

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
**UNIVERSITE de BLIDA**  
**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**



**Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Matériaux et Produit Organiques Industriels**

**Thème**

**Étude de l'influence de la triacétine en tant que  
plastifiant sur la conception de films en acide  
polylactique et l'étude de leur adsorption**

Présenté par :

**M<sup>elle</sup> ZANE Hadjira**

Encadré par :

**Mr. Fettaka Mohamed**

Année universitaire 2016/2017

## ملخص

يتناول هذا العمل في جزئه الأول في تحضير الأفلام مع أساس حمض البنيك مع و بدون ملدنات. وفي جزئه الثاني انصب اهتمامنا حول دراسة ظاهرة امتزاز صبغة الميثيلين الأزرق من قبل الأفلام الصلبة و المرنة التي تم الحصول عليها ورؤية تأثير مختلف العوامل كالوقت وكتلة المكثف و التركيز و الحرارة و كذلك درجة الحموضة على قدرة الامتزاز باستعمال طريقة UV-visible ومن جهة أخرى فقد سمحت لنا طريقة الأشعة الحمراء بتحديد خصائص الأفلام الصلبة ومرنة وكذلك الملدنات.

## RESUME

Ce travail a été porté en première partie sur la préparation des films à base d'acide polylactique (PLA) avec et sans triacétine en tant que plastifiant. En deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'étude du phénomène d'adsorption d'un colorant (BM) sur les films rigides et souples obtenus et de voir l'effet de différents paramètres physico-chimiques tels que le temps d'adsorption, la masse de l'adsorbant, la concentration ainsi que la température et le pH du milieu sur le pouvoir d'absorption en utilisant la spectroscopie UV-Visible.

Par ailleurs, La spectroscopie infra rouge à transformé de Fourier (IRTF), nous a permis d'identifier les caractéristiques des films rigides et souples obtenus ainsi que du plastifiant.

## Abstarct.

This work was carried out in the first part on the production of films based on polylactic acid (PLA) with and without plasticizer. In the second part, we studied the phenomenon of adsorption of a dye (BM) on the rigid and flexible films obtained and to see the effects of different physicochemical parameters such as time, mass of adsorbent, concentration as well as temperature and pH on the absorbance power using UV-Visible spectroscopy.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (IRTF) allowed us to identify the characteristics of synthetic rigid and flexible films as well as the plasticizer.

## DEDICACE

Je dédie ce travail à ceux qui m'ont élevé, veillé sur moi, aimé, et entouré d'affection et de tendresse, et qui m'ont soutenu durant mes années d'étude, ceux que j'aime le plus au monde mes très chers parents.

Aux lumières de mes yeux mes sœurs Imen, Fethia, Yasmine et leur maris.

A mes petites sœurs Zineb et Chaima .

A mon adorable petit neveu Azzedine .

A Tous mes ami(e)s ,surtout Ahlem et Taha.

A tous ceux et celles qui sont chères à mon cœur.

## REMERCIEMENT

Tous d'abord je remercie mon grand dieu pour m'avoir donnés la santé, le courage et la volonté pour achever ce travail

Je tiens à remercier sincèrement mon promoteur Monsieur FETTAKA.M, qui s'est toujours montré à l'écoute et très disponible tout au long de la réalisation de ce mémoire, ainsi pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'il a bien voulu me consacrer avec une bonne volonté.

Je remercie tout particulièrement Madame ZEDDAM.C, d'avoir partagé son expérience en me transmettant des conseils pertinents, sa disponibilité, ses remarques critiques de mon travail. Je lui suis profondément reconnaissante de m'avoir conseillé.

J'exprime ma profonde gratitude au membre de jury d'avoir fait l'honneur d'accepter d'examiner mon mémoire.

Enfin mes remerciements vont à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin afin de réaliser ce travail.

## TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>10</b>
<b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I.1.L'ACIDE POLYLACTIQUE.....</b>	<b>12</b>
I.1.1.Historique .....	12
I.1.2 .Source de l'acide lactique .....	13
I.1.3 .Production (composition chimique) .....	13
I.1.4. Propriétés du PLA .....	15
I.1.4.1. Stéréochimie du PLA.....	15
I.1.4.2. Propriétés chimiques.....	15
I.1.4.3. Propriétés mécaniques.....	16
I.1.5. Applications.....	16
I.1.5.1. Applications médicales.....	16
I.1.5.2. Emballages .....	17
I.1.5.3. Autres applications.....	17
<b>I.2.PLASTIFICATION.....</b>	<b>17</b>
I.2.1.Définition du plastifiant.....	17
I.2.2.La plastification.....	18
I.2.3.Théories de la plastification.....	18
I.2.3.1. La théorie de la lubrification.....	18
I.2.3.2. La théorie de gels.....	19
I.2.3.3. La théorie du volume libre.....	19
I.2.3.4. Théorie mécanistique.....	20
I.2.4.Effets des plastifiants sur les propriétés du Polymère.....	21
<b>I.3.LE PHENOMENE D'ADSORPTION.....</b>	<b>21</b>
I.3.1.Définition.....	21
I.3.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	22
I.3.1.2 Adsorption physique (ou physisorption).....	22
I.3.2.Les étapes d'adsorption.....	22
I.3.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	23

I.3.4. Les adsorbants.....	23
I.3.5. Domaine d'application de l'adsorption.....	24
<b>I.4.LES COLORANTS.....</b>	<b>24</b>
I.4.1. Définition des colorants.....	24
I.4.2. Classification des colorants.....	25
I.4.3.L'utilisation des colorants.....	25
 <b>CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE</b>	
II .1.produits utilisées .....	26
II .2.Préparation des films à base de PLA et testes d'adsorption.....	28
II .2.1.Le protocole adopté .....	28
II .2.2. Préparation des solutions de bleu de méthylène.....	29
II .2.3. Techniques instrumentales utilisées.....	29
II 2.3.1. La spectroscopie UV-Visible .....	29
II .2.3.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	30
II .2.4.Tests d'adsorption .....	31
 <b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
III.1 .Caractérisation de la triacétine et des films PLA synthétisé (Fr et Fs) par La spectroscopie ITRF .....	32
III.1.1. La triacétine .....	32
III.1.2. Les films rigides et souples .....	33
III.2.Cinétique d'adsorption du BM sur les films en PLA souples et rigides	34
III.2.1.Effet de masse .....	35
III.2.2. Effet de concentration .....	37
III.2.3.Effet de la température .....	38
III.2.4.Effet de pH .....	39
 <b>CONCLUSION.....</b>	<b>40</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>42</b>
<b>APPENDICES.....</b>	<b>47</b>

## LISTE DES TABLEAUX

**Tableau II.1 :** Liste des solvants utilisés

**Tableau II.2 :** Formulation rigides et souples des films

## LISTE DES FIGURES

**Figure I.1 :** Les différentes sources de l'acide polylactique.

**Figure I.2:** Les monomères optiques de l'acide lactique.

**Figure I.3 :** Étape de la synthèse du PLA.

**Figure I.4 :** Schéma représente l'insertion du plastifiant (L) entre les chaînes du polymère (P).

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

**Figure I.6 :** Sources de volume libre utilisées pour la plastification.

**Figure II.7:** Formule développée du bleu de méthylène.

**Figure II.8:** Film de PLA rigide (Fr)

**Figure II.9 :** Film de PLA souple (Fs)

**Figure II.10:** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à  $\lambda = 663$  nm

**Figure III.11:** Spectre infrarouge de la triacétine

**Figure III.12:** Spectre infrarouge du film rigide

**Figure III.13:** Spectre infrarouge du film souple

**Figure III.14 :** Cinétique d'adsorption du BM à  $\lambda = 663$  nm pour les films Fr et Fs

**Figure III.15:** Effet de masse des films Fr et Fs sur l'adsorption du BM

**Figure III.16 :** Effet de concentration du BM sur l'adsorption de Fr et Fs

**Figure III.17 :** Effet de la température sur l'adsorption du BM par Fr et Fs

**Figure III.18:** Effet de PH des films Fr et Fs sur l'adsorption du BM

## LISTE DES ABREVIATIONS

**ABS** : Absorbance

**CH<sub>3</sub>Cl** : Chloroforme

**C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O** : Acétone

**BM** : Bleu de Méthylène

**Fr** : Film rigide

**Fs** : Film souple

**IRTF** : Infrarouge à transformée de Fourier

**min** : minute

**PLA** : Acide Polylactique

**R** : Rendement d'élimination

**Sr** : Solution de film rigide

**Ss** : Solution de film souple

**T** : Température

**t** : temps

**U.V** : Ultra-violet.

## INTRODUCTION

Depuis au moins quatre décennies on parle de l'épuisement des ressources actuellement employées par l'homme en particulier le pétrole. Il suffit de se référer à la multitude de publications qui ont fleuri à l'époque du premier choc pétrolier pour être convaincu que ce n'est pas il y a dix ans que l'on a réfléchi à employer des matériaux "renouvelables". La technologie de pointe dans le domaine des polymères à base de produit pétrochimique a apporté de nombreux avantages à l'humanité. Toutefois, il est de plus en plus évident que l'écosystème est considérablement perturbé et endommagé à cause des matières plastiques non biodégradables. En outre, les ressources pétrolières sont limitées. Par conséquent, il y a un besoin urgent de développer des matières plastiques à base de source renouvelable sans impact sur l'environnement. L'un des polymères les plus prometteurs dans cette direction est l'acide polylactique (PLA), parce qu'il est synthétisé à partir de produits agricoles et il est facilement biodégradable. Issu de ressources naturelles renouvelables chaque année, comme le maïs, le PLA a notamment l'avantage d'être intégralement biodégradable et, à ce titre, suscite depuis longtemps l'intérêt dans différents domaines d'applications.

L'objectif de travail consiste à étudier le pouvoir ou la capacité d'adsorption du PLA quant aux polluant organique .A cette effet, nous avons préparés des films en PLA rigide et souple qui ont été mis au contacte d'une solution aqueuse contenant comme polluant le bleu de méthylène. Ainsi, nous avons essayé de suivre la cinétique d'adsorption pour les deux formulations (rigide et souple).

Le mémoire est ainsi subdivisé en trois grands chapitres :

- Le premier chapitre est une synthèse bibliographique :
  - une première partie présente un historique sur l'acide polylactique, sa production, ses propriétés et ses différents domaines d'applications.
  - une deuxième partie aborde des notions de base sur la plastification.
  - une troisième partie consacrée aux phénomènes d'adsorption, les types d'adsorption, ainsi que ses principales applications.
  - une dernière partie comportant des généralités sur les colorants.
- Le deuxième chapitre relatif aux matériels et méthodes utilisées, la préparation des films à base de PLA et les tests d'adsorption.

- Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents résultats et discussion, et enfin, on terminera par une conclusion générale qui résume les principaux résultats de ce travail de recherche.

## CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1 .L'Acide polylactique

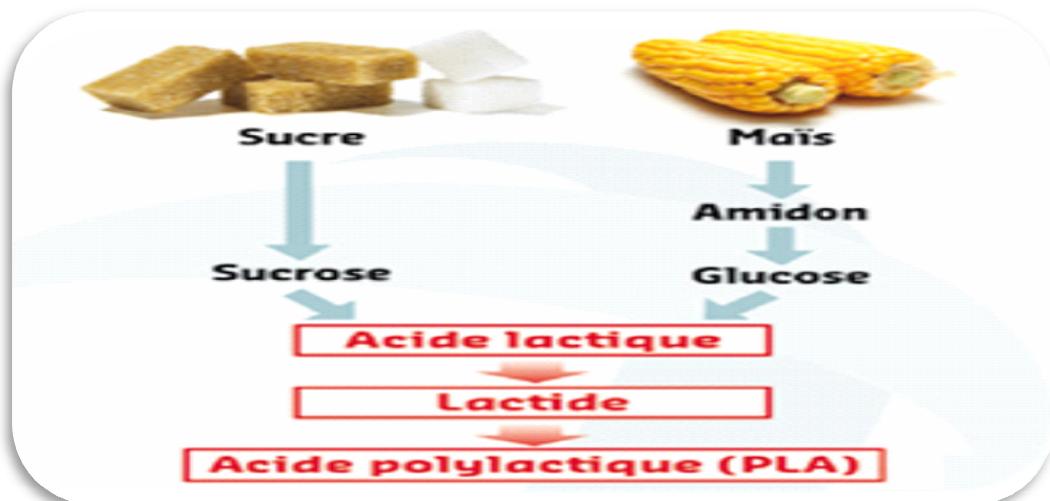
#### I.1.1. Historique

Depuis longtemps, l'acide polylactique a fait l'objet de nombreuses recherches. C'est le chimiste suédois Carl Wilhelm SHEELE (1742-1786) qui fut le premier à mettre en évidence l'acide lactique : il a montré qu'il s'agit d'un composé acide du lait tourné [1-5]. Sa première production commerciale remonte à l'année 1881 [2]. La transformation des saccharides en acide lactique est connue depuis des siècles dans les domaines de l'agriculture et de la conservation des aliments [5]. Braconnot, le chimiste français a constaté que l'acide lactique pourrait être fabriqué par des procédés de fermentation [4]. En 1833 et 1893 des formules pour la production du lactide ont été publiées par Gay-Lussac et Pelouze, et Bischoff et Walden respectivement. D'autres réactions pour la production du lactide ont été brevetées par « *Chemische Werke* » en France (1913), aussi bien que *Grüter et Pohl* aux Etats-Unis (1914) [6]. En 1932, *Carothers*, chercheur à Dupont de Nemours, était le premier à synthétiser un polymère à base d'acide lactique [2, 5, 7-10]. En chauffant l'acide lactique sous vide [8, 11], il pourrait produire le polylactide de faible masse moléculaire [6, 11], mais la méthode reste limitée pour un usage industriel [7]. Plus tard, Watson a publié une étude sur les applications possibles de PLA dans les revêtements et comme constituant dans les résines. Aux États-Unis, *Dupont* et *Ethicon Inc.* avaient employé le PLA depuis 1954 pour des applications médicales telles que la suture, les implants et les systèmes d'administration de médicaments [9]. Les sociétés japonaises *Shimadzu Corp.* et *Mitsui Toatsu Chemicals Inc.* produisent des petites quantités de produits en plastique faits à partir de PLA [6]. En 1986, le PLA a été identifié comme un produit de base pour les matériaux en plastique [7]

### I.1.2. Source de l'acide lactique

L'acide lactique est un produit de fermentation du dextrose qui est une matière première 100% agricole, annuellement renouvelable, dérivée souvent du maïs. En général, la plupart des sucres simples obtenus à partir de sous-produits agricoles peuvent être utilisés pour cette production [2,13].

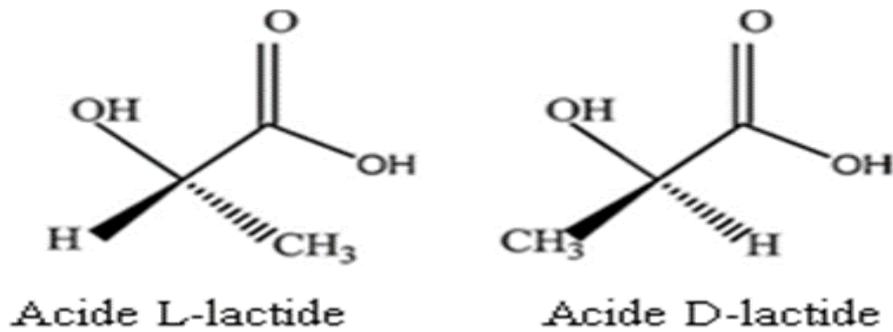
Ces sucres incluent (1) le glucose, le maltose et le dextrose de maïs ou de l'amidon de pomme de terre ou de riz ; (2) le saccharose de la canne à sucre ou de la betterave, et (3) le lactose du lactosérum de fromage (Figure 1) [2, 13]. Actuellement, le maïs est la source de dextrose, le meilleur marché, et la plus abondante [7]. La tendance future peut être d'employer les matières présentes dans la biomasse à base lignocellulosiques, telles que la paille de maïs, de riz et de blé, les herbes et la bagasse (les résidus des tiges à cannes à sucre dont on a extrait le jus) [12].



**Figure I .1:** Les différentes sources de l'acide poly lactique

### I.1.3.Production (composition chimique)

L'acide polylactique (PLA) est un polyester aliphatique, linéaire et biodégradable, produit à partir d'acide lactique (monomère de base). Ce monomère a deux isomères optiques L et D.



**Figure I.2** : Les monomères optiques de l'acide lactique [14]

L'acide lactique peut être dérivé de la fermentation de différents polysaccharides naturels, principalement le glucose extrait de l'amidon de maïs. Il peut aussi être obtenu par voie pétrochimique. Cependant, la fermentation est plus respectueuse de l'environnement, d'où sa large utilisation depuis les années 1990 [14]. L'acide lactique dérivé de la fermentation existe presque exclusivement sous la forme l (99.5% de l'isomère l et 0.5% de l'isomère d) [15].

Il existe deux principales voies pour produire le PLA à partir de l'acide lactique:

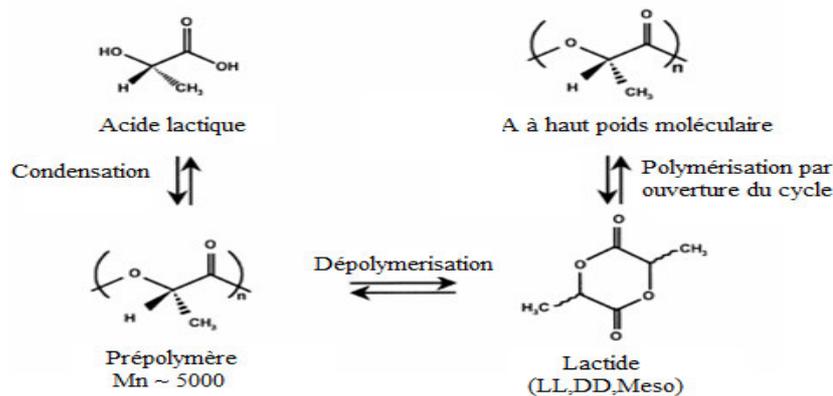
-Polymérisation directe par condensation de l'acide lactique :

Elle consiste en l'élimination de l'eau, l'utilisation de solvant sous vide et à température élevée. En plus de cela, elle nécessite des réacteurs relativement grands et conduit à une coloration et une racémisation accrue. Elle ne peut produire que des polymères de bas ou moyen poids moléculaire ( $M_w \sim 2-10 \text{ kDa}$  [16]).

-Polymérisation par ouverture de cycle en utilisant un intermédiaire lactide:

Un prépolymère de faible poids moléculaire est d'abord produit par élimination de l'eau dans des conditions douces et sans utilisation de solvant. Un dimère cyclique intermédiaire, le lactide, est alors produit par dépolymérisation catalytique de ce prépolymère. Le monomère lactide est en outre soumis à une polymérisation par ouverture de cycle en absence de solvant pour produire le PLA.

En règle générale, le PLA a un faible poids moléculaire et possède des propriétés mécaniques médiocres [16], d'où la polymérisation par ouverture de cycle est la méthode favorisée [15].



**Figure I.3:** Étape de la synthèse du PLA

Il est à mentionner qu'un processus biologique complet pour la production du PLA et de ses copolymères à partir de ressources renouvelables a été récemment développé par fermentation directe grâce à des bactéries. Si Jae Park et al. ont examiné les progrès récents dans la production de lactate contenant des homos- et copolyesters par des bactéries métaboliquement modifiées [17,18]. Ce procédé n'est toutefois pas encore appliqué à l'échelle industrielle.

#### **I.1.4. Propriétés du PLA**

##### **I.1.4.1. Stéréochimie du PLA**

L'acide lactide a trois stéréoisomères : L-lactide, D-Lactide et méso lactide. La composition stéréochimique du PLA a un effet significatif sur son point de fusion, la vitesse de cristallisation, l'étendue de sa cristallinité et ses propriétés mécaniques [19].

##### **I.1.4.2. Propriétés chimiques**

Le PLA peut être soit amorphe, soit semi-cristallin selon sa structure stéréochimique. La polymérisation racémique du DLLA et du LLA conduit à la formation d'un PDLLA amorphe.

Les polymères contenant exclusivement l'acide (L)-lactique (PLLA), soit l'acide (D)-lactique (PDLA) sont semi-cristallins avec un Tg d'environ 60°C [20] et une Tm de

175°C. Le PLLA peut cristalliser sous 2 formes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ). Ils correspondent aux températures de fusion ( $T_m$ ) suivantes: 185°C, la forme la plus stable, et 175°C pour les formes  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement [21].

#### **I.1.4.3. Propriétés mécaniques**

Le PLA semi-cristallin a un module de Young compris entre 3 et 16 GPa, une résistance à la traction comprise entre 50 et 70 MPa, un module de traction de 3000- 4000 MPa, un allongement à la rupture variant de 2 à 10%, une résistance à la flexion de 1000 MPa et un module de flexion de 4000 – 5000 MPa [22]

#### **I.1.5. Applications**

L'acide polylactique offre des caractéristiques uniques de biodégradabilité, de mise en œuvre et de protection de l'environnement. Cela lui confère des applications potentielles telles que les produits plastiques, les emballages, les produits agricoles et les matériaux jetables. D'autre part, le polymère pourrait avoir un avenir prometteur pour des applications en médecine, en chirurgie et aussi en pharmaceutique car il est biorésorbable .

##### **I.1.5.1. Applications médicales**

L'acide polylactique est déjà devenu un matériau important dans l'industrie médicale, où il a été utilisé pendant plus de 25 ans. L'acide polylactique est un polymère biodégradable, biocompatible et biorésorbable en plus de sa résistance mécanique élevée et ses propriétés de moulage excellentes, ce qui permet son utilisation pour des applications biomédicales et pharmaceutiques [1, 13, 23, 27, 28]. Puisque le PLA est assimilé par le corps humain, il a été utilisé pour des applications importantes dans le système de libération de médicaments [1, 8, 27-34].

La plupart de ces systèmes ont été fondés sur l'érosion du polymère contenant le médicament, selon laquelle le médicament est libéré graduellement par la dégradation par hydrolyse et/ou les modifications morphologiques dans le polymère [11].

### **I.1.5.2. Emballages**

Au cours de ces dernières années, l'utilisation de PLA en tant que matériau d'emballage a augmenté dans toute l'Europe, le Japon et les États-Unis [19]. Il est transparent [3] et économiquement acceptable [19], ce qui est important pour les applications d'emballage. Ils sont utilisés actuellement pour les bouteilles d'eau, les pots, les couverts jetables, les emballages alimentaires dans l'industrie des boissons, les blisters, les suremballages, les pellicules plastiques et le service de table (les gobelets, les assiettes et les ustensiles jetables) [1, 4, 19, 25, 35].

### **I.1.5.3. Autres applications**

Le PLA se trouve aussi sur le marché des disques compacts (CD) dans des groupes comme *Pioneer* et *Sanyo* [1] et des produits jetables, comme les couches pour bébés, produits d'hygiène personnelles, des sacs en plastique et films, etc. [26, 32]. D'autres applications de PLA sont aussi intéressantes ; comme les applications agricoles (vêtement de protection et de couverture, les filets des légumes), le géotextile, les filtres, les cartes plastique et les matériels de pêche [17, 26, 35].

## **I.2. Plastifications**

### **I.2.1. Définition du plastifiant**

Un plastifiant est une molécule ou un oligomère, à l'état solide ou à l'état liquide plus ou moins visqueux, ajouté aux formulations de différents types de matériaux pour les rendre plus flexibles, plus résistants, plus résilients et/ou plus faciles à manipuler [36].

Un plastifiant rend le plastique souple et flexible. Il abaisse la température de transition vitreuse du matériau final en s'insérant entre les chaînes macromoléculaires et en remplaçant une partie des interactions polymère-polymère par des interactions polymère-diluant.

### **I.2.2.La plastification**

La plastification peut être réalisée soit par addition d'un composant (plastifiant), qui agit physiquement selon un processus de plastification externe, soit par greffage chimique de segments moléculaires ; il s'agit de son dernier cas d'une plastification interne, un plastifiant a pour rôle principal d'augmenter la flexibilité des macromolécules, d'abaisser la zone de ramollissement du matériau et de faciliter sa mise en forme [37].

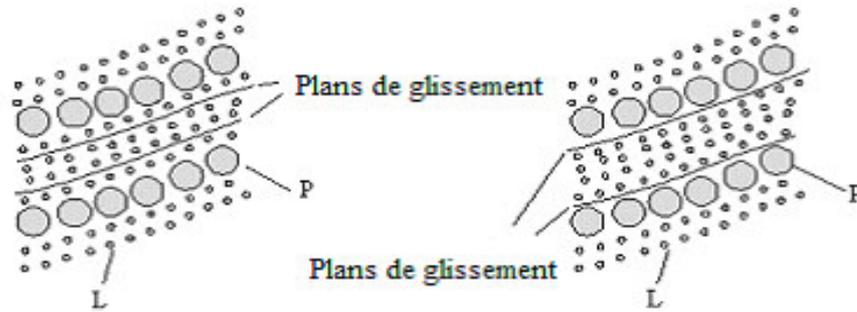
### **I.2.3.Théories de la plastification**

La compréhension du mécanisme de plastification s'est affinée au cours du temps, mais nombreux phénomènes ne sont encore que partiellement quantifiés. Cela tient à ce que les polymères qui fixent les molécules relativement simples des plastifiants sont des ensembles complexes comportant, dans le cas des polymères semi cristallins, des domaines cristallins et des domaines amorphes qui réagissent différemment vis-à-vis des plastifiants [38].

Certaines théories ont été proposées pour expliquer les mécanismes de l'action des plastifiants [39].

#### **I.2.3.1. La théorie de la lubrification**

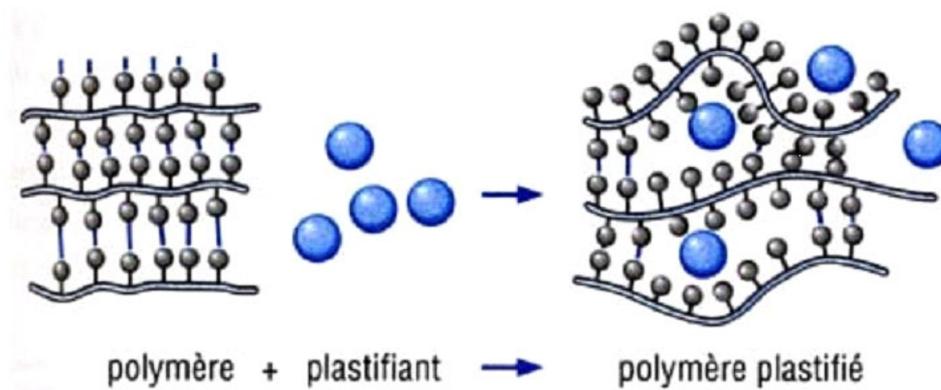
La théorie de la lubrification postule que le plastifiant, par insertion entre deux chaînes de polymère, réduit les forces de liaisons inter-chaînes. Cette théorie reflète ce qui se passe à des températures légèrement inférieures à la température de fusion, pour lesquelles l'effet plastifiant est très dépendant du coefficient de friction des chaînes de polymère mais, à plus basse température, cette théorie conduit à représenter les portions de chaînes de polymère non liées à d'autres chaînes [38,40] (figure I .4).



**Figure I.4 :** Schéma représente l'insertion du plastifiant (L) entre les chaînes du polymère (P). [38,40]

### I.2.3.2. La théorie de gels

La théorie de gels postule que la rigidité d'un polymère provient d'une structure tridimensionnelle [41]. Le plastifiant brise un certain nombre d'interactions intermoléculaires en masquant les centres de forces attractives et en solvatant les chaînes de polymères en ces points (Figure I.5).



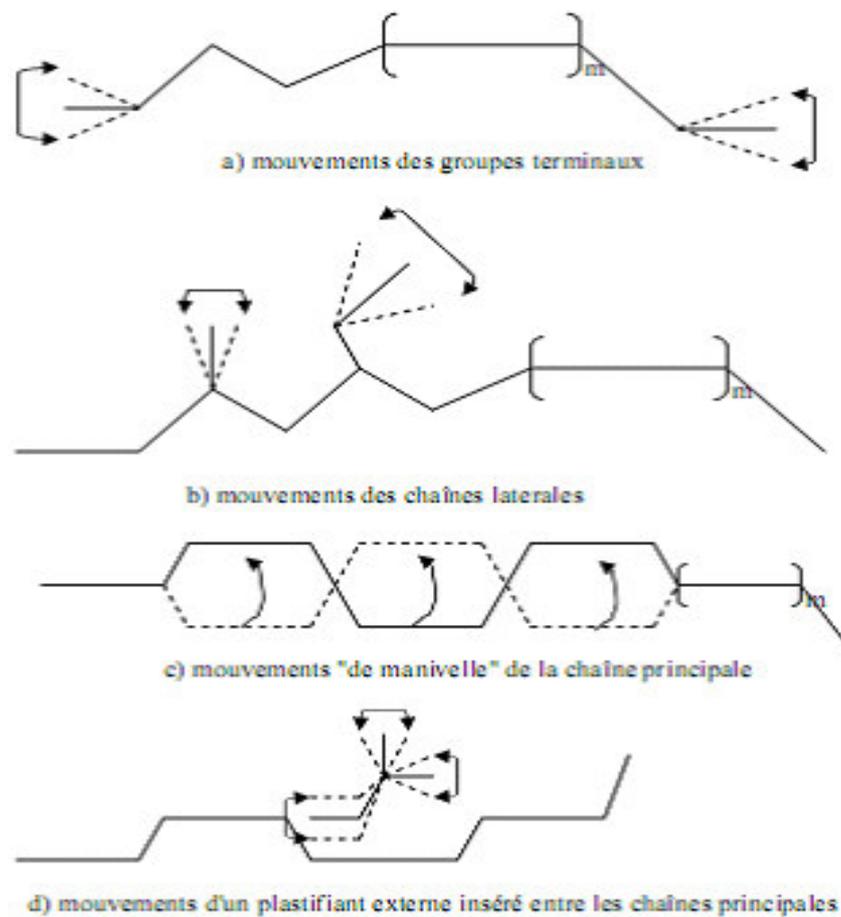
**Figure I.5 :** Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire. [38,40]

### I.2.3.3. La théorie du volume libre

La théorie du volume libre explicite le fait que, même à 0 K, le volume d'un cristal réel inclut des "trous" permettant des mouvements limités des éléments de la structure maillée. La plastification consiste alors à augmenter le volume libre en agissant sur les différentes sources (Figure I.6): (a) augmenter le nombre de chaînes, donc de groupes terminaux

(diminution de la masse moléculaire); (b) augmenter le nombre ou la longueur des chaînes latérales par réaction chimique avec le plastifiant (plastification interne); (c) faciliter les mouvements des chaînes principales en introduisant chimiquement dans ces chaînes des segments de faible empêchement stérique, donc de grande mobilité (plastification interne); (d) insérer entre les chaînes un composé ayant une bonne affinité pour le polymère et relativement de faible masse moléculaire (plastification externe).

Cette théorie explique l'abaissement de la température de transition vitreuse d'un polymère avec l'addition d'un plastifiant. 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) [42,43]



**Figure I.6 :** Sources de volume libre utilisées pour la plastification.

#### I.2.3.4. Théorie mécanistique

Enfin, on a proposé une synthèse des théories précédentes en incluant un concept cinétique (théorie mécanistique). Le polymère plastifié est en équilibre dynamique résultant d'une solvataion et d'une désolvataion du plastifiant sur certains sites sensibles de la chaîne du polymère et peut donc être considéré comme une solution solide. Ce concept a donné naissance à une approche thermodynamique de la plastification faisant appel à des notions de pression interne, de paramètre de solubilité et de densité d'énergie de cohésion pour expliquer certaines des propriétés des plastifiants vis-à-vis du polymère.

#### **I.2.4.Effets des plastifiants sur les propriétés du Polymère**

Les qualités d'un plastifiant se mesurent aux propriétés qu'il confère aux objets en plastique dans lesquels il est incorporé. Les critères de jugement varient suivant l'utilisation des produits finis. Parmi les propriétés les plus exigées dans les produits finis sont les caractéristiques mécaniques des objets plastifiés dans diverses conditions d'application des contraintes :

- Caractéristiques en traction à vitesse imposée à la température d'utilisation;
- Résistance à la déchirure;
- Variation des propriétés après un ou plusieurs cycles sous contraintes (vieillessement artificiel à haute ou basse température, exposition au rayonnement ultraviolet);
- Température de fragilité à froid;
- Flexibilité.

Selon l'utilisation, on peut aussi trouver des exigences sur les résistances à la migration, aux salissures et aux micro-organismes. Dans le cas des objets plastifiés destinés au contact alimentaire, des tests d'odeur et de goût du contenu sont également exigés. Parmi les caractéristiques, on retiendra quelques mesures les plus courantes qui montrent que la valeur des caractéristiques dépend de la concentration et du type de plastifiants [44].

### **I.3.Le phénomène d'adsorption**

#### **I.3.1.Définition**

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-

chimiques de l'adsorbât [45]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

#### **I.3.1.1. Adsorption chimique (ou chimisorption)**

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [46].

#### **I. 3.1.2 Adsorption physique (ou physisorption)**

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [ 46].

#### **I.3.2.Les étapes d'adsorption**

Avant l'adsorption d'un matériau, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- i. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant
- ii. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- iii. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).

- iv. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbé, la molécule est considérée comme immobile.

Ces étapes s'effectuent en série, la plus lente impose sa loi cinétique. Pour la plupart des auteurs, les étapes 1 et 4 sont rapides ; par conséquent, c'est le transfert de masse et la diffusion (superficielle et/ou poreuse) qui régissent la cinétique d'adsorption. [47]

### **I.3.3. Facteurs influençant l'adsorption**

Les principaux paramètres qui influencent le phénomène d'adsorption sont:

- Le type d'adsorbant
- La nature des substances à adsorber
- La concentration des substances à adsorber
- Les facteurs physiques: l'agitation et la température
- La nature du milieu [48].

### **I.3.4. Les adsorbants**

Les produits adsorbants présentent une structure extrêmement poreuse. Leurs propriétés physiques leur permettent de capter et de stocker l'eau et l'humidité dans leurs orifices microscopiques, lesquels sont agencés en couches, pores et canaux. Les adsorbants sont insolubles dans l'eau [49].

### **I.3.5. Domaine d'application de l'adsorption**

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir:

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métallique qui confèrent au produit couleur, odeur ou saveur désagréables, voir une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite:

- 1 Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- 2 Le raffinage des produits pétroliers.
- 3 La catalyse de contact.
- 4 La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- 5 La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- 6 La décoloration des liquides et le traitement des eaux [49].

## **I.4. Les colorants**

### **I.4.1. Définition des colorants**

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylene,... etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion [50].

### **I.4.2. Classification des colorants**

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc...) [50].

### **I.4.3.L'utilisation des colorants**

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment), colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique)
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...) ;
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc. [51]

## CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

Au cours de ce chapitre, nous décrivons en premier lieu, les étapes de préparation des films à base de PLA en présence et en absence de plastifiant. En second lieu, nous étudierons le phénomène d'adsorption d'un colorant (BM) par les films PLA obtenues (Fr et Fs), ce qui impliquera la détermination de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques tels que le temps de contact, la masse du film, la concentration du colorant, la température et le pH de la solution de colorant.

### II .1. Produits utilisés

Les films plastiques (souples et rigides) sont composés d'un bioplastique Acide polylactique dont le nom commercial ; Nature Works est produit par Cargill Dow (USA).

La souplesse des films est obtenue par l'incorporation de la triacétine comme plastifiant dont les caractéristiques sont :

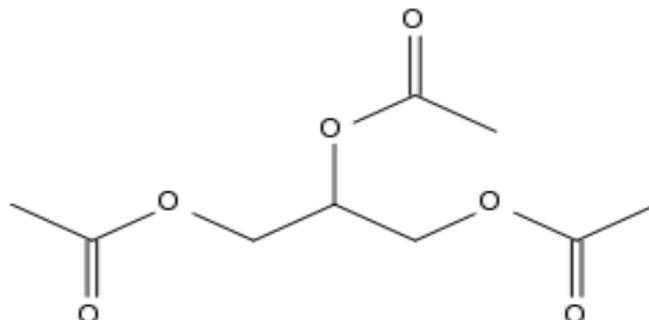
- Triacétate de glyceryle (N°CAS 102-76-1)

Formule chimique :  $C_9H_{14}O_6$

Poids moléculaire : 218,21 g /mol

Marque : Korab

Structure chimique :



- Les solvants utilisés sont regroupés dans le tableau II.1

**Tableau II.1** : Liste des solvants utilisés

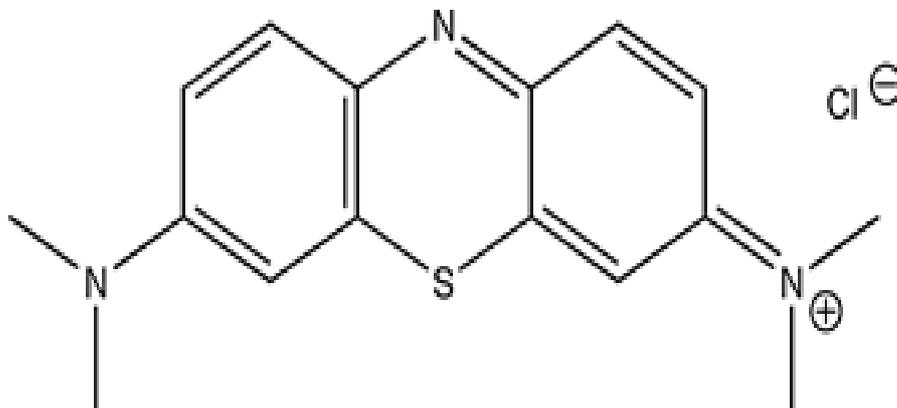
Solvants	Formule chimique	Pureté	Densité	Marque	Applications
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	99 %	1,476-1,486	Panreac	Préparation des films
Acétone	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	99,5 %	0,787-0,791	Panreac	Rinçage

- Le bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique de formule brute : C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl et une masse molaire de 319,85 g/mol (Figure II .7).

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau ;
- Tension de vapeur faible ;
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible .

**Figure II.7**: Formule développée du bleu de méthylène.

## **II .2.Préparation des films à base de PLA et tests d'adsorption**

### **II .2.1.Le protocole adopté**

Les films à base de PLA ont été préparés comme suit : 2,5 g de PLA (granulés) auxquels nous avons ajouté 20 ml de chloroforme à différents pourcentages de plastifiants. Les films rigides sont désignés par Fr pour la formulation exempte de triacétine alors que les films souples le sont par Fsi pour la formulation souple (tableau II .2).

**Tableau II.2 :** Formulation rigides et souples des films

m(PLA)+V (chloroforme)	2,5 g + 20 ml					
Plastifiant (%)	0	10	15	20	30	50
Formulation	Fr	Fs1	Fs2	Fs3	Fs4	Fs5

Chaque mélange est dissout dans du chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) et soumis à une agitation magnétique pendant 24 heures. Deux solutions homogènes et incolores (Ssi et Sr) sont alors obtenues séparément. Des quantités liquides de même masse sont prélevés de chaque solution et sont versées sur des supports en verre (boîtes de pétrie).

Le solvant est évaporé à température ambiante pendant 24 heures sous hotte. Par la suite, les films sont séchés à  $60^\circ\text{C}$  dans une étuve afin d'éliminer toute trace de  $\text{CHCl}_3$ .

En résumé, on a obtenu un film rigide (figure II .8) et des films souples avec différents pourcentages de plastifiant (figure II.9).



**Figure II.8:** Film de PLA rigide (Fr)

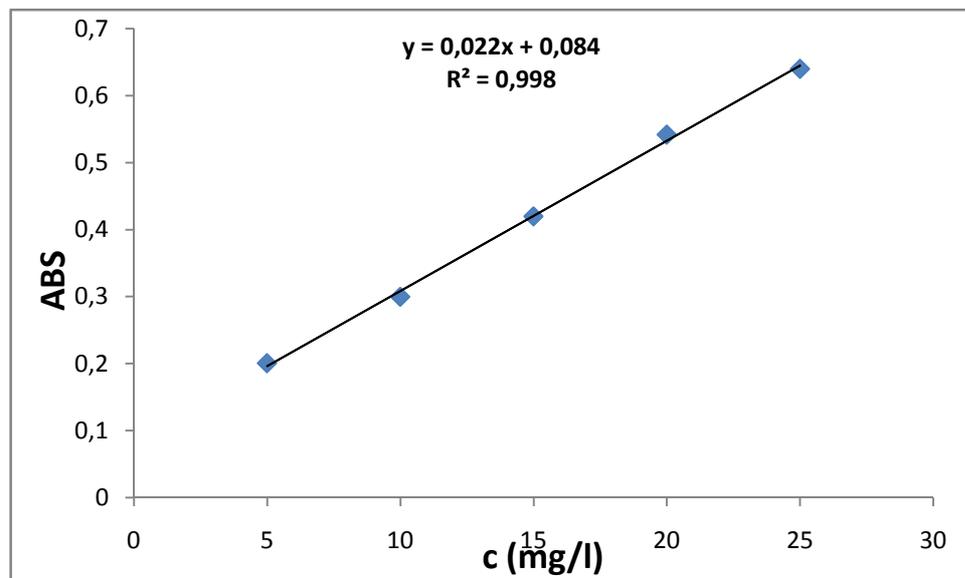


**Figure II.9 :** Film de PLA souple (Fs)

## II .2.2. Préparation des solutions du bleu de méthylène

Les solutions du Bleu de méthylène ont été préparées en utilisant l'eau distillée. Pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des tests d'adsorption, nous avons préparé dans une fiole de volume de 1l une solution mère de colorant à une concentration de 25 mg/l. Des dilutions successives sont réalisées, afin d'établir la courbe d'étalonnage d'absorbance en fonction de la concentration du bleu de méthylène, (Figure II.10).

Le maximum d'absorption a été fixé par balayage automatique de la zone spectrale comprise entre [400 ,800] nm suite à l'analyse d'une gamme de solutions étalons. (Appendice A) .Ainsi, la longueur d'onde a été fixé par la suite à 663 nm.



**Figure II.10:** Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène à  $\lambda = 663$  nm

## **II .2.3. Techniques instrumentales utilisées**

### **II .2.3.1. La spectroscopie UV-Visible**

Les échantillons des solutions de colorant mis au contact des films ont été analysés par la spectroscopie dans l'UV-visible. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre, qui comprend:

- Une source de radiation (visible UV) : Pour les sources du visible, la lumière est produite par un filament incandescent et pour l'UV on utilise comme source une lampe à décharge d'hydrogène.
- Un système dispersif : Ce système est composé de filtres de monochromateur qui sont soit des prismes, soit des réseaux.
- Des détecteurs de radiation : Il s'agit de photos tubes ou des photomultiplicateurs.
- Des cuves d'absorption: Les cuves sont soit en verre pour le visible, soit en quartz pour l'UV. Il ne faut jamais utiliser une cuve en verre dans la région de l'UV parce que le verre lui même absorbe dans l'UV.
- Un système d'enregistrement : Cela va des enregistreurs classiques (papier, plume) jusqu'aux ordinateurs. L'équipement utilisé pour notre étude est un spectrophotomètre UV visible **SHIMADZU 1700**, assisté d'un PC avec imprimante EPSON LQ 570.

### **II .2 .3.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

- Les spectres d'adsorption ont été enregistrés dans le domaine du moyen infrarouge, correspondant à des nombres d'onde compris entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  , à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier de marque JASCO de type FTIR 4100 piloté par un ordinateur .

- Le traitement des spectres infrarouge est effectuée grâce à un logiciel **Winfirst (first logiciel IR)** qui permet une exploitation complète des spectres. Les conditions opératoires sont telles que :

- Résolution : 2cm
- Nombre de scans : 10
- Domaine de fréquence : 400-4000 cm<sup>-1</sup>

#### **II .2.4.Tests d'adsorption**

L'adsorption est simplement définie comme l'augmentation de la concentration d'un composant particulier à l'interface entre deux phases [Dabrowski, 2001; Noll et al., 1992]. Le processus d'adsorption des colorants dépend des propriétés des molécules de colorant et des caractéristiques de surface de l'adsorbant [Noroozi et al. 2007].

Des tests ont été réalisés avec un volume de 100 ml d'une solution du BM de concentration égale à 25 mg/l dans lequel on a immergé un film Fr et Fs. A des intervalles de temps de contact régulier, on effectue des prélèvements qui sont analysés par spectrophotomètre UV/Visible à  $\lambda = 663\text{nm}$ . La concentration résiduelle de colorant est obtenue à partir de la courbe d'étalonnage établie.

L'évolution du rendement d'élimination du bleu de méthylène à l'équilibre est suivie par le paramètre :

$$\mathbf{R \% = \frac{(C_0 - C_X)}{C_X} \times 100}$$

Où :

$C_0$  : Concentration initiale du colorant (mg/l).

$C_X$  : Concentration en colorant à l'instant t (mg/l) dans la solution.

## CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

### III.1 .Caractérisation de la triacétine et des films PLA (Fr et Fs) par la spectroscopie infra-rouge (ITRF)

La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier a été appliquée pour la caractérisation de :

- La triacétine utilisée dans la préparation des films en PLA.
- Des films en PLA rigides (Fr) et souples (Fs).

#### III.1.1. La triacétine

Conformément aux données de la littérature relative aux modes de vibration des groupements fonctionnels dans l'infrarouge, nous avons attribué les bandes d'adsorption enregistrées aux différentes fonctions existentes [52].

Ainsi le spectre de la triacétine (Figure III.11) met en évidence des groupements fonctionnels tels que la vibration C-H des groupes -CH<sub>2</sub> et -CH<sub>3</sub> entre 2948 et 2997 cm<sup>-1</sup>. La bande C=O qui caractérise la présence d'ester à 1723 cm<sup>-1</sup>. La bande d'absorption à 1250 cm<sup>-1</sup> spécifique à la vibration de la liaison C-O

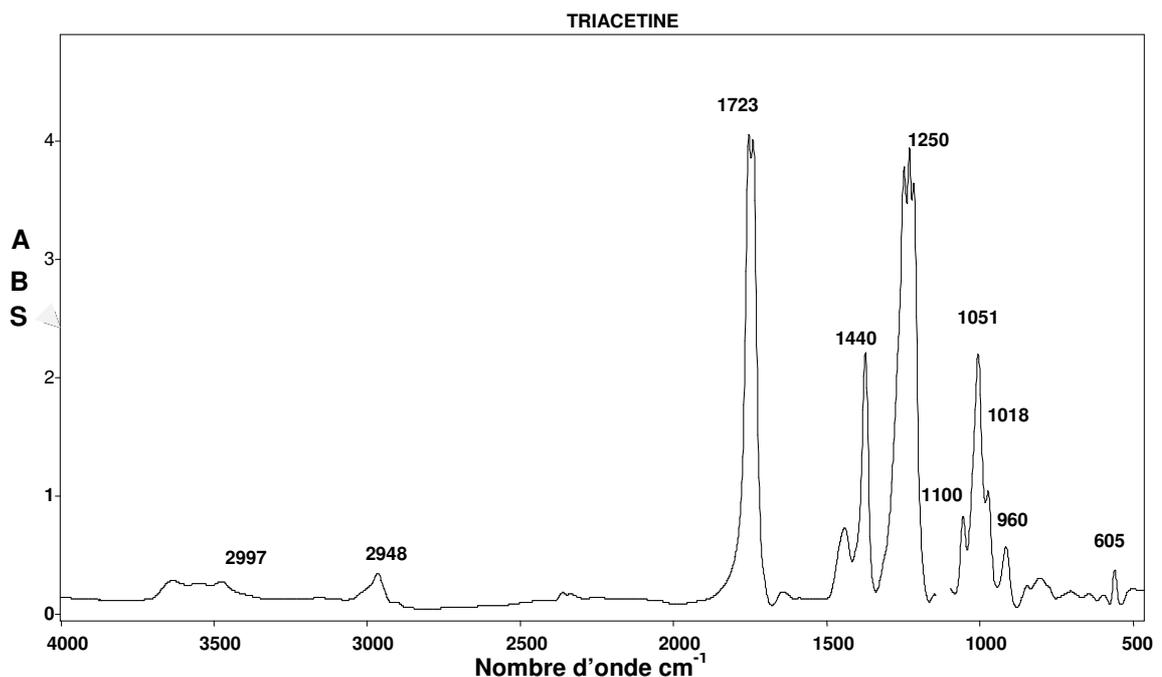
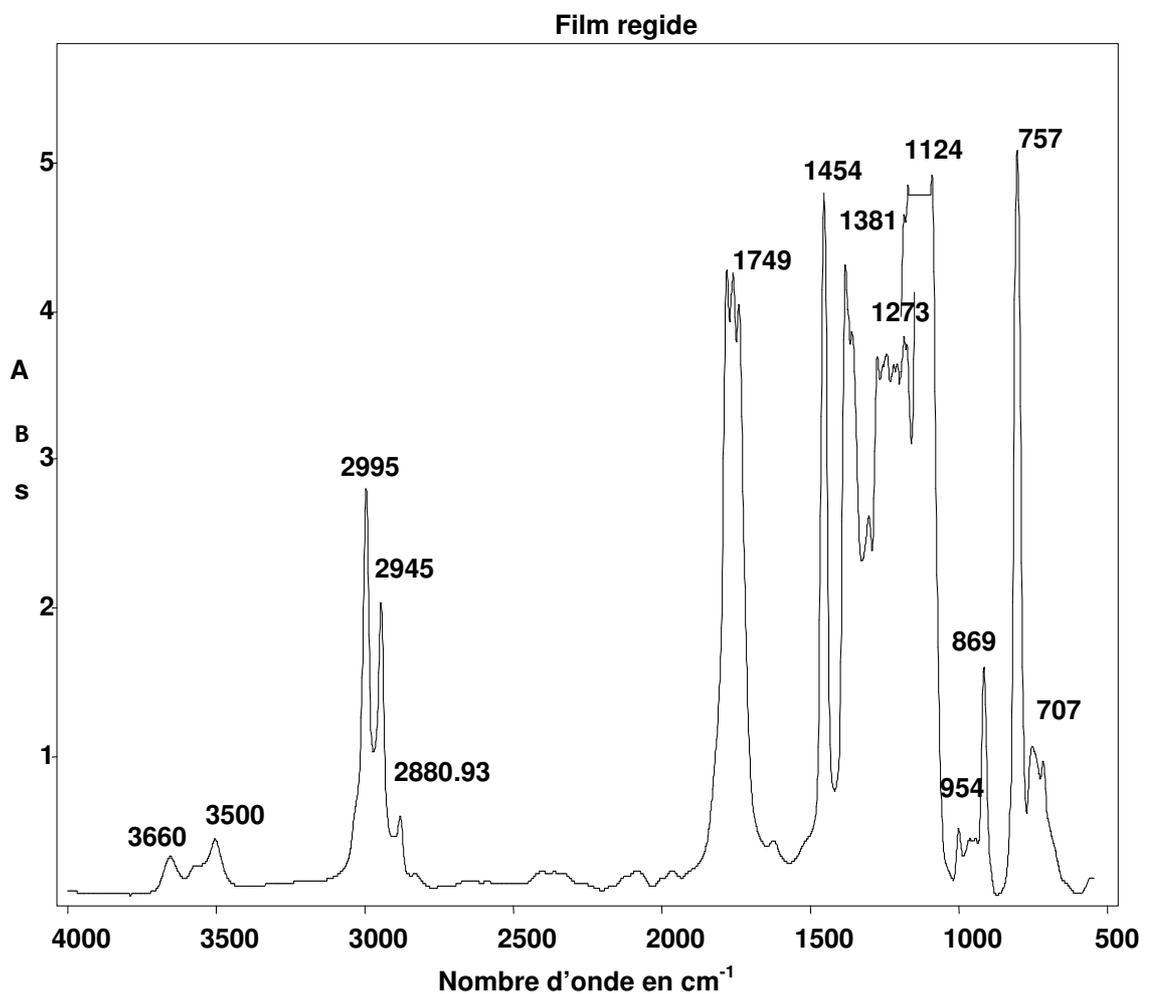


Figure III.11: Le spectre infrarouge de la triacétine

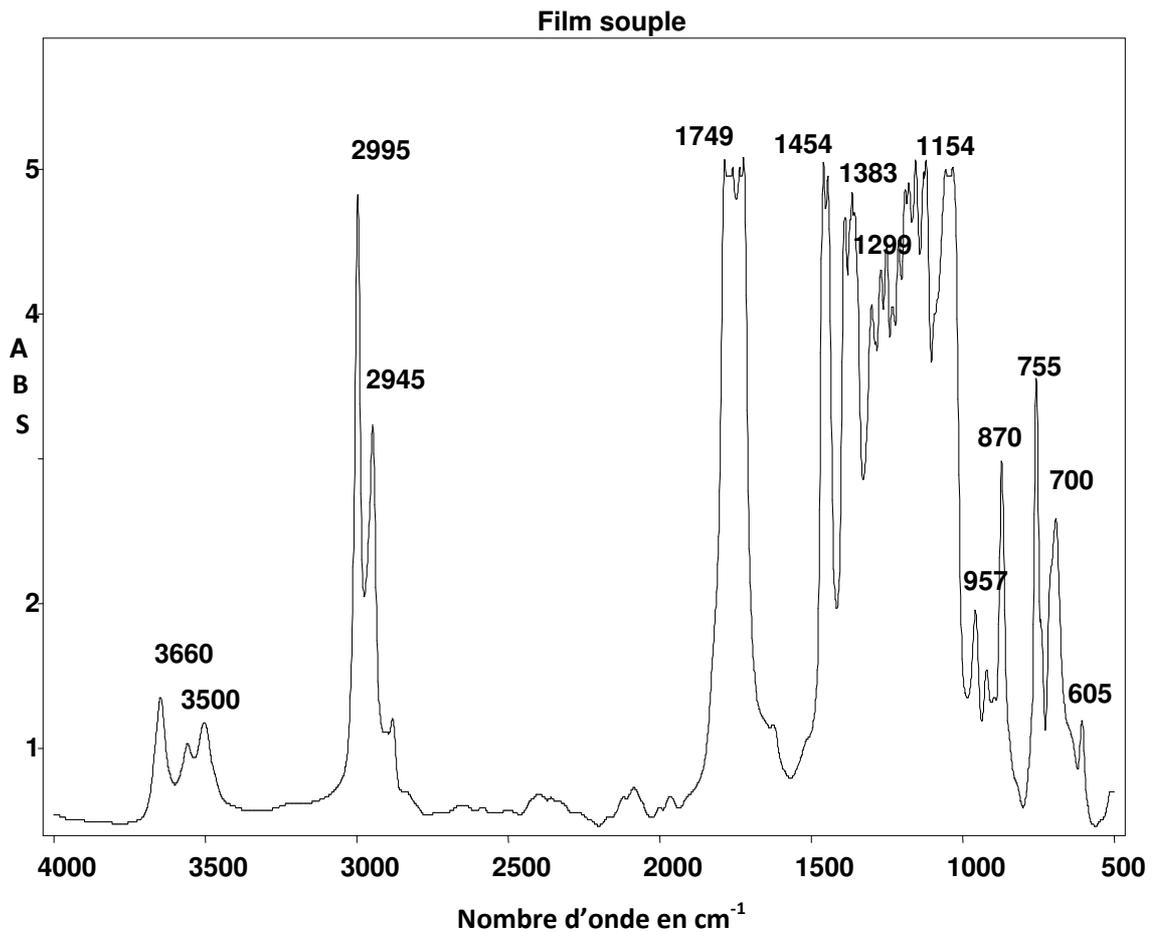
### III.1.2. Les films en PLA rigides et souples

Le spectre IRTF du PLA enregistré dans la zone spectrale comprise entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  pour les deux types de films, mettent en évidence une série de bandes d'absorption en accord avec la structure chimique. Fr (Figure III.12) et Fs (Figure III.13).

Ainsi, les groupements fonctionnels acides  $\text{C}=\text{O}$  et  $\text{C}-\text{O}$  sont marqués par les bandes 1749 (large) et 1454  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement. La zone d'absorbance comprise entre 3500 et 3660  $\text{cm}^{-1}$  correspond au groupement  $\text{OH}$  acide. Les fonctions  $\text{C}-\text{CH}_2$  et  $\text{C}-\text{CH}_3$  sont attribuées à la zone comprise entre 2995 et 2945  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III.12:** Spectre infrarouge du film rigide



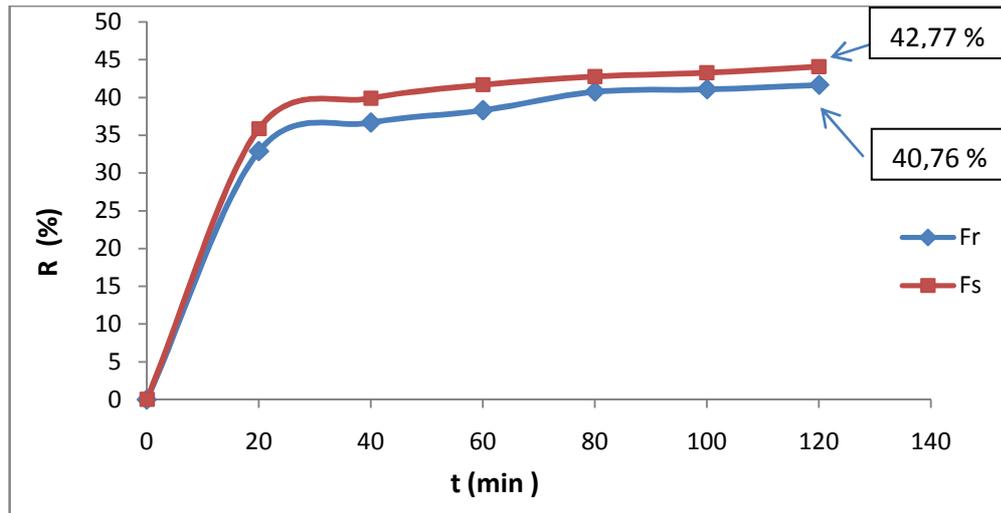
**Figure III.13:** Spectre infrarouge du film souple à 30 % de triacétine

Quant à la présence du plastifiant, dans le film Fs, il serait impossible de l'observer, car le PLA et le plastifiant possède en commun la même fonction notamment C=O.

### **III.2. Cinétique d'adsorption du BM sur les films en PLA souples et rigides**

La cinétique d'adsorption a été réalisée sur des films (Fr) et des films souples de pourcentage de triacétine égal à 50 % (Fs5).

Les prélèvements effectués au cours du temps permettent de suivre l'évolution du composé organique (BM) restant en solution. Les résultats sont présentés sur la figure (III.14).



**Figure III.14** : Cinétique d'adsorption du BM à  $\lambda=663$  nm pour les films Fr et Fs

à  $T^{\circ} = 25$  °c

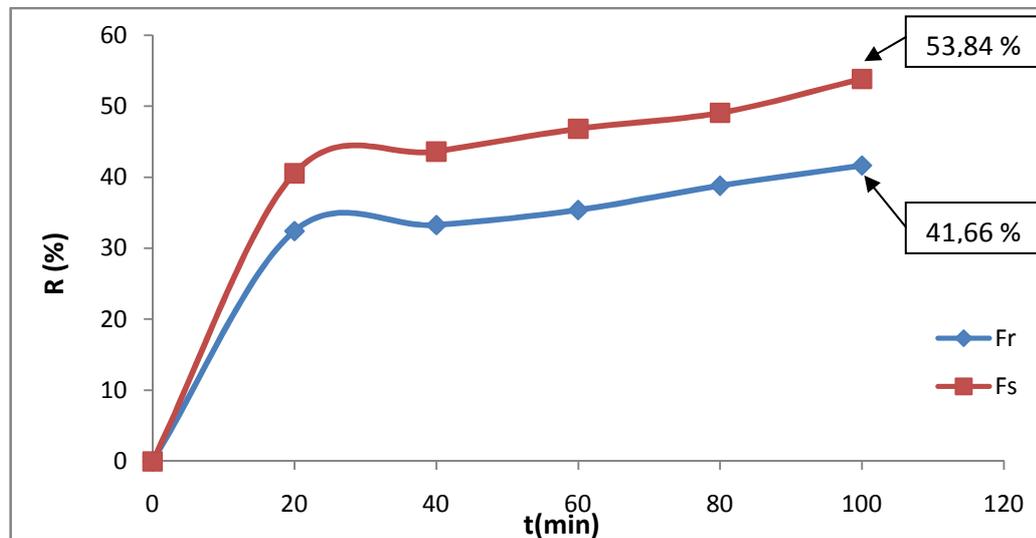
Les courbes montrent que la quantité adsorbée du BM augmente dans les 0 à 80 premières minutes de temps de contact. Après les quatre vingtièmes minutes, la quantité de colorant adsorbé par les deux types de film atteint un maximum et Par conséquent, toute augmentation du temps de contact a eu moins d'effet sur l'adsorption.

Nous avons noté un rendement d'élimination du BM dans le film souple (42,77 % pour Fs), plus ou moins élevé par rapport à celui obtenus avec les films rigides (40,76 % pour Fr). Cela est dû à l'effet de plastifiant.

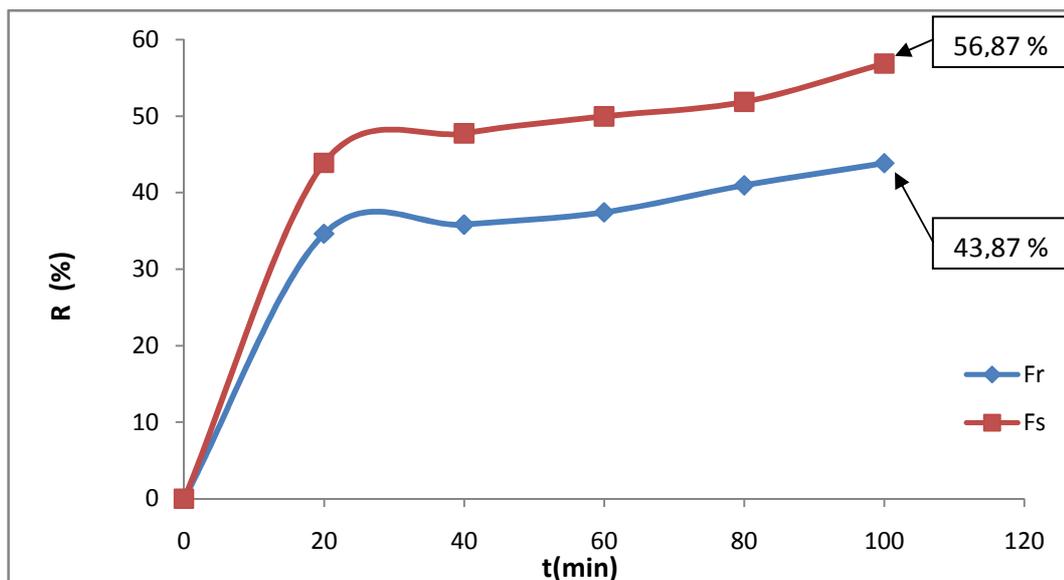
### III.2.1.Effet de masse

La masse du film est un facteur important, qui affecte la capacité de l'adsorption. La cinétique d'adsorption a été étudiée pour différentes masses des films (Fr et Fs5) allant de  $4,59 \cdot 10^{-3}$  g à  $40 \cdot 10^{-3}$  g.

Pour masse =  $4,59 \cdot 10^{-3}$  g



Pour masse =  $40 \cdot 10^{-3}$  g

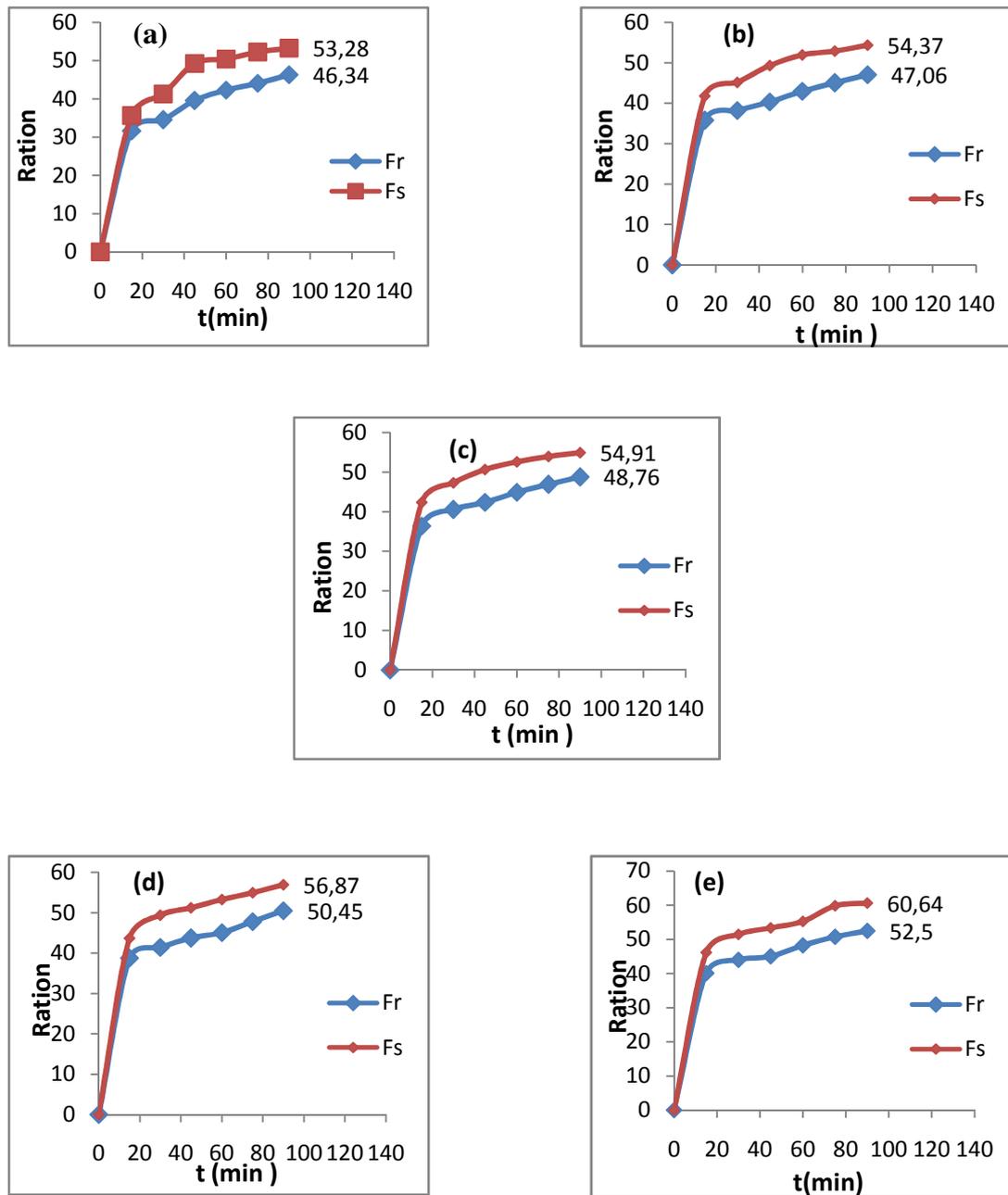


**Figure III.15:** Effet de masse des films Fr et Fs sur l'adsorption du BM

La figure III.15 montre que la quantité de BM absorbée augmente avec la masse du film. Cette croissance peut être justifiée par l'importance du nombre des sites d'adsorption dans les films. Par conséquent, nous avons sélectionné les films ayant une masse de  $40 \cdot 10^{-3}$  g. Pour l'étude cinétique d'adsorption du BM.

### III.2.2. Effet de concentration

L'effet de la concentration initiale du BM sur l'adsorption des films a été étudié en variant la concentration initiale du BM de 5 à 25 mg/l. (la figure III.16)



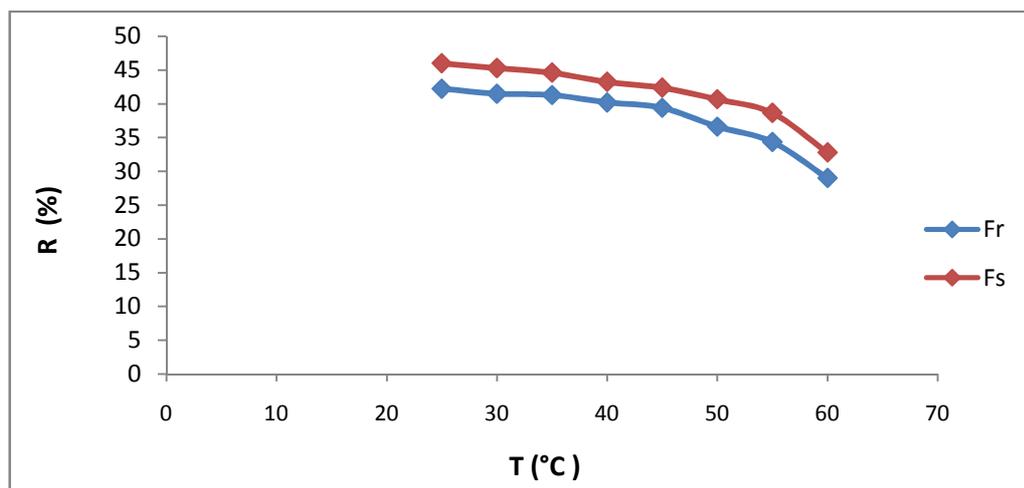
**Figure III.16:** Effet de concentration du BM sur l'adsorption de Fr et Fs

(a) :5 mg/l - (b) :10 mg/l - (c) :15mg/l - (d) :20 mg/l - (e) :25mg/l

D'après les résultats obtenus, on remarque que l'élévation de la concentration du bleu de méthylène dans la solution, entraîne une augmentation appréciable de sa quantité adsorbée. De ce fait, il semblerait que les films Fr et Fs utilisés possèdent suffisamment de sites d'adsorption pour éliminer 25 mg/l de BM.

### III.2.3.Effet de la température

Afin de déterminer la température optimale qui permet d'avoir la meilleure adsorption, des essais ont été effectués, en utilisant un bain marie, permettant le maintien de la température entre 25°C et 65°C. Les expériences ont été réalisées en immergeant un film PLA de masse égal à  $40 \cdot 10^{-3}$  g dans la solution du BM de concentration de 25 mg/l.



**Figure III.17 :** Effet de la température sur l'adsorption du BM par Fr et Fs

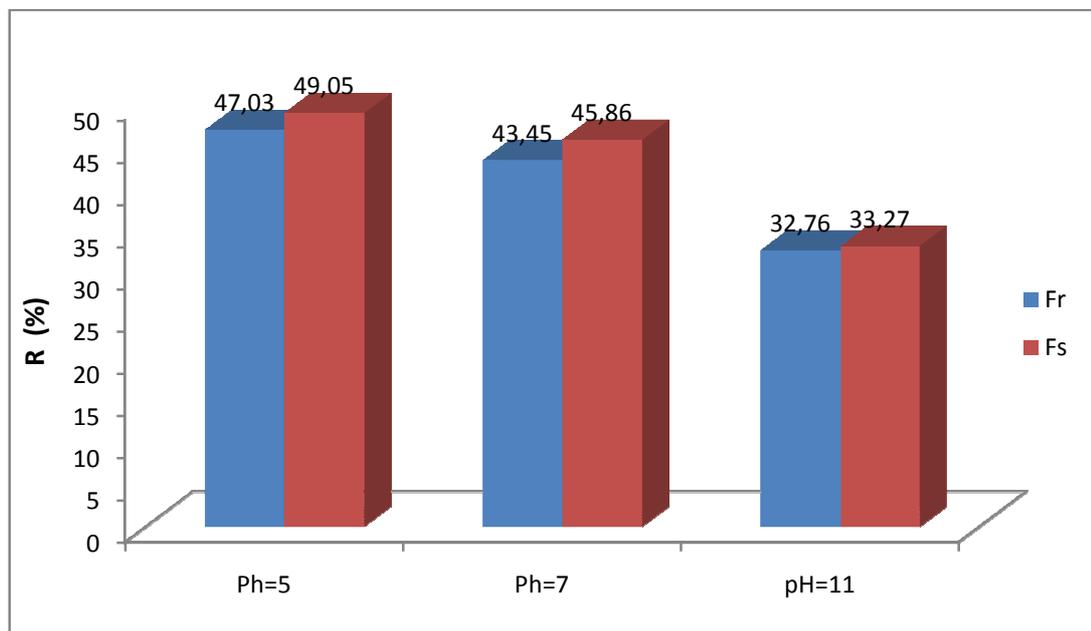
La figure III.17 montre une diminution du rendement d'élimination de BM adsorbée en fonction de l'augmentation de la température. L'élévation de la température défavorise le déroulement du phénomène d'adsorption. Les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température comprise entre 20 et 30°C.

Ce résultat pourrait être associé uniquement à une éventuelle dégradation du BM sous l'effet de la température. En effet, vu les données de la littérature relatives à la diffusion, l'élévation de la température favorise le transfert de matière dans les deux sens.

### III.2.4.Effet de pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration de BM égal à 25 mg/l et des films en PLA de masse égale à  $40.10^{-3}$  g.

L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. De la soude concentrée a été utilisée pour avoir des pH basiques. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.18.



**Figure III.18:** Effet de pH du BM sur l'adsorption de Fr et Fs

D'après la figure ci-dessus, nous constatons que les meilleurs rendements d'adsorption sont obtenus aux pH acides. En effet, le rendement augmente lorsque le pH diminue. Ainsi, le film souple (Fs) a un rendement plus important que celui du film rigide (Fr).

La structure cationique du BM peut être la raison des interactions plus accentuées du PLA ou même de la triacétine vis-à-vis du colorant. Ceci conduirait à une meilleure adsorption du film au pH=5.

## CONCLUSION

L'objectif de notre travail était de préparer des films en PLA rigides et plastifiés par la triacétine, et de tester le pouvoir adsorbant de ses films sur un colorant organique (BM) par l'étude de l'influence de certains paramètres tels que le temps de contact, la concentration du soluté, la masse de l'adsorbant, la température et le PH de la solution.

A travers les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption est lente et l'efficacité maximale atteint l'équilibre après quatre-vingts minutes d'adsorption.
- Le taux d'élimination du BM s'accroît avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant ( $Fr$ ) et ( $Fs$ ). Cela signifie que les sites du film augmentent et par conséquent une fixation du BM à la surface de l'adsorbant devient plus importante.
- L'augmentation de la concentration du colorant (BM) de 5 à 25 mg/l entraîne une augmentation du rendement d'élimination de 46 à 52 % pour les films rigides, et de 53 à 60 % pour les films souples respectivement. De ce fait, il semblerait que les films rigides et souples utilisés possèdent suffisamment de sites d'adsorption pour éliminer 25 mg/l de BM.
- Les meilleurs résultats sont obtenus dans le domaine de la température comprise entre 20 et 30°C. Ce résultat pourrait être associé uniquement à une éventuelle dégradation du BM sous l'effet de la température.
- Le phénomène d'adsorption dépend du pH du colorant (BM), cette dépendance est fortement liée à la charge de surface du film. Ainsi, une meilleure adsorption est observée pour des valeurs de pH acide.

La présence de la triacétine comme plastifiant au sein des films a joué un rôle positif sur l'amélioration de l'adsorption du colorant (BM). Cela s'explique par le fait que le plastifiant réduit les forces de liaisons inter-chaînes et par conséquent un film souple adsorbe plus qu'un film rigide.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a présenté un intérêt considérable pour l'étude de la structure et l'identification des composants de nos films en PLA ainsi que du plastifiant.

En conclusion, cette étude pourrait être approfondie sur l'adsorption des colorants organiques anionique ou non ioniques ou tout autre principe actif .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1]. Wyart, D. Les polymères biodégradables. Techniques de l'Ingénieur AM 3 (2007) : p .579-589
- [2].Garlotta,D. « Revue de la littérature sur le poly (acide lactique) ». Journal des polymères et de l'environnement, vol. 9 N°2, (2001): p. 63-84.
- [3].Datta, R. and M. Henry, « Acide lactique: les progrès récents dans les produits, les processus et les technologies». Journal de la technologie chimique et de la biotechnologie, Vol .81 ; (2006) : p .1119-1129.
- [4].Chahal, S.P. and J.N. Starr, « Acide lactique, dans l'Encyclopédie de l'industrie chimique » ; 7e édition, Ullmann ,2006.
- [5]. Kamm, B., P.R. Gruber, and M. Kamm, Bioraffineries « Procédés et produits industriels, dans Encyclopédie de l'Industrie chimique» ; 7 édition, Ullmann, 2006.
- [6].Linnemann, B., M.S. Harwoko, and T. Gries, «Fibres de polylactide (PLA) ».Fibres chimiques International ; vol.53 N°6 (2003): p. 426-433.
- [7].Gruber, P. and M. O'Brien, « Polylactides "NatureWorks™ PLA", dans Biopolymères. Polyesters III ». Applications et produits commerciaux, (2002) : p. 235–250.
- [8].Balkcom, M., B. Welt, and K. Berger, acide polylactique , Florida Cooperative Extension Service, Institut des sciences alimentaires et agricoles, Université de Floride.(décembre 2002).
- [9]. Flieger, M., M. Kantorová, A. Prell, T. Rezanka, and J. Votruba , « Plastiques biodégradables provenant de sources renouvelables» ; vol.48 N°1 ,(2003): p. 27-44.
- [10]. Twarowska-Schmidt, K., « Évaluation de la pertinence de certains polymères biodégradables pour la formation de fibres en Europe de l'Est », vol.12 N°2(2004).
- [11].Gupta,B.,N.Revagade,andJ.Hilborn, « Fibre de l'acide polylactique: un aperçu sur le progrès de la science des polymères », 2007: p. 455-482.
- [12]. Vink, E.T.H., K.R.R. bago, D.A. Glassner, and P.R. Gruber, « Applications de l'évaluation du cycle de vie à la production de polylactide NatureWorks™ (PLA) ». Dégradation et stabilité des polymères, vol .80 (2003): p. 403-419.

- [13]. Auras, R., B. Harte, and S. Selke, « Un aperçu des polylactides comme matériaux d'emballage ». *Biosciences macromoléculaires*, vol. 4, N° 3 (2004): p. 835-864.
- [14]. Gupta B, Revagade N, Hilborn J. Poly (acide lactique) fibre: un aperçu. *Progres des science des polymères*, vol 32 N°5 , (2007) p: 455-82.
- [15]. Erwin T.H. Vink, Karl R. Rabago, David A. Glassner, Patrick R. Gruber. « Applications de l'évaluation du cycle de vie à la production de NatureWorks TM polylactide (PLA) », *Dégradation et stabilité des polymères*, vol 80 N°5,(2003) :p.403-419.
- [16]. Garlotta D. « une revue de la littérature de l'acide polylactique ». *Journal des polymères de l'environnement*; vol.9 N°2 (2001) : P .63–84,
- [17]. Yu Kyung Jung, Tae Yong Kim, Si Jae Park et Sang Yup Lee . « Ingénierie métabolique d'*Escherichia coli* pour la production d'acide polylactique et de ses copolymères ». *Biotechnologie*, vol.7 N°6 ,(2012) :P.199-212.
- [18]. Yu Kyung Jung, Tae Yong Kim, Si Jae Park et Sang Yup Lee. « Ingénierie métabolique d'*Escherichia coli* pour la production d'acide polylactique et de ses copolymères ». *Biotechnologie*, vol.7 N°4 (2010) :p.161-171.
- [19]. Drumright RE, Gruber PR, Henton DE. La technologie de l'acide polylactique. *Les polymères* ; vol 12 N°6 , (2000): p.1841.
- [20]. M. Pyda et B. Wunderlich, «Capacité calorifique inversée et non réversible du poly (acide lactique) dans la région de transition vitreuse par TMDSC», *Macromolécules*, vol. 38, (1er décembre 2005), p. 10472-10479.
- [21]. M. Arnoult, E. Dargent et J. F. Mano, «Fragilité de phase amorphe mobile dans les polymères semi-cristallins: Comparaison du PET et du PLLA», *Polymère*, vol 48 n°9 (février 2007), p. 1012-1019.
- [22]. Anders Södergård et Mikael Stolt, «Propriétés des polymères à base d'acide lactique et leur corrélation avec la composition», *Progrès dans la science des polymères*, vol. 27 n°1 (juillet 2002), p. 1123-1163.
- [23]. Perepelkin, K.E., « Chimie et technologie des fibres chimiques; Fibres de polylactide: Fabrication, propriétés, utilisation, perspectives ». *Chimie des fibres*. Vol 34 n°2 (2002): p. 85-100.

- [24]. Aou, K., S. Kang, and S.L. Hsu, « Étude morphologique sur le rétrécissement thermique et la stabilité dimensionnelle associés à l'acide polyacétique (acide lactique) ». *Macromolécules*, vol 38, (2005) : p. 7730-7735.
- [25]. Auras, R., G. Kale, and S.P. Singh, « Comparaison de la dégradabilité des paquets de poly (lactide) dans les conditions de compostage et d'exposition ambiante ». *Technologie et science de l'emballage*, Vol 20,(2007): p. 49-70
- [26]. Schmack, G., B. Ta'ndler, G. Optiz, R. Vogel, H. Komber, L. Ha'ussler, D. Voigt, S. Weinmann, M. Heinemann, and H.-G. Fritz, « Filage à haute vitesse de différentes catégories de polylactides ». *Journal de la science des polymères appliqués*, vol.91(2004) : p. 800-806.
- [27]. Zhang, G., J. Zhang, S. Wang, and D. Shen, « Miscibilité et structure de phase des mélanges binaires de polylactide et de poly (méthacrylate de méthyle) ». *Journal de la science des polymères : Partie B: Polymère Physiques*, vol. 41 (2003) : p. 23-30.
- [28]. Ouchi, T. and Y. Ohya, « Conception de copolymères de lactide en tant que biomatériaux ». *Journal de la science des polymères : Partie A: chimie des polymères*, vol 42 N° 6 (2004) : p. 453-462.
- [29]. Sheth, M., R.A. Kumar, V. Dave', R.A. Gross, and S.P. Mccarthy , « Mélanges de polymères biodégradables de poly (acide lactique) et de poly (éthylène glycol) ». *Journal de la science des polymères appliqués*, vol 66 (1997) : p. 1495-1505.
- [30]. Park, C.H., E.Y. Hong, and Y.K. Kang, « Effets de la vitesse de rotation et du traitement thermique sur les propriétés mécaniques et la biodégradabilité des fibres de poly (acide lactique) ». *Journal de la science des polymères appliqués*, vol.103 (2007): p. 3099-3104.
- [31]. Sarasua J.R. , A. Lopez Arraiza, P. Balerdi, and I. Maiza, « Cristallinité et propriétés mécaniques des polylactides optiquement purs et de leurs mélanges ». *Science des polymères*, vol. 45 (2005): p. 745-753.
- [32]. Mezghani, K. and J.E. Spruiell, « Filature à haute vitesse de filaments de poly (acide L-lactique) ». *Journal de la science des polymères: Partie B: Polymères Physiques*, vol.36 (1998) : p. 1005-1012.

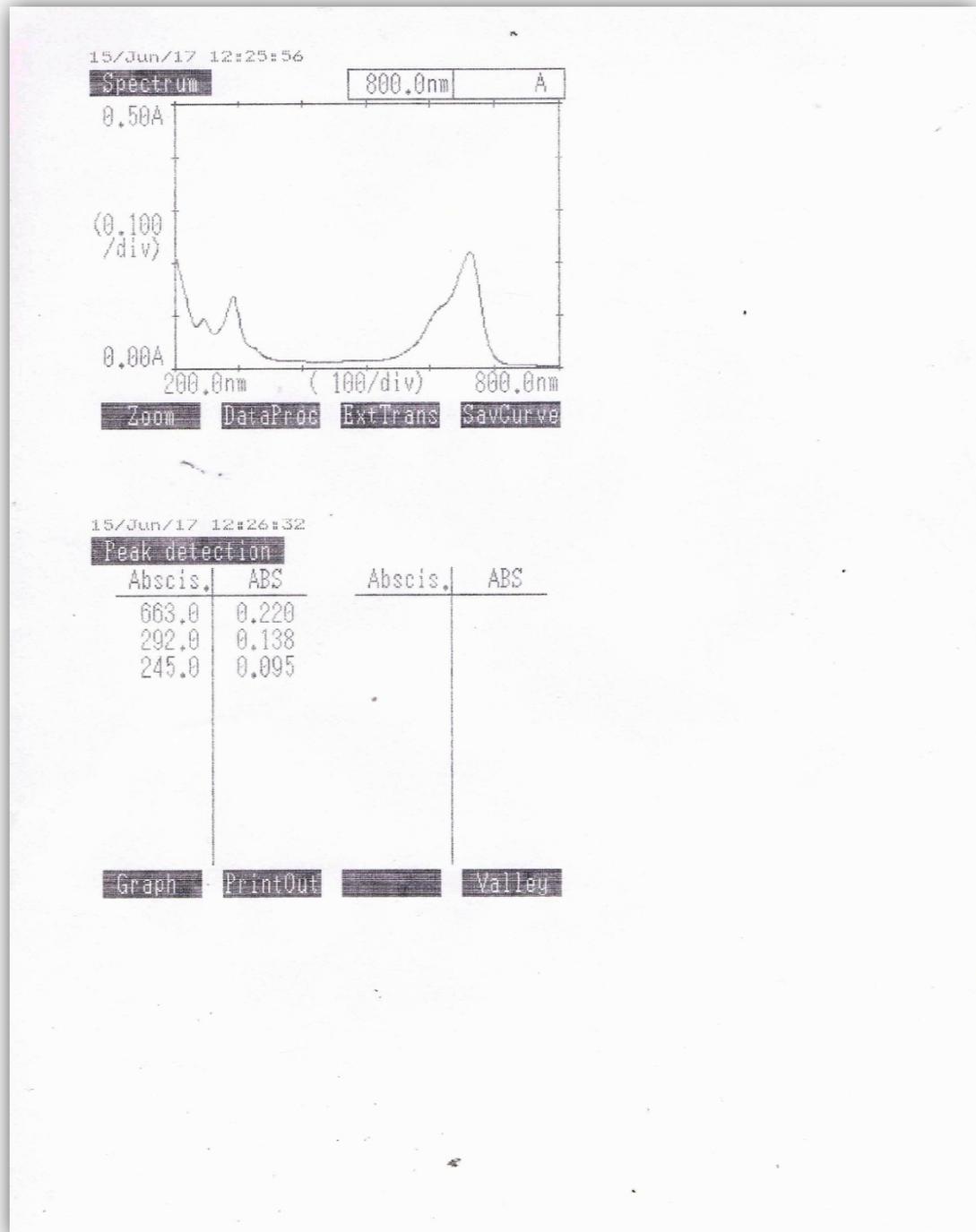
- [33]. Mano, J.F. and Y. Wang, « Rôle de l'histoire thermique sur le comportement thermique du poly (acide L-lactique) étudié par microscopie optique ». *Journal d'analyse thermique et de calorimétrie*, vol 80 N°1 (2005): p. 171-175.
- [34]. Yamane H. and S. K., « Effet de l'addition de poly (acide D-lactique) sur la propriété thermique du poly (acide L-lactique) ». *Polymères*, vol 44 N° 3 (2003): p. 2569-2575.
- [35]. Hagen, R., « Nouveau procédé pour réduire le prix de revient du polylactide ». *Fibres chimiques International*, vol 50 (décembre 2000): p. 540-541.
- [36]. Ehrenstein. G. W, Montagne. F, *Matériaux polymères; structure, propriétés et applications*, Hermès Science Publications, Paris, 2000, P: 148-153.
- [37]. Champetier. G, Monnerie. L, *Composés macromoléculaires naturels et synthétiques: Introduction a la chimie macromoléculaire*, Masson et Cie, Paris, 1969, P: 485-580.
- [38]. Sears, J.K.; Darby, J.R. *La technologie des plastifiants*, New York, Willey & Sons Ed., 1982, 1 166.
- [39]. Suyatma, N.E. développement de films biodégradables a base de chitosane: Eudes du mélange chitosane/PLA de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de doctorat, REIMS : Université de Reims, 16/06/ 2006, 242.
- [40]. A. Marcilla et M. Beltrán, *Mécanismes de l'action des plastifiants dans le manuel des plastifiants*. Toronto, Canada: Chem. Tec Laboratories, Inc. 2002, 108-120.
- [41]. Trotignon, J.-P. ; Verdu, J, Dobraczynski , A. et al. *Matières Plastiques: Structures propriétés, mise en œuvre, normalisation*. AFNOR/Nathan, Paris. 1996.25.
- [42]. Guthrie et al. *Étude bibliographique : les huiles végétales*[en ligne]. Disponible sur : < [hal.inria.fr/docs/00/04/84/93/PDF/5a\\_Partie\\_I.pdf](http://hal.inria.fr/docs/00/04/84/93/PDF/5a_Partie_I.pdf) > (consulté le 16.08.2010).
- [43]. Santosa, F.X.B.; Padua, G.W. Propriétés de traction et absorption d'eau de feuilles de zéine plastifiées avec des acides oléique et linoléique. *J. Agric. Nourriture Chem.* 1999, vol 47 :p. 2070-2074.
- [44]. Nass, L.I.; Heiberger C.A. *Encyclopédie du PVC*. Marcel Dekker Inc. Ed., Vol. 2, Chapitre 3: Krauskopf L.G. *Plastifiants: types, propriétés et performances*, 1988.
- [45]. Y.J.M. Montgomery, *Ingénieurs conseil, INS: Traitement de l'eau principales et conceptions*, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [46]. Sedira N. *Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes*, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.

- [47]. N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin et B. Yaron, éditeurs, Springer-Verlag, Berlin (1989), pp. 37-90.
- [48]. Kanouri R. Labide A. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [49]. N. moussaoui et a. Benmounah, Contribution à l'étude de la biosorption des produits organique, phénol et 4-nitro phénol. Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2011.
- [50]. Chouat M. laboubi F. Étude de l'adsorption du bleu méthylène par charbon actif, Mémoire de Master, Université Mohamed Khaider-Biskra, Juin 2013.
- [51]. Aissa A. Étude de la dégradation photo catalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Thèse de Doctorat, Université Mentouri -Constantine-, 2010/2011.
- [52]. G. SOCRATES, Fréquence des groupes caractéristiques frangés, publication de Willey, New York, 1980.

## APPENDICES

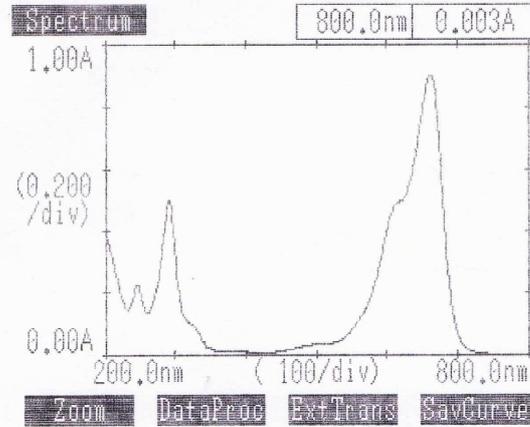
**Appendice A** : Les spectres d'absorbance UV-visible du bleu de méthylène pour deux concentrations extrêmes en BM

- $C = 5 \text{ mg/l}$



- C= 25 mg/l

15/Jun/17 12:08:06.



15/Jun/17 12:08:41

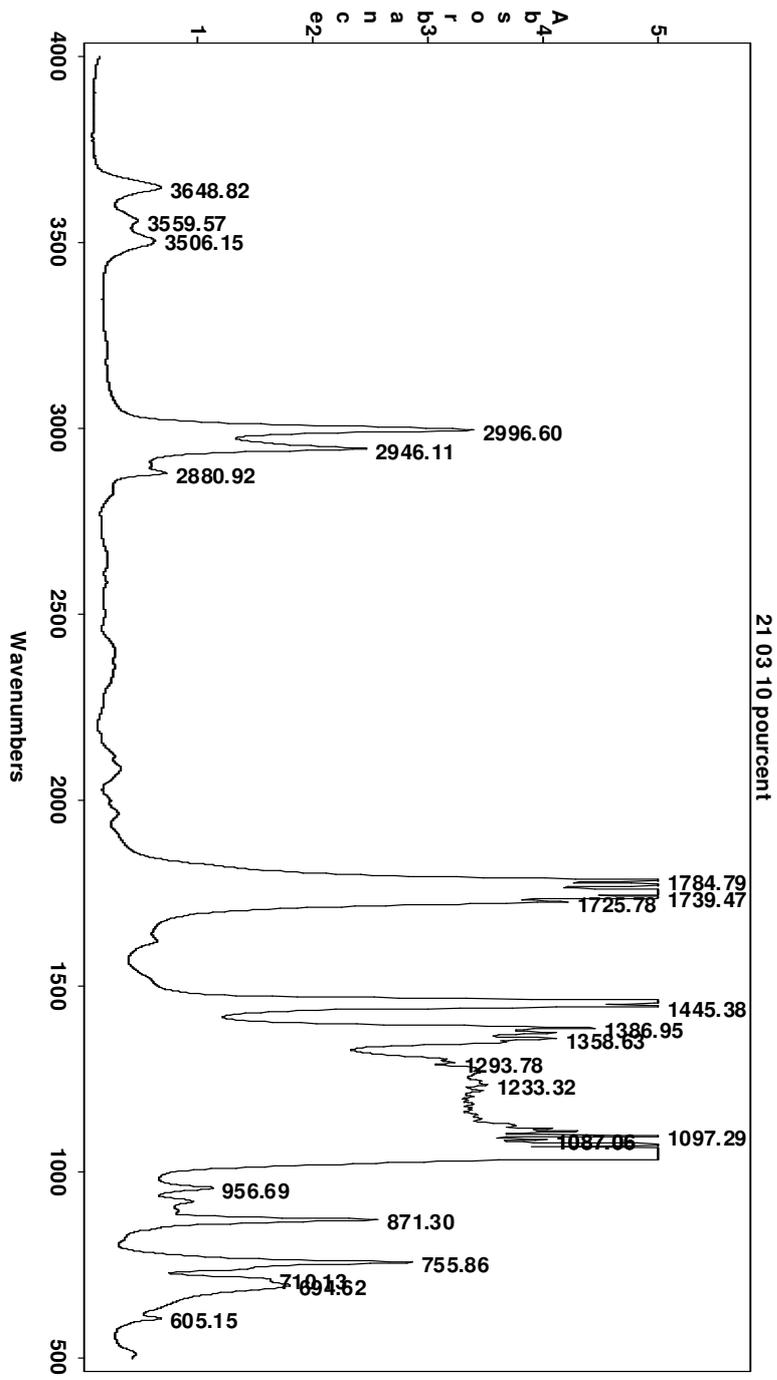
Peak detection

Abscis.	ABS	Abscis.	ABS
663.0	0.903		
292.0	0.495		
246.0	0.226		

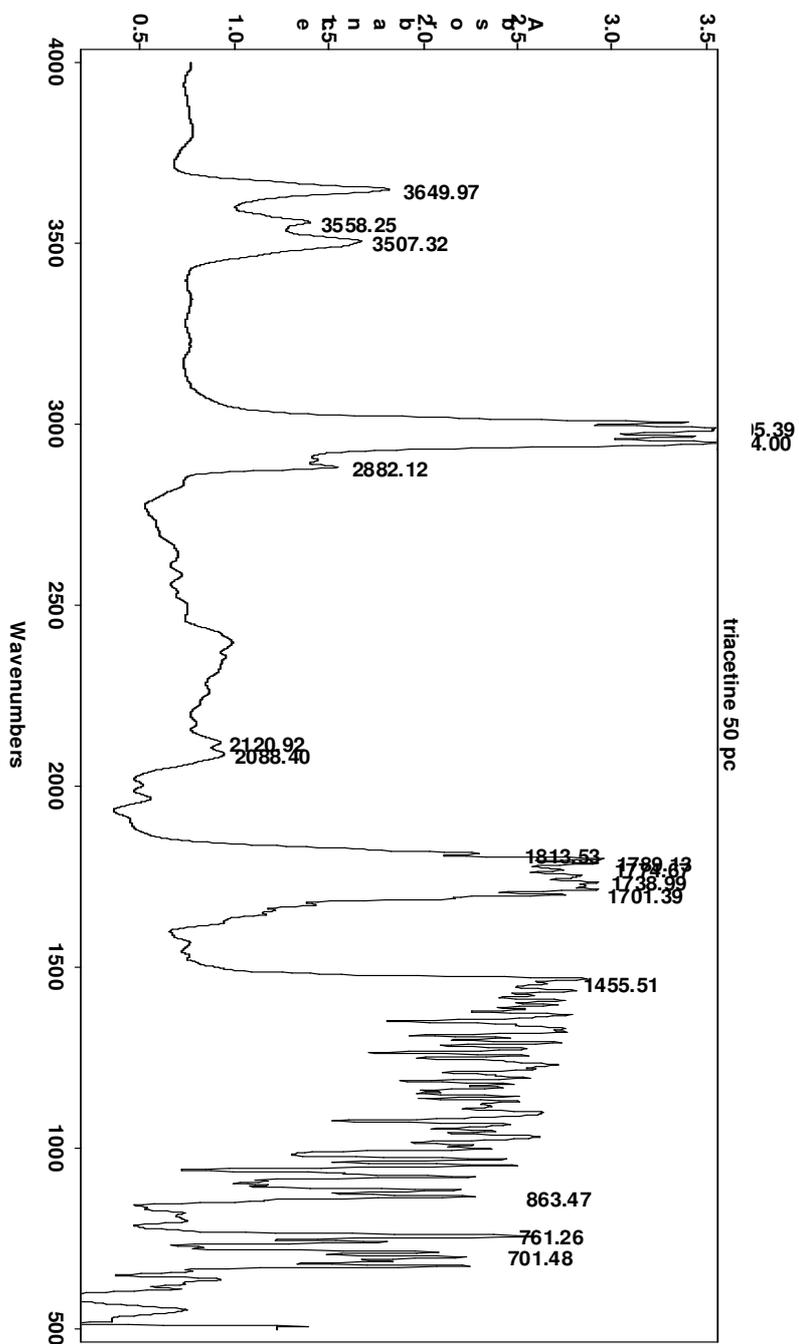
Graph PrintOut Valley

- Film souple (10 % de triacétine)

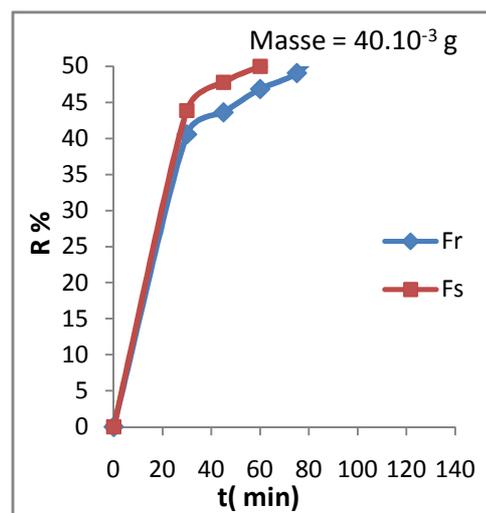
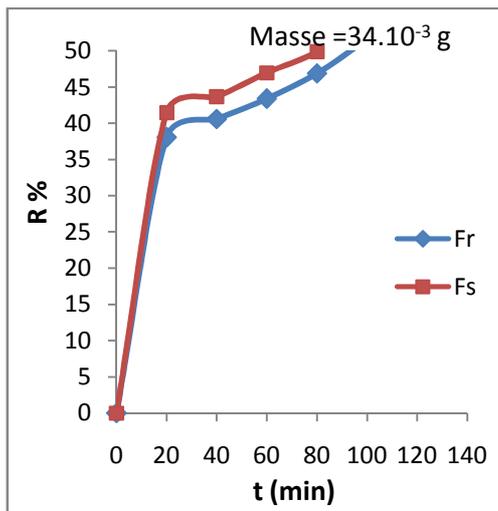
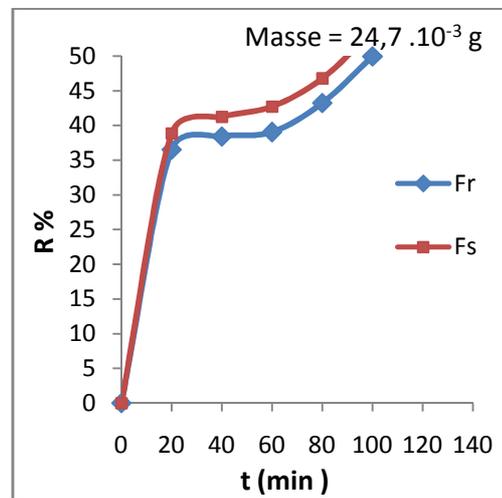
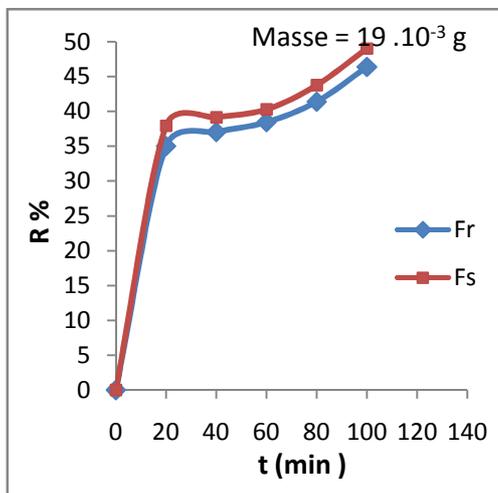
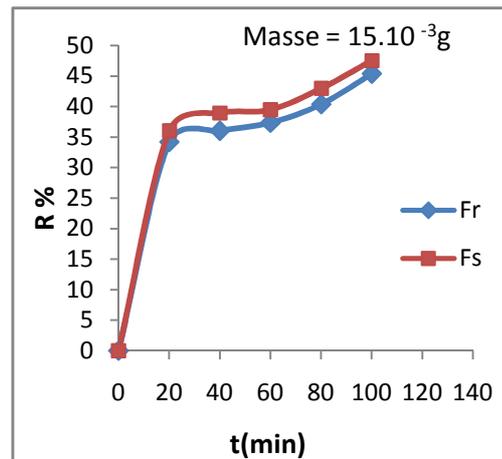
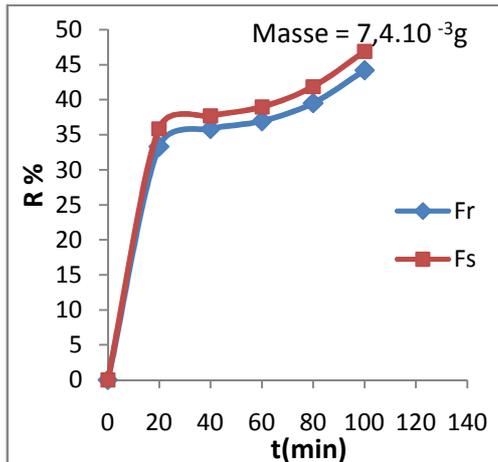
## APPENDICES B



- Film souple (50 % de triacétine)

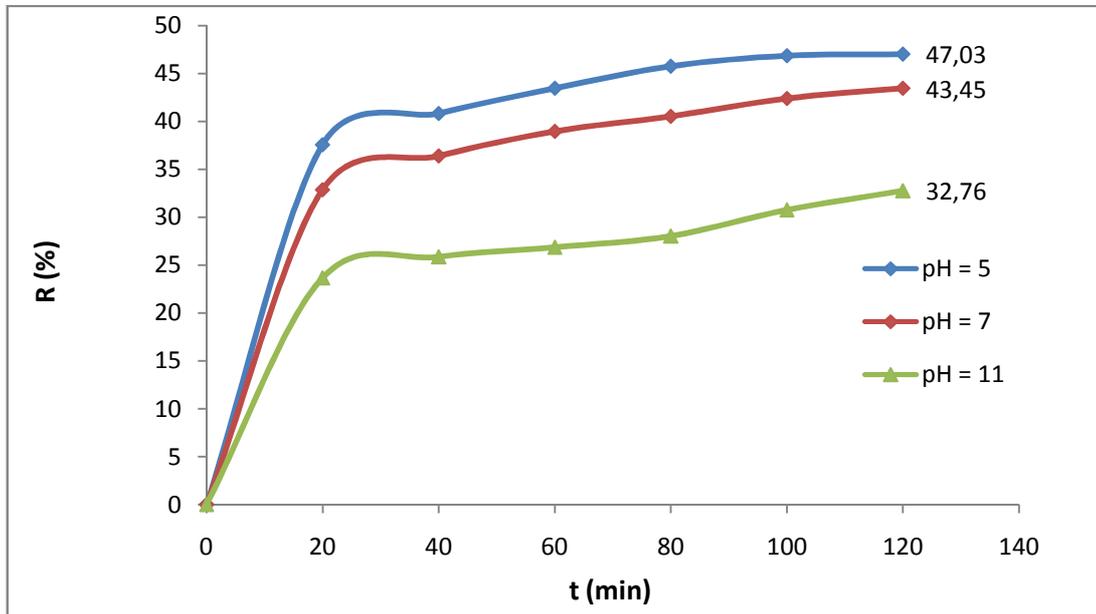


• Effet de Masse



- **Effet de PH**

- **Cas des films rigide (Fr)**



- **Cas des films souples (Fs)**

