

Méthodes et protocoles : Synthèses de bioplastiques

Au long de notre projet scientifique en équipe, nous avons effectué un certain nombre d'expériences reproductibles nécessitant un matériel et un protocole précis. Ces expériences sont détaillées dans ce document.

PRIX DES COMPOSANTS UTILISÉS

On utilise majoritairement deux polymères, le chitosan et l'alginate, dont les prix sont les suivants :

- **Chitosan** : 73.40€ pour 50g
- **Alginate** : 110€ pour 1kg

1. SYNTHÈSE DU COPOLYMÈRE ALGINATE - CHITOSAN

Cette expérience est celle dont est partie notre PSE : elle permet de synthétiser des films de bioplastique, sur lesquels nous effectuerons nos expériences suivantes.

Matériel

- 1,5g d'alginate
- 1,5g de Chitosan
- 4 boîtes de Petri de 10cm de diamètre
- Colorant alimentaire
- Une solution à 1% en volume d'acide lactique
- Une solution à 1 mol.L⁻¹ de chlorure de calcium

Protocole

- Avec du papier de verre, raper les parois des quatre boîtes de Petri. Cette étape permet de limiter le rétrécissement et gonflement des films lors du séchage.
- Mélanger l'alginate et le chitosan de façon à obtenir une poudre homogène.
- Verser lentement cette poudre dans 100mL d'eau, en agitant. Laisser 15 minutes à l'agitation. Ajouter éventuellement du colorant alimentaire à cette étape, pour faire des mesures d'absorbance ultérieurement.
- Ajouter 100mL d'une solution à 1% en volume d'acide lactique. Agiter quelques minutes.
- Répartir la solution entre les quatre boîtes de Petri
- Verser délicatement, à l'aide d'une pipette pasteur, la solution de chlorure de calcium, en répartissant entre les quatre boîtes de Petri et en s'assurant que la surface soit bien plate afin d'obtenir des films réguliers. Laisser reposer une heure.
- Retirer l'excès de chlorure de calcium avec une pipette Pasteur.
- Laisser sécher pendant quelques jours pour obtenir des films de bioplastique. Ceux-ci peuvent être épongés avec du papier absorbant pour accélérer le séchage.

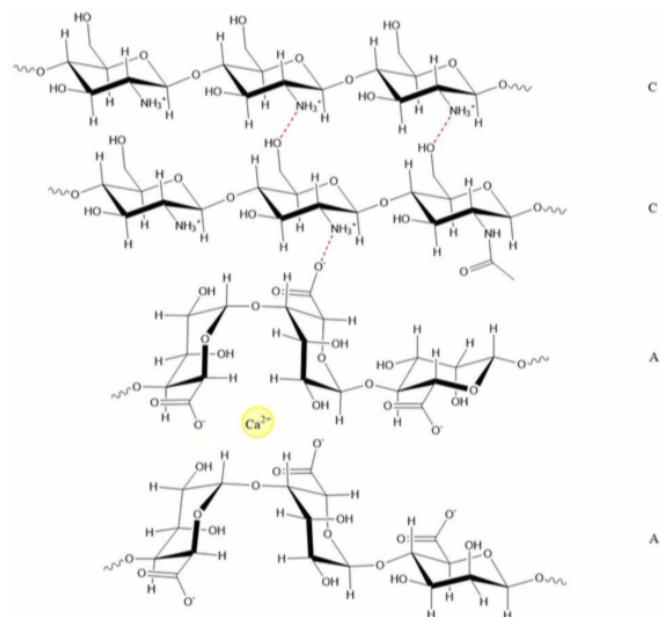


Fig. S1. Schéma des chaînes de polymère, illustrant l'intérêt de l'acide et du sel de calcium

2. MESURES D'ABSORBANCE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN SEL - ÉTABLISSEMENT D'UNE CINÉTIQUE DE RELÂCHEMENT DU COLORANT

Matériel

- Des bandes de 30×10mm de bioplastique, coloré à l'aide de colorant alimentaire
- Du Chlorure de Sodium
- Un spectrophotomètre et des cuves en plastique
- Des flacons en verre avec bouchon

Protocole

- Mesurer le spectre d'absorbance du colorant utilisé en préparant une solution aqueuse de ce colorant. Noter la longueur d'onde max de son maximum d'absorption.
- Découper, dans les films de bioplastique, des bandes de même taille (30×10mm). Mesurer précisément leurs dimensions à l'aide d'un pied à coulisse, ainsi que leur masse à l'aide d'une balance de précision. Les prendre de préférence dans un même film.
- Réaliser des solutions de chlorure de sodium de différentes concentrations équiréparties entre 0 et 2 mol.L⁻¹ en sel. On doit avoir autant de bandes de bioplastique que de solutions. Introduire 20mL de chacune des solutions dans un flacon refermable par un bouchon.
- Placer une bande de bioplastique coloré dans chacune des solutions. Refermer le flacon, agiter, lancer le chronomètre et mesurer l'absorbance à max à $t = 0$.
- Mettre les flacons sous agitation.
- Faire régulièrement une mesure d'absorbance à max des différentes solutions. Pour cela, à chaque instant de mesure : secouer le flacon, prélever un petit volume de la solution avec une pipette et l'introduire dans une cuve en plastique de spectrophotomètre, mesurer son absorbance à max et remettre la solution prélevée dans le flacon, puis le remettre sous agitation. On peut ainsi établir une cinétique de relâchement du colorant.

- Tracer, sur un même graphe, l'absorbance des différentes solutions en fonction du temps. On peut également mesurer le spectre d'absorption des différentes solutions à la fin de l'expérience et les superposer sur un même graphe.

3. MESURE DE LA CINÉTIQUE DE GONFLEMENT EN FONCTION DU PH

Matériel

- Des bandes de 30x10mm de bioplastique
- Une solution à 1 mol.L-1 de soude (pH = 14)
- Une solution à 1 mol.L-1 d'acide chlorydrique (pH = 0)
- Un spectrophotomètre et des cuves en plastique
- Des flacons en verre avec bouchon

Protocole

- Réaliser des solutions de pH régulièrement espacé entre 0 et 7 en diluant la solution d'acide chlorydrique et de 7 à 14 en diluant la solution de soude.
- Remplir un flacon de verre avec chaque solution.
- Plonger chaque bande de bioplastique dans chaque solution.
- Mesurer à intervalle régulier la longueur, la largeur, l'épaisseur et la masse de chaque échantillon.
- Tracer, sur un même graphe, les paramètres mesurés de chaque échantillon en fonction du temps, en particulier le volume. On peut également, par exemple, tracer la masse volumique de l'échantillon. Cela nous permet d'obtenir une cinétique de gonflement.

4. MESURES DE CONDUCTIMÉTRIE - ÉTUDE DU RELARGAGE DES IONS CALCIUM

Matériel

- Un conductimètre
- Une solution d'eau salée de concentration en sel connue
- Une bande de bioplastique de dimensions connue.

Loi de Kohlrausch :

$$\sigma_i = \sum z_i \times \lambda_i \times [X_i] = 2 \times \lambda \left(\frac{1}{2} Ca^{2+} \right) \times [Ca^{2+}] + \lambda(Na^+) \times [Na^+] \times \lambda(Cl^-) \times \lambda(Cl^-) \quad (S1)$$

Dans la solution salée, on devrait avoir $[Ca^{2+}]$ qui augmente car relargué par le gel. Il faudra potentiellement faire une correction pour tenir compte de la température.

Protocole

- Calibrer l'électrode pour l'eau salée
- Préparer des solutions étalons : à 10, 100 et 1000 mg/L de Ca^{2+} (à partir de la solution de référence à 1000 mg/L)
- Préparer un bécher d'eau douce et un bécher d'eau salée à 3,5 g/L de chlorure de sodium
- Introduire des échantillons de bioplastique de taille similaire dans les 2 béchers (prendre de la dernière synthèse classique). Taille : doit représenter environ 1/10 du film (ce qu'on a fait pour les ordres de grandeur)
- Mesurer la conductivité au cours du temps pour les deux solutions avec une sonde de calcium
- En déduire la concentration en ions Ca^{2+} au cours du temps

5. MESURES DE TRACTION

On utilise un appareil électromécanique, de la marque Instron, qui se trouve dans les laboratoires du SIMM.

Cet appareil fonctionne avec un système de vis sans fin reliées à un circuit électrique. Voici comment nous avons procédé :

- On fixe nos échantillons entre des mords adaptés, ici des mords de papier de verre pour qu'ils soient bien retenus, et on serre la vis.
- On mesure précisément leur épaisseur, leur largeur et la longueur utile L_0 comprise entre les mords.
- On étalonne l'appareil sans échantillon.
- On introduit l'échantillon dans l'appareil. On va appliquer une contrainte uniaxiale de traction et on ne doit pas avoir de cisaillement donc il faut bien aligner l'échantillon.
- On règle l'appareil sur la méthode traction, avec une vitesse de 10mm/min, et on lui impose comme critère de fin d'essai la rupture de l'échantillon.

On répète ces étapes pour différentes bandes de bioplastiques provenant de différents films (on a utilisé 3 films issus de synthèse différentes, entre 4 et 8 échantillons par film).

On utilise une cellule de force de 100 N. L'appareil effectue un déplacement à vitesse constante, qui a pour effet d'étirer l'éprouvette, et mesure l'effort nécessaire à ce déplacement à l'aide d'un capteur de force. On traduit ensuite ces données en déformation, définie comme l'allongement relatif de l'éprouvette, et contrainte, définie comme le rapport de la force et de la surface transverse de l'échantillon.

Grâce aux données acquises par l'appareil, on peut remonter à la courbe de contrainte-déformation de l'échantillon et déterminer plusieurs valeurs importantes:

- le module d'Young E , lorsque le comportement est élastique, qui correspond alors à la pente de la courbe
- la limite d'élasticité σ_e
- la force de traction critique (ultimate tensile strength) qui correspond au rapport de la masse à laquelle l'échantillon casse sur sa surface transverse.