33
Figure III-2: film de Chitosane pur	34
Figure III-3: film de PVA pur.....	34
Figure III-4: films du mélanges Chitosane/PVA/Glycérol à différents pourcentages	35
Figure III-5: film du mélange Chitosane / Glycérol (99/1)%	35
Figure III-6: ATG du film du Chitosane pur.....	38
Figure III-7: ATG du film du Chitosane/ Glycérol	39
Figure III-8: ATG du film du PVA.....	39

Liste des tableaux

Tableau III-1: bandes d'absorption en infrarouge du chitosane	32
Tableau III-2: les caractéristiques de différents films préparés	36
Tableau III-3: taux de gonflement de différents films préparés	37
Tableau III-4: teneur en eau de différents films préparés	40

Introduction générale

Introduction générale :

Avec la demande mondiale croissante en matière plastique qui a dépassé les 250 millions de tonnes en 2012, le prix alarmant du pétrole et les préoccupations environnementales, les matières plastiques biodégradables se positionnent parmi les meilleures alternatives. Dans le secteur de l'emballage, premier secteur demandeur en plastique, l'emballage alimentaire est celui qui présente la croissance la plus élevée[1]

Au cours des dernières années, les emballages en matière thermoplastique ont pris un essor considérable. Ils occupent le premier rang des matériaux d'emballage (58%). Ces matériaux présentent l'avantage d'être peu coûteux (matière première), plus légers. Les déchets issus de ces plastiques provoquent une grave pollution de l'environnement, ces emballages se dégradent à peine dans les décharges (long temps de vie) et leur accumulation continue diminue l'espace dans les décharges[2]

Par conséquent, protéger l'environnement en développant des matériaux biodégradables est devenu un sujet principal pour de nouvelles investigations. Les polymères biodégradables ont démontré une efficacité raisonnable pour surmonter la restriction des ressources pétrochimiques à l'avenir. En ce qui nous concerne, nous nous intéresserons à valoriser les emballages biodégradables à base de chitosane[3,4]

Le chitosane est un polymère naturel dérivé de la chitine. Commercialement, la chitine et le chitosane sont obtenus à partir des carapaces de crevettes[5], de crabes ou de homards présents dans les déchets de l'industrie de la pêche. Le chitosane a suscité beaucoup d'attention pour sa biodégradabilité en environnement, pour sa bio compatibilité et pour ses activités bactériostatiques et fongistatique. Grâce à ces qualités, de nombreuses études ont été effectuées sur les applications du chitosane pour conserver ou pour prolonger la durée de vie de certains produits agro-alimentaires.

Le présent travail sera partagé en trois chapitres: Le premier chapitre, qui concerne la partie bibliographique, abordera toutes les notions théoriques de base, en relation avec la thèse et le travail réalisé. Dans le deuxième chapitre, on expose les matériaux utilisés, le protocole expérimental suivi ainsi que les méthodes. Le troisième chapitre sera consacré à l'illustration de tous les résultats trouvés accompagnée des discussions appropriés, Enfin nous terminerons avec une conclusion générale.

I. Chapitre I : Recherche bibliographique

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.1 Bio polymère :

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 (dp) En pratique, les bio polymères rassemblent les polymères biodégradables, les polymères biosourcés, et même parfois les polymères biocompatibles. Ils sont donc des polymères présents dans des organismes vivants ou synthétisés par ceux-ci, c'est-à-dire ce sont des polymères provenant de ressources renouvelables qu'on peut polymériser pour fabriquer des bioplastiques [6] , Et ils sont des matériaux biodégradables capables de se dégrader par attaque microbienne (micro-organismes)[7] Les biopolymères peuvent être regroupés en deux catégories, en fonction de l'origine des matières premières et des voies de synthèse : les biopolymères issus de l'industrie pétrochimique et les biopolymères issus de ressources renouvelables

I.1.1 biopolymere issus de la pétrochimie :

Ce sont des polymères fabriqués à partir monomères non renouvelables issus de ressources fossiles obtenus par des procédés industriels de synthèse[6,8] Dans cette catégorie, on a des matériaux biofragmentables, des matériaux fragmentables et des matériaux biodégradables

- **Les matériaux fragmentables** : sont une nouvelle catégorie de polymères dits oxodégradables. Il s'agit d'un polyéthylène contenant un agent oxydant, tel que le dithio iso cyanate de fer, de nickel, de manganèse ou le stéarate de nickel qui favorise la dégradation. Par ailleurs, les additifs utilisés contiennent souvent des métaux lourds et/ou des constituants toxiques (dithio isocyanate) qui ne répondent pas aux normes ni aux labels sur la biodégradabilité des matériaux
- **les matériaux « bio fragmentables »** : obtenus à partir de l'association de polymères traditionnels d'origine pétrochimique tels que le polyéthylène avec un composé naturel biodégradable qui peut être l'amidon ou la cellulose. Des pro- dégradants (catalyseurs) peuvent être ajoutés pour provoquer la rupture chimique des chaînes, permettant aux micro-organismes de consommer l'amidon en laissant un polymère biofragmenté.
- **Les matériaux biodégradables** : sont obtenus à partir de polymères de synthèse biodégradables tels que la polycaprolactone (PCL), le poly(ester amide) (PEA), le

Chapitre I : Recherche bibliographique

poly(butylène succinate-co-adipate) (PBSA), le poly(butylène adipate-co- terephthalate) (PBAT). La plupart de ces matériaux répondent aux normes sur la biodégradabilité et certains ont obtenu le label « biodégradable ».

I.1.2 Biopolymères issus de ressources renouvelables :

sont ceux synthétisés par les êtres vivants : animaux, végétaux et micro-organismes et ces biopolymère sont utilisés pour remplacer les produits dérivés du pétrole et s'adaptent à une démarche de développement durable réel .

Trois grands groupes composent ce type de biopolymères : les biopolymères d'origine bactérienne, les biopolymères synthétiques non issus de la pétrochimie et les biopolymères issus de la biomasse.

a) Biopolymères d'origine bactérienne :

Les biopolymères produits par des micro-organismes sont issus de la fermentation microbienne qui consiste à la fabrication « in situ » de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries en état de fermentation, qui utilisent principalement des matières fermentescibles comme le sucre et l'amidon, pour produire des polyesters [9,10]

Parmi ces biopolymères, on a le polyhydroxylalcanoate (PHA) qui est le plus couramment étudié, le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) ou encore le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV)

Les Polyhydroxylalcanoates (PHA) C'est une famille de biopolymères qui présentent des propriétés intéressantes en lien avec les emballages alimentaires dont le taux de transmission de vapeur qui est très faible [11] ,sont produits par *Alcaligenes eutrophus* ou *Pseudomonas oleovorans*. Ces bactéries, coques, aérobies, chimio-organotrophes, produisent le monomère en état de stress. Ce stress peut être créé par un excès en sucre et par un manque en l'un des nutriments essentiels suivants : azote, sulfate, phosphate, fer, magnésium ou potassium. Dans la cellule, l'accumulation de PHA apparaît sous forme d'inclusions ou de granules dans le cytoplasme

Chapitre I : Recherche bibliographique

Les biopolymères à base de PHA ont d'excellent caractère hydrophobe et non hydrosoluble, des bonnes propriétés barrières à l'eau et aux gaz, ils ont d'excellentes propriétés filmogènes, et sont facilement industrialisables, la seule limite à leur utilisation est leur coût de production à cause de l'étape de purification après réaction dans le fermenteur[11].

b) Les polymères synthétiques non issus de la pétrochimie :

sont des polymères obtenus par voie fermentaire. Leur mode de fabrication consiste en une polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Ces polymères s'appellent synthétiques ou chimio-synthétiques, Il existe deux catégories de biopolymères synthétiques : les biopolymères biodégradables comme le Polyacide lactique biopolymères non (PLA) et les biodégradables comme PE) [12,13].

- Deux voies d'obtention de PLA peuvent être répertoriées : soit la polycondensation de l'acide lactique, soit la polymérisation d'ouverture de cycle du lactide. Il peut se fabriquer aussi à partir de la canne à sucre, et de betteraves.
- Le Bio-PE est un biopolymère non biodégradable. Il est obtenu à partir de ressources renouvelables résultant de la fermentation bactérienne du glucose en éthanol, transformé en éthylène, qui est lui-même converti en Polyéthylène par polymérisation. [12,13]

c) Bio polymère issue de la biomasse :

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et microorganismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides (glucides) comme l'amidon (pomme de terre, maïs, blé, etc.), la cellulose (paroi cellulaire végétales), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées). Une autre famille est constituée par les protéines qui sont issues des oléagineux (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), ou des tissus animaux (collagène, gélatine, caséine

I.2 polymère biodégradable :

La propriété de biodégradabilité est une fonctionnalité qui touche l'étape de fin de vie des produits. Les bioplastiques sont qualifiés comme un produit biodégradable par le fait qu'ils se décomposent avec le temps dans l'environnement, Selon l'ASTM (American Society for Testing and Materials), le mot «biodégradable» signifie «capable de subir une décomposition en biomasse, en dioxyde de carbone et en méthane». Le mécanisme prédominant entraîne une perte des propriétés physiques et mécaniques. Les matériaux biodégradables subissent généralement une

Chapitre I : Recherche bibliographique

dégradation sous l'action des microorganismes naturels [14,15], le terme biodégradable est réservé aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes [16] [17].

La biodégradation d'un polymère est influencée par différents facteurs que l'on peut regrouper en trois grandes catégories :

- **La structure chimique et la morphologie du polymère constituant le matériau** Elle leur confère leur dégradabilité ou leur stabilité dans l'environnement. La taille et la forme du polymère ont un rôle dans la biodégradation ; des polymères de plus grandes surfaces se dégraderont plus rapidement si une plus grande proportion du polymère est en contact avec l'humidité et les microorganismes, permettant l'hydrolyse et la dégradation enzymatique [18]
- **Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation** : La densité de la population ou concentration microbiologique,
- **Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation** : Le pH, la présence d'oxygène et l'action des UV vont également influencer sur le phénomène. La température favorise l'activité microbienne [8]

I.3 Chitine et Chitosane :

Aujourd'hui, nous savons que la chitine et le chitosane se trouvent abondamment dans la nature et sont des ressources renouvelables [19]. Du fait que la chitine et le chitosane sont deux biopolymères produits par certains animaux. Ils sont donc biodégradables et biorésorbables.

I.3.1 Chitine :

La chitine est le biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elle est la composante majeure de la paroi cellulaire de beaucoup de champignons, levures, certaines algues ainsi que dans des carapaces des crustacés (crabe, crevette...) et l'exosquelette des insectes.

Elle est un polysaccharide formé d'une répétition d'unités de N-acétyl-Dglucosamine, dont ces unités sont liées entre elles par des liaisons B-1,4 glycosidiques [20]

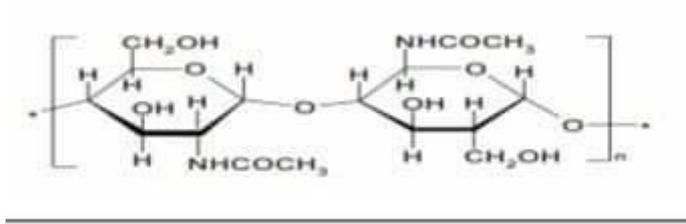


Figure I-1: Structure chimique de la chitine

I.3.2 Chitosane :

Contrairement à la chitine, le chitosane est peu répandu dans la nature. Il se trouve dans certains champignons, les zygomycète, Le chitosane, parfois appelé chitine désacétylée est un polysaccharide linéaire dérivé de la désacétylation partielle de la chitine

Sa structure chimique semblable à celle de la cellulose et qui s'adresse à toute une famille de copolymères est composée d'un arrangement aléatoire d'unités de D-glucosamine et de Nacétyl-D-glucosamine liées entre elles par des liaisons β -(1-4).

La chitine et le chitosane se différencient par la proportion des unités acétylées présentes dans le copolymère, appelée aussi le degré d'acétylation (noté DA). En conséquence, tout échantillon avec des degrés d'acétylation résiduels $(DA) \leq 30\%$ est nommé chitosane. [21]

Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs, un groupement amine et deux groupements hydroxyles en positions C2, C3 et C6 respectivement. Grâce à ses groupements amines libres, ce composé possède des propriétés intéressantes très différentes de celles de la chitine. Le chitosane, soluble dans les acides faibles, possède une charge positive alors que la plupart des polysaccharides sont chargés négativement [22]

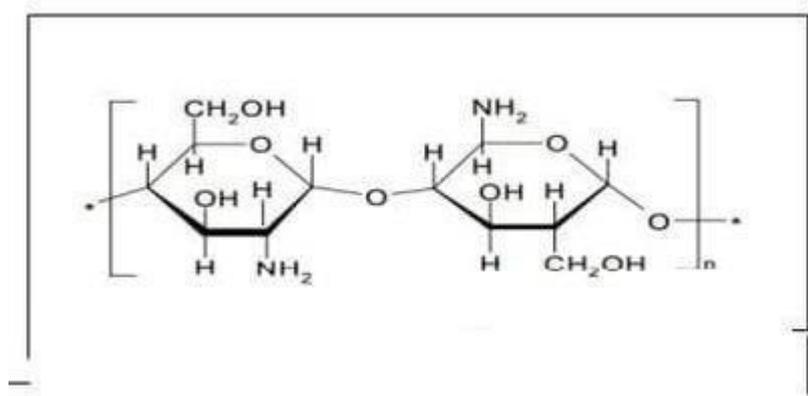


Figure I-2: Structure Chimique de chitosane

I.3.3 processus d'obtention du Chitosane :

a) la déminéralisation :

La déminéralisation consiste à traiter la carapace par un acide pour éliminer les minéraux (carbonate de calcium et le chlorure de calcium), qui passent en solution sous forme de sels. Pour des raisons économiques, l'acide hydrochloridrique (HCl) est privilégié [23]

b) Déprotéinisation:

A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (chitinoprotéines). Ces protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, KOH, K₂CO₃, Ca(OH)₂, Na₂SO₃, CaSO₃ ou Na₃PO₄. La solution d'hydroxyde de sodium est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines.

La durée du traitement basique est variable et de l'ordre de 0,5 à 72 heures et à haute température (65-100 °C)

c) Blanchiment :

Le pigment dans les carapaces forme un complexe avec la chitine. Destinée aux applications industrielles, la chitine doit être décolorée.

Le blanchiment est un processus souhaitable, souvent réalisé par un traitement avec des agents oxydants (KMnO₄, ou H₂O₂).

Chapitre I : Recherche bibliographique

Ce traitement peut éliminer des traces de pigments résiduels comme les caroténoïdes. Il ne doit pas avoir un effet sur les propriétés physico-chimiques de la chitine et du chitosane. Il doit être effectué pendant plus d'une heure pour aboutir à un produit blanc acceptable commercialement .[20] En utilisant l'acétone, on peut aboutir à une chitine quasiment blanche .

d) Désacétylation :

La transformation de la chitine en chitosane consiste essentiellement à retirer les groupements acétyles liés au groupement amine des différentes unités de chitine.

Cette étape peut être réalisée de façon chimique en incubant la chitine dans des solutions basiques fortement concentrées et à haute température.

La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec la soude ou la potasse concentrée (40-50%) à une température ≥ 100 °C

pendant au moins 30 minutes pour enlever certains ou tous les groupements acétyle de la chitine.

Si l'étape de désacétylation est répétée plus d'une fois, le DDA peut atteindre jusqu'à 95-96% [24,25]

I.4 les propriétés de chitosane :

I.4.1 les propriétés physico-chimiques De Chitosane :

Le chitosane est caractérisé par le degré de désacétylation (DDA) , la viscosité et par la masse moléculaire (MM), dont la détermination nécessite la mise en solution du polymère (solubilité) [20].

a) Degré de désacétylation (DDA) :

Le degré de désacétylation (DD) représente la proportion d'unités amine-Dglucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques, Le DD est un paramètre structural qui influence les propriétés physico-chimiques telles que la solubilité, la charge globale et la réactivité, les propriétés mécaniques comme l'élongation à la rupture, la résistance à la traction et les propriétés barrière. Il influence également les propriétés biologiques [26] comme la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'activité biostimulante et anticholestémiant.

*Le degré d'acétylation (DA) est défini comme étant la fraction molaire des unités acétylées (unité acétyl glucosamine). De nombreuses méthodes sont proposées afin de déterminer le DA sur des échantillons solides: la spectroscopie IR [27], l'analyse élémentaire [28], la RMN solide [29], ou sur des échantillons en solution : dosage UV [30], titrage colloïdal [31], RMN liquide [32]

Chapitre I : Recherche bibliographique

b) Masse moléculaire :

La détermination de la MM peut se faire par des mesures viscosimétriques, par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à différentes techniques de détection (MALLS) (réfractométrie, microviscosimétrie, diffusion statique de la lumière multi-angle)[33]. Les masses de chitosanes dépendent, en fait, du type d'application désirée.

c) Viscosité :

La viscosité du chitosane dépend du degré de désacétylation (DD) de ce polymère. Plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amines libres, plus le chitosane est soluble et par voie de conséquence sa viscosité est plus importante.

La viscosité dépend également : de la concentration du polymère (elle augmente avec la concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), du poids moléculaire (la viscosité intrinsèque augmente en fonction de l'augmentation du poids moléculaire) et enfin du pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). [34]

Il existe différentes méthodes pour déterminer la viscosité. La plus employée est « la viscosimétrie ». Elle nécessite la connaissance des paramètres K et a de la relation de Mark-Houwink.

$$[\eta] = kM^a \dots\dots\dots (1)$$

$[\eta]$: la viscosité intrinsèque.

M : le poids moléculaire moyen du polymère.

K et a : des paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une T donnée. [35]

d) Solubilité :

Le chitosane est typiquement insoluble dans l'eau et les solutions alcalines. Il est cependant, soluble dans les solutions minérales ou organiques diluées, excepté dans l'acide sulfurique et à un moindre degré dans l'acide phosphorique [36].

I.4.2 Propriétés de biocompatibilité du Chitosane :

La biocompatibilité d'un polymère est d'une importance fondamentale pour une utilisation thérapeutique [37].

Le chitosane est biocompatible c'est-à-dire que sa présence dans un organisme entraîne des réactions inflammatoires et des réactions de rejet très limitées (propriétés immunologiques). Il

Chapitre I : Recherche bibliographique

est bio-résorbable avec des cinétiques faibles et contrôlées [38].

La biocompatibilité du chitosane est caractérisée principalement par trois propriétés : sa non toxicité, sa cytocompatibilité et son hémocompatibilité.

a) Biodégradabilité :

La biodégradation est assurée par des enzymes hydrolysant le chitosane en oligomères. Cependant, le ou les mécanismes d'action ne sont pas encore clairement définis.

Chez l'homme et les mammifères, ce rôle est assumé principalement par des lysozymes [39] qui dégradent les liaisons ² (1-4) glycosidiques des unités du chitosane en des résidus N-acétylglucosamine et D-glucosamine, métabolisés ensuite dans l'organisme. Un chitosane de DA 50% est ainsi facilement dégradé in vivo (lysozymes) dans le sang et les tissus, sans accumulation dans le corps [40]

La dégradation dépend de l'origine et des propriétés du polysaccharide (DA, masse molaire) [41]

b) Toxicité systémique :

L'innocuité du chitosane a été démontrée chez la souris, le rat et l'Homme pour des applications diététiques et cosmétiques. Dans le cas d'administration orale, la dose létale DL50 dépasse les 16 g/kg/jour chez la souris, soit une dose supérieure à celle du saccharose (12 g/kg/jour).

L'administration sous-cutanée de chitosane conduit à une valeur de DL50 supérieure à 10 g/kg/jour chez la souris. La DL50 d'applications intrapéritonéales de chitosane est de 5,2 g/kg/jour pour la souris. Globalement, pour des doses administrées adéquates, la non-toxicité du chitosane est admise [42]

c) Hémocompatibilité (Compatibilité sanguine) :

Elle correspond à la mesure du degré et de la durée des altérations de l'hémostase causée par un biomatériau. Tandis que le chitosane montre une activité hémostatique particulièrement sous forme d'un solide de haute masse, les oligomères de chitosane et le chitosane hydrolysé de faible masse molaire soluble dans l'eau ne présentent aucune activité thrombogène [43].

Le chitosane a la capacité d'induire la formation d'un coagulat lorsqu'il est en contact avec des érythrocytes, même dans le cas du sang hépariné [44].

Chapitre I : Recherche bibliographique

d) Cytocompatibilité (adhésion, viabilité, prolifération...) :

La cytocompatibilité du chitosane vis-à-vis des fibroblastes, des kératinocytes, des chondrocytes et des ostéoblastes a été démontrée in vitro.

Lors de cultures cellulaires sur un film de chitosane, la croissance des cellules dépend des caractéristiques et de la source du chitosane. Des travaux montrent que, quel que soit le DA (2-50 %), la mise en contact prolongée de films de chitosane avec les fibroblastes et les kératinocytes n'induit ni la destruction, ni la croissance anarchique de celles-ci, et qu'aucune substance cytotoxique n'est relarguée dans le milieu [26].

I.4.3 Propriétés biologiques :

Le chitosane présente l'avantage de réunir des propriétés très intéressantes. En effet, il inhibe la croissance de nombreux parasites et il réduit le développement des infections : c'est un bon agent antibactérien et antifongique [38]. De plus, le chitosane a des propriétés antitumorales, antivirales, ainsi que des propriétés cicatrisantes remarquables [45]. Il augmente la vitesse de cicatrisation des plaies ouvertes et la reconstruction des tissus tout en prévenant les infections microbiennes. Enfin, le chitosane non seulement stimule la croissance cellulaire, mais il peut également être utilisé comme substrat pour la culture cellulaire (les cellules adhèrent au matériau et le colonisent) [46]

I.5 les applications général du Chitosane :

Le chitosane est un biopolymère d'une importance croissante pour l'industrie et qui a des impacts significatifs sur la recherche et le développement dans des domaines aussi variés que la chimie, la biologie, la santé ou encore la protection de l'environnement[47]. Nous présentons ici les plus prometteuses :

I.5.1 Traitement des eaux :

La plus grande utilisation du chitosane est pour la coagulation/ floculation et pour l'absorption de métaux lourds. Pour capter les métaux lourds en solution dans l'eau, il est souvent conditionné sous forme de billes de quelques millimètres de diamètre, et il joue alors un rôle plus ou moins identique à celui des résines échangeuses d'ions [20,48]

Par rapport à ces dernières, les billes de chitosane ont le pouvoir de capturer les métaux lourds même dans des eaux salées, mais elles ont le défaut de ne pas être aussi sélectives vis-à-vis

Chapitre I : Recherche bibliographique

des métaux et surtout de ne pas être recyclables. Aussi, après un seul usage, peu importe le degré de contamination, elles doivent être entreposées ou traitées convenablement. De plus, leur résistance mécanique est plus faible que celle des résines synthétiques ou des zéolites.

Actuellement, il se développe, surtout en Asie, toute une recherche pour contourner ces défauts en associant le chitosane à des absorbants classiques comme les argiles, l'alumine, les bentonites...etc. Le chitosane est aussi utilisé pour l'adsorption de colorants [20]

I.5.2 Agriculture :

La présence de chitosane comme fertilisant accélère la croissance des plantes et améliore le rendement des cultures) [49]. Le chitosane pourrait devenir l'engrais naturel et le pesticide du futur en tant que «bio-pesticide». En effet, l'enrobage de semences des céréales avec le chitosane leur permettent de résister aux attaques de champignons et de bactéries pathogènes [50]. De plus, le chitosane permet de conserver les aliments pour bétail et protège les animaux contre des problèmes bactériologiques ou viraux. Il permet également de lutter contre les infections respiratoires qui affectent les troupeaux bovins. Il peut être aussi appliqué sous forme de spray oculaire [50]

I.5.3 Domaine biomédical et pharmaceutique :

Les nombreuses propriétés biologiques du chitosane (biocompatibilité, bioactivité...) en font un candidat de choix pour les applications pharmaceutiques, biomédicales et cliniques : agent antimicrobien, hémostatique, pansement cicatrisant... Il est également utilisé comme système de libération contrôlée d'agents thérapeutiques par voie orale, transdermique, oculaire et nasale [51]

Il présente en effet de bonnes propriétés muco-adhésives et une absence de toxicité qui le prédisposent à des utilisations en thérapie génique et pour la vaccination [45]. Des études récentes tendent à montrer que le chitosane exerce un effet bénéfique sur le renforcement du système immunitaire [52]. Il s'agirait comme film intestinal et comme fibre. Il inhiberait l'absorption des lipides et des sucres (prévenir les risques de diabète) [53], et prévient le phénomène de vieillissement [52]

Chapitre I : Recherche bibliographique

I.5.4 Domaine cosmétique :

Le chitosane est utilisé dans les crèmes, les lotions, comme additif dans les vernis à ongles [54] et comme élément actif et revitalisant dans le shampoing [55]

Sa capacité de maintien de l'humidité de la peau, du traitement de l'acné, de l'amélioration de la souplesse des cheveux et de la réduction de l'électricité statique dans les cheveux font du chitosane un excellent candidat en cosmétique.

I.5.5 Domaine emballages alimentaires :

Le chitosane est très prometteur en tant que matériau d'emballage grâce à son nontoxicité, biocompatibilité et biodégradabilité.

Ce biopolymère est une alternative aux emballages d'origine pétrochimique en raison de sa capacité de formation de films protecteurs résistants [56] durables et flexibles et une capacité à agir comme une barrière à la pénétration de l'oxygène et des microorganismes [57]. De plus il inhibe la croissance d'une grande variété de bactéries. En outre le chitosane forme des films transparents et permet d'augmenter la durée de conservation de certains produits alimentaires [58]. Les films de chitosane peuvent être utilisés pour emballer les fruits [59] et légumes [60], les poissons [61], les viandes [62], et les fromages [63].

Les fruits de litchi ont été plongés dans une solution de chitosane (1% ou 2%) puis conservés à 4 °C et 90% d'humidité relative (HR) [64]. L'application de revêtement de chitosane a retardé les changements dans les teneurs en anthocyanes, flavonoïdes et phénoliques totaux. Il a retardé l'augmentation de l'activité polyphénol oxydase, il a réduit la perte de poids et il a partiellement inhibé l'augmentation de l'activité peroxydasique et la décomposition des fruits pendant le stockage.

Cependant, l'augmentation de la concentration du revêtement de chitosane n'a pas augmenté significativement les effets bénéfiques du chitosane sur le brunissement et la pourriture du fruit. Récemment, Olaia et al (2018) [65] ont mené une étude sur l'amélioration de la qualité de conservation des filets de bar fumés, ces derniers ont été immergés dans des solutions de chitosane et d'alginate en ajoutant du resvératrol. Le resvératrol en suspension n'entraîne aucune modification sensorielle inacceptable et réduit efficacement les valeurs des indicateurs d'oxydation.

L'alginate et le chitosane ont aidé à retarder l'oxydation, mais seul le chitosane a inhibé complètement la croissance des bactéries mésophiles, psychrophiles et anaérobies.

Chapitre I : Recherche bibliographique

Ces études ont montré qu'un film chitosane peut remplir les fonctions que l'on demande à un matériau d'emballage, à savoir, des propriétés barrières (barrière à l'oxygène ou aux microorganismes), et une protection microbiologique afin de prolonger sa durée de vie et être utilisé comme matériau d'emballage actif antimicrobien.

I.6 Etude des méfaits des déchets plastiques sur l'environnement et la santé

:

Il est inimaginable de concevoir un monde sans plastique. Cette matière fabriquée à partir des dérivés du pétrole a littéralement envahi notre quotidien. Sa durée de vie qui est un avantage et aussi un inconvénient pour les générations futures qui subiront l'impact des emballages en plastique sur l'environnement, Ses composants chimiques sont décriés en ce moment. Le bisphénol est au centre de toutes les discussions scientifiques au sujet de sa toxicité, L'augmentation de certains cancers qui seraient dus aux particules de plastique se dégradant avec le temps.

De plus, les déchets plastiques conduisent à l'imperméabilisation des sols qui entraîne une insuffisance de la recharge de la nappe phréatique, d'où une diminution des ressources en eau. Au point de vue agronomique, les fragments remontent en surface lors des opérations de travail de sol. D'ailleurs, Ils rendent le sol stérile car la pollution par les métaux lourds présents dans les plastiques ou d'autres polluants tue les organismes essentiels qui assurent la fertilité du sol

Au cours des dernières décennies, l'exploitation de sources de pétrole pour produire des matériaux d'emballage a contribué à la pollution, à la toxicité et aux déchets non dégradables pour l'environnement.

Par conséquent, la prise de conscience environnementale a encouragé le développement de matériaux biodégradables à partir de ressources renouvelables.

De nos jours, les biopolymères tels que l'amidon et le chitosane...ont suscité beaucoup d'intérêt parmi les chercheurs en raison de leurs propriétés naturelles d'être biodégradable, renouvelable et contenant un composé actif pouvant agir en tant qu'agent antibactérien, antioxydant.

Des études scientifiques pertinentes montrent l'élaboration et la caractérisation des films bioplastiques à base du mélange chitosan/polymère biodégradable .

I.7 Films à base de biopolymères naturels :

Ces dernières années, on rencontre fréquemment dans la littérature liée aux emballages des mots tels que « biodégradable », « biocompatible », « compostable », « durable », « vert » et « biopolymères ».

Cela reflète les préoccupations de la société sur les problèmes environnementaux causés par les déchets solides non-biodégradables et l'épuisement des ressources naturelles. Bien que les produits à base de polymères synthétiques issus de la pétrochimie aient été largement utilisés dans une variété de matériaux d'emballage, ils deviennent une source importante de déchets après leur utilisation en raison de leur faible biodégradabilité

une variété de biopolymères renouvelables tels que les polysaccharides, les protéines, les lipides et leurs composites, issus de ressources végétales et animales ont été étudiés pour le développement des matériaux d'emballage comestibles / biodégradables pour remplacer leurs homologues nonbiodégradables issus de la pétrochimie[66,67]. Les matériaux d'emballage procurent une protection physique et créent de bonnes conditions physico-chimiques essentielles pour une durée de vie satisfaisante des produits

les matériaux d'emballage à base de biopolymères améliorent la qualité et prolongent la durée de vie du produit en réduisant au minimum la croissance microbienne dans celui-ci. Ils peuvent servir non seulement comme barrières à l'humidité, à la vapeur d'eau, aux gaz et aux solutés, mais aussi servir de vecteurs de certaines substances actives. En outre, les films biopolymères permettent l'incorporation d'une grande variété d'additifs tels que les antioxydants, les agents antifongiques, les agents antimicrobiens, les couleurs et d'autres nutriments [68]

D'une façon générale, un film comestible est défini comme une couche mince protectrice qui possède des propriétés sélectives (vis-à-vis des transferts) ou bien actives. Il fait partie intégrante de l'aliment et est consommé tel quel[69]. Ces emballages se présentent principalement sous deux aspects :

1. structures indépendantes de l'aliment : films, sachets, enveloppes (peau de saucisson), barquettes (destinées à contenir des fruits ou de la viande),

2. produits directement appliqués à l'aliment : enrobage tel que le sucre autour de l'amande dans les dragées, le chocolat autour du biscuit dans la « barre chocolatée » ou la cire de paraffine autour de certains fruits.

Parmi les biopolymères naturels, l'amidon à cause de sa faible densité, de son caractère renouvelable et de sa biodégradabilité, de sa disponibilité à travers le monde sous différentes

Chapitre I : Recherche bibliographique

formes et à des faibles coûts.

Les films à base de protéines et de polysaccharides possèdent en général de bonnes propriétés barrières à l'oxygène à faible humidité relative et ont de bonnes propriétés mécaniques, mais leurs propriétés barrières à la vapeur d'eau sont médiocres en raison de leur caractère hydrophile[67,68]. Des efforts de recherche portant sur l'amélioration des propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau des films à base de biopolymères naturels sont faits [70] [71] [72]

I.7.1 Films à base de polysaccharides :

Les films à base de polysaccharides, aussi appelés films à base d'hydrates de carbone, sont des polymères hydrophiles et présentent donc de très faibles propriétés barrières à l'humidité [73] Une variété de polysaccharides et leurs dérivés ont été utilisés comme matrices filmogènes biodégradables.

Ils comprennent l'amidon et ses dérivés, la cellulose et ses dérivés, les alginates, les pectines, le carraghénane, le chitosane et divers gommes[66,67]. La plupart des efforts pour améliorer les propriétés de ces films ont été, à l'origine, consacrée à la cellulose et à l'amidon. En tant que biopolymères, ces polysaccharides sont d'un intérêt primordial en raison de leur disponibilité et de leur coût relativement faible, mais la faible élasticité de ces matériaux est un inconvénient important qui limite leur application.

I.7.2 Films à base de protéines :

Les protéines présentent des propriétés avantageuses dans la préparation d'emballages bio telles que leur capacité à former des réseaux, leur plasticité et leur élasticité. La capacité filmogène de plusieurs substances protéiniques est utilisée dans des applications industrielles depuis de longues dates [74] Les anciens Égyptiens, les Chinois, les Grecs, les Romains ont utilisé la caséine dans la colle en raison de sa résistance à l'eau. La caséine a également été utilisée dans les peintures, les finitions en cuir et les revêtements de papier. La zéine de maïs a été utilisée comme revêtement dans la fabrication d'encre d'imprimerie, le revêtement interne des papiers sulfurisés. La gélatine a été l'un des premiers matériaux utilisés dans la formation des parois polymères des capsules dans la micro-encapsulation [75]

I.7.3 Films à base de lipides :

Les substances lipidiques telles que la cire d'abeille, la cire de cadellila, la cire de carnauba, les triglycérides, les monoglycérides acétylés, les acides gras, les alcools gras, les esters de saccharose et d'acides gras, ainsi que des résines telles que la gomme-laque et des résines

Chapitre I : Recherche bibliographique

terpéniques sont utilisés comme matières filmogènes comestibles [70] Le principal avantage des films comestibles à base de lipides est leurs caractéristiques barrières élevées en raison de leur polarité relativement faible.

I.7.4 Films composites :

Les films à base de protéines et de polysaccharides ont d'excellentes propriétés barrières à l'oxygène et au dioxyde de carbone, tandis que leur résistance à la transmission de la vapeur d'eau est limitée en raison de leur caractère hydrophile. La plupart de ces films ont également des propriétés mécaniques souhaitées, ce qui les rend utiles pour améliorer l'intégrité structurelle des produits fragiles.

I.8 Plastification du Chitosane :

Le chitosane peut être plastifié par voie humide. La plastification de chitosane peut faciliter son mélange avec d'autres polymères [76].

• Plastification de Chitosane par voie humide :

La plastification de chitosane n'est que peu étudiée contrairement aux films à base de protéines et d'amidon ; la plastification de chitosane a été assez peu étudiée et est une technique plus récente. Au début des années 2000, elle a été surtout développée en solution avec évaporation du solvant.

De manière générale, une faible quantité de chitosane (2 à 5% en poids) est dissoute dans une solution d'acide acétique sous une agitation pendant plusieurs heures à une température ambiante. Une fois que le chitosane est complètement dissout, la solution est ensuite filtrée. Puis, le plastifiant choisi est ajouté à la solution de chitosane dans les proportions souhaitées. Les mélanges sont ensuite versés dans des moules puis séchés sous différentes conditions de temps, de température et de pression pour obtenir du film de chitosane. Les films de chitosane sont fragiles et cassants et la plastification du chitosane apparaît comme une bonne solution pour rendre les films plus flexibles [76].

De plus, lors d'une préparation par voie humide, l'effet de l'ajout d'un plastifiant aux films de chitosane était visible sur les propriétés mécaniques et les propriétés thermiques de ceux-ci, ainsi que la résistance à la rupture a tendance à diminuer et l'élongation à la rupture à augmenter avec l'ajout d'un plastifiant.

I.9 Les Mélanges Chitosane/Polymères Biodégradables :

La réalisation des mélanges de polymères a pour objectif d'élaborer de nouveaux matériaux à propriétés améliorées [77]. De plus, élaborer un nouveau matériau à partir d'un mélange de polymères est moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère dont les propriétés sont inconnues, à partir d'un nouveau monomère. Les mélanges sont aussi réalisés pour générer rapidement et économiquement une gamme de matériaux de différentes propriétés chimiques, mécaniques ou autres [7]. D'un point de vue écologique, les mélanges de polymères permettent d'augmenter la vitesse de biodégradation des films composites comparée à celle des polymères parents. Cependant, il faut étudier les critères de miscibilité des mélanges [79] de polymères pour éviter la séparation de phase.

Le film de chitosane, comme la plupart des films à base de polysaccharides, possède une bonne imperméabilité aux gaz mais est peu barrière à la vapeur d'eau, dû à la présence de nombreux groupes pouvant former des liaisons hydrogène dans sa structure [80]. De plus, le film de chitosane est cassant. Ces deux points faibles du film de chitosane empêchent ses applications dans le domaine de l'emballage. Il est nécessaire donc d'améliorer l'hydrophobie et l'élasticité du chitosane sans perdre sa biodégradabilité.

Pour cela, nous nous intéresserons à l'association du chitosane avec d'autres polymères biodégradables.

Aucun mélange ne peut résoudre directement les deux points faibles du chitosane. Dans le mélange chitosane/polymère hydrophobe, on peut améliorer la résistance à la vapeur d'eau mais pas l'élasticité du chitosane. Pour le mélange avec les polymères hydrophiles, on peut augmenter l'élasticité du chitosane car ils jouent le rôle de plastifiants pour le chitosane, comme le PVA et le PEG. Pourtant, ils diminuent la performance de la barrière à la vapeur.

I.10 Mise en forme des films :

Deux technologies de base, à savoir les procédés par voie sèche et les procédés par voie humide, sont utilisées pour la préparation de films à base de biopolymères.

a) Procédés par voie humide :

Différents procédés existent pour réaliser des films par voie humide. La méthode du « casting » ou méthode de coulée - évaporation du solvant, est basée sur le séchage de la solution filmogène. Elle comprend la solubilisation, la coulée et le séchage.

Chapitre I : Recherche bibliographique

La première étape consiste à préparer une solution filmogène par dissolution d'un biopolymère dans un solvant approprié tel que l'eau, l'alcool, ou un solvant organique. La solution est ensuite coulée dans un moule anti-adhérent et évaporée à température ambiante ou à des températures élevées. La formation effective d'un film cohésif dépend de la nature, du type et de l'ampleur des interactions des polymères impliqués ainsi que des conditions de formation de film telles que la température et la vitesse de séchage, la teneur en humidité, le type de solvant, la concentration du plastifiant et le pH. La méthode du casting a été couramment utilisée pour la préparation de films à base de biopolymères [81] [82] [83]

b) Procédés par voie sèche :

Cette technique, classique de la mise en œuvre de polymère, combine une action mécanique et une action thermique afin de fondre et fluidifier le polymère. Ce procédé de transformation est utilisé lorsque le matériau manifeste un comportement thermoplastique, c'est-à-dire qu'il pourra comme les polymères synthétiques thermoplastiques, être fondu de façon réversible [84]. Les procédés de transformation utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les polymères synthétiques [85] [86] tels que :

✓ **Le calandrage** : C'est une technique de fabrication de films plastiques par laminage d'une matière thermoplastique entre plusieurs rouleaux chauffants parallèles

✓ **L'extrusion** : c'est un procédé de transformation en continu. Les polymères sous forme de granulés sont introduits dans un tube chauffé muni d'une vis sans fin. Puis les polymères ramollis et homogénéisés sont poussés, comprimés ensuite passent à travers une filière à la sortie de laquelle la mise en forme est réalisée.

✓ **L'extrusion-soufflage** : Il s'agit d'une extrusion dans laquelle une gaine de polymère formée est dilatée avec de l'air comprimé.

Bien que les procédés par voie sèche nécessitent plus de matériel, ils ont quelques avantages majeurs par rapport à la voie humide: ils sont plus proches de l'implémentation industrielle et ils diminuent considérablement la solubilité des films obtenus par la création d'un réseau hautement réticulé de film [73].

I.11 Additifs :

Les plastifiants sont des additifs utilisés pour améliorer la flexibilité ou la plasticité des polymères et occasionnellement ils sont utilisés pour faciliter le processus de la mise en forme d'un polymère [87] Ils provoquent une augmentation du volume libre de la structure du polymère ou la

Chapitre I : Recherche bibliographique

mobilité moléculaire d'une matrice polymère et une diminution de la proportion régions cristallines / régions amorphes et un abaissement de la température de transition vitreuse [88,89]. Parfois, d'autres ingrédients tels que des antioxydants, des antimicrobiens, des nutraceutiques, des arômes et des colorants sont ajoutés dans des solutions filmogènes pour réaliser des emballages actifs [90]. Les plastifiants idéaux sont miscibles et compatibles en n'importe quelle proportion avec les composants plastiques et ils peuvent être rajoutés dans la solution des polymères (technique de dispersion) ou après l'évaporation des solvants (technique d'absorption) [91]. Toutefois, l'application des plastiques à base de biopolymères naturels est limitée en raison de leurs propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau qui sont inférieures à celles des plastiques synthétiques issus de la pétrochimie [66].

I.12 Caractérisations et méthodes d'évaluations des films bioplastiques :

a) Epaisseur des films :

L'épaisseur des films biodégradables développés est déterminée en utilisant un micromètre manuel à partir de la moyenne d'au moins trois mesures aléatoires effectuées sur chaque film [92]

b) Teneur en eau :

L'humidité d'une manière générale englobe toutes les substances qui s'évaporent par chauffage en entraînant une perte de masse de l'échantillon. Le taux d'humidité des films, qu'on confond à la teneur en eau de ceux-ci, est déterminé en séchant de petits morceaux des films préparés dans une étuve jusqu'à l'obtention d'une masse constante [93]. La teneur en eau est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$TE = [(M_i - M_f) / M_f] \times 100 \dots\dots(2)$$

Où M_i et M_f sont respectivement la masse initiale et la masse finale (après séchage) des échantillons.

c) Propriétés mécaniques des films bioplastique :

L'essai de traction uniaxiale est le test le plus couramment utilisé pour caractériser le comportement mécanique d'un matériau

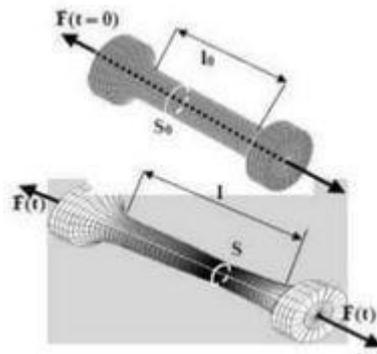


Figure I-3: Représentation de l'essai de traction, Epreuve à l'état initial (t=0) et déformée à temps quelconque

L'essai consiste à appliquer deux forces opposées sur un échantillon ou une éprouvette de longueur utile initiale L_0 et de section initiale S_0 , à un allongement ΔL par déplacement relatif de ses extrémités, et à mesurer la force F nécessaire à cet allongement. Les extrémités d'un échantillon de film sont serrées entre les mâchoires de la machine d'essai en tension, l'une fixe et l'autre mobile. L'échantillon est ensuite soumis à un étirement uni axial à vitesse imposée et constante. Les forces ont été enregistrées par le capteur de force situé sur la partie fixe de la machine. L'appareil donne accès à la courbe force- allongement qui peut être convertie en courbe contrainte-déformation. A partir de la courbe contrainte-déformation des tests de traction, on peut déterminer:

- **la contrainte à la rupture (σ_r):** quotient de la force appliquée au moment de la rupture de l'éprouvette à la section initiale,
- **le module d'élasticité (E_m):** la tangente à l'origine de la courbe contrainte-déformation
- **l'élongation à la rupture ($\epsilon \%$) = $\Delta L/L_0 \times 100$.**

d) Analyse spectroscopique des films bioplastique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier :

Spectroscopie des films bioplastiques par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon analysé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructrice, qualitative et quantitative. Les spectromètres mesurent l'atténuation de la puissance de la radiation absorbée par l'échantillon en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}), permettant une identification des

Chapitre I : Recherche bibliographique

groupements chimiques et une évaluation de leur concentration. Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié.

Les échantillons à analyser à la IRTF sont préparés en pastille avec du KBr. Les échantillons en poudre fine est incorporé à un support qui n'absorbe pas dans l'IR moyen. Les échantillons poudreux sont analysés en mélangeant à 1% avec de KBr

e) Solubilité des films dans l'eau :

La solubilité dans l'eau de chaque film est déterminée selon la méthode décrite par Rhim et al [94]. Trois échantillons sélectionnés de manière aléatoire à partir de chaque film sont sèche dans une étuve pour déterminer la masse initiale de film sec (MS). Ensuite, chaque échantillon est placé dans un bécher contenant d'eau distillée. Les béchers ont conservés à température ambiante . La masse de film non dissous est déterminée en retirant les morceaux de films des béchers et en les séchant dans une étuve . La masse de film hydrosoluble (Mh) est calculée en soustrayant la masse de matière sèche non dissoute de la masse initiale de film sec. Le taux de solubilité (TS) du film dans l'eau est déterminé à partir de la relation :

$$\text{TS(\%)} = [\text{Mh}/\text{Ms}] \times 100 \dots\dots(3)$$

II. Chapitre II : Matériel et Méthode

Chapitre II : Matériel et Méthode

II.1 Produit et Matériel utilisé :

II.1.1 Les produits :

- **Produits Chimiques :**

Acide chlorhydrique (HCL) , hydroxyde de sodium (NAOH) , acide acétique , alcool polyvinylique (PVA) , Glycérol , acétone .

- **Produits Biologiques :**

Les carapace de crevettes .

II.1.2 Matériel :

Balance , pH-mètre , L'étuve , Les verreries de laboratoire , Plaques chauffantes et agitateurs , spectrographe infrarouge marque (JASCO, serie : FT/IR-4100).

II.2 Méthodes expérimentales :

II.2.1 Extraction de la Chitine et transformation en Chitosane :

a) **Extraction de la Chitine :**

Les carapaces de crevettes ont été collectées dans des pêcheries ,On commence le prétraitement par le lavage des carapaces de crevettes avec l'eau chaude et froid afin d'éliminer les résidus organiques Après lavage, les carapaces sont séchées dans une étuve. Une fois le séchage terminé, ces carapaces sont une deuxième fois séchées à l'air libre pendant 1 heure puis ensuite broyées

Les carapaces après prétraitement (lavage, séchage et broyage),Doit passer par 3 étape de base pour obtenir du chitine : déminéralisation, déprotéinisation et blanchiment

- **Déminéralisation:** On mélange la poudre à un volume d'une solution d'acide chlorhydrique HCL 2,5% de rapport (1/10) (poids du solide : volume du solvant) c'est-à-dire 1g de carapaces en poudre pour 10 ml de HCL à 2,5 %, dans un agitateur pendant 2 heures à la température ambiante. ce mélange est filtré par la suit, à l'aide d'un papier filtre lavé jusqu'à pH=7 Le substrat est séché dans une étuve puis pesé la quantité de carapace obtenue.

- **Déprotéinisation:** Dans un Bécher, la quantité du filtrat obtenu subit un traitement par d'une solution de NAOH 2% de rapport (1/10) (poids du solide : volume du solvant).sous agitation à température 80°C pendant 1 heure ,ce mélange est filtré par la suit, à l'aide d'un

Chapitre II : Matériel et Méthode

papier filtre lavé jusqu'à pH=7

Le substrat est séché dans une étuve puis pesé la quantité de carapace obtenue.

• **Blanchiment:** La quantité de chitine obtenue après la déminéralisation et la déprotéinisation de la carapace doit être décolorée, pour éliminer les pigments qui sont liés à la chitine selon les étapes suivantes : La quantité de chitine déprotéinée obtenue est trempée dans l'acétone (1/10)(poids du solide : volume du solvant) pendant 2 heures , La chitine blanchie est ensuite filtrée puis rincé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre (pH=7)

Enfin, sécher la chitine à l'étuve puis peser sa masse obtenue.

b) Préparation du Chitosane :

• **Désacétylation** :Traiter la chitine obtenue avec une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 80% en masse dans un rapport (1/10) (poids du solide : volume du solvant).Le mélange est soumis à une agitation pendant 2 h à 120 °C, Le produit obtenu est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau distillée jusqu'à pH neutre (pH=7).

Enfin sécher a l'étuve pendant 4 heures.

II.2.2 Caractérisation physico chimique du Chitosane :

Le chitosane est caractérisé par le degré de désacétylation (DDA) et par le poids moléculaire

Détermination du degré de déacétylation du chitosane par

a) Détermination de degré de d'acétylation de Chitosane par infrarouge :

Le degré désacétylation a une influence sur toutes les propriétés physicochimiques (viscosité, solubilité, etc....) du chitosane et peut être décisif quant aux applications dans lesquelles il est utilisé. Plusieurs techniques permettent de caractériser le DDA% du

chitosane, cependant les spectroscopies RMN et IR semblent les plus appropriées pour des caractérisations rapides et peu coûteuses

La spectroscopie IR constitue une méthode de choix pour le suivi de la conversion de la chitine en chitosane. Nous pouvons ainsi mettre en évidence l'apparition ou la disparition de certaines bandes de façon très significative au cours de ces étapes de synthèse. Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR dans la plage de 400 - 4000 cm⁻¹.

Chapitre II : Matériel et Méthode

• Méthode :

Dans la présente étude, le spectre infrarouge a été obtenu à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR -8900 associé à un logiciel IRSolution.

Le mode opératoire consiste à broyer 3 à 4 mg du chitosane avec 145 mg de KBr. Le mélange est compacté sous presse pour former des pastilles qui vont être placées dans le spectromètre infrarouge (domaine de nombre d'ondes allant de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹).

La détermination du degré de désacétylation (DDA%) s'effectue par l'analyse du spectre (FTIR) en utilisant la formule :

$$\text{DDA}\% = 100 - [(A_{1655\text{cm}^{-1}}/A_{3450\text{cm}^{-1}}) * 100/1.33]$$
 Avec :

A_{1655 cm⁻¹} Absorbance à 1660 cm⁻¹ de la bande d'amide primaire (Amide I). A_{3450 cm⁻¹} Absorbance à 3450 cm⁻¹ de la bande hydroxyle.

Le facteur 1.33 représente (A_{1655cm⁻¹}/A_{3450cm⁻¹}) pour une chitine entièrement N-acétylée

b) Mesure du poids moléculaire par la viscosimétrie :

La mesure de la viscosité a été réalisée par utilisation d'un viscosimètre selon la méthode de Mark- Houwink-Sakurada :

On prépare 50 ml d'un mélange de solution de chlorure de sodium NaCl (0,2 M) et d'acide acétique CH₃COOH (0,1 M) (50 : 50) (V ; V) puis on ajoute 0,4g de chitosane. L'ensemble est mis sous agitation pendant 4h. Cette solution a une concentration de 0,08g/ml qui est utilisé pour préparer des dilutions.

On met la solution mère dans la cuve du viscosimètre puis on lit la valeur de la viscosité directement. On effectue les mêmes étapes pour l'ensemble des dilutions préparées. Finalement, on trace la courbe viscosité=f(concentrations du chitosane).

Le poids moléculaire viscosimétrique est calculé par l'équation de Mark-Houwink- Sakurada

$$[\eta] = KM^\alpha \dots\dots\dots (4)$$

Avec :

M : masse moléculaire moyenne viscosimétrique du polymère

K et α : sont les coefficients de Mark-Houwink dont les valeurs sont respectivement 1,81 ×10⁻³ ml/g et 0,93 pour des solutions de chitosane préparées dans l'acide acétique 0,1M et NaCl

Chapitre II : Matériel et Méthode

0,2M à température ambiante (20°C)

II.2.3 Préparation des films :

a) Préparation des films de Chitosane pur :

Les films de Chitosane pur sont fabriqués selon la procédure suivante:une solution de chitosane est préparée en solubilisant 1g de chitosane en poudre dans 25ml d'acide acétique 1% (v/v) sous agitation magnétique Jusqu'à ce que le chitosane se dissolve et devient un gel ensuite, la solution est coulée dans une boîte de Pétri et séchée à la température ambiante puis les films formés sont démoulés .

b) Préparation de film de PVA pur :

Les films de PVA pur sont fabriquées en utilisant la méthode suivante : Pour préparer une solution de PVA 1% en poids, en solubilisant 1g de PVA dans 99ml d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 2h à 80°C . Puis la solution est coulée dans la boîte de pétri et séché a l'air libre.

c) Préparation des films a base du Chitosane modifié :

- Préparation de film du mélange Chitosane/PVA :

Pour réaliser les mélanges de Chitosane/PVA, la composition préparé est : Chitosane/PVA(%)= 95/5 , Le mélange de deux solutions de Chitosane et de PVA est effectué sous agitation magnétique puis homogénéisé et sécher a l'air libre.

- Préparation des films du mélange Chitosane/PVA/Glycérol :

Pour réaliser les mélanges de Chitosane/PVA/Glycérol , nous suivons le même processus de mélange précédent , Les différentes compositions sont: Chitosane/PVA/Glycérol (%) = 91/8/1, 96/2/2 , 95/3.5/1.5 , 88/9/3 ,

- Préparation des films du mélange Chitosane/Glycérol :

Pour réaliser les mélanges de Chitosane/Glycérol, Les différentes compositions sont: Chitosane/Glycérol (%)= 99/1, 80/20, 99/4 .Le mélange de deux solutions de Chitosane et de Glycérol est effectué sous agitation magnétique puis homogénéisé et sécher a l'air libre.

II.2.4 Caractérisation des films préparés :

a) Test de gonflement :

Etant donné que les films seront destinées à des emballages ou elles seront en contact avec l'eau des aliments, l'étude du comportement du gonflement de ces films présente une grande importance.

Pour mesurer la capacité de gonflement, les différents films préparés du Chitosane pur, du PVA pur, du Chitosane/PVA, du Chitosane/PVA/Glycérol sont coupées, pesées à l'état sec et immergées dans l'eau distillée à la température du laboratoire.

Après cela, les films sont retirés et égouttés puis pesés de nouveau.

La capacité de gonflement est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$S\% = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \dots\dots (5)$$

Où S% : pourcentage de gonflement

M_t : masse de la membrane au temps t

M₀ : masse de la membrane sèche au temps t = 0

b) Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Afin de connaître le comportement en température de l'ensemble des films (température de dégradation, température de désorption d'eau, et la stabilité thermique), une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée pour mesurer le courant ascendant de la perte de poids en membranes dans l'intervalle de température de 0° à 500°C. Les échantillons contenus dans les creusets en aluminium ont été testés avec une cadence de chauffage de 5°C/min et sous un jet d'hélium.

c) Teneur en eau :

Pour déterminer la teneur en eau des films plastifiés, des échantillons (environ 0,2 g) ont été séchés dans une étuve sous vide à 60°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Cette méthode est inspirée de celle de Hulleman et al. (1998). Dans ces conditions, l'évaporation des plastifiants dans les films est négligeable. La perte de masse de chaque échantillon a été déterminée, ensuite la teneur en eau a été calculée en utilisant l'équation :

$$TE = (M_i - M_f) / M_f \times 100 \dots\dots\dots (6)$$

où M_i et M_f sont respectivement la masse initiale et la masse finale (après séchage) des échantillons.

III. Chapitre III Résultat et discussion

III.1 Caractérisation physico chimique du Chitosane :

Le chitosane est caractérisé par le degré de désacétylation (DDA) et par le poids moléculaire.

III.1.1 Détermination du degré de désacétylation du Chitosane par Infrarouge :

Le mode opératoire consiste à broyer 3 à 4 mg du chitosane avec 145 mg de KBr. Le mélange est compacté sous presse pour former des pastilles qui vont être placées dans le spectromètre infrarouge (domaine de nombre d'ondes allant de 400 cm⁻¹ à 4000 cm⁻¹), le spectrographe infrarouge est de la marque (JASCO, serie : FT/IR-4100).

La détermination du degré de désacétylation (DDA%) s'effectue par l'analyse du spectre (FTIR) en utilisant la formule :

$$DDA\% = 100 - [(A_{1655\text{cm}^{-1}}/A_{3450\text{cm}^{-1}}) * 100/1.33]$$

Avec :

A_{1655 cm⁻¹}Absorbance à 1660 cm⁻¹ de la bande d'amide primaire (Amide I).

A_{3450 cm⁻¹}Absorbance à 3450 cm⁻¹ de la bande hydroxyle.

Le facteur 1.33 représente (A_{1655cm⁻¹}/A_{3450cm⁻¹}) pour une chitine entièrement N-acétylée.

Tableau III-1:bandes d'absorption en infrarouge du chitosane

Bande d'absorption (cm-1)	Attribution de la bande et du groupement fonctionnel correspondant
3282	Groupements hydroxyle OH [motif(N-H)]
2878	Vibrations d'élongation dégroupement CH ₂
1586	N-H du groupements amide II
1422	Déformation des liaisons –OH et -CH
1020	Vibrations de valence de la liaison C-O dans lesgroupements CO-H

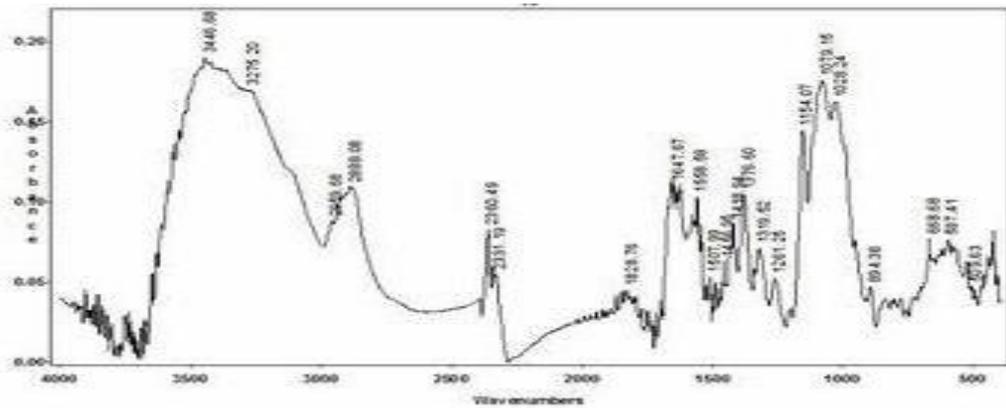


Figure III-1: Spectre IR du chitosane

DDA%= 93.....

III.1.2 Mesure du poids moléculaire par la viscosimétrie :

On prépare 50 ml d'un mélange de solution de chlorure de sodium NaCl (0,2 M) et d'acide acétique CH₃COOH (0,1 M) (50 : 50) (V ; V) puis on ajoute 0,4g de chitosane. L'ensemble est mis sous agitation pendant 4h. Cette solution a une concentration de 0,08g/ml qui est utilisé pour préparer des dilutions.

On met la solution mère dans la cuve du viscosimètre puis on lit la valeur de la viscosité directement. On effectue les mêmes étapes pour l'ensemble des dilutions préparées. Finalement, on trace la courbe viscosité=f(concentrations du chitosane).

Le poids moléculaire viscosimétrique est calculé par l'équation de Mark-Houwink-Sakurada :

$$[\eta] = KM^\alpha \dots\dots\dots (7)$$

Avec :

M : masse moléculaire moyenne viscosimétrique du polymère

K et α : sont les coefficients de Mark-Houwink dont les valeurs sont respectivement $1,81 \times 10^{-3}$ ml/g et 0,93 pour des solutions de chitosane préparées dans l'acide acétique 0,1M et NaCl 0,2M à température ambiante (20°C)

Poids moléculaire = 69 KDa.

III.2 Préparation des films :

III.2.1 film de Chitosane pur :

la figure suivante représente le film préparé a partir de Chitosane pur



Figure III-2: film de Chitosane pur

III.2.2 film de PVA pur :

la figure suivante représente le film préparé a partir de PVA pur



Figure III-3: film de PVA pur

III.2.3 films a base du Chitosane modifié :

- **Préparation des films du mélange Chitosane/PVA/Glycérol avec différents pourcentages :** les figures suivantes représentent les différents films préparés

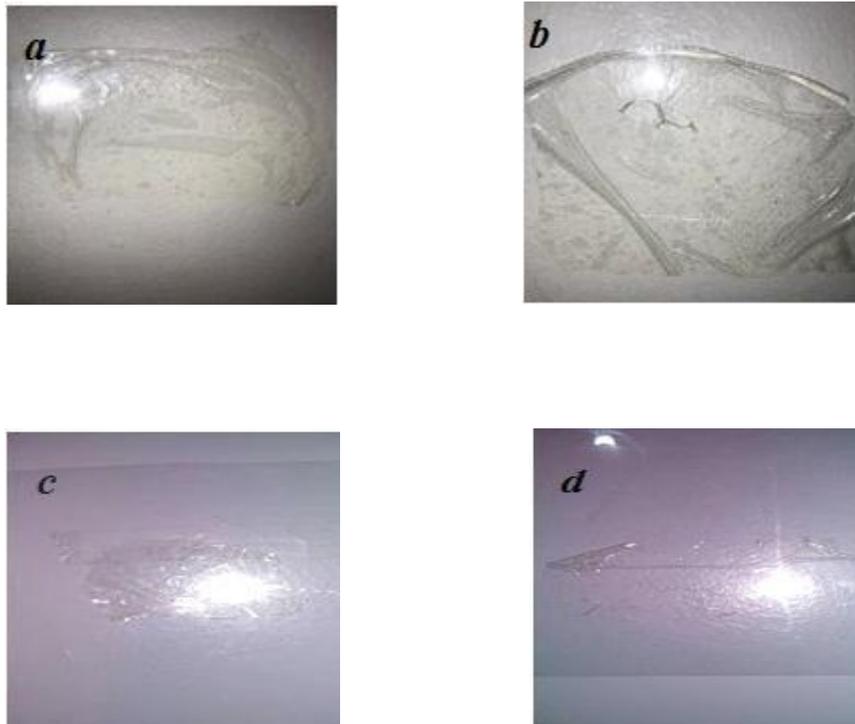


Figure III-4: films du mélanges Chitosane/PVA/Glycérol à différents pourcentages

a : (96/2/2)% b : (88/9/3)% c : (91/8/1)% d : (95/3,5/1,5)%

- **films du mélange Chitosane/Glycérol** : la figure suivante représente le film préparé a partir d'un mélange de Chitosane et de Glycérol



Figure III-5: film du mélange Chitosane / Glycérol (99/1)%

Chapitre III :Résultat et discussion

Tableau III-2: les caractéristiques de différents films préparés

Les différents films préparés	Caractéristiques
Chitosane pur	Transparent – lisse – rigide
PVA pur	Transparent – lisse – rigide
Chitosane/ PVA (95%/5%)	Transparent _cassant
Chitosane/PVA/Glycérol (91%/8%/1%)	Transparent _ pas lisse _ souple
Chitosane / PVA/Glycérol (96%/2%/2%)	Transparent – Lisse – souple
Chitosane/PVA /Glycérol (88%/9%/3%)	Transparent – Lisse – souple
Chitosane/PVA/Glycérol (95%/3.5%/1.5%)	Transparent – Lisse – souple
Chitosane/ Glycérol (99%/1%)	Transparent – Lisse – souple
Chitosane / Glycérol (96%/4%)	Transparent _ visqueux
Chitosane / Glycérol (80%/20%)	Transparent _trés visqueux

III.3 Sélection de film :

Nous avons préparé un ensemble de films dans différentes proportions à partir des produits chimiques .

Concernant le film de PVA pur et Chitosane pur nous avons constaté que ce sont des films rigides et cassants.

Pour le film (Chitosane / Glycérol) nous avons utilisé le Glycérol comme un plastifiant afin de donner de la souplesse au chitosane au lieu du plastifiant synthétique le dop utilisé dans les films synthétiques , nous avons constaté que lors de l'ajout de grandes quantités de Glycérol, le film devient visqueux dans les rapports suivants : Chitosane/Glycérol (96%/4%) et (80%/20%).

Chapitre III :Résultat et discussion

les films de (Chitosane 95% PVA 3,5% Glycérol 1,5%) et (Chitosane 88%/PVA9% /Glycérol 3%) ce sont des films souple , lisse mais qui cassent facilement par apport le film de (Chitosane 96%/PVA 2%/Glycérol 2%) qui est le meilleur film que nous avons préparé il est transparent, lisse , souple, son taux de gonflement est élevé (90%) et il ne se casse pas facilement .

III.4 Caractérisation des films préparés :

III.4.1 Test de gonflement :

Pour mesurer la capacité de gonflement, les différents films préparés du Chitosane pur, du PVA pur, Chitosane/PVA, Chitosane/Glycérol et Chitosane/PVA/Glycérol sont coupées, pesées à l'état sec et immergés dans l'eau distillée à température ambiante. Après les films sont retirés, égouttés puis pesés de nouveau.

La capacité de gonflement est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$S\% = (M_t - M_0) / M_0 \times 100 \dots\dots\dots (8)$$

Où S% : pourcentage de gonflement

M_t : masse de la membrane au temps t

M₀ : masse de la membrane sèche au temps t = 0

Tableau III-3: taux de gonflement de différents films préparés

Les différents films préparés	Le taux de gonflement (%)
Chitosane / PVA/ Glycérol (91%/8%/1%)	60
Chitosane / PVA /Glycérol (96%/2%/2%)	90
Chitosane /Glycérol (99%/1%)	65
Chitosane / PVA/ Glycérol (88%/9%/3%)	95
Chitosane /PVA/ Glycérol (95%/3,5%/1,5%)	55
Chitosane pur	75
PVA pur	80

Chapitre III :Résultat et discussion

Selon les résultats montrés dans le tableau 3.3, les valeurs du taux de gonflement des films préparés varient de 55% à 95% .

Nous avons laissé les films dans l'eau distillée pendant 24h jusqu'à ce qu'ils atteignent un poids constant.

D'après ces résultats, nous constatons que le taux de gonflement des films de Chitosane/PVA/Glycérol (88%/9%/3%) et Chitosane/PVA/Glycérol (96%/2%/2%) sont les plus élevés, puis les films de PVA pur (80%) et Chitosane pur (75%) et les films de Chitosane pur et pVA pur absorbent l'eau très rapidement par rapport aux autres films Car on s'est aperçu qu'une demi-heure après avoir mis le film de Chitosane dans l'eau distillée , il devenait gonflé et humide contrairement au reste des films dont le poids augmentait lentement jusqu'à atteindre un poids constant.

Le taux de gonflement le plus faible est celui de film de Chitosane/PVA/Glycérol (95%/3.5%/1,5%) et de Chitosane/PVA/Glycérol (91%/8%/1%).

D'après ces résultats, nous constatons que la diminution de la concentration de Glycérol conduit à une diminution du taux de gonflement des films.

III.4.2 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer le changement de masse d'un échantillon en fonction du temps et de température. Ce principe est couramment utilisé dans la détermination des températures de décomposition des matériaux.

Les courbes obtenus lors de l'analyse thermogravimétrique des films de Chitosane pur, duPVA pur ,(Chitosane/Glycérol), sont présentés sur les figures suivantes :

- **film de Chitosane pur :**

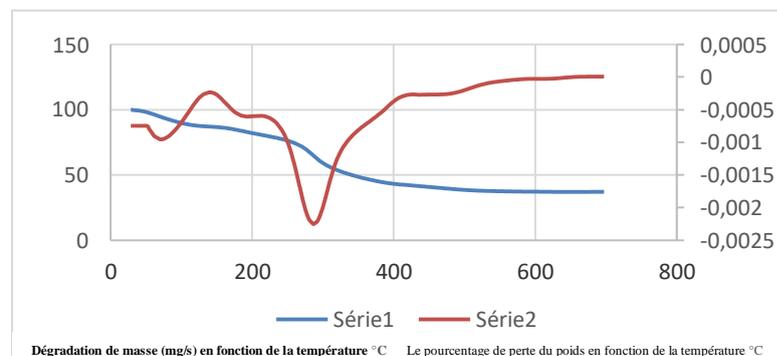


Figure III-6: ATG du film du Chitosane pur

Chapitre III :Résultat et discussion

La dégradation du Chitosane pur se fait en deux étapes (présence de deux paliers, le premier se situe entre 10°C et 250°C relatif au départ de l'humidité, le deuxième palier se situe entre 400°C et 700°C est dû à la dégradation du polymère

- film de Chitosane/Glycérol :

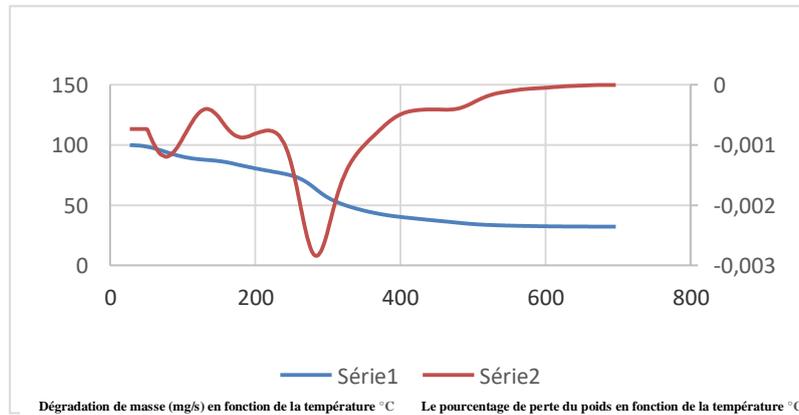


Figure III-7: ATG du film du Chitosane/ Glycérol

La dégradation du Chitosane /Glycérol se fait en deux étapes (présence de deux paliers,le premier se situe entre 10°C et 280°C relatif au départ de l'humidité, le deuxième palier se situe entre 400°C et 700°C est dû à la dégradation du polymère

- film de PVA pur :

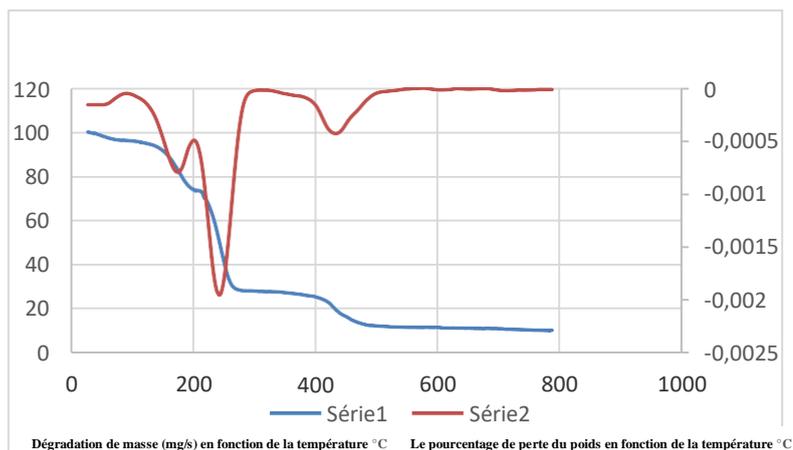


Figure III-8: ATG du film du PVA

Chapitre III :Résultat et discussion

Le thermogramme du PVA révèle trois principales zones de perte de masse, la première zone entre 10 et 150°C qui est due à l'évaporation de l'eau, la deuxième se situe entre 260°C et 420°C correspond à la dégradation des chaînes latérales de polymère et à la formation des produits volatils et la troisième zone entre 500°C et 800°C correspond à la scission de la liaison C-C du polymère pour donner le carbone et l'hydrogène

III.4.3 Teneur en eau :

Pour déterminer la teneur en eau des films plastifiés, des échantillons (environ 0,2 g) ont été séchés dans une étuve sous vide à 60°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

La perte de masse de chaque échantillon a été déterminée, ensuite la teneur en eau a été calculée en utilisant l'équation :

$$TE = (M_i - M_f) / M_f \times 100 \dots\dots\dots (9)$$

où M_i et M_f sont respectivement la masse initiale et la masse finale (après séchage) des échantillons.

Tableau III-4: teneur en eau de différents films préparés

Les différents films préparés	Teneur en eau (%)
Chitosane /PVA/ Glycérol (91%/8%/1%)	25
Chitosane PVA/ Glycérol (96%/2%/2%)	50
Chiosane / Glycérol (99%/1%)	47
Chitosane/ PVA / Glycérol (88%/9%/3%)	71
Chitosane / PVA/ Glycérol (95%/3,5%/1,5%)	77
Chitosane pur	33
PVA pur	25

Nous avons laissé les films dans l'étuve pendant 24h jusqu'à ce qu'ils atteignent un poids constant

Chapitre III :Résultat et discussion

Il est constaté que la teneur en eau du film de Chitosane/PVA/Glycérol (95%/3.5%/1,5%) est la plus élevée (77%) puis le film de Chitosane /PVA/ Glycérol (88%/9%/3%)

La teneur en eau la plus faible est celui de film de PVA pur (25%) puis le film de Chitosane pur (33%) , D'une façon générale les films du Chitosane pur et celui du PVA pur contiennent moins d'eau.

Conclusion

Conclusion

Le chitosane est un polymère semi-cristallin du type polysaccharide qui présente de nombreuses propriétés intéressantes comme son origine naturelle, le fait qu'il soit biodégradable, biocompatible. Le chitosane est utilisé dans de nombreux domaines et sous différentes formes.

La méthode utilisées dans cette étude pour transformer le chitosane est de le solubiliser dans une solution acide.

La solution en couche mince peut par la suite donner un film par évaporation du solvant. Il s'agit là de la manière traditionnelle de fabriquer des films de chitosane.

Différent tests ont été réalisés sur ces films portant sur l'ATG , la teneur en eau, le taux de gonflement .Tous les films développés étaient transparents et avaient une bonne structure, mais les films à base de chitosane et PVA pur sont un peut dur et cassants.

A la fin, un film ont été sélectionnés, un film plastifié (chitosane 96%/PVA2% /Glycérol 2%) qui a une bonne structure , transparent , lisse et il ne casse pas facilement.

Les références

- [1] Simon, N. Schulte, ML. (2017). En Finir avec la Pollution Plastique Mondiale: Les Arguments en Faveur d'une Convention Internationale. Édité par la Fondation Heinrich Böll, volume 43.
- [2] Olabarrieta, I . Forsström ,D . Gedde,U ,W and Hedenqvist, M, S .(2001). "Transport properties of chitosan and whey blended with poly (ϵ -caprolactone) assessed by standard permeability measurements and microcalorimetry," *Polymer (Guildf)*., vol. 42, no. 9, pp. 4401–4408.
- [3] Sin ,L ,T . Rahmat ,A ,R and Rahman, W. (2012). " Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications, William Andrew," Inc., London.
- [4] Sung, S- Y et al .(2013). "Antimicrobial agents for food packaging applications," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 33, no. 2, pp. 110–123.
- [5] Anon. (1991). General News: Chitosan- Dervative keeps apples fiesh. *Posharvest News and Info* , 2 : 75.
- [6] Richard Lapointe, (2012). Bioplastiques biodégradables, compostables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais significatives p 23-32.
- [7] ASTM. (2005) . Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Material. American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
- [8] Élyse Rémy . (2014) , les plastiques biosourcés présentent-ils moins d'impacts négatifs pour l'environnement que les plastiques issus de la pétrochimie ? p.27-33.
- [9] Mohamed A. et al .(2016) .Production and characterization of polyhydroxybutyrate (PHB) produced by *Bacillus*, p 18- 42.
- [10] Vincent Mathel. (2016) .Etude de la cristallisation du polyhydroxybutyrate, Mémoire de maîtrise Spécialité : génie mécanique ,p 23-50.
- [11] Pierce L.M., (2011) .PHA and bio-derived PE to drive bioplastic packaging market to 2020: study. In *Packaging Digest*. Site de *Packaging Digest*, p 23- 47.
- [12] Jean-Luc Wertz et al . (2016) .Polymères biobasés : amidon, PLA, PHA, PE et PET, p 12-36.
- [13] Yezza I., (2012). Biodegradable Plastics – PaperBoard Applications, Innovations and Trends. Présentation à Cascades Sonoco, Kingsey Falls, p 15-48.
- [14] Kumar, A, A . Karthick , K and Arumugam, K ,P . (2011). "Properties of biodegradable polymers and degradation for sustainable development," *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 2, no. 3, pp. 164–167.
- [15] Müller, R –J. (2005) . "Biodegradability of polymers: regulations and methods for testing," *Biopolym. Online*. Gesellschaft fur Biotechnologische Forschung mbH, Braunschweig, pp. 365–374, .

Les références

- [16] Stevens, E.S, (2003) , What makes green plastics green? *Biocycle*, vol. 44, n° 3, p. 24.
- [17] Castelan, G. (2010). Polymères biodégradables. In Anonyme, *Bioprocédés dans les domaines de la santé, de l'agroalimentaire et de la chimie* (p. 1-25). France, Éditions Techniques de l'ingénieur.
- [18] Kale, G., Kijchavengkul, et al . (2007). Compostability of bioplastic packaging materials: an overview. *Macromolecular bioscience*, vol. 7, n° 3, p. 255-277.
- [19] Muzzarelli, R.A.A. (1977) . *Chitin*; Pergamon: Oxford .
- [20] Crini G. et al, (2009). Chitine et chitosane du biopolymère à l'application, Presses universitaires de Franche- Comté, p 2-9.
- [21] Seng, J.-M. (1988) . Chitine, chitosane et dérivés: de nouvelles perspectives pour l'industrie. *Biofutur*, 9, 40-44.
- [22] Shahidi, F. Arachi , J,K,V and Jeon ,Y,J .(1999) . Food applications of chitin and chitosans. *Trends Food Sci. Tech.*, 10, 37-51.
- [23] Le Roux, K. (2012). Purification de la chitine par hydrolyse enzymatique à partir de coproduits de crevette *Penaeus vannamei*. Caractérisations des produits et optimisation du procédé. École Doctorale : Végétal, Environnement, Nutrition, Agroalimentaire, Mer.
- [24] Rinaudo, M et al. (2015). Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications., *Marine Drugs*, ,p 13.
- [25] To Oanh Truong, et al. (2006). Valorisation des résidus industriels de pêches pour la transformation de chitosane par technique hydrothermo-chimique, pp 253-262.
- [26] Chatelet, C .Damour, O and Domard. A , (2001) . Influence of the degree of acetylation on some Biological properties of chitosan Films. *Biomater.*, 22, 261-268.
- [27] Brugnerotto, J. Lizardi, J . Goycoolea, F,M . Argüelles-Monal, W. Desbrières, J and Rinaudo. M,(2001). An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polym.*, 42, 3569-3580.
- [28] Kasaai, M. R., Arul, J .Chin, S,L et Charlet. G, (1999) . The use of intense femtosecond laser pulses for the fragmentation of chitosan. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 120, 201-205.
- [29] Heux,L., Brugnerotto,J., Desbrieres,J., Versali,M.F. & Rinaudo,M. (2000) . Solid state NMR for determination of degree of acetylation of chitin and chitosan. *Biomacromol.*, 1,746-751.
- [30] Maghami, G. G., and Roberts, G,A,F. (1988) . Evaluation of the viscometric constants for chitosan. *Die Makromolekulare Chemie*, 189 (1), 195-200.
- [31] Chen, R.H., Chang, J,R and Shyur. J,S , (1997) . Effects of ultrasonic conditions and storage in acidic solutions on changes in molecular weight and polydispersity of treated chitosan. *Carbohydr. Res.*, 299, 287-294 .

Les références

- [32] Yang, B.Y. & Montgomery, R. (2000). Degree of acetylation of heteropolysaccharides. *Carbohydr. Res.*, 323, 156-162.
- [33] Nystrom B., Kjaniksen A.L. and Iversen C. (1999). Characterization of association phenomena in aqueous systems of chitosan of different hydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science.* (79) 81-103.
- [34] Taouint Aissa Nadjia. (2016). «Préparation de chitosane a partir de la biomasse marine. Application au conditionnement des boues urbaines ».Thèse de Magister. Université de Tizi- Ouzou.
- [35] Mr.Mokrani Nadir. (2013) . « Préparation et étude de comportement de membranes biopolymères Alginate de sodium/chitosane ».Thèse de Magister. Université de Boumerdes.
- [36] Chenite, A., Buschmann, M., Wang, D., Chaput, C., Kandani, N. (2001). Rheological characterisation of thermogelling chitosan/glycerol-phosphate solutions., *Carbohydrate Polymers* 46(1) : 39-47
- [37] Ueno H., Mori T. and Fujinaga T. (2001). Topical formulations and wound healing applications of chitosan. *Advanced Drug Delivery Reviews.* (52) 105-115.
- [38] Shi C., Zhu Y., Ran X., Wang M., Su Y. and Cheng T. (2006). Therapeutic Potential of Chitosan and Its Derivatives in Regenerative Medicine. *Journal of Surgical Research.* (133) 185-192.
- [39] Varum K.M., Myhr M.M., Hjerde R.J.N. and Smidsrød O. (1997) . In vitro degradation rates of partially N-acetylated chitosans in human serum. *Carbohydrate Research.* (299) 99-101.
- [40] Onishi H. and Machida Y. (1999) . Biodegradation and distribution of water-soluble chitosan in mice. *Biomaterials.* (20) 175-182.
- [41] Ratajska M. and Boryniec S. (1998). Physical and chemical aspects of biodegradation of natural polymers. *Reactive and Functional Polymers.* (38) 35-49.
- [42] Rao S.B. and Sharma C.P. (1997). Use of chitosan as a biomaterial: Studies on its safety and hemostatic potential. *Journal of Biomedical Materials Research.* (34) 21-28.
- [43] Malette W.G. and Quigley H.J. (1985). Method of achieving hemostasis, inhibiting fibroplasia, and promoting regeneration in a tissue wound. Brevet USA n°US4532134.
- [44] Klokkevold P.R., Fukayama H., Sung E.C. and Bertolami C.N. (1999). The effect of chitosan (poly-n-acetyl glucosamine) on lingual hemostasis in heparinized rabbits. *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery.* (57) 49-52.
- [45] Bacon A., Makin J., Sizer P.J., Jabbal-Gill I., Hinchcliffe M., Illum L., Chatfield S. and Roberts M. (2000). Carbohydrate biopolymers enhance antibody responses to mucosally delivered vaccine antigens. *Infection and Immunity.* (68) 5764-5770.

Les références

- [46] Muzzarelli R.A.A., Muzzarelli C., Tarsi R., Miliani M., Gabbanelli F. and Cartolari M.(2001). Fungistatic activity of modified chitosans against *Saprolegnia parasitica*. *Biomacromolecules*. (2) 165-169.
- [47] Muzzarelli, C., Muzzarelli, R. A. A. (2003). Chitin related food science today (and two centuries ago)., *Agro Food Ind Hi-Tech* 14(5):39-42.
- [48] Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S. (2010). A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals ., *Journal of Environmental Management* (91) : 789-806.
- [49] Ravi Kumar M.N.V. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*. (46) 1-27.
- [50] Rabea E.I., Badawy M.E.T., Stevens C.V., Smaghe G. and Steurbaut W. (2003) .Chitosan as antimicrobial agent: Applications and mode of action. *Biomacromolecules*. (4) 1457-1465.
- [51] Chaussard, G. (2002). Elaboration de biomatériaux innovants à partir de chitine et chitosane issus de plumes de calmar en vue d'une application biomédicale. Thèse, Université Claude Bernard Lyon 1.
- [52] Kumar, M. N. V. R. (2000). A review of chitin and chitosan applications., *React. Funct. Polym* (46):1–27.
- [53] Ylitalo, R., Lehtinen, S., Wuolijoki, E., Ylitalo, P., Lehtimäki, T. (2002). Cholesterol-lowering properties and safety of chitosan., *Arzneimittelforschung* 52(1):17.
- [54] Peter M.G. (1995). Applications and environmental aspects of chitin and chitosan, *J.M.S.Pure Appl. Chem.*, A32, 629 .
- [55] Dima, C., Gitin, L., Alexe, P. & Dima, S., (2013) .Encapsulation of coriander essential oil in alginate and alginate/chitosan microspheres by emulsification external gelation method. Inside *FoodSymposium*, Leuven, Belgium.
- [56] Tual, C . Espuche, E . Escoubes, M et Domard, A « Transport properties of chitosan membranes: Influence of crosslinking », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, no 11, p. 1521-1529.
- [57] Roller,S et Covill ,N. (2000). « The Antimicrobial Properties of Chitosan in Mayonnaise and Mayonnaise-Based Shrimp Salads », *J. Food Prot.*, vol. 63, no 2, p. 202-209.
- [58] Aider ,M, .(2010) .« Chitosan application for active bio-based films production and potential in the food industry: Review », *LWT - Food Sci. Technol.*, vol. 43, no 6, p. 837-842.
- [59] Grande-Tovar, C,D. Chaves-Lopez, C , Serio,A . Rossi, C et Paparella ,A. (2018). « Chitosan coatings enriched with essential oils: Effects on fungi involve in fruit decay and mechanisms of action », *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 78, p. 61-71.

Les références

- [60] Divya,K . Smitha,V et Jisha, M,S .(2018) .« Antifungal, antioxidant and cytotoxic activities of chitosan nanoparticles and its use as an edible coating on vegetables », *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 114, p. 572-577.
- [61] Martin Xavier, K,A , Hauzoukim. Kannuchamy,N . Balange, A,K . Chouksey, M,K et Gudipati,V . (2017). « Functionality of chitosan in batter formulations for coating of fish sticks: Effect on physicochemical quality », *Carbohydr. Polym.*, vol. 169, p. 433-440.
- [62] Abdallah, M,R,S . Mohmaed, M,A . Mohamed ,H,M,H et Emara, M,M,T .(2017). « Improving the sensory, physicochemical and microbiological quality of pastirma (A traditional dry cured meat product) using chitosan coating », *LWT*, vol. 86, p. 247-253.
- [63] Costa,M,J . Maciel,L,C . Teixeira, J,A . Vicente ,A,A et Cerqueira, M,A. (2018). « Use of edible films and coatings in cheese preservation: Opportunities and challenges », *Food Res. Int.*, vol. 107, p. 84-92.
- [64] Zhang, D et Quantick, P,C. (1997). « Effects of chitosan coating on enzymatic browning and decay during postharvest storage of litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) fruit », *Postharvest Biol. Technol.*, vol. 12, no 2, p. 195-202.
- [65] Martínez,O . Salmerón,J . Epelde, L . Vicente,M,S et de Vega, C, .(2018). « Quality enhancement of smoked sea bass (*Dicentrarchus labrax*) fillets by adding resveratrol and coating with chitosan and alginate edible films », *Food Control*, vol. 85, p. 168-176.
- [66] Krochta, J.M. et De Mulder-Johnston, C. (1997). Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technol.*, 51(2), 61–74.
- [67] Kester, J.J. et Fennema, O.R. (1986). Edible films and coatings: a review. *Food Technol.*, 40(12), 47–59.
- [68] Han, J.H. (2000). Antimicrobial food packaging. *Food Technol.*, 54(3), 56–65.
- [69] Guilbert S., Gontard N. (1992). Le concept de l'emballage comestible. AGORAL, 5ème Rencontres Technologiques et Scientifiques des industries Alimentaires, Pont à Mousson, France, 166-191.
- [70] Rhim, J.W. (2004a). Increase in water vapor barrier properties of biopolymer- based edible films and coatings by compositing with lipid materials. *Food Sci. Biotechnol.*, 13, 528–535.
- [71] Rhim, J.W. (2004b). Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. *Lebensm. Wiss. Technol.*, 37, 323–330.
- [72] Rhim, J.W. et Weller, C.L. (2000). Properties of formaldehyde adsorbed soy protein isolate films. *Food Sci. Biotechnol.*, 9, 228–233.
- [73] Rhim, J.W. et Perry, K.W. (2007). Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for

Les références

- Packaging Applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47(4), 411 — 433.
- [74] Cuq, B., Gontard, N., Aymard, C. et Guilbert, S. (1997). Relative humidity and temperature effects on mechanical and water vapor barrier properties of myofibrillar protein-based films. *Polymer Gels and Networks*, 5(1), 1–15.
- [75] Baldwin, E.A. (1994). Edible coatings for fresh fruits and vegetables: past, present and future. In: *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality* (Krochta, J. M., Baldwin, E. A., and Nisperos-Carriedo, M. O., eds.), pp. 25–64. Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, PA.
- [76] MarieMatet , (2014) .Préparation de films à base de chitosane par voie fondue, Département de Génie Chimique École Polytechnique de Montréal , p 45- 126.
- [77] Utracki L.A.(1989) . Polymer blends and alloys, Hanser, Munich.
- [78] Belhaneche-Bensembra,N. and Bedda, A, (2001). Analyse de la relation structurepropriétés des mélanges PVC-PMMA. *Ann. Chim. Sci. Mater.*, 26, 79-90.
- [79] Ikejima,T and Inoue ,Y. (2000). Crystallization behavior and environmentalbiodegradability of the blend films of poly (3-hydroxybutiric acid) with chitin and chitosan. *Carbohydr. Polym.*. 41, 351-356.
- [80] Olabarrieta, I. Forsström,D. Gedde U,W and Hedenqvist M,S. (2001). Transport properties of chitosan and whey blended with poly(ϵ -caprolactone) assessed by standard permeability measurements and microcalorimetry. *Polym.*, 42, 4401-4408.
- [81] Souza, A.C., Benze, R., Ferrão, E.S., Ditchfield, C., Coelho, A.C.V. et Tadini, C.C. (2012). Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT – Food Science and Technology*, 46(1), 110 – 117.
- [82] García, N.L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M. & Goyanes, S. (2011). Effect of glycerol on the morphology of nanocomposites made from thermoplastic starch and starch nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 84, 203 – 210.
- [83] Alves, V.D., Mali, S., Beléia, A. and Grossmann, M. V. E. (2007). Effect of glycerol and amylose enrichment on cassava starch film properties. *Journal of Food Engineering*, 78(3), 941–946.
- [84] Lise Leroy, (2014). Structure et comportements mécaniques de matériaux à base d’amidon, p 42-44.
- [85] Benbettaieb Nasreddine. (2015), 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 , pp 20-250.
- [86] Hamadouche Hanane et al, (2017). Fabrication et caractérisation thermique d’un film

Les références

biodégradable a base d'amidon de maïs renforce par une organo- argile, Mémoire de fin d'études, Génie des procédés Options : Matériaux polymère, pp 8-40 .

[87] Daniels, C.A. 1989. *Polymers: Structure and Properties*; Technomic: Lancaster, Pennsylvania, p.21-27.

[88] Krochta, J.M. (2002). Proteins as raw materials for films and coatings: definitions, current status, and opportunities. In: *Protein-Based Films and Coatings* (Gennadios, A. ed.), 1–41. CRC Press, Boca Raton, FL.

[89] Sothornvit, R. et Krochta, J. M. (2000). Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, 50, 149–155.

[90] Han, J.H. (2003). Antimicrobial food packaging. In: *Novel Food Packaging Techniques* (Ahvenainen, R. ed.), 50–70. Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK.

[91] Santosa, F.X.B. and Padua, G.W. (1999). Tensile Properties and Water Absorption of Zein Sheets Plasticized with Oleic and Linoleic Acids. *J. Agric. Food Chem.* 47, 2070-2074.

[92] NurHanani ZA, Beatty E, Roos YH, et al. Development and characterization of biodegradable composite films based on gelatin derived from beef, pork and fish sources. *Foods* 2013;2(1):1 17.

[93] Belibi, P. C., Daou, T. J., Ndjaka, J. M. B., Nsom, B., Michelin, L., & Durand, B. (2014). A comparative study of some properties of cassava and tree cassava starch films. *Physics Procedia*, 55, 220–226.

[94] Rhim, J.-W., Lee, J.-H. et Kwak, H.-S. (2005). Mechanical and water barrier properties of soy protein and clay mineral composite. *Food Science and Biotechnology*, 14(1), 112 – 116.

Les références
