UNIVERSITE YAHIAFARES DE MEDEA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE

Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **:**

Master En Chimie

Spécialité :
Chimie Macromoléculaire

Par :
ALOUANI Abdelfetah

HANOU Oussama

Thème :

Préparation et caractérisation des biofilms à base d'un biopolymère

Soutenu publiquement/ le :18 /06 /2022, devant le jury composé de :

BOUCHERIT .N	Grade : MCA	UYF.Medea	Président
KIRDI.R	Grade : MCB	UYF.Medea	Examinatrice
ARBIA.W	Grade : MCA	UYF.Medea	Encadreur

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

En premier lieu, nous tenons à remercier ALLAH le tout puissant pour nous avoir donné la force et la volonté à finaliser ce travail.

Nous voudrons témoigner de nos remerciements et nos gratitudes à notre promotrice M^me^ ARBIA.W, pour nous avoirencadré, pour la confiance qu'elle nous a accordé, pour le temps précieux qu'elle nous a consacré, son assistance, sa disponibilité, sa compréhension et ses conseilsqui nous a beaucoup aidé à réaliser ce travail.

Nous remercions, sincèrement nos parents, qui étaient toujours à nos cotés.

Nos profonds remerciements s'adressent aux membres de jury qui nous ont honoré en examinant notre travail.

Nous tenons à remercier également Mr Bouchachi, chef département de science de matière, qui nous a beaucoup aide.

Un grand merci aussi à tous les enseignants du Département de Sciences de la Matière.
Sans oublier ceu qui ont participé de prés ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

J'ai le grand honneur de dédier ce travail:

A ceux qui m'ont donnée la vie, la lumiére de mes yeux mes parents.

Ma très chère et précieuse mére, je ne trouve pas les mots pour exprimer ma gratitude en vers tout ce que tu as fait pour moi, pour ton soutien et aide, tu étais toujours à mes cotés;
Mon père pour tout les efforts qu'il a fait pour me render heureux;
***Je vous serai éternellement reconnaissant**.*

A mes très chères sœurs FERIEL ET YOUSRA

A toute ma famille,

A toute personne que j'aime et qui m'aime.

A mon chèr ami oussama et sa famille,
je ne pourrai jamais oublier les années que nous avons passé à l'Université de Médéa, et tous les moments de joies et de peines qu'on passé ensemble

A tous mes amis : Ayoub, Mohamed et bilel

A tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin à la Réalisation de ce travail

Abdelfetah

J'ai le grand honneur de dédier ce travail :

Plus particulièrement à
La mémoire de ma chère Mère Allah yerhamha

Mon père que dieu le protégé,

et mon adorable frère Abdelhak et ma grande soeur Yamna

à mon camarade Abdelfateh et sa famille

et à toute ma famille et mes amis .

Oussama

ملخص
الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير زيت الزيتون ومحلول السليلوز الكربوكسى ميثيل (2٪) ومحلول الشيتوزان (3٪) على التحلل الحيوي وامتصاص الماء. تمت إضافة هذه المواد بمعدل 4 مل و 8 مل و 12 مل. أظهر التوصيف بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء للأغشية المختلفة ظهور قمم الاهتزاز المميزة لكل مادة بالإضافة إلى النشا. أظهرت دراسة القابلية للتحلل الحيوي أنه كلما زاد حجم زيت الزيتون أو الشيتوزان ، زادت قابلية التحلل الحيوي مع أقصى قدر من التحلل البيولوجي بنسبة 64.4٪ من غشاء النشاء / 12 مل من زيت الزيتون و 58.78٪ من الغشاء النشا / 12 مل من الشيتوزان. بالنسبة للسليلوز الكربوكسى ميثيل اضافة 4 مل يسمح بالحصول على تحلل حيوي بنسبة 64 ٪. تؤدي الزيادة في هذا الحجم إلى انخفاض قابلية التحلل البيولوجي والذوبان في الماء. نلاحظ أن التحلل البيولوجي في التربة السوداء أفضل من التحلل في التربة العادية. أظهرت نتائج امتصاص الماء أن الغشاء القائم على النشا (التحكم في الغشاء) والغشاء النشا /السليلوز الكربوكسى ميثيل 4 مل، وغشاء النشا / السليلوز الكربوكسى ميثيل 8 مل، وغشاء النشا / الشيتوزان 4 مل وغشاء النشا / الشيتوزان 8 مل وبلغت معدلات امتصاص الماء 31.79٪ ، 57.08٪ ، 72.14٪ ، 57.73٪ ، 92.1٪ على التوالي.
الكلمات الأساسية: النشا ، الملدنات ، الشيتوزان ،التحلل البيولوجي ، الامتصاص ، الأغشية الحيوية ، كربوكسي ميثيل سيليلوز

ABSTRACT
The objective of this work is the study of the influence of olive oil, carboxymethyl cellulose solution (2%) and chitosan solution (3%) on biodegradability and water absorption. starch-based biofilms. These additives were added at a rate of 4m, 8ml and 12ml. The characterization by infrared spectroscopy of the various membranes prepared showed the appearance of the characteristic peaks of each substance in addition to those of starch. The study of biodegradability showed that the more the volume of olive oil or chitosan increases, the more the biodegradability increases with a maximum of biodegradability of 64.4% of the membrane starch/12 ml of olive oil and 58.78% of the membrane starch/12ml chitosan. For me CMC the addition of 4 ml of CMC allows to obtain a biodegradability of 64%. The increase in this volume causes a reduction in biodegradability and dissolution in water. Note that the biodegradation in the black soil is better than that obtained in the soil. The results of water absorption showed that the starch-based membrane (membrane control), the starch/CMC membrane at 4 ml, the starch/CMC membrane at 8 ml, the starch/chitosan membrane at 4 ml and the 8ml starch/chitosan membrane had water absorption rates of 31.79%, 57.08%, 72.14%, 57.73% and 92.1%, respectively.
Key words: starch, plasticizer, chitosan, CMC, biodegradability, absorption and biofilms.

Résumé
L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence de l'huile d'olive, la solution de carboxyméthyle cellulose (2%) et la solution chitosane (3%) sur la biodégradabilité et l'absorption de l'eau des biofilms à base d'amidon. Ces additifs ont été ajoutés à raison de 4m, 8ml et 12ml. La caractérisation par spectroscopie infra-rouge des différentes membranes préparées a montrés l'apparition des pics caractéristiques de chaque substance en plus de ceux de l'amidon. L'étude de la biodégradabilité a montré que plus le volume d'huile d'olive ou de chitosane augmente plus la biodégradabilité augmente avec un maximum de biodégradabilité de 64.4% de la membrane amidon/12 ml d'huile d'olive et 58.78% de la membrane amidon/12ml chitosane. Pour me CMC l'ajout de 4 ml de CMC permet d'obtenir une biodégradabilité de 64%. L'augmentation de ce volume provoque une réduction de la biodégradabilité et de la dissolution dans l'eau. Notons que la biodégradation dans le terreau est meilleure par rapport à celle obtenue dans le sol. Les résultats de l'absorption d'eau a montré que la membrane à base d'amidon (membrane témoin), la membrane amidon/CMC à 4 ml, la membrane amidon/CMC à 8 ml, la membrane amidon/chitosane à 4 ml et la membrane amidon/chitosane à 8 ml ont des taux d'absorption d'eau de 31.79%, 57.08%, 72.14%, 57.73% et 92.1%, respectivement.
Mots clés : amidon, plastifiant, chitosane, CMC, biodégradabilité, absorption et biofilms

SOMMAIRE

Résumé I
Liste des tableaux IV
Liste des figures : V
Liste des Abreviations VII
Introduction Générale 1
CHAPITREI: Généralité sur Les biopolymères 4
I. 1. Historique 4
I. 2. Définition 4
I. 3. Classificationdes biopolymères 5
I. 4. Caractéristiques des biopolymères 6
I. 5. Domaines d'application des biopolymères: 7
I. 6. Les types de biopolymères 8
I. 6. 1. La Chitine 8
I. 6. 1. 1. Définition et structure chimique 8
I. 6. 2. Le chitosane 10
I. 6. 2. 1. Définition et structure chimique 10
I. 6. 2. 2. Les propriétés biologiques et physico- chimiques du chitosane 12
I. 6. 3. 1. Définition et structure chimique 14
I. 6. 3. 2. Composition et structure primaire de l'amidon 14
I. 6. 3. 3. Les propriétés physiques et chimiques de l'amidon 16
I. 6. 3. 4. Comportement hydrothermique des grains d'amidon 17
I. 6. 4. Le carboxyméthyl cellulose (CMC) 18
I. 6. 4. 1. Définition et structure chimique 18
I. 6. 4. 2. Obtention du carboxyméthyl cellulose 18
CHAPITREII: LES BIOFILMS 25
II. 2. Définition d'un biofilm 21
II. 3. Mise en forme des films 23
II. 3. 1. Procédés par voie sèche 23
II. 3. 2. Procédés par voie humide 24
II. 4. La biodégradation 24
II. 4. 1. Généralités 24
II. 4. 2. Méthodes de mesure de la biodégradabilité 27
II. 4. 2. 1. Tests de biodégradation en milieu solide 27
II. 5. Domaine d'application des biofilms 27
Chapitre III: Matériels et Méthodes 29
III. 1. Matériels et produits chimiques utilisées 29
III. 2. Préparation des biofilms à base de biopolymère 29
III. 3.Caractérisation physico-chimique des biofilms obtenus 31

III. 3. 1. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) 31
III. 3. 2. Test de biodégradabilité 32
III. 3. 3. Test d'absorption de l'eau 33
CHAPITRE IV : Résultats et discussion 35
VI. 1. Les biofilms préparés 36
VI. 1. 1. Membrane à base d'amidon 36
VI. 1. 2. Membrane à base d'amidon/huile d'olive 38
VI. 1. 3. Membrane à base d'amidon/CMC (CarboxyMéthylCellulose) 42
VI. 1. 4. Membrane à base d'amidon/Chitosane 44
VI. 2. La perte de masse des membranes en fonction de différents additifs 47
VI. 2. 1. La perte de masse en fonction du volume d'huile d'olive 47
VI. 2. 2. La perte de masse en fonction du volume du carboxyméthyle cellulose 48
VI. 2. 3. La perte de masse en fonction du volume du chitosane 49
VI. 3. La biodégradabilité des membranes en fonction de différents additifs 50
VI. 3. L'absorption et la dissolution dans l'eau distillée 52
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE 55

Liste des tableaux

Tableau 1. Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères 7
Tableau 2. Propriétés spécifiques des biopolymers et les applications attendee 8
Tableau 3. Les estimations approximatives de la chitine dans les principales 10
Tableau 4. Les principaux domaines de chitosane et leurs applications 12
Tableau 5. Applications de CMC dans le domaine principal de l'industrie 20
Tableau 6. Propriétés des emballages biodégradables et comestibles 22
Tableau 7. Exemple d'applications des biofilms 28
Tableau 8. Les matériels et produits utilisées 29
Tableau 9 Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR 38

Liste des figures

Fig. I. 1. Classification des polymères biodégradables 6
Fig. I. 2. Structure moléculaire de la chitine 8
Fig. I. 3. Source de chitine 9
Fig. I. 4. Formule chimique de la chitosane 11
Fig. I. 5. Structures chimiques de : (a) l'amylose, (b) D-glucopyranose. (c) Représentation schématique de l'amylose 15
Fig. I. 6. Structure chimique et représentation schématique de l'amylopectine 15
Fig. I. 7. Évolution de la viscosité en fonction de la température. 17
Fig. I. 8. Structure chimique de CMC 18
Fig. I. 9. Schéma réactionnel de la carboxyméthylation de la cellulose 19

Fig. II. 1. Deux étapes du processus de la biodégradation 25

Fig. III. 1. Méthodes de préparation des biofilms à base de biopolymère 30
Fig. III. 2. L'appareil de spectroscopie infrarouge IR 31
Fig. III. 3. Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1} 32
Fig. III. 4. Réalisation du test de biodégradabilité dans le sol et le terreau 33
Fig. III. 5 Réalisation du test d'absorption dans l'eau 33

Fig. IV. 1. biofilm témoin à base d'amidon (F_0) 36
Fig. IV. 2. Spectrogramme infra rouge du biofilm à base d'amidon (F_0) (témoin) 37
Fig. IV. 3. Les biofilms amidon/huile d'olive (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin 39
Fig. IV. 4. Spectre infra-rouge des membranes amidon/huile d'olive (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin (amidon seulement) 41
Fig. IV. 5. Les biofilms amidon/CMC (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin 42
Fig. IV. 6. Spectre infra-rouge des membranes amidon/CMC (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin (amidon seulement) 43
Fig. IV. 7. Les biofilms amidon/Chitosane (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin 45
Fig. IV. 8. Spectre infra-rouge des membranes amidon/Chitosane (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin (amidon seulement) 46
Fig. IV. 9. La perte de masse des membranes amidon/huile d'olive enterré dans le sol (témoin) et le terreau (1= membrane témoin, 2= 4ml d'HO, 3=8ml d'HO, 4=12ml d'HO) 48
Fig. IV. 10. La perte de masse des membranes amidon/CMC enterré dans le sol (témoin) et le terreau (1= membrane témoin, 2= 4ml de CMC, 3=8ml de CMC, 4=12ml de CMC) 49

Fig. IV. 11. La perte de masse des membranes amidon/Chitosane enterré dans le sol (témoin) et le terreau 50
Fig. IV. 12. Test de biodégradabilité dans (a) le sol (témoin) (b) le terreau pendant 25 jours 51
Fig. IV. 13. Biofilm biodégradé après 25 jours (huile d'olive) (photos originale 2022) 52
Fig.IV. 14. Test d'absorption dans l'eau distillé (a) perte de masse (%) (b) la matière soluble perdue (%) pendent 15 jours 53

Liste des Abreviations

termes	signéfication	Unites
CS	Chitosane	
CMC	carboxyméthylcellulose	
HO	Huile d'olive	
H_2O	L'eau	ml
CO_2	Dioxyde de carbone	
CH_4	Methane	
PLA	Poly l'acidelactique	
PHA	Polyhydroxyalcanoate	
PCL	Poly(ε-coprolactne)	
PBAT	Poly(butylenes adipate-co-téréphtalate	
PEA	Polyesteramide	
PBSA	Copolyester aliphatique	
PTAT	Copolyester aliphatique-co-téréphtalate	
PE	Polyethylene	
PP	Polupropylène	
PS	Polystérène	
NH_2	Groupement Amine	
DA	Degré d'acétylation	
DD	Degree de désacétylation	
FTIR	La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	
G	Glycérol	ml
DP	Degré de polymérisation	
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique	
Mw	Poids moléculaire	g/mol
OH	Hydroxyde	
NaOH	Hydroxyde de sodium	
CH_2-COONa	Sodium carboxyméthylcelullose	
ETOH	éthanol	
O_2	Dioxygène	
HCl	Acide chlorohydrique	
A	Absorbance du rayonnement électromagnétique	
$CaCO_3$	Carbone de calcium	
$C_6H_{10}O_5$	cellulose	

Introduction Générale

Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté aux matériaux biodégradables. Cependant, leurs propriétés restent très au-dessous des polymères conventionnels d'origine fossile. Ainsi, pour dépasser ces limites liées à leurs propriétés médiocres, les biopolymères sont souvent renforcés pour combler les inconvénients rencontrés dans la matrice polymère. Les renforts utilisés sont généralement des particules rigides et plus récemment on s'intéresse de plus en plus aux renforts organique et minérale qui donnent de meilleures propriétés. Les renforts les plus utilisés sont soit d'origine naturelle (cellulose, amidon,..), soit dérivés des produits pétroliers (noir de carbone) ou des minéraux (silice, argile, carbone de calcium...). Ces derniers sont plus intéressants côté apport de la rigidité et la stabilité thermique (Badaoui, 2018).

Avec la demande mondiale croissante en matière plastique qui a dépassé les 250 millions de tonnes en 2012 (Plastics Europe, 2013), 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 (Rutot et Dubois, 2013), l'emballage alimentaire, biodégradable, est celui qui présente la croissance la plus élevée. C'est de là que découle notre intérêt pour le développement d'un nouveau matériau biodégradable. On a choisi de synthétiser ce dernier, en substituant les différents biopolymères, l'amidon, le chitosane (CS) et CarboxyMéthylCéllulose (CMC), vu leur disponibilité, leurs coûts, leur biodégradabilité et surtout leurs propriétés complémentaires (Cutter, 2006).

Le chitosane a des propriétés intéressantes, telles que son caractère filmogène, sa non toxicité et ses propriétés anti microbiennes, capables d'inhiber la croissance d'une large gamme de pathogènes alimentaires. En effet, l'amidon est le polymère de réserve d'énergie des végétaux supérieurs et se présente sous la forme d'une poudre blanche constituée de grains micrométriques et est une matière première abondante, renouvelable, biodégradable, et bon marché. Ainsi que, le carboxyméthylcellulose (CMC) Ayant une propriété de rétention très élevée formant ainsi une pâte très dense, et insoluble dans les solvants organiques (Sung et al., 2013).

Le but de ce travail est la préparation des biofilms plastiques biodégradables à base de l'amidon et de les renforcer en ajoutant le chitosane, et CMC et l'huile d'olive, afin d'étudier l'impact de ces additifs sur certaines propriétés telles que la biodégradabilité, l'absorption et la dissolution dans l'eau.

Ce mémoire comporte quatre chapitres:

1) Le premier chapitre, qui concerne la partie bibliographique, abordera toutes les notions théoriques de base, en relation avec le travail réalisé;

2) Le deuxième chapitre, ou on a détaillé les biofilms comestibles et leur types et propriétés physico-chimiques ;

3) Le troisième chapitre, on va présenté le matériel utilisé ainsi que la démarche expérimentales suivi pour réaliser ce travail;

4) Le quatrième chapitre, comporte la présentation des résultats obtenue et leur discussion.

Enfin on terminera par une conclusion générale.

CHAPITREI:

Généralités sur Les biopolymères

I. 1. Historique

A la fin des années 80, avec l'émergence de la notion de développement durable, les questions de la gestion des déchets, et plus particulièrement du recyclage, deviennent prégnantes. On assiste alors à l'émergence de la notion de cycle de vie d'un produit et de l'éco-conception (qui consiste à intégrer dès la conception les impacts environnementaux) et dans ce contexte, s'amorce le développement des bioplastiques.

En effet les polymères classiques issus de la pétrochimie sont souvent utilisés dans des applications à faibles durées de vie; l'exemple le plus parlant étant le fameux sac plastique. Or cela va à l'encontre même du principe de durabilité. Par ailleurs, ces plastiques sont une source de pollution et de nuisance (visuelle par exemple), ainsi qu'un danger pour la vie sauvage, les océans entre autre. De plus ils engendrent un volume considérable d'ordures ménagères et leur valorisation énergétique est problématique, puisqu'elle entraîne des émissions toxiques, de type dioxine. La valorisation matériau est quant à elle peu concluante, entre faibles débouchés et problèmes techniques (http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiere/book/export/html/2116).

D'origine végétale et biodégradables, les bioplastiques, connus de puisun siècle, se développent surtout depuis une quinzaine d'années entre 1990 et 2005 le terme bioplastique a été utilisé pour définir les plastiques ayant la capacité de se biodégrader.

Précurseurs de la grande famille des plastiques végétaux, ils se distinguent par leur biodégradabilité. Ils représentent une solution sérieuse à ces enjeux d'ordre économique, social et environnemental. Dans un contexte où l'augmentation conjuguée des demandes alimentaires et énergétiques mondiales façonne la gestion responsable de toutes nos ressources, les bioplastiques font naître de nouvelles passerelles entre les filières agricoles, chimiques et plasturgiques. A travers cette travail nous vous invitons à découvrir les bioplastiques dans une vision globale, celle d'une filière durable, créatrice de richesses pour nos territoires dans le domaine de l'agriculture et de l'industrie (http://docplayer.fr/13274013-bioplastiques-les-végetaux-biodegradables-avec-le-soutien-d-intercérials.html)

I. 2. Définition

Un biopolymère est un matériau biodegradable capable d'être decompose sous l'action de micro-organismes. On trouve aujourd'hui des polymères biodégradables issus desources renouvelables(végétales, animales et bactériennes) et/ou du pétrole. L'utilisation du terme «bioplastique» pour qualifier ces matériaux engender une confusion entre l'origine et la fin de

vie du plastique ; le qualificatif « biodégradable» ne signifie pas quele plastique est issu de matières renouvelables, de même que les plastiques issus de sources végétales ne sont pas systématiquement biodegradables (Krochta et DeMulder, 1997).

En fonction des conditions de dégradation (aérobique ou anaérobique) et du milieu, le matériau se décompose en H_2O, en composés inorganiques, en CO_2 et/ou CH_4 et en une nouvelle biomasse (Krochta et DeMulder, 1997)

I. 3. Classificationdes biopolymères

Les biopolymères diffèrent suivant leur nature chimique, leur mode de production ou leur mécanisme de dégradation.En conséquence, plusieurs classifications ont été établies.

Une première classification tient compte de l'origine des polymères et de leur mode de production (Schwach & Averous, 2004) (fig. I. 1) :

• Biopolymères issus d'agro-ressources

Ils se forment à l'intérieur des cellules des végétaux par des mécanismes métaboliques complexes. Il s'agit principalement des polysaccharides (amidon, cellulose, chitine...) et des protéines (collagène, gélatine…). Ces polymères sont très abondants dans la nature et leur coût reste modéré.

• Biopolymères issus de micro-organismes

Ils sont synthétisés par fermentation de matières premières d'origines naturelles, puis excrétés ou stockés par des microorganismes (Krupp & Jewell, 1992). Par la suite, se pose donc le problème de l'extraction du polymère qui rend son prix élevé et peu compétitif pour l'instant. Il s'agit principalement de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA).

• Biopolymères issus de la biotechnologie

Ce sont des polymères dont le monomère est produit par des bactéries. Une fois le monomère extrait, le polymère est synthétisé par voie chimique classique. Un exemple de polymère issu de la biotechnologie est le polyacide lactique (PLA).

• Biopolymères issus de la synthèse classique

Ils sont obtenus conventionnellement par synthèse chimique de produits issus de ressources fossiles (pétrole). Parmi eux, on peut citer par exemple le poly (ε-caprolactone) (PCL) ou le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT).

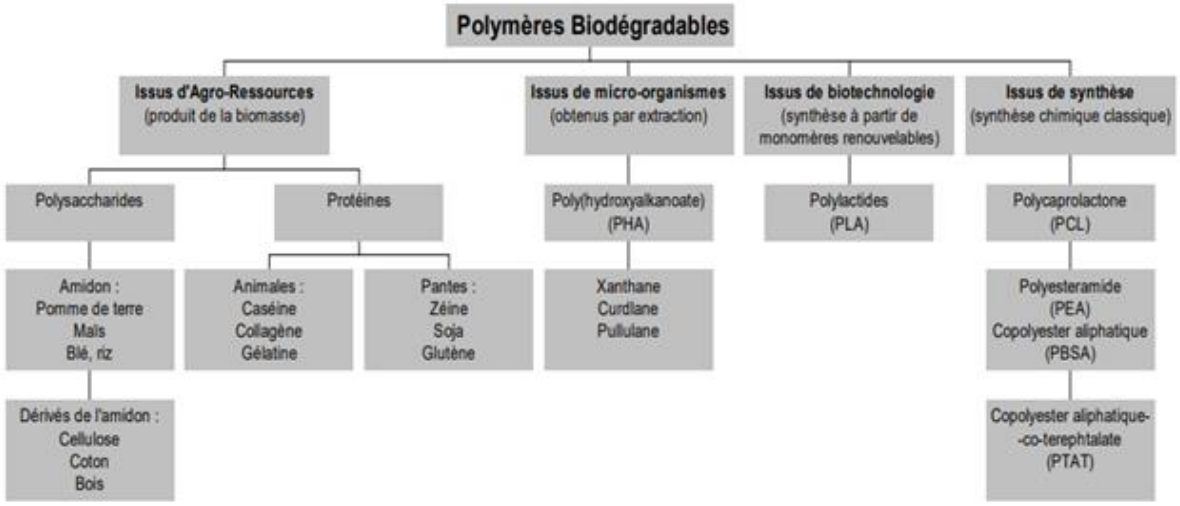


Fig. I. 1. Classification des polymères biodégradables (Schwach & Averous, 2004)

Une autre classification peut être effectuée en ne considérant que deux grandes familles (Averous, 2004):

• **Les agro polymères**, à savoir les polymères issus d'agro-ressources.

• **Les biopolyesters**, ce sont des polymères biodégradables portant une fonction ester; ils regroupent les polymères issus de micro-organismes, de la biotechnologie et de la synthèse classique de la classification précédente.

I. 4. Caractéristiques des biopolymères

Les principales caractéristiques des biopolymers et celles des polymers synthétiques sont résumées dans le (tableau.1) Malgré les multiples avantages que presentment les biopolymers naturels (excellente biodégradabilité, absence de pollutants toxiques ,renouvelabilité,...) par rapport aux polymers synthétiques, ils presentment une mauvaise recyclabilité et sont encore très chers (Bewa, 2006).

Tableau 1. Comparaison des caractéristiques des différents types de polymères (Bewa, 2006)

Composition	Polymères Synthétiques	Polymères biodégradables (polyméres synthétiques +naturels)	Polymères biodégradables (Polymères naturels)
Matières premières	Renouvelable	Seule une infime partie est Renouvelable	Renouvelable
Exemples	Polyéthylène (PE), Polypropylène, Polystyrène, etc,	PE+ Amidon PE+ Cellulose, etc	Plastiques à base de cellulose, Plastiques à base d'amidon
Biodégradabilité	Pas du tout ou très Mauvaise	Seuls les polymères naturels sont attaqués par des micro-Organismes	Excellente
Photo-dégradabilité	Addition de pro-dégradants qui favorisent une faible attaque chimique	Addition de pro-dégradants qui provoquent la rupture chimique et permettent l'attaque des polymères naturels par des micro-organismes	Peut contribuer à la biodégradabilité ou l'accélérer
Prix	Très bon marché pour les produits Courants	Moyen	Très cher actuellement mais s'améliorent avec les capacités de production.
Propriétés physiques et mécanique pendant la combustion	Très bonnes à très Variables	Variables	Bonnes et variables selon les applications
Compostabilité	des polluants toxiques peuvent être produits nulle	des polluants toxiques peuvent etre faiblement compostable	Des polluants toxiques ne devraient pas etre produit majoritairement compestable
Dans les décharges	Stable, possibilité de production de polluants d'effluents toxiques	Moins stable, possibilité de production de polluants ou d'effluents toxiques	Instable
Recyclage	Bon	Mauvais	Des polluants ou effluents toxiques ne devraient pas être produits Plutôt mauvais, mais peut être amélioré

I. 5. Domaines d'application des biopolymères:

Les biopolymers ont de plus en plus d'applications industrielles (Tableau. 2) dues à une tendance, dans l'industrie, à substituer les polymères dérivés du pétrole par des composés biodégradables. Trois grands domaines d'application des biopolymères emergent: le domaine

agricole, le domaine d'emballage et le domaine médical.

Tableau 2. Propriétés spécifiques des biopolymers et les applications attendee (Jarroux, 2011)

Biopolymères	Propriétés particulières	Applicationsciblées
Polymères à base de cellulose	Antistatique, anticondensation, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Emballages alimentaire
Polymères de synthèse à base d'acide acétique	Anti-condensations, brillances, anti-bactériens	Emballages textiles
Polyesters bactériens (PHA)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique, emballage rigide

I. 6. Les types de biopolymères

I. 6. 1. La Chitine

I. 6. 1. 1. Définition et structure chimique

La chitine, un homopolymère de N-acétyle-D- glucosamine lié par des liaisons β-(1→4) (fig. I. 2), est l'un des biopolymères les plus abondants sur terre après la cellulose. Elle est facile à obtenir, naturelle et renouvelable. Ces chitines ont la propriété α-cristallographique structure où les principales chaînes s'organisent dans une forte liaison hydrogène intermoléculaire (Tolaimate et al., 2000).

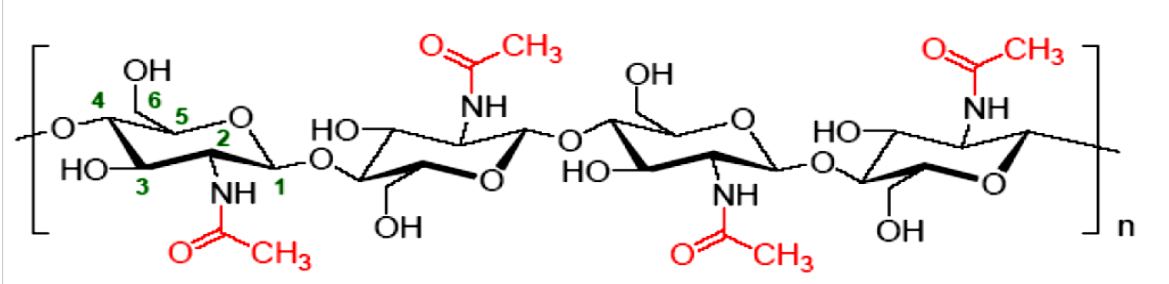


Fig. I. 2. Structure moléculaire de la chitine (Arannaz et al., 2009)

L'inconvénient que présente ce biopolymère est l'insolubilité dans les solvants usuels ce qui limite son utilisation. A fin de remidier ce problème, des modifications chimiques sont effectuées, la plus courantes est la désacétylation qui donne lechitosane (Tolaimate et al., 2003).

La chitine, est fortement associée aux protéines, aux minéraux et/ou à un polysaccharide constitué de molécules de D-glucose, appelé ß-glucan, selon la source de la chitine. Les polymères de chitine-glucan et de chitine sont insolubles dans beaucoup de solvants, mais ils sont capables de gonfler dans des milieux aqueux. Ils sont biodégradables en présence de certaines enzymes (Bornet et Teissedre,2005).

Pendant plus d'un siècle, les scientifiques ont rapporté que la chitine était présente dans divers organismes. Au départ, les zoologistes ont nommé toutes les structures dures jaune-brunâtre chitine, sans l'analyse chimique, générant parfois des données trompeuses. De nos jours, on estime qu'une grande partie de la chitine produite dans la biosphère est présente dans les océans. On le trouve dans les espèces aquatiques appartenant aux phylatels que *Cnidaria*, *Entoprocta*, *Phoronida*, *Ectoprocta*, *Brachiopoda*, *Bryozoa* et *Porifera*. (Bastiaens et all., 2019).

En outre, la chitine a également été détectée dans des champignons, des algues, *Onychophora* (vers de velours) et protozoaires. Cependant, les sources de chitine les plus facilement accessibles sont les exosquelettes d'*Arthropoda*, qui comprend les insectes, les arachnides, les myriapodes, ainsi que les crustacés (Bastiaens et all., 2019) (fig. I. 3).

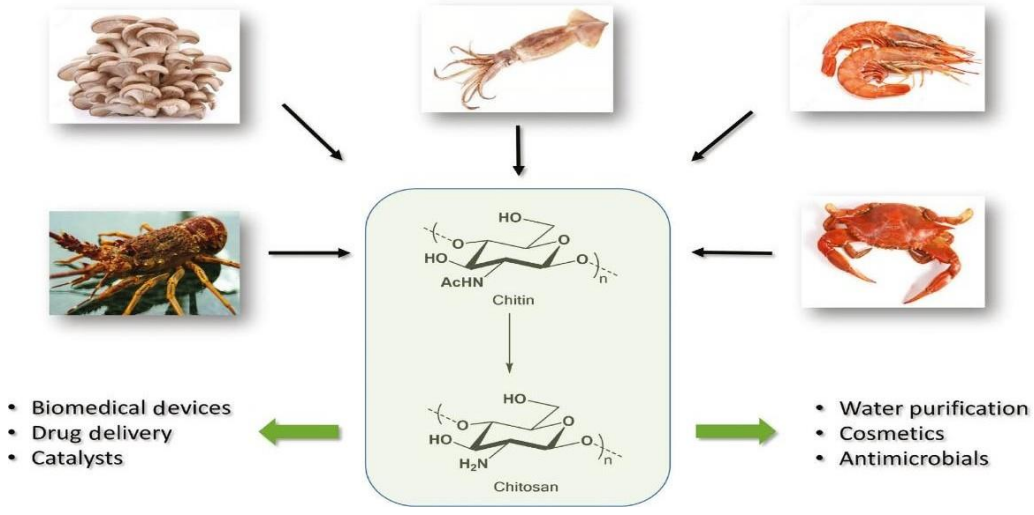


Fig. I. 3. Source de chitine (Jardin et Sayed, 2017)

D'un point de vue pratique, les coquilles des crustacés marins tels que les crabes et les crevettes possèdent le pourcentage le plus élevé en chitine, au niveau de leurs carapaces (tableau 3), ainsi qu'ils sont plus pratiques car leurs déchets sont disponibles de l'industrie de transformation des produits de la mer et utilisé pour la production commerciale de chitine (Kurita, 2006).

Tableau 3. Les estimations approximatives de la chitine dans les principales (Tolaimate et al., 2003; Kurita, 2006; Rinaudo, 2006).

Sources de chitine	Teneur en chitine%
Cuticule de crabe(*Grapsusmarmoratus*) (*Portunuspuber*) (*Maia squinada*)	15-30
Cuticule de crevette(*Palaemonfabricius*)	30-40
Langouste(*Palinurusvulgaris)*	32
Cuticule de krill*(Euphausiacea)*	20-30
Squilla*(Squillamantis)*	20-40
Calmar*(Loligovulgaris)*	40
Coquille depalourde/ d'huître	3-6
Barnacle*(Lepasanatifera)*	07
Écrevisses*(Astacusfluviatilis)*	36
Seiche*(Sepiaofficinalis)*	20
Cuticule d'insecte	5-25
Paroi cellulaire des champignons (*Mucor rouxii, Aspergillusniger, Aspergillus phoenisis*	10-25

I. 6. 2. Le chitosane

I. 6. 2. 1. Définition et structure chimique

Est un copolymère de glucosamine et N-acétylyglucosamine lié par des liaisons glucosidique β (1-4) (fig. I. 4). Le chitosane est une fibre comme la cellulose, mais contrairement aux fibres végétales, il possède des propriétés uniques, notamment la capacité de former des films, des structures optiques caractéristiques, et bien plus encore (Youcefi et Riazi, 2012).

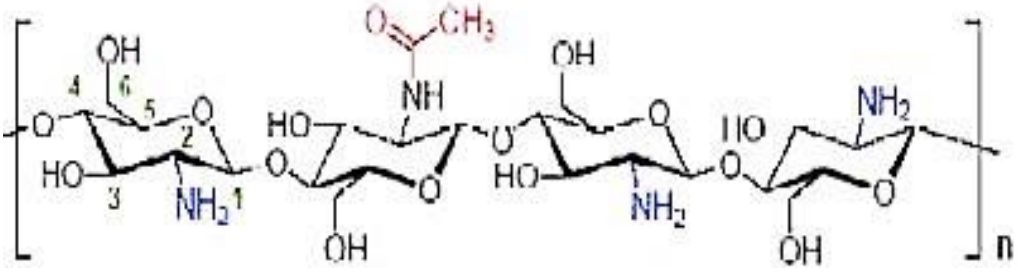


Fig. I. 4. Formule chimique de la chitosane (Arannaz et al., 2009).

Le chitosane peut être obtenu par N-désacétylation de la chitine par l'hydrolyse des liaisons amides des groupesN-acétylglucosaminedansun milieutrès basique (Bornet et Teissedre, 2005), où les ions acétate et un groupe -NH_2 sont produits par hydrolyse du groupe acétamide. Le degré de désacétylation influe sur les deux propriétés: chimique (résistance à la traction, solubilité, surface, viscosité, conductivité, porosité et flexibilité) et biologique (activateur d'adsorption, biodégradabilité, antioxydant, biodisponibilité et biocompatibilité) en fonction des conditions du processus (Yadav et al., 2019).

Habituellement, la chitine et le chitosane sont obtenus par deux procédés d'extraction chimique et/ou biologique. Les méthodes chimiques impliquent l'utilisation d'acides et de bases fortes pour dissoudre les carbonates de calcium et protéines (El Knidri et al., 2018).Tandis que les méthodes biologiques d'extraction consistent en l'utilisation des microorganismes (bactéries ou champignons) et/ou des enzymes.

Le chitosane est le biopolymère qui a suscité plus d'intérêts de recherche en raison de ses nombreuses applications potentielles dans l'agriculture, l'alimentation l'industrie, la biomédecine, la fabrication du papier, l'industrie textile,….etc (Crini et Badot, 2008 ; Youcefi et Riazi, 2012) (tableau 4).

Tableau 4. Les principaux domaines d'application du chitosane (Crini et badot, 2008)

Domaine	Applications
Agriculture	-Protection des plantes. -Augmentation des rendements des cultures (réduit la croissance de champignons phytopathogènes). -Enrobage de semences et d'engrais; traitement des sols.
Génie biomédical	-Activités biologiques (antifongiques, antimicrobien, anti-infectieux); Antimoral agent,effets hémostatiques; améliore le sang,coagulation. -Favorise la croissance des tissus; stimule la cellule, prolifération; peau artificielle. -Sutures / bandages. -Ophtalmologie, lentilles de contact.
Biotechnologie	-Immobilisation enzymatique et cellulaire. -Matériaux stimulant les cellules. -Matrice pour chromatographie d'affinité oumembranes.
Cosmétique et articles de toilette	-Spray capillaire, lotion; crèmes pour les mains et le corps, shampooing, hydratant.
Industrie alimentaire	-Aliments diététiques et fibres alimentaires ; activité hypocholestérolémique (lie cholestérol,

I. 6. 2. 2. Les propriétés biologiques et physico- chimiques du chitosane

- **La biodégradabilité**

La chitine et le chitosane sont absents des mammifères mais il peut être dégradé in vivo par plusieurs protéases (lysozyme, papaïne, pepsine…). Leur biodégradation conduit à la libération de oligosaccharides non toxiques de longueur variable pouvant être incorporé ensuite aux glycosaminoglycanes et aux glycoprotéines, aux voies métaboliques ou être excrété. La cinétique de dégradation semble être inversement liée au degré de cristallinité qui est contrôlé principalement par le degré de désacétylation (Aranaz et al., 2009).

- **Le poids moléculaire (MW)**

MW de chitosane dépend du degré de polymérisation (DP), où les oligomères avec un DP sont solubles dans l'eau indépendamment des conditions de désacétylation telles que le temps, la température, la concentration d'hydroxyde de sodium et la valeur dupH. Le MW moyen en poids du chitosane est peut être déterminé par plusieurs méthodes, y compris : spectrophotométrie à diffusion de lumière, GPC et viscosimètre. Ces dernières années, la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été une autre approche adoptée pour mieux déterminer le MW. SEC couplé à la diffusion de lumière laser statique multi-angle (MALLS) pour mieux améliorer la caractérisation du Mw de chitosane. (Casadidio et al., 2019).

Le degrés de désacétylation

Le degré d'acétylation est le paramètre le plus important pour confirmer que le produit extrait est bien la chitine. Idéalement, la chitine est composée uniquement de GIcNAc, ce qui signifie que le DA est à 100%. (Taokaew et al., 2020).

Le degré de désacétylation DDprésente le taux de groupe acétylé par rapport au groupe non acétylé et l'un des principales caractéristiques de chitosane, on l'a déterminé avec plusieurs techniques tel que : La spectroscopie IR, l'analyse élémentaire, la RMN solide ou liquide, dosage UV, titrage colloïdal, et titration potentiométrique. (Boualem et Hocine, 2018).

- **La solubilité**

La solubilité du chitosane est l'un des paramètres plus importants pour la qualité du chitosane, où une plus grande solubilité produira un meilleur chitosane. Il existe plusieurs facteurs critiques affectant la solubilité du chitosane, y compris la température et le temps de désacétylation, la concentration d'alcali, rapport de la chitine à la solution alcaline et taille des particules**.** (Kumar, 2000).

- **La viscosité**

La viscosité du chitosane dépend : de son degré d'acétylation : plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble, et plus sa viscosité est importante de sa concentration (elle augmente avec sa concentration), de la température (elle chute lorsque la température augmente), et le pH (plus il est bas plus la viscosité est élevée). (Zemmouri, 2008).

- **La cristallinité**

Est un paramètre important car elle contrôle un certain nombre de propriétés comme l'accessibilité des sites internes dans les chaînes macromoléculaires, les propriétés de gonflement dans l'eau ou encore les propriétés diffusionnelles. La cristallinité est, en général, déterminée par des mesures de diffraction de rayons X. Le chitosane est généralement une substance semi-cristalline. Il cristallise dans le système orthorhombique et deux types de produits sont connus : le chitosane I (faible DD, sous forme de sel) est plus désordonné que le chitosane II (fort DD, forme amine libre). (Aljawish, 2013).

I. 6. 3. L'amidon

I. 6. 3. 1. Définition et structure chimique

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale. C'est la principale substance glucidique de réserve des végétaux supérieurs. Il représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve dans les organes de réserve des plantes telles que les céréales (30-80% de la matière sèche (MS)), les tubercules (60-90% MS) et les légumineuses (20-25% MS).

Des études sont activement menées de par le monde sur l'amidon pour différentes applications (Mutungi et al., 2011 ; Ma et al., 2010). Grace à sa biodégradabilité et de sa renouvelabilité, l'amidon est une solution aux problèmes d'emballages plastiques. Dans l'industrie alimentaire, l'amidon constitue la principale source d'énergie pour l'alimentation humaine et animale, c'est un composé nutritionnel abondant, renouvelableet peu coûteux.

I. 6. 3. 2. Composition et structure primaire de l'amidon

La composition et la structure de l'amidon, qui dépendent de l'origine botanique, ont fait l'objet de nombreuses revues bibliographiques (Singh et al., 2003 ; Hoover, 2001 ; Tester et al., 2004 ; Jayakody et al., 2007 ; Liu et al., 2009).

L'amidon est un hydrate de carbone de formule brute $C_6H_{10}O_5$. Il est constitué à 98–99 % d'un mélange de deux polymères naturels : l'amylose et l'amylopectine qui se composent de molecules de α-D-glucopyranose (ou α-D-glucose ou encore anhydroglucose) et se présentent sous forme cyclisée. (Tester et al., 2004).

L'amylose est une macromolécule quasiment linéaire constituée d'unités D-anhydroglucopyranose liées principalement par des liaisons de type α (fig. I. 5).

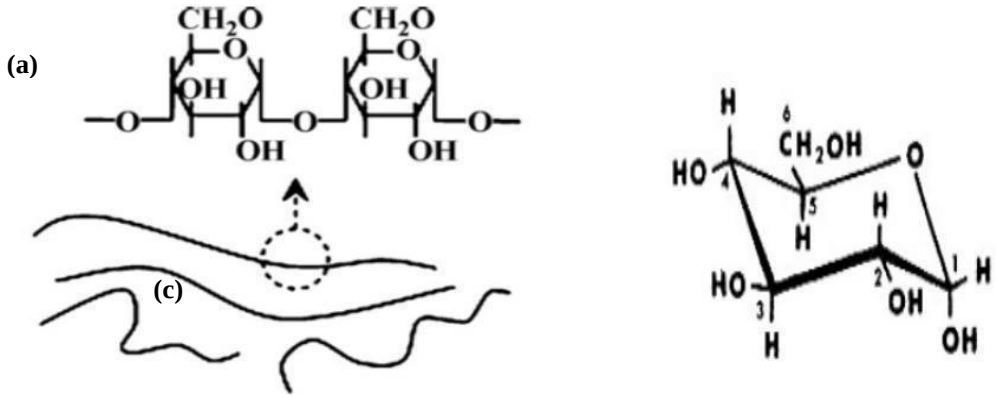


Fig. I. 5. Structures chimiques de : (a) l'amylose, (b) D-glucopyranose. (c) Représentationschématique de l'amylose (Liu et *al.*, 2009).

L'amylopectine est une macromolécule constituée de l'amylose ramifiée (fig. I. 6), elle est constituée de10000 à100 000 unités repetitive de glucose. Les autres constituants (1-2%) de l'amidon sont les lipides, les protéines, les minéraux et le phosphore localisés aussi bien à la surface de l'amidon qu'à l'intérieur. Ces constituants, quoi que mineurs et présents enfaible quantité, sont susceptibles de modifier les proprieties physico-chimiques de l'amidon.

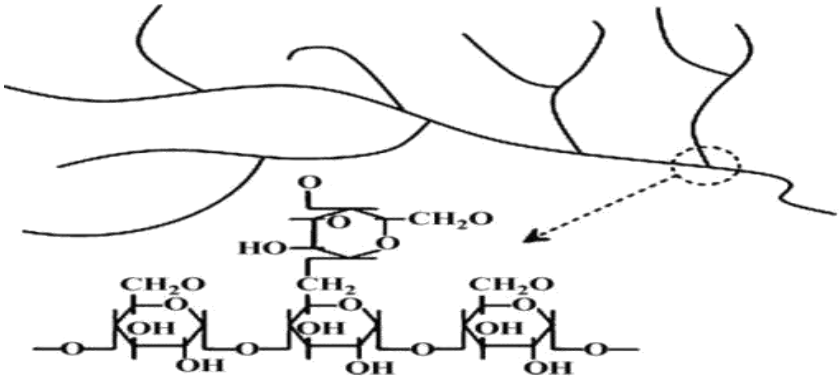


Fig. I. 6. Structure chimique et représentation schématique de l'amylopectine (Liu et al., 2009).

Du point de vue du taux d'amylose (qui dépend de l'origine botanique), il existe trois types d'amidon : l'amidon standard (20-35 % d'amylose), l'amidon cireux (moins de 15 % d'amylose) et l'amidon mutant ou amylo (+ de 40 % d'amylose). Certaines espècesaux génotypes dits mutés ont des teneurs en amylose très faibles ou très élevées. C'est lecas du maïs cireux (*waxymaize*) (moins de 1 % d'amylose) et l'amylomaïs (près de 80 %

d'amylose).

L'amidon se trouve dans les organes de réserve de nombreuses plantes telles que les féculents et les fruits. Dans les féculents nous englobons toutes les céréales (riz, blé, orge, maïs etc.). Le pain, les pâtes, les semoules, les farines….etc., fabriqués à partir de ces céréales font donc logiquement partie des féculents. Nous ajoutons également les pommes de terre, le manioc, la patate douce, l'igname et autres tubercules (ainsi que leurs dérivés). Les légumineuses (pois, haricots, etc.) sont aussi des féculents. Au niveau des fruits on rencontre l'amidon chez la banane à l'état non mûr qui sera hydrolysée en des molécules de glucose par des enzymes, ce qui donne son caractère mûr.

I. 6. 3. 3. Les propriétés physiques et chimiques de l'amidon

- Les propriétés physiques

Elles sont très diverses, mais celles qui portent le plus d'intérêt pour les industriels sont :

- ✓ **La température de fusion,**température au cours de laquelle l'amidon se liquéfie;
- ✓ **La masse volumique,**généralement constante à 1,5 g/cm^3;
- ✓ **La solubilité,** capacité des molécules à se dissoudre;
- ✓ **La température d'auto-inflammation** (ou *d'auto-ignition*), température à partir de laquelle un gaz ou une vapeur s'enflamme spontanément en l'absence de flamme pilote. On peut aussi dire (*point d'allumage spontané*).

D'autres caractéristiques physiques simples importantes relativement à la fonctionnalité sont la forme et la surface des grains d'amidon, facteurs critiques lorsque celui-ci sert à véhiculer colorants, saveurs et assaisonnements. Ces qualités sont des fonctions du ratio amylose/amylopectine de l'amidon. Les deux polymères ont des structures très différentes - l'amylose étant linéaire et l'amylopectine très ramifiée - et chacun joue un rôle déterminant dans la fonctionnalité finale de l'amidon naturel et de ses dérivés: viscosité, résistance au cisaillement, gélatinisation, texture, solubilité, pouvoir adhésif, stabilité du gel, gonflement au froid et rétrogradation, tout dépend du ratio amylose/amylopectine (https://www.memoireonline.com/11/12/6472/Etude-sur-l-Industrie-de-lamidon.html)

- Les propriétés chimiques

En suspension dans l'eau, on obtient du lait d'amidon, suspension instable mais qui, chauffée à 70 °C, devient visqueuse et translucide.Au contact d'une solution iodo-iodurée, l'amidon prend une teinte violette (réaction entre l'amylose et l'iode).

L'amidon ne peut pas oxyder la liqueur de Fehling, car sa fonction alcool (-OH) réductrice est « perdue » dans la taille de la molécule.La molécule seule d'amylose s'organise

en une hélice droite à six glucoses par tour.

L'amidon est obtenu des produits agricoles par des processus divers. Les opérations de transformation des féculents pour la production d'amidon passe des voie sèche et voie humide (hydrolyse).

I. 6. 3. 4. Comportement hydrothermique des grains d'amidon

En présence d'eau et d'un chauffage optimal, un granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise. Ces différentes transitions de phases sont décrites ci-après (fig. I. 7). Comme décrit ci-dessus, l'amidon natif peut être considéré comme un mélange de polymères linéaires et hautement ramifiés qui s'assemblent de manière à former une architecture granulaire ordonnée. Lorsqu'ils sont chauffés avec un excès d'eau, les granules d'amidon subissent une transition de phase irréversible, appelée gélatinisation. (Biliaderis et al., 1986)

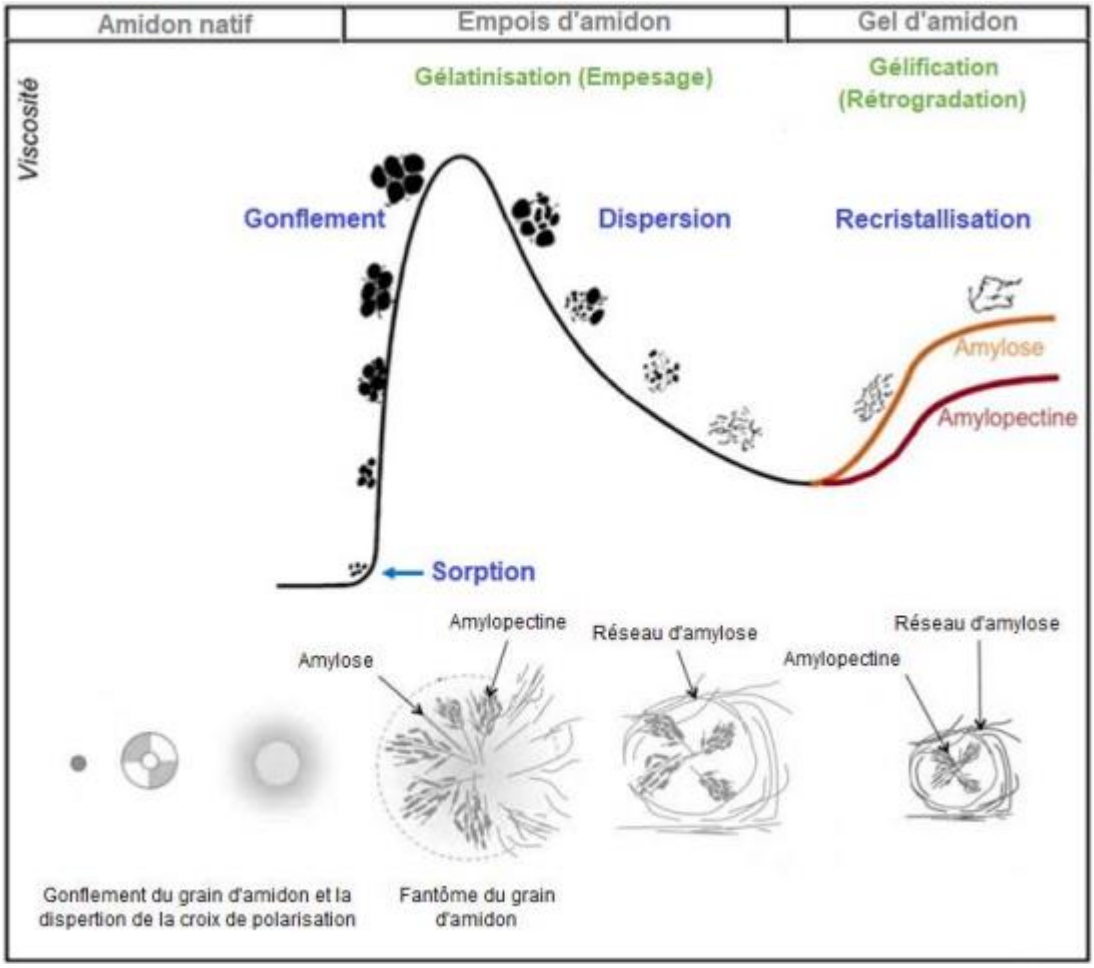


Fig. I. 7. Évolution de la viscosité en fonction de la température.

D'après la Figure I. 7, on distingue cinq phases: (Kim et al., 2006)

1) Tout d'abord, lorsque l'amidon est agité dans de l'eau à froid (< 20°C), il forme une suspension, c'est-à-dire qu'il est insoluble et, dès que l'on arrête l'agitation, il se dépose.
2) Par contre, lorsqu'on chauffe cette suspension d'amidon et que l'on atteint une température dite de gélatinisation (60°C), l'eau va pénétrer dans les grains d'amidon et ceux-ci vont se gonfler, ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité. On appelle ce phénomène la sorption ou le gonflement.
3) En continuant à chauffer l'empoi d'amidon (de 60 à 100°C), on va atteindre un pic de viscosité puis celle-ci va diminuer. Cette diminution s'explique par la perte de la structure granulaire : les macromolécules de l'amylose sortent du grain pour se solubiliser à l'extérieur de ce dernier. Si l'on continue le chauffage, on va aboutir à une dispersion complète de toutes les macromolécules du grain.

I. 6. 4. Le carboxyméthyl cellulose (CMC)

I. 6. 4. 1. Définition et structure chimique

Le carboxyméthyl cellulose (CMC) a été préparé pour la première fois en 1918 et est commercialisé au début des années 1920 en Allemagne (Heinze et al., 1998). C'est un dérivé de la cellulose naturelle (fig. I. 8). Le CMC purifié est une substance granulaire blanche grisâtre, présentée en poudre inodore, hydrosoluble, renouvelable, nontoxique, biodegradable et biocompatible. Il ne favorise pas de reaction s'allergiques chez l'homme. Contrairement à la cellulose, le CMC peut être dissous en eau chaude ou froide. Il est disponible à différents niveaux de viscosité (Ben Azouz et al., 2012).

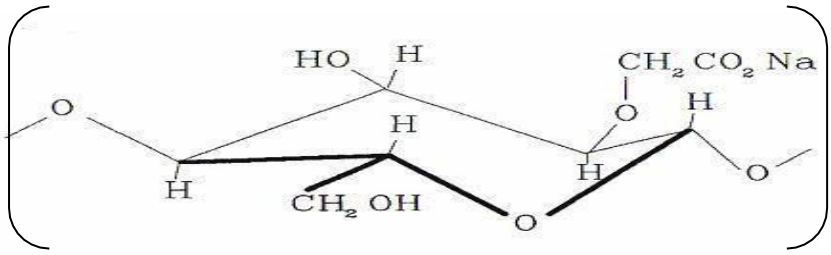


Fig. I. 8. Structure chimique de CMC (BenAzouz et al., 2012)

La soude ayant pour double role d'une part de render la cellulose reactive par formation d'alcalicellulose, d'autre part de neutralizer l'acide chlorhydrique formé (Capitant et al., 1967).

I. 6. 4. 2. Obtention du carboxyméthyl cellulose

- **La première étape** «Alcalinisation»

La cellulose est suspendue dans un alcali pour ouvrir la chaîne de cellulose liée, ce quipermet à l'eau d'entrer. Le traitement de la cellulose avec la soude caustiqueconsiste à casser les groupes cristallins et à obtenir un complexe alcalin-cellulose,un substratquipermet d'accéder àla réaction suivante: La carboxyméthylation



✓ **La deuxième étape «Ethérification»**

Au cours de cette étape (fig. I. 9), on fait réagir la cellulose alcaline avec du monochloracétate desodium pour obtenir de la carboxyméthylcellulose de sodium (Linnisa et al., 2014).

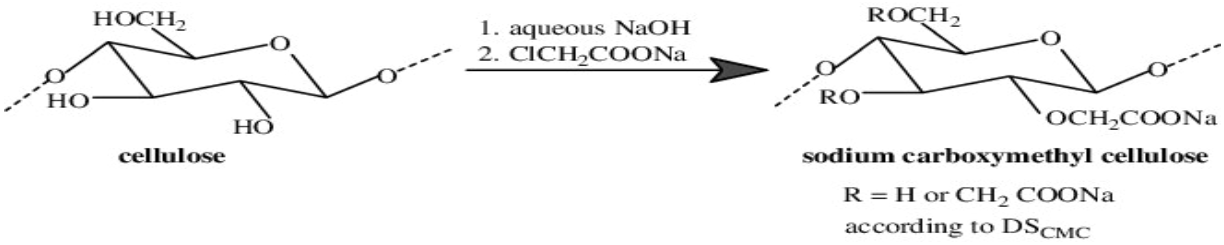


Fig. I. 9. Schéma réactionnel de la carboxyméthylation de la cellulose (Heinze, 1999)

I. 6. 4. 2. Les propriétés physico- chimiques du carboxyméthylcellulose

✓ Le carboxyméthylcellulose a la propriété de retention très élevée formant ainsi une pâte très dense, et insoluble dans les solvants organiques;

✓ Il permet l'obtention des solutions à grande viscosité à de basses concentrations, ainsi que la capacité à agirentant qu'épaississant et agent tensio-actif (BenAzouz et al., 2012);

✓ Le carboxyméthylcellulose de sodium se dissout aisément dans l'eau froide et dans l'eau chaude (Capitant et al., 1967) **;**

✓ Bonne adhésion avec une extraction facile;

✓ Non toxique, non allergénique, biodégradable, fabriqué à moindre coût.

Le CMC est un polymère àlarge application dans différents domains à savoir le domaine medical, agro-alimentaire, cosmétique…etc (tableau 5).

Tableau 5. Applications de CMC dans le domaine principal de l'industrie (Mayhong, 2013)

Industries	Domaines d'applications
Papiers	Additifs internes
Détergents	Blanchisserie- Il contribue à briser la saleté dans les tissus de coton en créant une barrière de charge négative empêche la saleté de déposer sur la fibre.
Cosmétiques	Dentifrice.
Textiles	Pate d'impression, teinture.
Aliments	Desserts congelés -substitut des matières grasses, du sucre ou encore des œufs dans les crèmes.
Applications médicales	Indiqué contre la sécheresse oculaire, il est utilisé dans lacomposition de larmes de substitution.

CHAPITREII: LES BIOFILMS

Les bioplastiques sont des biopolymére issus de ressources renouvelables appelées bio-sources . la production de plastiques est passé de 1.5 millions de tonnes en 1950 à 311 million de tonnes en 2014. Les bioplastiques ne représentent que 0.5% de cette production en 2014 avec un objectif de 2% pour 2016.

Face au développement des bioplastique, il est très important de s'interroger dès à présent sur l'impact environnemental de ces biopolymères.

En effet, les plastique biosourcés sont fabriqués à partir de matière renouvelables, qui peuvent provenir directement des produit de la terre, de la mer ou des micro-organismes. Le remplacement d'une ressources fossile par une matière renouvelable est à priori positif pour l'environnement. Cependant la production à grande échelle des plastique biossourcés peut avoir de lourdes conséquences sur notre environnement, tels que la déforestation, l'épuisement des soles et des réserve hydrauliques, l'utilisation abusive de pesticides, la production au détriment de la nourriture (Belkadi et Fergani, 2017).

II. 2. Définition d'un biofilm

Les biofilms sont utilisées traditionnellement pour améliorer l'apparence et la conservation des produits alimentaires comme les enrobages de chocolat sur les produits de pâtisserie (Debeaufort et al, 1998).

Dans le cas où le bio-emballage ne fait pas partie intégrante de l'aliment et ne peutpas être consommé en même temps que l'aliment, mais élaboré à partir de biomolécules, il sera alors qualifié de film. Les performances des emballages à base de biopolymères restent cependant inférieures à celles des emballages synthétiques. Les principales propriétés barrière et mécaniques des différents matériaux d'emballages biodégradables et comestibles sont présentées dans le tableau6 (krochta et de mulder-johnston, 1997).

Tableau 6. Propriétés des emballages biodégradables et comestibles (Krochta et de mulder-Johnston, 1997)

	Préparation des Films	Propriétés Barrière à l'Humidité	Propriétés Barrière à l'Oxygène	Propriétés mécaniques
		Films biodégradables		
Cellophane	Suspension aqueuse	Modérées	Bonnes	Bonnes
Acétate de Cellulose	Extrusion	Modérées	Faibles	Modérées
Amidon/PVOH	Extrusion	Faibles	Bonnes	Bonnes
PHB/V	Extrusion	Bonnes	Bonnes	Modérées
PLA	Extrusion	Bonnes	Faibles	Bonnes
		Films Comestibles		
Methyl Cellulose	H_2O-EtOH	Modérées	Modérées	Modérées
HPMC	H_2O-EtOH	Modérées	Modérées	Modérées
Amidon riche en amylose	H_2O	Faibles	Modérées	Modérées
Collagène	Suspension aqueuse	Faibles	Bonnes	Modérées
Zein (Protéine de maïs)	EtOH95%	Modérées	Modérées	Modérées
Gluten	H_2O-EtOH	Modérées	Bonnes	Modérées
Protéine de soja	H_2O	Faibles	Bonnes	Modérées
Caséine	H_2O	Faibles	Bonnes	Bonnes
Whey	H_2O	Faibles	Bonnes	Bonnes
Cire d'abeille	Emulsion aqueuse	Modérées	Faibles	Faibles
Shellac	EtOH	Modérées	Faibles	Faibles

II. 3. 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.

II. 3. 1. Procédés par voie sèche

Ces procédés sont basés sur les propriétés thermoplastiques de certains biopolymères. En effet, certains biopolymères manifestent un comportement thermoplastique, c'est-à-dire qu'ils peuvent, comme les polymères synthétiques thermoplastiques, être fondus de manière réversible. Les biopolymères thermoplastiques dans des conditions de faible teneur en humidité sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse par des méthodes d'extrusion ou de thermo-compression (Cuq et al., 1997).Le chauffage des polymères amorphes au-dessus de leur température de transition vitreuse les fait passer dans un état mou et caoutchouteux, ce qui permet de former des films après refroidissement. Principalement des films à base d'amidon et de protéines ont été traités par voie sèche. Certaines protéines ayant un comportement thermoplastique peuvent être traitées par ce procédé sans traitement supplémentaire, mais d'autres protéines et l'amidon doivent être plastifié avant traitement (Guillbert et Cuq, 1998).

Les procédés par voie sèche ont été principalement appliqués à la préparation de biomatériaux d'emballage avec de l'amidon et des protéines plastifiés en utilisant des techniques de traitement classiques tels que le moulage par extrusion, la compression et l'injection (Chandra et Rustgi, 1998). L'extrusion de biopolymères est la méthode préférée pour la production à haut débit destinée à des applications telles que l'emballage. La méthode de thermo-compression est également utile en tant que méthode de traitement en raison de sa simplicité et sa capacité de produire des films sans solubilisation. La thermo-compression est une technologie qui permet d'assembler des matériaux hétérogènes sous l'action simultanée de la température et de la pression sans qu'aucune phase liquide ne se forme au cours du processus d'assemblage, le tout dans une atmosphère variable selon les cas. Dans ces procédés, l'énergie mécanique spécifique, l'impact de cisaillement, la pression, le plastifiant, le temps et la température sont des paramètres importants pour déterminer les propriétés du film. 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 (Rhim et Perry, 2007).

II. 3. 2. 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. 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 quel température, 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 (Mali et al., 2002 ; Wilhelm et al., 2003a; Wilhelm et al.,2003b ; Fama et al., 2006 ; Kampeerapappun et al., 2007 ; Alves et al., 2007 ; Talja et al., 2007;Cyras et al., 2008;Wu et al., 2009; Almasi et al., 2010 ;Souza et al., 2011 ; García et al., 2011; Kechichian et al., 2010; López et al., 2011; Li et al., 2011).

D'autres méthodes telles que le « *dipping*» et le « *spraying*» permettent d'élaborer des films à base de biopolymères par voie humide. Le *dipping* ou méthode par trempage est utilisé pour appliquer un film protecteur sur certains aliments (Greener et Fennema, 1994), ou sur des produits techniques comme certaines céramiques (Santa cruz et al., 2004). Cette technique est également utilisée pour la fabrication des gélules pharmaceutiques dures (Podczeck et Jones, 2004). L'objet à revêtir est trempé dans une solution de manière à former une couche gélifiée uniforme sur la surface de l'objet. Une fois l'épaisseur désirée atteinte, l'objet est retirée de la solution, puis séchée. Les praying consiste à pulvériser sur une sur face une solution de polymère sous forme de gouttelettes a fin d'obtenir un film d'une épaisseur très fine.

II. 4. La biodégradation

II. 4. 1. Généralités

Aujourd'hui, les définitions concernant la biodégradation sont nombreuses. D'une manière générale, la biodégradation est définie comme la décomposition/dégradation des matériaux organiques par des microorganismes (bactéries enzymes, champignons et algues). Ces matériaux perdent leurs propriétés mécaniques, ils sont modifiés chimiquement et ensuite convertis en H_2O, CO_2 et/ou CH_4, une nouvelle biomasse et éventuellement des résidus. Le processus biochimique de la biodégradation en conditions d'aérobie et d'anaérobie est résumé

par les équations suivantes:

$$Matériau + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O + Biomasse + Résidus$$

$$Matériau \longrightarrow CO_2 + H_2O + CH_4 + Biomasse + Résidus$$

Les tests de biodégradation peuvent être effectués dans des conditions diverses : en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux. Un matériau est dit biodégradable lorsqu'il peut subir une biodégradation. Mais il faut être attentif aux multiples définitions de la biodégradabilité et faire une distinction entre la dégradation et la biodégradation. En effet, un matériau peut subir:

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

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation sont nombreux et complexes mais on peut tout de même distinguer deux étapes (fig. II. 1**) (** www.ademe.fr: Biodégradabilité et matériaux polymères biodegradables)

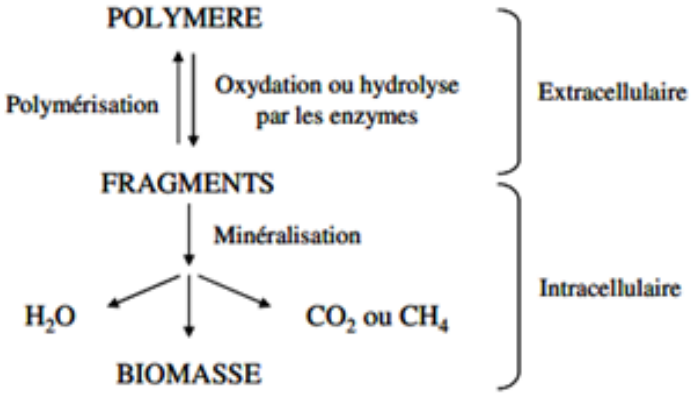


Fig. II. 1. Deux étapes du processus de la biodégradation

- La première étape ou dégradation primaire (ou partielle):

Correspond à des ruptures de chaînes. Au cours de cette phase, il y a fragmentation du polymère (biofragmentation). En conséquence, la surface de contact entre le polymère et les

microorganismes augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu.Cette étape a lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage des liaisons internes des chaînes polymères) ou des exo-enzymes (clivage des unités monomères terminales de la chaîne principale).

- La deuxième étape ou minéralisation

Correspond à la biodégradation proprement dite. Les fragments oligomères suffisamment petits sont attaqués par des microorganismes qui les transforment en métabolites et les assimilent ensuite. La formation de gaz, d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse a lieu au cours de cette étape.

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs. Parmi ces facteurs, on peut distinguer les facteurs biologiques de la biodégradation, les facteurs physicochimiques du milieu de la biodégradation, la structure et les propriétés du substrat…

- Les facteurs biologiques de la biodegradation

La biodégradation peut avoir lieu dans tous les types de milieux, si des microorganismes ou des enzymes capables de dégrader le matériau sont présents (S. Grima, 2002).

-Les facteurs physico chimiques du milieu de la biodegradation

Certains facteurs du milieu de dégradation sont indispensables et peuvent conditionner le processus de biodégradation. Les facteurs les plus significatifs sont : la température (qui favorise l'activité microbienne), l'humidité du milieu (qui doit être suffisante pour permettre l'activité des microorganismes), les sels minéraux (pH) et l'oxygène (www.ademe.fr).

La structure et les propriétés du substrat La structure et les propriétés du matériau (polymère) influencent fortement le processus de biodégradation. Parmi ces facteurs, on peut citer le degré de polymérisation, le caractère hydrophile ou hydrophobe, la présence des différents types de liaisons, la porosité qui peut déterminer la diffusion des enzymes à travers la masse du polymère. De même, le taux de cristallinité ainsi que la composition du matériau (présence des additifs et des charges) peuvent induire des biodégradations différentes. Enfin, la taille de l'échantillon intervient également dans la vitesse de biodégradation. Plus la taille de l'échantillon est importante, plus la biodégradation sera lente. La taille de l'échantillon est généralement liée à la surface spécifique de celui-ci. Les particules plus fines développent une surface spécifique plus importante, donc une surface de contact plus importante

(www.ademe.fr).

II. 4. 2. Méthodes de mesure de la biodégradabilité

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité sont variées. Les tests de biodégradation peuvent être divisés en deux catégories (Dubois, 2004):

- Les tests in vitro (par exemple le test de Sturm) basés sur une mesure de la production de CO_2 ou de CH_4, de la consommation d'oxygène ou des tests enzymatiques;

-Lles tests in situ dans les sols et les composts dont les conditions sont connues mais non maîtrisées.

II. 4. 2. 1. Tests de biodégradation en milieu solide

Des tests de biodégradation en milieu solide peuvent être menés sur du compost et du sol. Les tests de biodégradation sur sol sont le plus souvent effectués en conditions réelles. Dans ce cas, les matériaux sont enfouis à une faible profondeur, entre 10 et 20 cm. Pour les essais menés en laboratoire les sols utilisés contiennent du sable, du limon, de l'argile et de la matière organique. Les particules de ce type de sol ont une taille inférieure à 2 mm, ce qui facilite le passage de l'eau et l'aération du milieu. Dans ce cas, l'évaluation de la biodégradabilité peut s'effectuer par différentes techniques:

- Par la mesure de la perte de poids,
- Par l'étude des masses moléculaire par chromatographie d'exclusion stérique,
- Par mesure basée sur l'analyse d'image de la surface éliminée par biodegradation;
- Par suivi de la dégradation des propriétés mécaniques (R. L. Shogren et al 2003).

La durée des tests varie entre 45 jours et 6 mois. Sur les tests courts, les mesures s'effectuent toutes les semaines et sur les tests plus longs, les échantillons sont récupérés tous les mois. Pour les tests en conditions réelles, les durées sont beaucoup plus longues et peuvent aller jusqu'à 36 mois. Les tests de biodégradation sur compost sont aussi souvent utilisés. Le compost est obtenu par fermentation d'un mélange constitué de résidus végétaux et d'autres matières organiques. Pour les tests de biodégradation, les composts matures sont utilisés (âgés de 4 mois environ) (Grima, 2002).

II. 5. Domaine d'application des biofilms

Le tableau 7, présente les propriétés fonctionnelles, les qualités requises et les applications potentielles des biofilms.

Tableau 7. Exemple d'applications des biofilms (Guilbert et Cuq, 1996)

Propriétés fonctionnelles	Qualités requises	Applications
Fournir une protection contre l'humidité et /ou l'oxygène.	Bonne aptitude à l'enrobage. Faibles perméabilités à l'oxygène et/ ou à l'eau.	Aliments frais (poisson, fromage, viande, fruits), à humidité intermédiaire, secs (noix, snacks, fruit secs) ou congelés.
Limiter la desiccation superficielle	Film humide (se déshydrate avant l'aliment)	Aliments frais ou congelés.
Retarder la détérioration microbienne de surface.	Incorporation d'un agent anti-microbien.	Aliments humides ou à humidité intermédiaire.
Maintenir les différences d'a_W, contrôler les transferts (solutés pigments, arômes) dans un aliment hétérogène.	Bonnes propriétés barrières à l'eau, aux solutés et/ou aux matières grasses.	Aliments hétérogènes (pâtisseries, biscuits, pizzas, confiseries), mélanges de produits secs pour apéritif, petit déjeuner, potages, aliments sur gelés hétérogènes
Empêcher l'absorption de solutés ou d'huile par l'aliment.	Bonnes propriétés barrières aux solutés, aux huiles.	Aliments congelés saumurés(crevettes, crabes), déshydratés par osmose ou frits.
Améliorer les proprieties mécaniques et renforcer la structure de l'aliment	Bonne adhesion et cohesion	Cacahouètes, crevettes, produits texturés, pâtisseries, aliments secs, lyophilisés, aliments en croûte et décorés.
Protéger individuellement des petits morceaux d'aliments	-Surface non collante. -Bonnes propriétés barrières et mécaniques.	Cubes de fromage, fruits secs et à humidité intermédiaire, cubes de glace.
Empêcher l'agglomération de petites pièces.	Surface sèche et non collante	Cubes de fromages, fruits secs, produits frits, produits congelés
Améliorer l'aspect de surface.	Lisse, brillant, homogène.	Produits de boulangerie, de confiserie, fruits frais et ecs, snacks.
Modifier la couleur, l'arôme ou le goût de l'aliment.	Support colorants, arômes,-Bonnes propriétés barrières	Applications multiples
«Piéger» les arômes durant la fabrication et l'entreposage	Bonnes proprieties barriers	Fruits à humidité intermédiaire, aliments secs
Portions pré dosées d'ingrédients destinés à être dispersés dans des produits alimentaires.	Aptitude à former une « capsule » soluble ou dispersible à chaud ou à froid.	-Additifs à finalité nutritionnelle, additifs alimentaires, concentrés de levure ou d'enzymes, arômes, épices, sauces. -Potages déshydratés, boissons instantanées, édulcorants, assaisonnements, préparations aromatiques.

Chapitre III: Matériel et Méthodes

L'objectif de ce travail est la préparation et la caractérisation des biofilms à base d'amidon et renforcés par l'huile d'olive, carboxyméthylcellulose et chitosane. Donc dans ce chapitre on va présenter le protocole experimental ainsi que le materiel utilisé pour realisé ce travail.

III. 1. Matériels et produits chimiques utilisées

Le materiel et les produits utilisées dans la réalisation de ce travail sont presents dans le tableau 8.

Tableau 8. Les matériels et produits utilisées

Verrerie de paillasse	Appareillages	Produits
Béchers, éprouvette graduée, erlenmeyers, fiols jaugée, les tubes à essais, verre de montre , spatule, pipette (jaugée et gradué), barreaux magnétique, entonnoire , boites pitré, textile, baguette en verre, plaque en verre, papier cuisson, papier absorbant, Des boites de profendeur 12 á 15 cm	-Balance -Agitateur magnétique -Thermomètre -Centrifugeuse -Etuve -Bain marrie -Spectroscopie IR à transformation de fourrier -Déshydratant	-Acide chlorhydrique (HCl) -Hydroxyde de sodium (NaOH) -Glycérol -Amidon -Chitosane -L'eaudistillé -Huiled'olive - Carboxyméthylecellulose(CMC) -Terreau -Sol -Acide acétique glaciale

III. 2. Préparation des biofilms à base de biopolymère

Pour la preparation des biofilms, on a utilisé l'amidon de mais (maizena) comme produit de base pour préparer la matrice thermoplastique et le glycerol comme plastifiant. Après on a procédé à l'ajout de 4, 8 et 12ml de different matériaux tel que : l'huile d'olive ou le carboxyméthylcellulose (3%) ou le chitosane (2%), pour étudier l'effet de chaque matière sur certaines proprieties physico-chimiques des biofilms à savoir la biodégradabilité et l'absorption de l'eau.

Les films à base de l'amidon de maïs ont été préparés par moulage par coulée

(casting), la technique la plus utilisée à l'échelle du laboratoire selon le schéma présenté dans la figure III. 1. Un biofilm témoin, sans additif a été préparé.

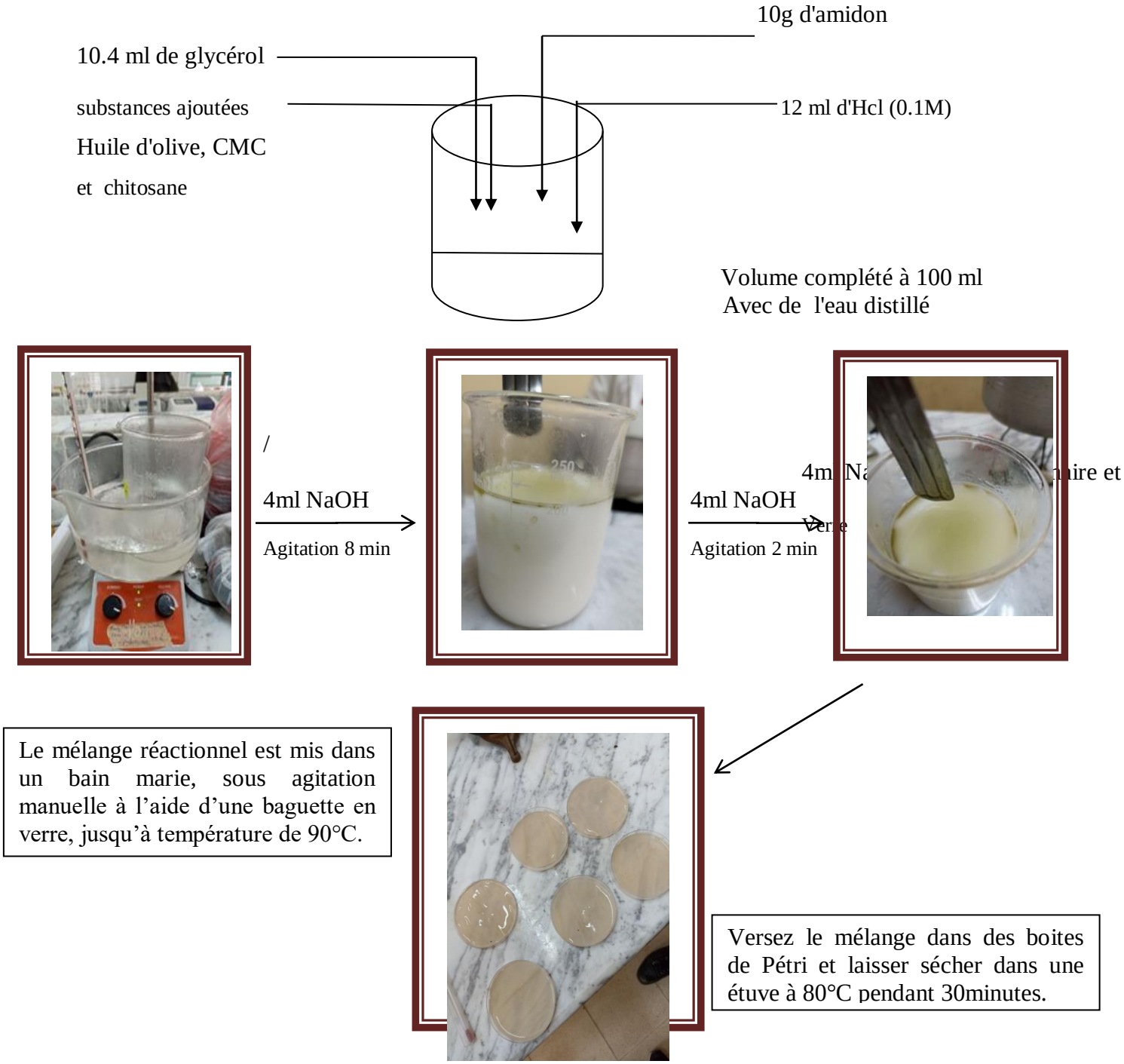


Fig. III. 1. Des étapes de préparation des biofilms à base de biopolymère (photo originale, 2022)

III. 3.Caractérisation physico-chimique des biofilms obtenus

III. 3. 1. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge (parfois désignée comme spectroscopie IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Les tables de corrélation de spectroscopie infrarouge sont largement présentes dans la littérature scientifique.

Le rayonnement infrarouge moyen, allant approximativement de 4000 à 400 cm^{-1} de la région micro-onde, peut être utilisé pour étudier les vibrations fondamentales et la structure vibrationnelle associée (Lau, 1999)

Des échantillons, de petite taille, de chaque biofilm préparé est analysé à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge IR (fig. III. 2). Nous obtenons des spectrogrammes caractéristique de chaque biofilms. Ce qui nous aide à obtenir des informations sur les bondes de rayonnement qu'il existe et utiliser pur étudier la structure correspond au nombre d'onde λ (cm^{-1}).

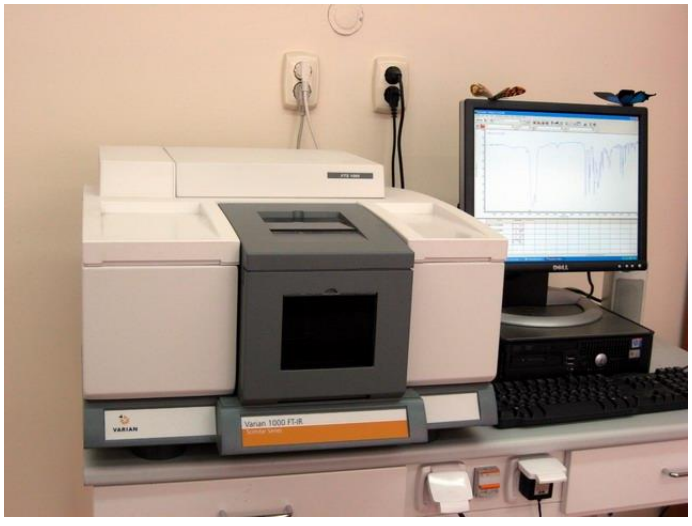


Fig. III. 2. L'appareil de spectroscopie infrarouge IR (Lau, 1999)

La figure III. 3, montre un aperçu des nombres d'onde d'absorption pour les molécules

organiques

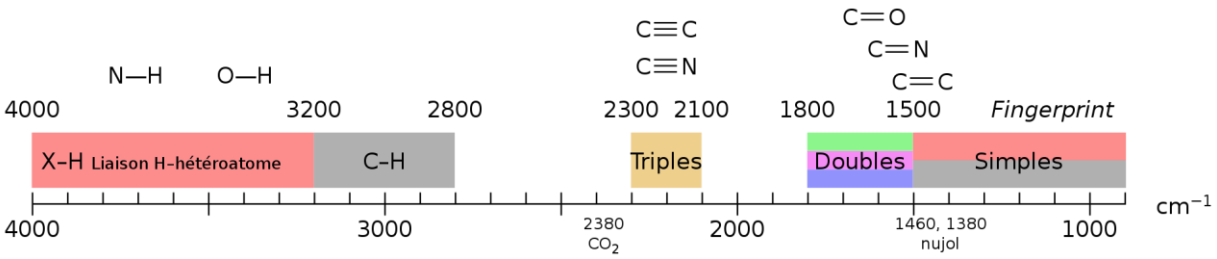


Fig. III. 3. Quelques domaines d'absorption correspondant à divers types de liaisons chimiques. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1}

III. 3. 2. Test de biodégradabilité

La biodégradation est la décomposition de matières organiques par des microorganismes comme les bactéries, les champignons ou les algues. La biodégradabilité est la qualité d'une substance biodégradable. Elle s'apprécie en tenant compte à la fois du degré de décomposition d'une substance et du temps nécessaire pour obtenir cette décomposition. Une substance est dite biodégradable si, sous l'action d'organismes vivants extérieurs à sa substance, elle peut se décomposer en éléments divers, « dépourvus d'effet dommageable sur le milieu naturel » (selon la législation française), dioxyde de carbone CO_2, eau, méthane. La biodégradation crée des gaz à effet de serre ; une lente biodégradation est préférable à une biodégradation rapide (journal officielle française de 12 avril 2009).

La biodégradabilité est estimée en mesurant la perte de masse des biofilms en fonction du temps. Pour réaliser ce test, on prend des échantillons, à partir de chaque biofilm, de taille 30mm×30 mm). Ces échantillons ont été pesés et enterrés dans des boites contenant du sol (témoin) et des boites contenant du compost (terreau) (Fig. III. 4). Les échantillonssont enterrés à profondeurde 12 à 15cm. Après 25 jours, les échantillons entrés sont retirés et laver avec l'eau distillé, séchés dans une étuve à 50°C pendant 8h et équilibrés dans un déshydratant pendant 4h. Enfin, les échantillons ont été pesés. L'évaluation de la perte de masse a été calculée selon la formule suivante (protocole):

$$\text{La perte de masse (\%)} = \frac{mf - mi}{mf} \text{X } 100$$

mf :*la masse finale des échantillons de chaque biofilm (après 25 jour)*
mi : *la masse initial des echantions de chaque biofilm (avant 25 jours)*



Fig. III. 4. Réalisation du test de biodégradabilité dans le sol et le terreau (photo originale, 2022)

III. 3. 3. Test d'absorption de l'eau

L'absorption est un phénomène ou processus physique et chimique dans lequel des atomes, des molécules ou des ions pénètrent dans une phase gazeuse, liquide ou solide.

Pour réaliser ce test, on découpe des échantillons de taille 75mm×25 mm. Ces échantillons ont été séchés dans une étuve à une température de 50°C pendant 8h. Puis, ils sont refroidis dans un déshydratant et pesés immédiatement **mc** (masse conditionnée), les échantillons sont immergés dans l'eau distillée et maintenu à 25°C pendant une période de deux semaines (fig. III. 5).



Fig. III. 5 Réalisation du test d'absorption dans l'eau (photo originale, 2022)

Après deux semaines, les échantillons sont retirés de l'eau, séchés, doucement avec du papier absorbant pour éliminer l'excès d'eau sur leur surface et pesés (mh) Le pourcentage du poids, pendant l'immersion, est calculé selon la formule suivante :

$$\text{Le pourcentage \% de poids} = \frac{mh - mc}{mc} \times 100$$

mh: *masse des échantillon après l'immersion dans l'eau distillé.*
mc: masse conditionnée *(masse des échantillon de chaque biofilm avant immersion dans l'eau distillé).*

CHAPITRE IV :

Résultats et discussion

VI. 1. Les biofilms préparés

Les différents biofilms préparés à base d'amidon et/ou avec un mélange de carboxyméthyle cellulose, le chitosane et l'huile d'olive. Ces biopolymères ou l'huile sont ajoutés afin d'étudier leur influence sur la biodégradabilité, l'absorption et la dissolution dans l'eau des biofilms préparés.

VI. 1. 1. Membrane à base d'amidon

Une membrane à base d'amidon a été préparée comme témoin pour la comparer avec les biofilms préparés à base de mélange de différentes biomolécules (photo VI. 1).



Fig. IV. 1. biofilm témoin à base d'amidon (F_0) (photo originale)

La caractérisation de cette membrane par la spectroscopie infra-rouge nous a permis d'obtenir le spectrogramme présenté dans la figure VI. 1.

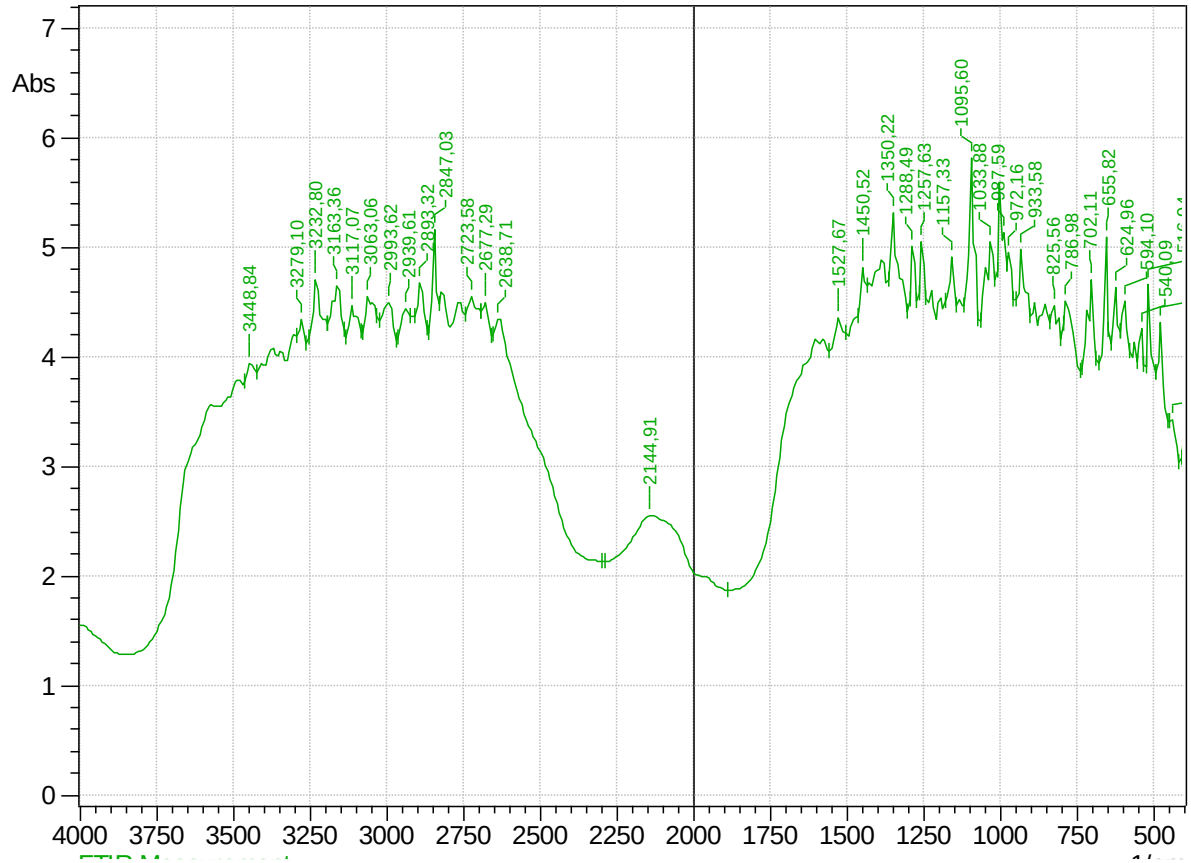


Fig. IV. 2. Spectrogramme infra rouge du biofilm à base d'amidon (F_0) (témoin)

La figure IV. 1, montre qu'il n'existe pas des pics d'absorption dans l'intervalle de [1550-1750cm^{-1}] donc il n'existe pas de doubles liaisons. Le spectrogramme montre l'apparition d'un pic vers 3232.80 cm^{-1} qui correspond aux groupements –OH, un pic à 2893.32cm^{-1} et une autre bande à 1450.52 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations déformation des groupements –CH (antisymétrique). On note également l'apparition d'un pic à 1157.33 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-O-C qui correspond au liaison α-(1, 4) glucose, et 1033.88cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation C-OH, un pic de 1350.22 cm^{-1} correspond au liaison CH_2, CH.

Il apparaît sur le spectre la plupart des bandes caractéristiques d'amidon. La bande à 3442 cm^{-1} est attribuée à la liaison (OH).Les bandes successives à 1159 et à 1020 cm^{-1}, 1082 cm^{-1} sont caractéristiques C-O-C α-1,4 liaison glucose, C-O-H, C-O-C unité glucose. Les vibrations du

squelette apparaissent à 929- 526 cm^{-1}. La bande à 2930 cm-1 correspond à l'élongation des CH_2 (tableau IV. 1).

Il apparait un déplacement de la bande de 3442 cm^{-1} caractéristique des fonctions hydroxyles 3232 cm^{-1} dû à la disparition des hydroxyles et bien évidemment des liaisons hydrogène de l'amidon de départ.

Tableau 9 Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution	Vibration
1157.33	C-O-C α- (1, 4) liaison glucose	élongation
1082	C-O-C unité glucose	élongation
à 929- 526	squelette (conformation)	Vibration
1350.22	CH_2,CH	déformation
3432 et 3232	fonction hydroxyles –OH	élongation
2930	CH_2	élongation
1020	C-OH	élongation

VI. 1. 2. Membrane à base d'amidon/huile d'olive

Ces membranes ont été préparées en rajoutant différent volumes d'huile d'olive (4, 8 et 12ml d'huile d'olive à la formule initiale F_0 (témoin) (fig. IV. 3)



Fig. IV. 3. Les biofilms amidon/huile d'olive (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin

En comparant l'aspect des biofilms par apport à celui du témoin on remarque que plus le volume d'huile d'olive augmente, plus la membrane devient opaque et fragile avec un touché huileux.

Les résultats de l'analyse FTIR de ces membranes sont présentés dans la figure IV. 2. Ces spectres montrent que toutes les membranes ont des spectres IR presque identiques. Cependant, on peut observer l'apparition de nouvelle bande d'absorption, par rapport à la membrane témoin, à 1635 cm^{-1} pour un volume de 4ml d'huile d'olive ajouté, 1651.12 cm^{-1} pour 8 ml d'huile d'olive ajouté et 1735.23 cm^{-1} pour 12 ml d'huile d'olive ajouté qui est

attribué à la vibration d'élongation (C=O). Sachant que, Tous les composés organiques comportant un groupement carbonyle C=O ont une absorption caractéristique intense vers 1700 cm-1: c'est la bande la plus intense et la plus nette d'un spectre IR. Cette même bande peut également se déplacer en fonction des composés formés (cétones, aldéhydes, acides carboxyliques, etc.), témoins de la dégradation de l'huile (Daher, 2012).

Dans notre cas, on a observé vers 1735 ,23 cm^{-1}, une bande d'absorption (C=O) associée à la présence des carbonyles d'ester qui représente le groupement fonctionnel des triglycérides (glycérol associé avec trois acides gras) (Zougab, 2016). d'acides uroniques, sous forme de sels d'acides, et des acides gras libres (Aftab AK,et al 2013). On remarque également l'existance des bandes larges correspondents aux groupements OH vers les nombres d'onde entre 3300 et 3600 cm^{-1} qui existent dans tous les specters des membranes amidon/huile d'olive et qui correspond à la décomposition des alcools résiduels présents dans tous les échantillons analysés.

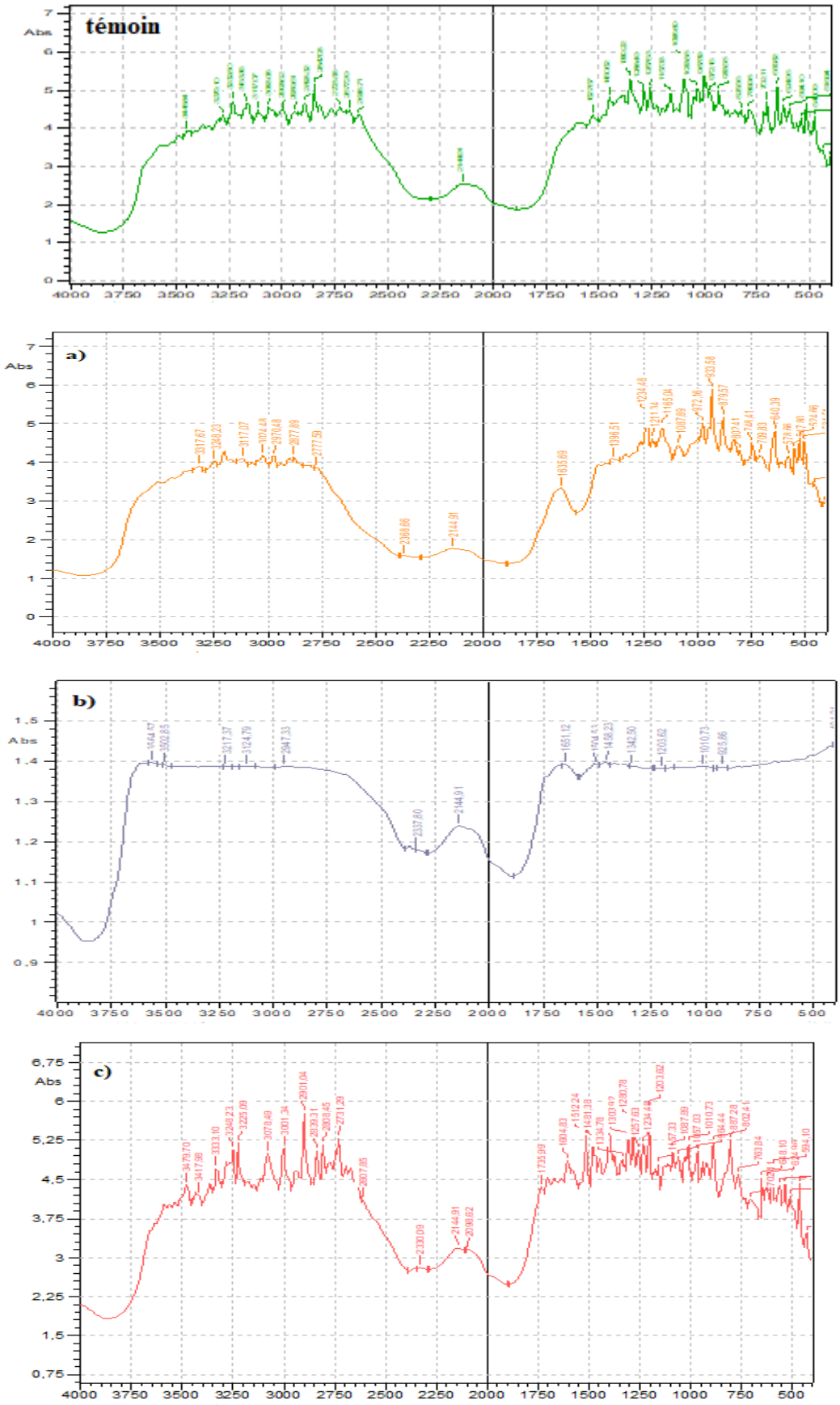


Fig. IV. 4. Spectre infra-rouge des membranes amidon/huile d'olive (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin (amidon seulement)

Il existe d'autres bandes dans l'intervalle [1000- 1300 cm^{-1}] correspondant à des groupements C-O-C de l'unité glucose et des bandes dans l'intervalle [2800-3000 cm^{-1}] et de l'intervalle [800- 1000 cm^{-1}] attribué à la vibration d'élongation des groupements alcanes C-H pour chacun des spetres FT-IR des différents volumes d'huile d'olive ajoutée.

VI. 1. 3. Membrane à base d'amidon/CMC (CarboxyMéthylCellulose)

Ces membranes ont été préparées en rajoutant différent volumes de CarboxyMéthylCellulose (CMC) avec un volume rajouté de CMC (3%) (4, 8 et 12 ml CMC à la formule initiale F_0 (témoin) (photo. IV. 3)

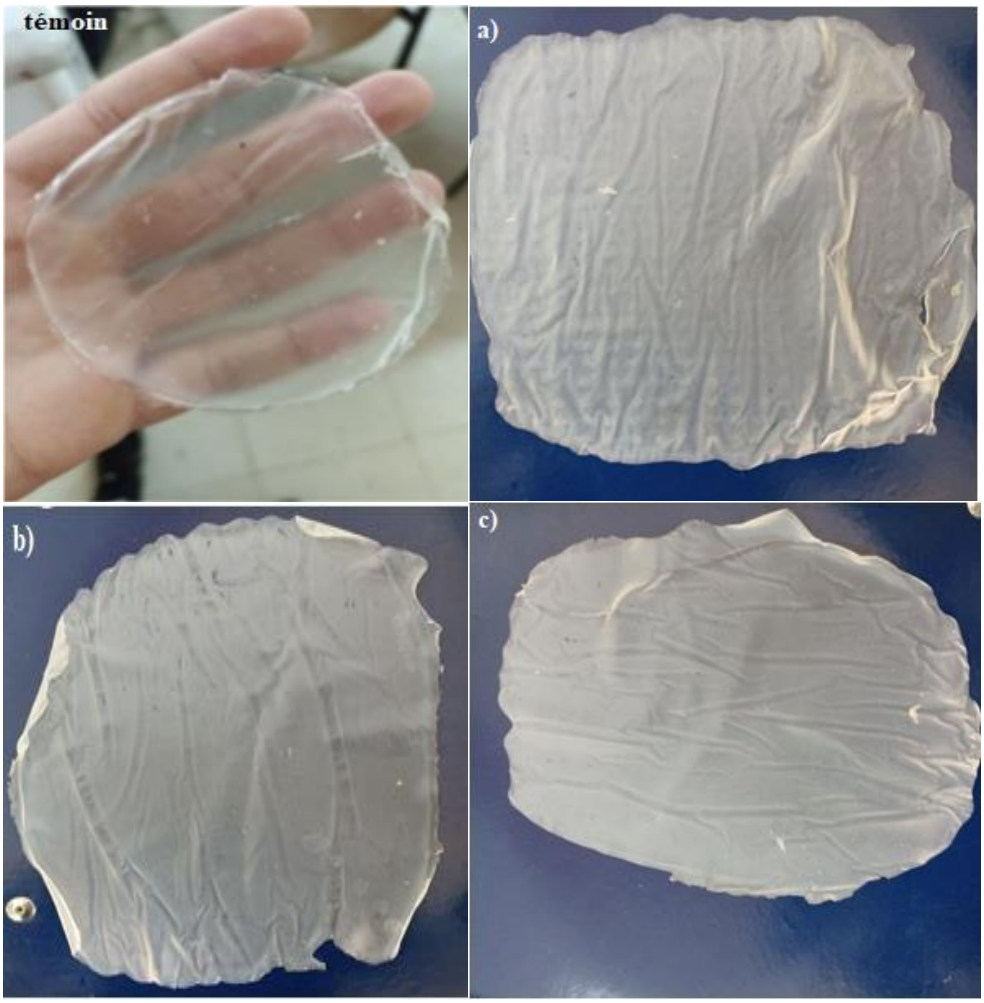


Fig. IV. 5. Les biofilms amidon/CMC (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin

En comparant l'aspect des biofilms par apport à celui du témoin on remarque que plus le volume de CarboxyMéthylCellulose (CMC) (3%) augmente, plus la membrane devient plus opaque et un peu rigide avec un touché flexible. Les membranes obtenues ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformation de fourrier (IRTF). Les résultats

obtenus sont présentés dans la figure IV. 3.

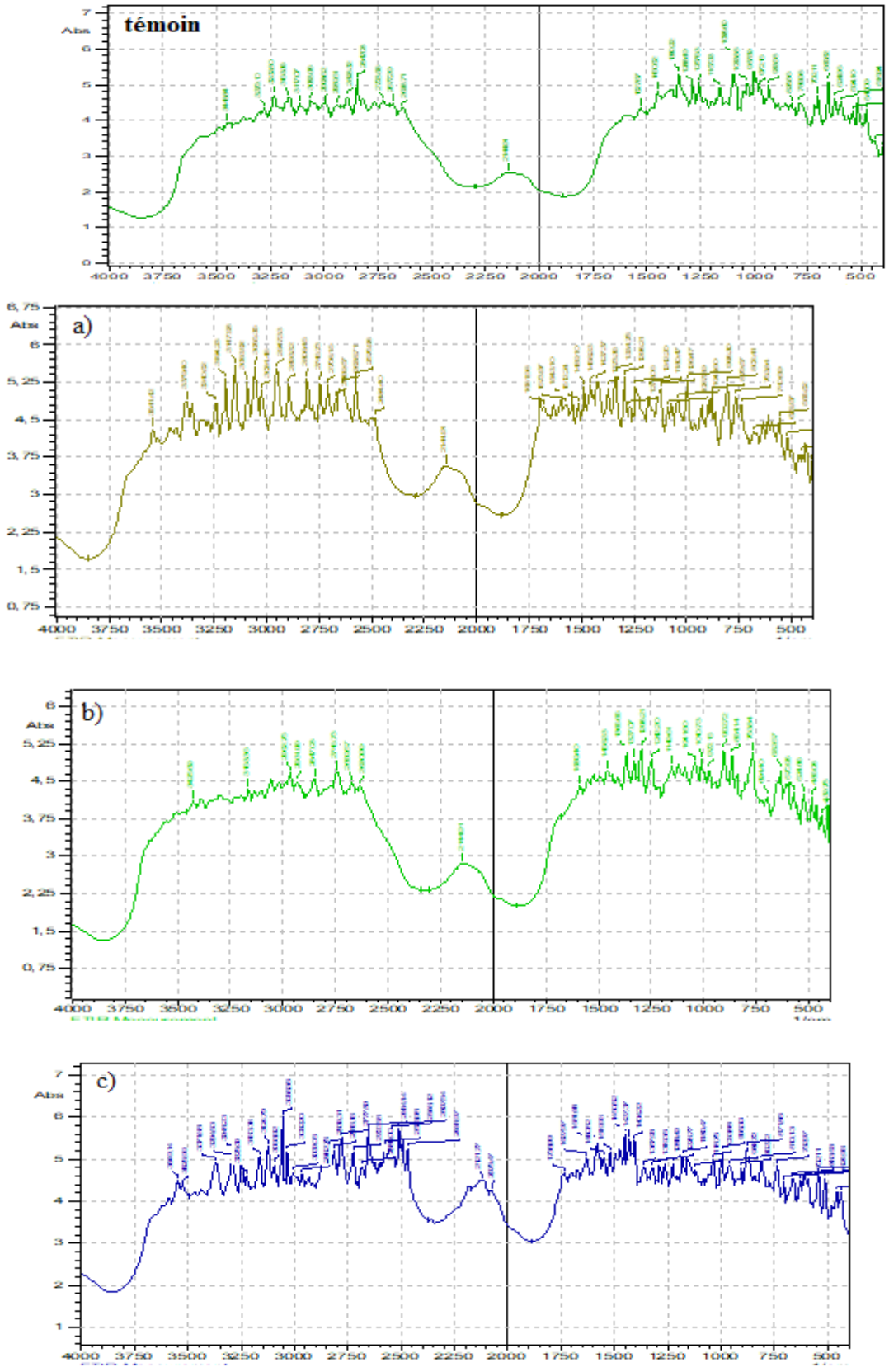


Fig. IV. 6. Spectre infra-rouge des membranes amidon/CMC (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin (amidon seulement)

D'après ces spectres de figure. IV. 3, On remarque tout d'abord que l'allure des spectres FT-IR des différentes membranes sont presque identiques. Cependant, on peut observer qu'après l'ajout du carboxyméthyl cellulose, on note l'apparition de nouvelle bande d'absorption à 1681.98 cm^{-1} pour un volume de 4 ml et 1735.99 cm^{-1} pour 12 ml qui sont attribués à la vibration d'élongation (C=O), cette bande n'apprait pas dans la membrane auqelle on a rajouté 8ml de CMC.

On remarque également l'exsistance de bandes larges correspondant aux groupements OH vers les nombres d'onde entre 3300 et 3600 cm^{-1} qui existe dans tous les spectres des membranes amidon/CMC. D'autres bandes dans l'intervalle [1000- 1300 cm^{-1}] correspondant à des groupements C-O-C (unité de glucose) qui existe des nombreaux groupements de éther dans la structure de CarboxyMéthylCellulose (CMC). Des bandes dans l'intervalle [2800- 3000 cm^{-1}] et de intervalle [800- 1000 cm^{-1}] attribués à la vibration d'élongation des groupements alcanes C-H pour chacun des spetres FT-IR des différents volumes de CMC.

VI. 1. 4. Membrane à base d'amidon/Chitosane

Ces membranes ont été préparées en rajoutant différent volumes de chitosane (2%) avec des volumes de (4, 8 et 12ml Chitosane) à la formule initiale F_0 (témoin) (photo IV. 4)

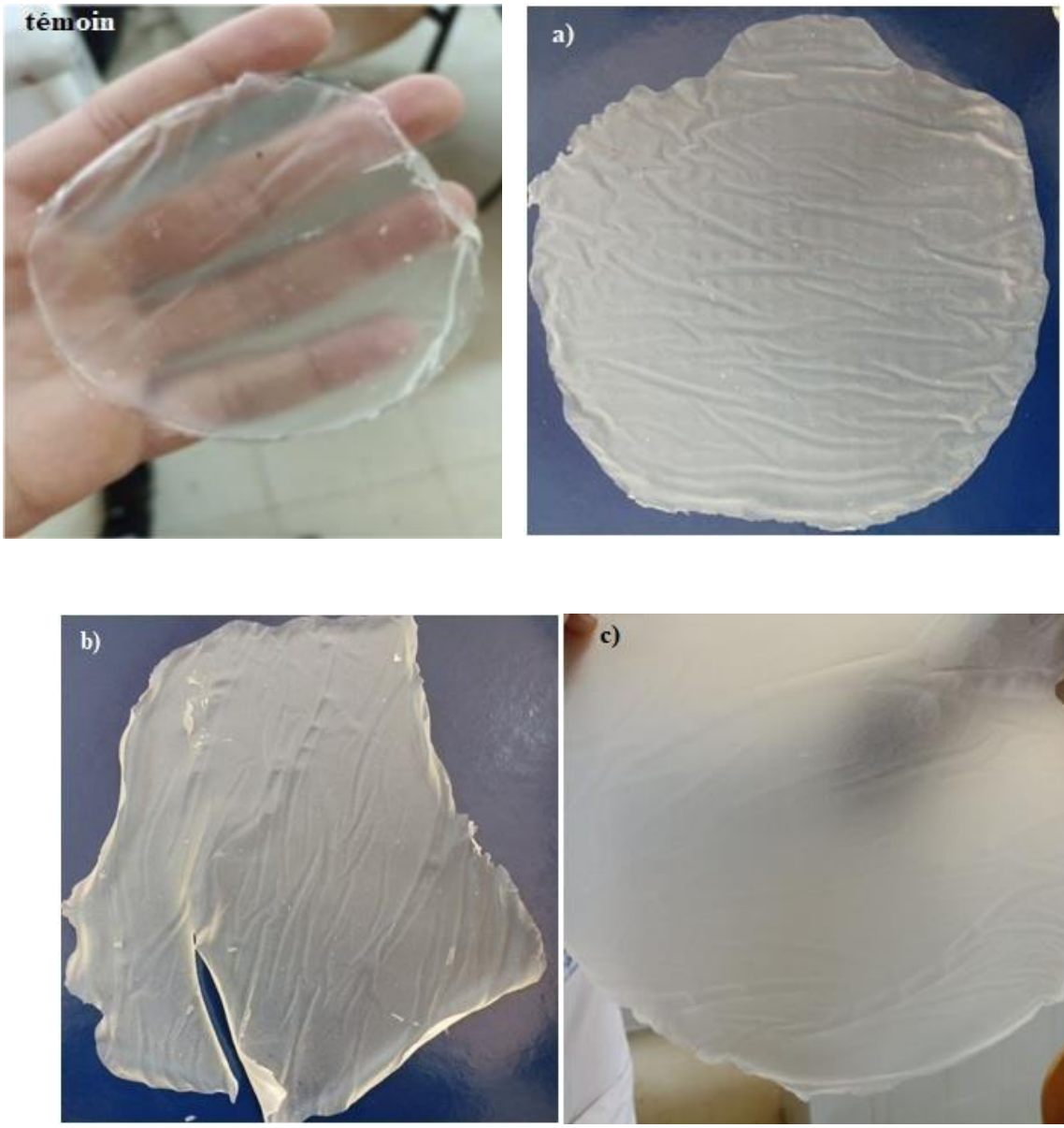


Fig. IV. 7. Les biofilms amidon/Chitosane (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin

En comparant l'aspect des biofilms par rapport à celui du témoin on remarque que plus le volume de solution de chitosane (2%) augmente, plus la membrane devient plus fragile et une couleur transparente avec un toucher très flexible que CMC

Les membranes obtenues ont été analysées par spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier (IRTF) de cette membrane ($\mathbf{F_2}$). Les différents spectres infrarouge obtenus sont présents dans la figure 4.

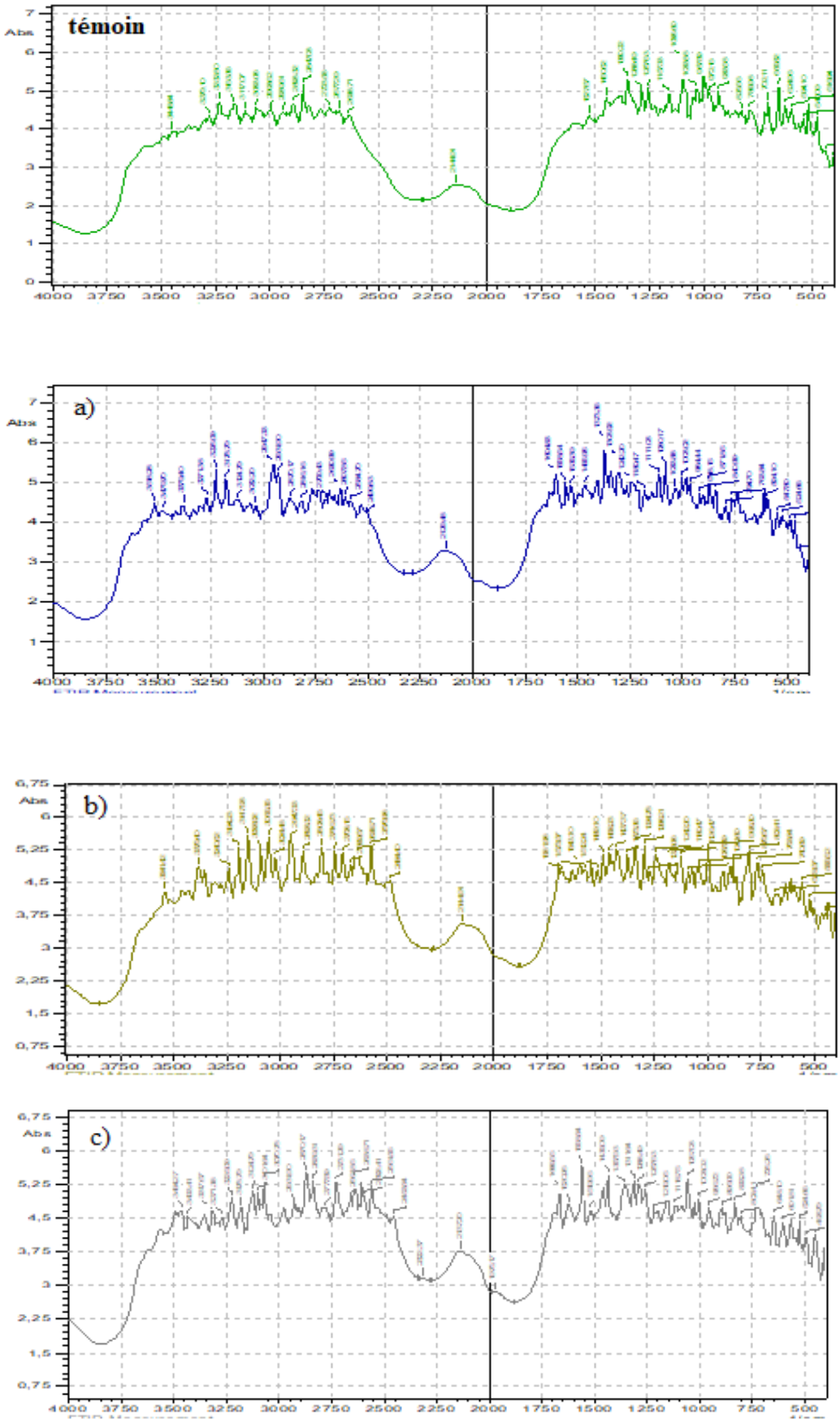


Fig. IV. 8. Spectre infra-rouge des membranes amidon/Chitosane (a) 4ml (b) 8ml (c) 12ml et le témoin (amidon seulement)

D'après cette figure, On remarque que les spectres FT-IR sont presque identiques. Cependant, on peut observer l'apparition de nouvelle bande d'absorption à 1604.83 cm^{-1} (fig IV. 4b) et 1641.98 cm^{-1} et 1620.26 cm^{-1}, 1666.55 cm^{-1} (fig. IV. 4c) qui sont attribuées au vibration d'élongation des groupement amines (R-NH_2). Ces bandes sont caractéristuques du chitosane. Il exsiste des bandes larges correspondents aux groupements OH dans l'intervalle [3300 et 3600 cm^{-1}] qui existe dans tous les specters des membranes amidon/chitosane (2%). L'analyse des spectres IR montre l'existance de bandes dans l'intervalle [1000-1300 cm^{-1}] correspondant à des groupements C-O-C de l'unité glucose qui existe dans l'amidon et dans le chitosane. Des bandes dans les intervalles [2800- 3000 cm^{-1}] et [800-1000 cm^{-1}] qui sont attribués au vibration d'élongation des groupements C-H sont observes dans tous les spetres FT-IR les différentes membranes amidon/chitosane.

VI. 2. La perte de masse des membranes en fonction de différents additifs

VI. 2. 1. La perte de masse en fonction du volume d'huile d'olive

L'influence de l'ajout d'huile d'olive sur la perte de masse des membranes à base d'amidon a été étudiée. Des fragments des différentes membranes amidon/huile d'olive, préparées avec différents volumes d'huile d'olive, ont été enterrés dans le sol (témoin) et dans le terreau pendant 25 jours. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV. 9.

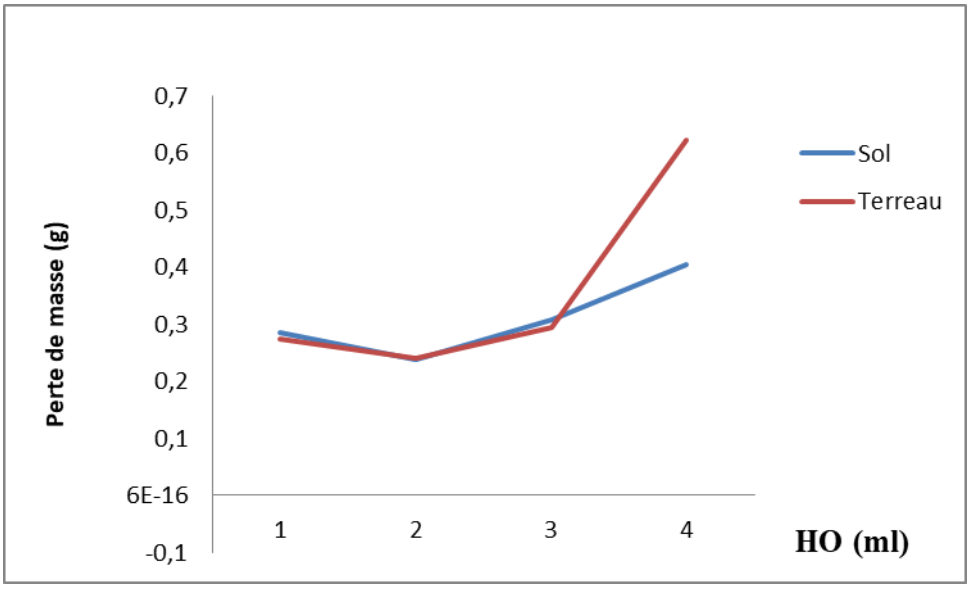


Fig. IV. 9. La perte de masse des membranes amidon/huile d'olive enterré dans le sol (témoin) et le terreau (1= membrane témoin, 2= 4ml d'HO, 3=8ml d'HO, 4=12ml d'HO)

Cette figure représente la variation de perte de masse en fonction de volume d'huile d'olive dans le sol et le terreau. On remarque que, dans les deux cas plus le volume d'huile d'olive augmente plus la perte de masse augmente. Dont le la perte de masse maximale est obtenue avec les membranes amidon/12ml huile d'olive enterrée dans le terreau.

VI. 2. 2. La perte de masse en fonction du volume du carboxyméthyle cellulose

Les résultats de l'influence du volume de solution de CMC (2%), sur la perte de masse des membranes à base d'amidon enterrées dans le sol pendant 25 jours sont présentés dans la figure IV. 10.

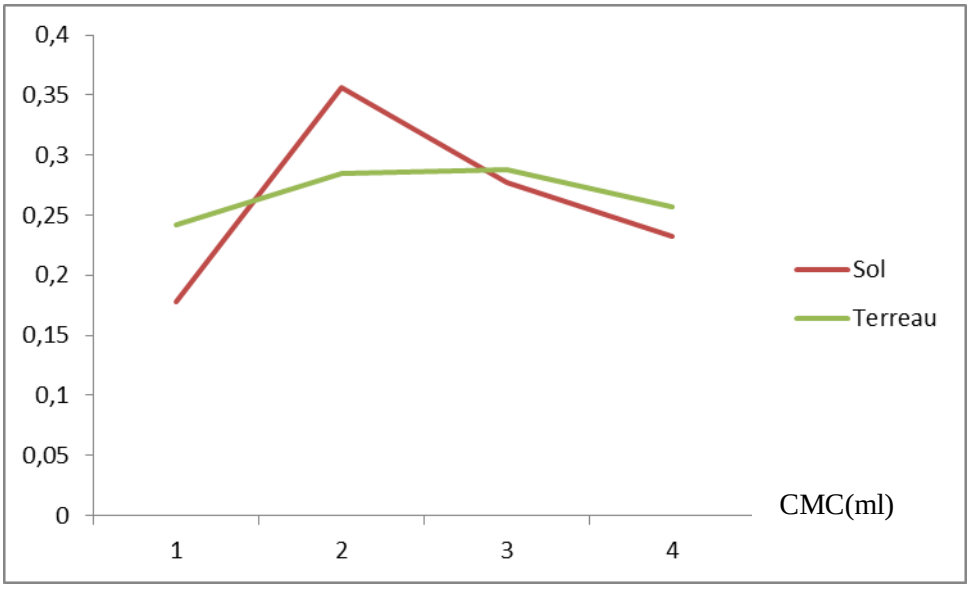


Fig. IV. 10. La perte de masse des membranes amidon/CMC enterré dans le sol (témoin) et le terreau (1= membrane témoin, 2= 4ml de CMC, 3=8ml de CMC, 4=12ml de CMC)

Cette figure représente la variation de perte de masse des membranes amidon/CMC en fonction des volumes de solution de CMC (2%) ajouté. On observe que le maximum de perte de masse est obtenu avec la membrane amidon/4ml de CMC enterrée dans le sol.

VI. 2. 3. La perte de masse en fonction du volume du chitosane

Les résultats de l'influence du volume de solution de chitosane (3%), sur la perte de masse des membranes à base d'amidon enterrées dans le sol pendant 25 jours sont présentés dans la figure IV. 11

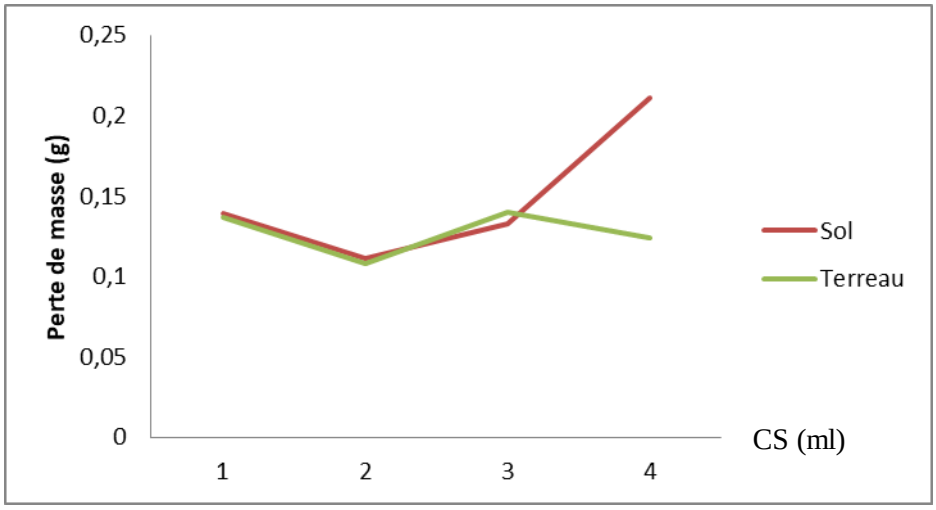
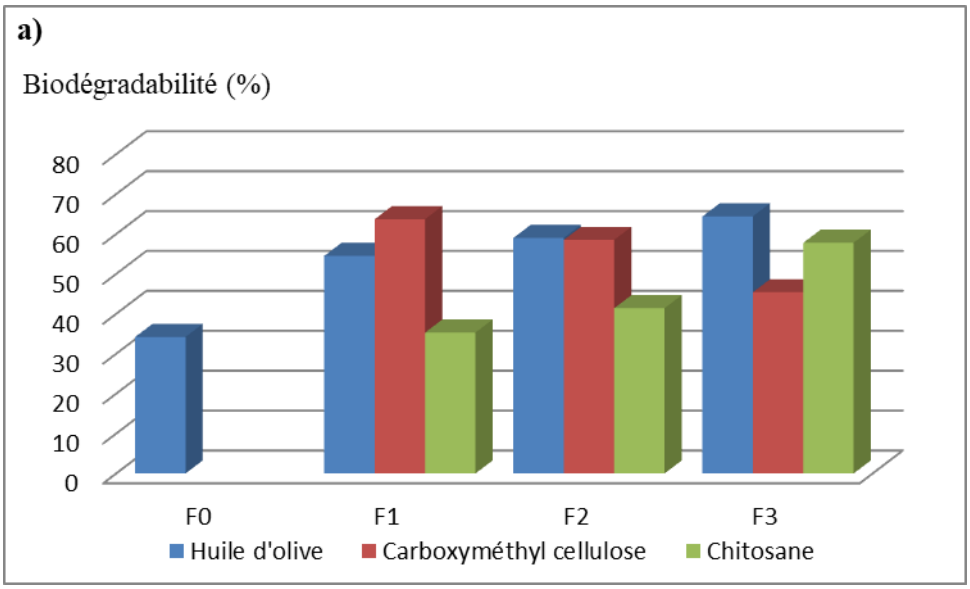


Fig. IV. 11. La perte de masse des membranes amidon/Chitosane enterré dans le sol (témoin) et le terreau

Cette figure représente la variation de perte de masse en fonction de volume de solution chitosane (3%) dans le terreau et le sol (témoin), on remarque que plus le volume de chitosane augmente plus la perte de masse dans le terreau est faible. Par contre une perte de masse maximale dans le sol en ajoutant 12ml de chitosane (3%).

VI. 3. La biodégradabilité des membranes en fonction de différents additifs

Le test de biodégradabilité des membranes préparées était effectué dans le sol comme témoin et dans le terreau. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.12.



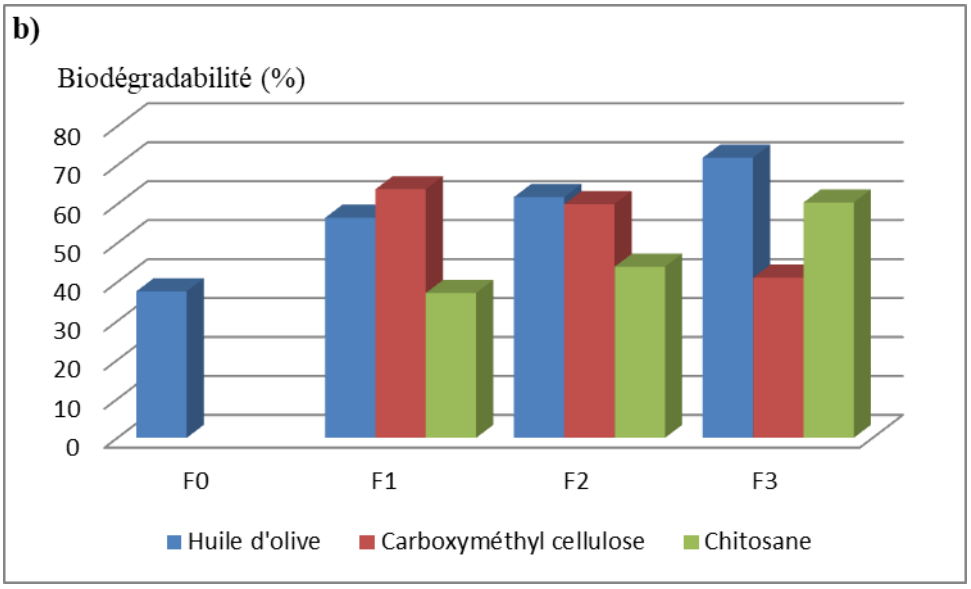


Fig. IV. 12. Test de biodégradabilité dans (a) le sol (témoin) (b) le terreau pendant 25 jours

La figure IV.12 représente la variation de pourcentage de biodégradabilité (%) en fonction des différent additifs huile d'olive, solution de CMC (2%) et de solution chitosane (3%) dans le sol (témoin) et dans le terreau.

Dans le sol, on remarque sue un maximum de biodégradabilité de 64.4% est obtenu avec l'ajout de 12 ml d'huile d'olive et 57.8% avec l'ajout de 12 ml de solution de chitosane. L'ajout de 4ml de solution de CMC a donné une biodégradabilité de 58.5%. L'augmentation de ce volume provoque une réduction de la biodégradabilité.

Dans le terreau, un maximum de biodégradabilité d'environ 72% est obtenu par l'ajout de 12 ml d'huile d'olive à la membrane à base d'amidon , à son tour le chitosane a permis d'obtenir Une biodégradabilité de 60%. L'ajout de 4 ml de CMC permet d'obtenir une biodégradabilité de 64%. L'augmentation de ce volume provoque une réduction de la biodégradabilité.

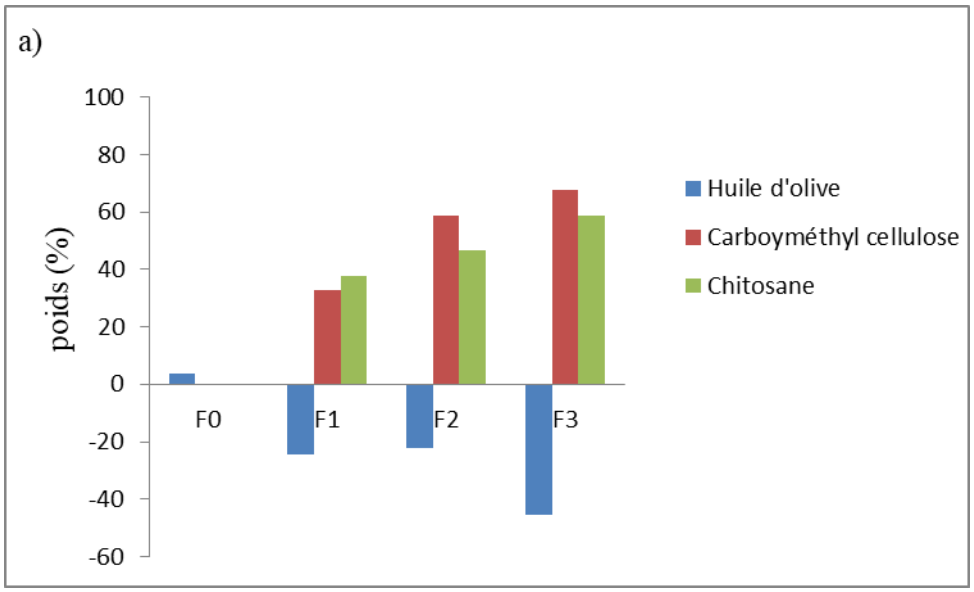
En conclusion on peut dire que l'ajout des trois additifs a permis l'amélioration de la biodégradabilité des membranes à base d'amidon. Plus on augmente le volume d'huile d'olive et du volume de la solution de chitosane, plus la biodégradabilité augmente donc l'ajout d'huile d'olive et du chitosane a un effet positif sur la biodégradabilité, tandis que l'ajout de CMC a un effet négatif sur la biodégradabilité.



Fig. IV. 13. Biofilm biodégradé après 25 jours (huile d'olive) (photos originale 2022)

VI. 3. L'absorption et la dissolution dans l'eau distillée

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV. 14. Cette figure montre le poids de la membrane à base d'amidon (témoin) a augmenté de 3.69%. De même, on remarque une augmentation du poids des membranes : amidon/CMC et amidon/chitosan, après immersion dans l'eau (fig. IV. 14a), avec l'augmentation des volumes des additifs CMC et chitosane, respectivement. Par contre, les membranes amidon/huile d'olive montrent des valeurs négatives, ce qui correspond à une perte de poids (fig. IV. 14a).



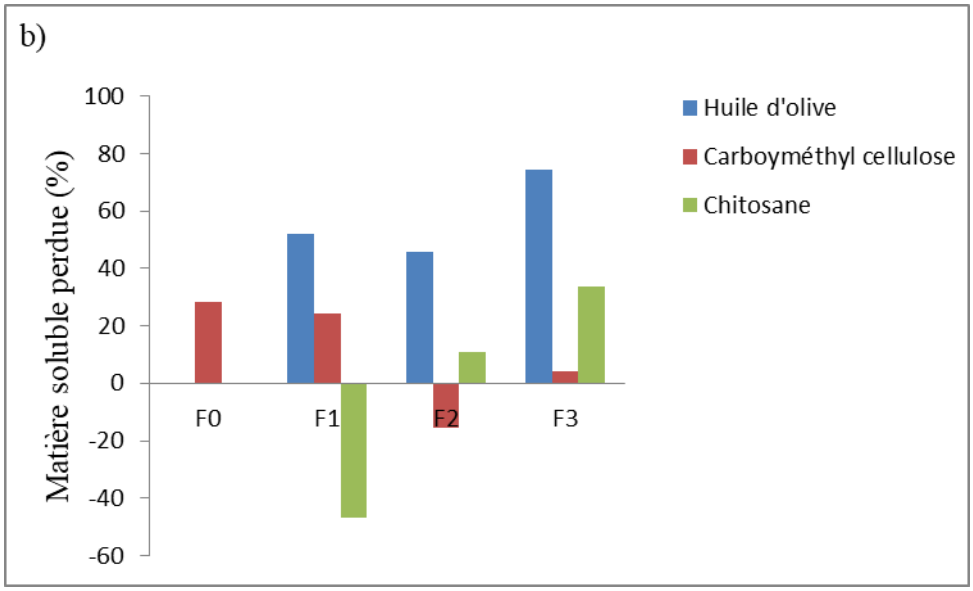


Fig.IV. 14. Test d'absorption dans l'eau distillé (a) perte de masse (%) (b) la matière soluble perdue (%) pendent 15 jours

Cette perte de poids, peut être expliquée par la présence de matière soluble dans l'eau dans les membranes (fig. 14b). On remarque que pour la membrane à base d'amidon, la perte de poids par solubilisation (28.1%) est plus importante comparant au gain de poids qui est de l'ordre de 3.69%. De même pour la membrane à base d'huile d'olive, on remarque que la perte de matière est très importante, qui est de l'ordre de 52.05%, 45.6% et 74.25% pour des volumes d'huile d'olive ajouté de 4ml, 8ml et 12ml, respectivement.

Pour les membranes à base d'amidon/CMC, on remarque que l'ajout de 4ml de solution de CMC (3%) permet une perte de matière de 24.28%, et plus on ajoute de CMC, plus il y a plus de perte. Ceci est peut-être dû à l'établissement des liaisons covalentes entre les deux biopolymères ce qui a renforcé leur structure.

Pour les membranes amidon/chitosane, la figure IV. 14b, montre que plus la quantité du chitosane augmente plus la perte de matière augmente jusqu'à atteindre 33.6%.

A partir de cette figure, on peut déduire que les membranes qui ont absorbé l'eau sont : amidon (membrane témoin), la membrane amidon/CMC à 4ml, la membrane amidon/CMC à 12 ml, la membrane amidon/chitosane à 8ml et la membrane amidon/chitosane à 12 ml avec des taux d'absorption de 31.79%, 57.08%, 72.14%, 57.73% et 92.1%, respectivement.(avec taux d'absorption = poids gain (%) + la perte de solubilisation (%)).

L'objectif de ce travail ait la préparation et la caractérisation des biofilms préparés à base d'amidon et renforcés par l'huile d'olive, carboxyméthylcellulose (CMC) et le chitosane, afin d'étudier l'influence de ces additifs sur la structure, la biodégradation et l'absorption de l'eau de ces membranes.

Les membranes préparées ont été caractérisées par spectroscopie infra-rouge. Une analyse visuelle, un test de biodégradabilité dans le terreau et le sol, et un test d'absorption de l'eau distillée ont été realisés.

L'huile d'olive à donné un biofilm opaque et fragile avec un toucher huileux, le biofilm de chitosane est plus fragile et de couleur presque transparente avec un toucher très flexible. Le biofilm amidon/CMC a une couleur presque transparente avec un peu opaque et un peu rigide avec un touché moins flexible que le chitosane.

La caractérisation par spectroscopie infra-rouge des différents biofilms a montré l'appariritionn des pics caractéristiques des différents additifs ajoutés à savoir: l'amidon, l'huile d'olive, le CMC et le chitosane à la structure d'amidon.

L'ajout des trois additifs, a permis l'amélioration de la biodégradabilité des membranes à base d'amidon. Plus on augmente le volume d'huile d'olive et du volume de la solution de chitosane, plus la biodégradabilité augmente donc l'ajout d'huile d'olive et du chitosane a un effet positif sur la biodégradabilité, tandis que l'ajout de CMC a un effet négatif sur la biodégradabilité.

Le résultat de test d'absorption d'eau a montré que le CMC et le chitosane augmentent considérablement la capacité des membranes à absorber l'eau, dont on a obtenu 31.79% d'absorption par la membrane d'amidon qui est passée à 57.08% et 72.14% par la membrane amidon/CMC à 4 ml, la membrane amidon/CMC à 12 ml, respectivement. Le maximum d'absorption est obtenu avec amidon/chitosane avec 92.1%.

Le manque de moyen et de temps nous a empêché de bien développer ce sujet intéressant qui s'inscrit dans le cadre d'un projet de recherche portant sur la préparation, caractérisation des biofilms, donc en perspective on propose de :

- Faire des analyses de calorimétrie différentielle à balayage sur les biofilms ;
- Déterminer le point de fusion ;
- Caractérisation de la surface des différents biofilms par microscopie à force atomique ;
- Obtenir des résultats de biodégradabilité dans le terreau et sol et l'absorption dans l'eau distillée chaque deux jours.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

-A-

-Aftab AK, Abdul H, Sarfaraz AM, Rubina S, Aisha N, Salman TK, Sherazi STH. (2013),Application of ATR-FTIR for determination of cefixime in oral pharmaceutical formulations. Spechem. Acta A: Mol. Biomol.; 115: 51-56.

-Aljawish A., (2013) - Fonctionnalisation enzymatique de chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physico-chimiques de ces nouveaux biopolymères. Mem. Doctorat Procédés Biotechnologiques et Alimentaires, Université de Lorraine, 302 P.and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. Carbohydr. Res. 135:271.

-Almasi, H., Ghanbarzadeh, B. and Entezami, A.A. (**2010).**Physicochemical properties ofstarch-CMC-nano clay biodegradable films. *International journal of biological macromolecules*,46(1),1–5,.

-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.

-Arannaz I., Mengíbar M., Harris R., Paños I., Miralles B., Acosta N., Galed G. et Heras A., (2009) -Functional Characterization of Chitin and Chitosan. Current Chemical Biology. 3 : 203-230.

-B-

-Badaoui F., (2012) - Comportement Rhéologique De Solutions De Biopolymères. Application au Chitosane, au Poly (vinyle alcool) et à leurs mélanges. Mém. Magister. Génie des polymères, Université Boumerddes, p.13**.**

-Bastiaens L., Soetemans L., D'Hondt, E.et Elst K., (2019) - Sources of Chitin and Chitosan and their Isolation. Chitin and Chitosan, 1–34.

-Ben Azouz K. **(2012).** Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères .

-Bewa, H. (2006). Matériaux polymères biodégradables et applications, Note de Synthèse II,Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques.

-Biliaderis, C G., Page, C M., et Maurice T.J (1986). On themultiple melting transitions of starch/monoglyceride systems. FoodChem. 22:279-295

-Bornet A. et Teissedre P L., (2005) -Application and interest of chitin, chitosan and their derivatives in enology. J. Int. Sci. Vigne Vin. France. 39 (4) : 199-207

-Boualem Z., et Hocine A., (2018) -Valorisation biotechnologique des coproduits de crevette rouge *Aristeus antennatus* (Risso, 1816): Etude du pouvoir antioxydant etantimicrobien du chitosane. Mém. Maser en Hydrobiologie marine et Continentale,Univ de Mostaganem, 42 P.

-C-

-Capitant J.F. **(1967)**. Communication présentée au 7P°1e Congrès de l Association Internationale d'Expertise Chimique.

-Casadidio C., Peregrina D V., Gigliobianco M R., Deng S.,Censi R. et Martino P., (2019) - Chitin and Chitosans: Characteristics, Eco-Friendly Processes, and Applications in Cosmetic Science.Mar. Drugs, 17: 369.

-Catherine Nettles Cutter. **(2006**). Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods, *Meat Science* 74, 131–142,

-Crini G, Guibal E, Morcellet M, Torri G, Badot P, (2009). Chitine et chitosane ; préparation **,** proprieties et principales application ; In chitine et chitosane de biopolymére à l'application ; basançon: presses universitare de franche –comté ; (pp. 19-54).

-Cuq, B., Gontard, N., Aymard, C. etGuilbert, S. (**1997**).Relative humidity and temper-ature effects on mechanical and water vapor barrier properties of myofibrillar protein-basedfilms.*Polymer Gels andNetworks*, 5(1), 1–15.

-Cyras, V. P., Manfredi, L. B., Ton-That, M-T.& Vázquez, **A. (2008**).Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/mont morillonite nano composite film.*Carbo hydrate Polymers*,73, 55 – 63.

-D-

-Daher C. (2012) . Analyse par spectroscopies Raman et infrarouge de matériaux naturels organiques issus d'objets du patrimoine : méthodologies et applications. thèse de doctorat. Sorbonne university.

-Debeaufort F., J. Quezada-Gallo, A. Voilley , (1998), Edible films and coatings: tomorrow's packagings , ;38(4):299-313

-E-

-El Knidri H., Belaabed R., Addaou A., Laajeb A. et Lahsini A., (2018) –Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan. International Journal of Biological Macromolecules, 120: 1181–1189.

-F-

-Famá, L., Flores, S. K., Gerschenson, L. et Goyanes, S. (2006). Physical characterization of cassava starch bio films with special reference to dynamic mechanical properties at low temperatures. *Carbohydrate Polymers*, 66, 8–15.

-G-

-García, N.L., Ribba, L., Dufresne, A., Aranguren, M.&Goyanes, S. (2011). Effect of glycerol on the morphology of nano composites made from thermoplastic starch and starch nano crystals.*Carbohydrate Polymers*, 84, 203 –210

-Greener Donhowe, I. et Fennema, O. (1994). Edible films and coatings; characteristics, formation, definitions, and testing methods. In J. M. Krochta, E. A. Baldwin, et M. Nisperos-Carriedo .Edible coating sand films to improve food quality(pp.1-24).Lancaster:Technomic

-Grima S., **2002** ;Biodégradation de matériau polymère à usage agricole : Etude et mise au point d'une nouvelle méthode de test, analyse des produits de dégradation et impact environnemental, Thèse, Institut national polytechnique de Toulouse

-Guilbert, S., Cuq, B. (1998). Les Films etEnrobages Comestibles.In :*L'emballage des denrées alimentaires de grande 58onsummation*; MultonJ.L., BureauG.(Eds.), Technique & Documentation, Lavoisier,Paris,472-530.

-H-

-Heinze T. **(1999).** Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose. Article in Angewandte Makromolekulare Chemie.

-Hoover, R. (2001). Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. *Carbohydrate Polymers*, 45, 253 – 267.

-J-

-Jayakody, L., Hoover, R., Liu, Q. and Donner, E. (2007). Studies on tuber starches. II. Molecular structure, composition and physicochemical properties of yam (Dioscorea sp.) starches grown in Sri Lanka. *Carbohydrate Polymers*, 69(1), 148–163.

-Jardine A. et Sayed S., (2017) - Valorisation of chitinous biomass for antimicrobial applications.6th International Conférence on Green Chemistry, Vénice (Italie), Du 4 au 8 Septembre 2016, UNV. Stckholm ; p. 2.*Journal of Cereal Science*, 39(2), 151–165.

-Journal official de république Française (12 avril 2009), Vocabulaire de l'environnement (liste de termes, expressions et definitions adoptés) n° 0087 Texte n° 38

-K-

-Kampeerapappun P., Ahtong D., Pentrakoon D and Srikulkit K. (2007). Preparation of cassava starch/montmorillonite composite film. *Carbo hydrate Polymers*, 67(2),155– 163.

-Kechichian,V.,Ditchfield,C.,Veiga-Santos,P.etTadini,C.C.(2007). Natural anti microbial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. *LWT –Food Science and Technology*,43(7),1088–1094.

-Kim, M.N.; Kim, K.H.; Jin, H.J.;(2006)., *Biodegradability of ethyl and n-octyl branched poly (ethylene adipate) and poly (butylene succinate). Eur. Polym. J.*; *37(9)*:1843–1847.

-Krochta, J.M. et De Mulder-Johnston, C. (1997). Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technol.*,51(2), 61–74.

-Krupp, L. R., & Jewell, W. J. (1992). Biodegradability of modified plastic films in controlled biological environments. *Environmental Science and Technology, 26*(1), 193-198.

-Kumar R., (2000) - chitin and chitosane application M. N. V. React. Function polymer, 46 : 1-27

-Kurita K., (2006)-Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans, Mar. Biotechnol, 8: 203.

-L-

-Lau W. S., **1999,** *Infraredcharacterization for microelectronics*, World Scientific vol.2

-Li, R., Liu, C. et Ma, J. (2011). Studies on the properties of 59rapheme oxide-reinforced starch biocomposites. *Carbo hydrate Polymers*, 84(1), 631–637.

-Linnisa Q., A.B.Pitaloka., February(2014) International Journal of Chemical Engineering and Applications Vol. 5, N°1

-Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L. et Li, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34(12), 1348–1368.

-López,O.V.,Lecot,C.J.,Zaritzky,N.E.andGarcía,M.A.(2011). Biodegradablepackages development from starch based heat sealable films. *Journal of Food Engineering*,105(2),254–263.

-M-

-Ma, X., Chang, P.R., Zheng, P., Yu, J. and Ma, X. (2010). Characterization of new starches separated from several traditional Chinese medicines. *Carbohydrate Polymers*, 82(1), 148– 152.

-Mali, S., Grossmann, M. V. E., Garcia, M. A., Martino, M. M. et Zaritzky, N. E. (2002). Micro structural characterization yam starch films. Carbo hydrate Polymers, 50,379–386.

-Mayhong K. **(2013).** préparation and characterization of carboxymethyl cellulose from sugarcane vagasse, aproject report submitted to the Department of Chemical Science Faculty of Science, University Tunku Abdul Rahman.

-Mutungi, C., Onyango, C., Doert, T., Paasch, S., Thiele, S., Machill, S., Jaros, D. and Rohm, H. (2011). Long- and short-range structural changes of recrystallised cassava starch subjected to in vitro digestion. *Food Hydrocolloids*, 25(3), 477–485.

-P-

-Plastics Europe, Plastics – the Facts (2013). An analysis of European latest plastics production, demand and waste dataplastics

-Podczeck,F.etJones,B.(2004). Pharmaceutical Capsules Second Edition. London: Pharmaceutical Press. *Preservation, theory and practice*. Mathlouthi, M., (Ed.), Elsevier Applied Science, London.

-R-

-Rhim, J.W. et Perry, K.W. (2007). Natural Biopolymer-Based Nano composite Films forPackagingApplications.*CriticalReviewsinFoodScienceandNutrition*,47(4),411—433.

-Rinaudo M., (2006) –Chitin and chitosan: Properties and applications. Prog Polymer Sci, 31: 603–632.

-Rutot D., Ph. Dubois, (2004), Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain?, Chimie Nouvelle 86 ,66-75

-S-

-Shogren R. L., W. M. Doane, D. Garlotta, J. W Lawton, J. L. Willet, (2003), Biodegradation of starch/polylactic acid/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil, Polymer Degradation and Stability 79 , 405-411

-Santacruz, I., Ferrari, B., Nieto, M. I. et Moreno, R. (2004). Graded ceramic coatings produced by thermo gelation of polysaccharides. *Materials Letters*, 58(21),2579-2582.

-Schwach, E., & Averous, L. (2004). Starch-based biodegradable blends: Morphology and interface properties*53*(12), 2115-2124.. *Polymer International***,**

-Singh, N., Singh, J., Kaur, L., Singh Sodhi N. and Singh Gill B. (2003). Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, 81(2), 219–231.

-Souza,A.C.,Benze,R.,Ferrão,E.S.,Ditchfield,C.,Coelho,A.C.V.etTadini,C.C.(2012). Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nano particles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT – Food Science and Technology*, 46(1), 110 – 117

-Suet-Yen Sung, Lee Tin Sin, Tiam-Ting Tee, Soo-Tueen Bee, A.R. Rahmat,W.A.W.A. Rahman, Ann-chen Tan et M. Vikhraman. (2013) .Antimicrobial agents for food packaging applications, *Trends in Food Science & Technology* 33 :110-123.

-T-

-Talja, R. A., Helén, H., Roos, Y.H. and Jouppila, K. (2007). Effect of various polyols and polyolcontents on physical and mechanical properties of potato starch-basedfilms.*CarbohydratePolymers*, 67(3), 288–295.

-Taokaew S., Zhang X., Chuenkaek T. et Kobayashi T.,(2020) , Chitin from fermentative extraction of crab shells using okara as a nutrient source and comparative analysis of structural differences from chemically extracted chitin. Biochemical Engineering Journal, 10-75-88.

-Tester, R.F., Karkalas, J. and Qi, X. (2004). Starch—composition, fine structure and architecture.

-Tolaimate A., Desbrières J., Rhazi M., Alaguic A., Vincendon M. et Vottero P.,(2000) -On the influence of deacetylation process on the physico chemical characteristics of chitosan from squid chitin. Polymer, 41: 2463 - 2469.

-W-

-Wilhelm, H.-M., Sierakowski, M.-R., Souza, G.P.&Wypych, F. (2003a). Satrch films reinforced with mineral clay. *Carbo hydrate Polymers*, 52,101 -110.

-Wilhelm, H.M., Sierakowski, M.R., Souza, G.P. and Wypych, F. (2003b). The influence of layered compounds on the properties of starch/layered compound composites. *Polymer International*, 52(6), 1035–1044.

-Wu, H., Liu, C., Chen, J., Chang, P.R., Chen, Y. and Anderson, D.P. (2009). Structure and properties of starch /α-zirconium phosphate nano composite films. *Carbo hydrate Polymers*,77(2), 358–364.

-Y-

-Yadav M., Goswami P., Paritosh K., Kumar M., Pareek N. et Vivekanand V., (2019) - Seafood waste: a source for preparation of commercially employable chitin/chitosan materials. Bioresources and Bioprocessing, p 6

-Youcefi F. et Riazi A., (2012)-Extraction, Physicochemical Characterization and in Vitro Antioxidative Potential of Chitosan in Shrimp Shell Waste from Beni Saf Sea, Algeria. International Journal of Science and Research, 3: 955-959.

-Z-

-Zemmouri H., (2008) - Utilisation du chitosane comme agent floculant dans le traitement des eaux. Mém. Magister Ecole Nation. Poly tech, Alger, 98p.

-Zougab Nadia, (2016). Effet de traitement thermique par micro-ondes sur la qualité physico-cimique de quelques variétés d'huile d'olive d'Algérie. Mémoire de Master. Université de Boumerdes

Site Web:

-[En ligne]; disponible sur le site: http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiere/book/export/html/2116

-[En ligne]; disponible sur le site:
https://www.memoireonline.com/11/12/6472/Etude-sur-l-Industrie-de-lamidon.html

-[En ligne]; disponible sur le site:
http://docplayer.fr/13274013-bioplastiques-les-végetaux-biodegradables-avec-le-soutien-d-intercérials.html

-[En ligne]; disponible sur le site**:**
www.ademe.fr: Biodégradabilité et matériaux polymères biodegradables