



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences et de la technologie  
Département de chimie industrielle

# MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

**Ouahab Hadjir**

Le :24 / 09 /2020

## **Synthèse et caractérisation d'un nanobiocomposite à base d'amidon thermoplastique et d'un renfort hydrophile et organophile**

---

Jury :

<b>SLIMANI ASSIA</b>	<b>MAA</b>	<b>Université de Biskra</b>	<b>Président</b>
<b>DIAFI MALIKA</b>	<b>MCA</b>	<b>Université de Biskra</b>	<b>Examineur</b>
<b>DALILA SMAIL</b>	<b>MCB</b>	<b>Université de Biskra</b>	<b>Encadreur</b>

Année universitaire : 2019 - 2020



Université Mohamed Khider de Biskra  
Faculté des sciences et de la technologie  
Département de chimie industrielle

# MÉMOIRE DE MASTER

**Domaine : Sciences et Techniques**

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie chimique**

Réf. :

---

Présenté et soutenu par :

**Ouahab Hadjir**

Le : 24 / 09 /2020

## **Synthèse et caractérisation d'un nanobiocomposite à base d'amidon thermoplastique et d'un renfort hydrophile et organophile**

---

Jury :

<b>SLIMANI ASSIA</b>	<b>MAA</b>	<b>Université de Biskra</b>	<b>Président</b>
<b>DIAFI MALIKA</b>	<b>MCA</b>	<b>Université de Biskra</b>	<b>Examineur</b>
<b>DALILA SMAIL</b>	<b>MCB</b>	<b>Université de Biskra</b>	<b>Encadreur</b>

Année universitaire : 2019 - 2020

### Résumé

L'amidon, ressource renouvelable et peu coûteuse, peut être plastifié (par du glycérol par exemple) et cette plastification permet d'obtenir un matériau appelé Amidon plastifié (PLS) qui peut être mis en œuvre à l'état fondu comme un polymère thermoplastique conventionnel tout en étant biodégradable. Ses propriétés restent plus faibles que celles obtenues pour un polymère classique. Cependant, afin d'obtenir des matériaux plus performants, la stratégie consiste à incorporer de l'argile comme étant un renfort nanométrique au sein du réseau cristallin de l'amidon par mélange en solution. Les résultats de diffraction  $-X$  montrent clairement que le matériau obtenu est un nanobiocomposite intercalé doté de faible absorption d'eau.

**Mots clés :** Amidon, glycérol, amidon plastifié, plastification, biodégradation, , nanorenfort.

### Abstract

Starch, a renewable and inexpensive resource, can be plasticized (e.g. by glycerol) and this plasticization produces a material called thermoplastic starch (TPS). The latter be processed in its molten state as a conventional thermoplastic polymer while being biodegradable. Since it has lower properties comparing to the ones of a conventional polymer. However, in order to obtain better performing materials, the strategy is to incorporate clay as a nanometric reinforcement within the starch crystal lattice by mixing it in solution. The X-ray diffraction results show clearly that the material obtained is an intercalated nanobiocomposite with low water absorption.

**Keywords:** Starch, glycerol, plasticized starch, Platification, biodegradation, nanofiller.

## *Remerciements*

*Avant tout, je remercie \* Dieu \* pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.*

*Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon enseignante*

*\* SMAIL DALILA \* pour son encadrement, sa disponibilité, ses compétences,*

*sa dévouement et de ses conseils judicieux qui m'ont été d'un grand soutien moral et qui m'ont amené à réaliser ce modeste travail.*

*Egalement, je tiens à remercier les membres de jury*

*M<sup>me</sup> DHIAFI MALIKA et M<sup>me</sup> SLIMANI ASSIA*

*d'avoir accepter de juger ce modeste travail.*

*Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire des*

*Génie des Procédés(LGPC), c'est pourquoi je tiens à remercier*

*également toute l'équipe du LGPC et tous mes collègues.*

*A toutes les personnes qui m'ont aidées de près ou loin à la réalisation de ce travail.*

# *Dédicaces*

*Du plus profond de mon cœur et avec tout le respect*

*que je leurs dois,*

*je dédie sincèrement ce travail :*

*A mes chers parents pour leur affection et soutien,*

*A mes chères sœurs et belles sœurs,*

*A mes chers frères et beaux frères,*

**Listes des figures**

<b>Figure I.1</b> : Structure de l'amylose.....	8
<b>Figure I.2.a</b> : Structure de l'amylopectine.....	9
<b>Figure I.2.b</b> : Classification des chaînes et organisation en grappes de l'amylopectine..	10
<b>Figure I.3</b> : Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon.....	11
<b>Figure I.4</b> : Clichés MEB (Microscope Électronique à Balayage) de granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques : (a) riz, (b) blé, (c) pomme de terre et (d) maïs.....	12
<b>Figure I.5</b> : Diagrammes de diffraction des rayons X .....	15
<b>Figure I.6</b> : Modèle de localisation des fractions amylose, amylopectine dans des granules plus ou moins hydratés.....	16
<b>Figure I.7</b> : Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon.....	17
<b>Figure I.8</b> : Plastification de l'amidon par extrusion.....	18
<b>Figure I.9</b> : Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....	22
<b>Figure I.10</b> : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires.....	23
<b>Figure I.11</b> : Structure des minéraux argileux.....	24
<b>Figure I.12</b> : Organisation multi-échelle de la montmorillonite.....	25
<b>Figure I.13</b> : Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite.....	28
<b>Figure I.14</b> : Réflexion du rayonnement incident .....	28
<b>Figure I.15</b> : Représentation de l'échange cationique.....	29
<b>Figure I.16</b> : Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillet.....	31
<b>Figure I.17</b> : Morphologies rencontrées lors de la préparation des nanocomposites.....	32
<b>Figure I.18</b> : Principe de la polymérisation in-situ.....	33
<b>Figure I.19</b> : Schéma représentatif de la technique d'élaboration des nanocomposites par la voie directe en solution.....	34

<b>Figure I.20:</b> Schéma représentatif de la technique de préparation des nanocomposites par mélange à l'état fondu.....	42
<b>Figure II.1 :</b> Structure de L'Amidon.....	43
<b>Figure II .2 :</b> Structure de Glycérol.....	44
<b>figure II.3 :</b> Préparation d'un film à base d'amidon plastifié(PLS).....	49
<b>Figure III.1 :</b> Photographie d'un échantillon de film obtenu après plastification.....	50
<b>Figure III.2 :</b> Diffractogramme des Rayons-X de l'argile sodique (Mt-Na).....	50
<b>Figure III.3 :</b> Diffractogramme des Rayons-X de l'argile organophile (Mt-Org).....	51
<b>Figure III.4 :</b> Diffractogramme des rayons-X de l'amidon natif.....	52
<b>Figure III.5 :</b> Diffractogramme des rayons-X de l'amidon plastifié (PLS).....	53
<b>Figure III.6 :</b> Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-1% Mt-Na.....	54
<b>Figure III.7 :</b> Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-2% Mt-Na.....	55
<b>Figure III.8 :</b> Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-3% Mt-Na.....	56
<b>Figure III.9 :</b> Influence des différents pourcentages d'argile activée (Mt-Na) sur l'amidon plastifié PLS.....	57
<b>Figure III.10 :</b> Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-1% Mt-Org.....	58
<b>Figure III.11 :</b> Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-2% Mt-Org.....	59
<b>Figure III.12 :</b> Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-3% Mt-Org.....	60
<b>Figure III.13 :</b> Influence des différents pourcentages d'argile organique (Mt-Org) sur l'amidon plastifié PLS .....	61
<b>Figure III.14 :</b> Variation de l'absorption d'eau en fonction du temps ainsi que ces mélanges à base d'argile activée sodique.....	63
<b>Figure III.15 :</b> Variation de l'absorption d'eau en fonction du temps ainsi que ces mélanges à base d'argile organique.....	63

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1</b> Composition et caractéristiques physico-chimiques des différents d'amidon.....	7
<b>Tableau I.2 :</b> Températures de gélatinisations dans des amidons de maïs et de blé.....	14
<b>Tableau.II.1 :</b> Caractéristiques de l'Amidon.....	42
<b>Tableau II .2 :</b> Propriétés de glycérol .....	43
<b>Tableau II.3 :</b> Composition des échantillons.....	45
<b>Tableau III.1 :</b> Propriétés de l'argile sodique activée Mt-Na obtenues par DRX.....	51
<b>Tableau III.2 :</b> Propriétés de l'argile organique Mt-Org obtenues par DRX.....	52
<b>Tableau III.3 :</b> Propriétés de l'amidon natif obtenues par DRX.....	52
<b>Tableau III.4 :</b> Propriétés de l'amidon plastifié obtenues par DRX.....	54
<b>Tableau III.5:</b> Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 1% d'argile activée sodique obtenues par DRX.....	55
<b>Tableau III.6 :</b> Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 2% d'argile activée sodique obtenues par DRX.....	56
<b>Tableau III.7:</b> Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 3% d'argile activée sodique obtenues par DRX.....	56
<b>Tableau III.8 :</b> Variation de la distance interfoliaire et la taille des cristaux en fonction du % de l'argile sodique activée.....	57
<b>Tableau III.9 :</b> Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 1% d'argile organique obtenues par DRX.....	58
<b>Tableau III.10 :</b> Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 2% d'argile organique obtenues par DRX.....	59
<b>Tableau III.11 :</b> Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 3% d'argile organique obtenues par DRX.....	60
<b>Tableau III.12 :</b> Variation de la distance interfoliaire et la taille des particules en fonction du % de l'argile organique.....	61
<b>Tableau III.13 :</b> Valeurs de la cristallinité obtenues par DRX.....	62

## Liste des abréviations

**DRX** : Diffraction des rayons X

**PLS**: Amidon plastifié

**Mt-Na** : Argile sodique

**Mt-Org** : Argile organique

**TPS** : Amidon thermoplastique

**PLS** : Amidon plastifié

## Sommaire

Résumé.....	i
Remerciements.....	ii
Dédicaces.....	iii
Liste des figures .....	vi
Liste des tableaux .....	v
Abréviation .....	vii
Sommaire.....	viii
Introduction générale.....	2
Références bibliographiques.....	4

### Chapitre I : Partie bibliographique

I.1 L'amidon.....	6
I.2 Structure de l'amidon natif.....	7
I.2.1 Amylose.....	8
I.2.2 Amylopectine.....	8
I.2.3 Structure des granules d'amidon.....	10
I.2.4 Structure supramoléculaire.....	11
I.3 Transformation de l'amidon.....	13
I.3.1 Sorption.....	13
I.3.2 Gélatinisation.....	13
I.3.3 Rétrogradation.....	15
I.4 Plastification de l'amidon.....	16
I.4.1 Plastifiants de l'amidon.....	18
I.4.2 Interaction amidon/plastifiant.....	19
I.5 Propriétés de l'amidon plastifié.....	19
I.5.1 Propriétés physiques et thermiques.....	19
	20

I. 5.2 Propriétés rhéologiques de l'amidon plastifié à l'état fondu.....	
I.6 Hydrolyse de l'amidon.....	20
I.7 Application .....	20

### **Les Argiles**

I.9 Les Argiles .....	21
I.9.1 Définition.....	21
I.9.2 Structure cristallographique des argiles lamellaires .....	21
I.10 Montmorillonite .....	23
I.10.1 Définition .....	23
I.10.2 Structure de la montmorillonite.....	23
I.10.3 La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ? .....	25
I.10.4 Caractéristiques physiques des montmorillonites .....	26
I.10.4.1 Capacité d'échange cationique.....	26
I.10.4.2 Surface spécifique.....	26
I.10.4.3 Gonflement .....	26
I.10.4.3.1 gonflement interfoliaire et interparticulaire .....	27
I.10.5 Caractérisation des argiles .....	27
I.10.5.1 Diffraction des rayons - X .....	27
I.10.6 Organophilisation de la montmorillonite .....	28
I.10.6.1 Conformation des chaînes alkyles.....	29

### **Nanocomposite à base d'argile**

I.11 Nanocomposites .....	30
	30

I.11.1 Définitions .....	30
I.11.2 Constituants des nanocomposites .....	30
I.11.2.1 Matrice.....	30
I.11.2.2 Renfort.....	
I.11.3 Différents types de composites argile/polymère .....	31
I.11.3.1 Morphologies des nanocomposites.....	31
I.11.4 Procédés d'élaboration des nanocomposites.....	31
I.11.4.1 Polymérisation in-situ.....	32
I.11.4.2 Voie directe.....	32
a) En solution.....	33
b) Voie fondu.....	33
Références bibliographiques.....	36

## **Chapitre II : Partie Expérimentale**

II Partie expérimentale.....	42
II. 1 Matériaux utilisés.....	42
II-1-1 Argile.....	42
II.1.2 Amidon.....	42
II.1.3 Plastifiants .....	43
II.2 Procédure expérimentale.....	43
II.2.1 Préparation de l'amidon plastifié .....	43
II.2.2 Préparation des mélanges à base d'amidon plastifié et de l'argile.....	44
II.3 Méthodes d'Analyses .....	45
II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	45
II.3.2 Propriété environnementale .....	47
	47

II.3.2.1 Etude de l'absorption d'eau (Ae).....

**Chapitre III : Résultats et Discussion**

	49
III.1 Mise en évidence de la transformation de l'amidon Natif en un produit plastique...	49
III.2 Propriétés structurales.....	49
III.2.1 Diffraction des rayon-X(DRX).....	50
I . Diffraction des rayons-X des matériaux de base.....	50
• Argile activée sodique (Mt-Na).....	52
• Argile organophile.....	53
• Amidon natif.....	54
• Amidon plastifié.....	54
II. Diffraction des rayons-X des matériaux à base d'amidon plastifié et de l'argile.....	54
1.Effet de l'insertion de l'argile activée sodique (Mt-Na).....	57
2.Effet de l'insertion de l'argile organique (Mt-Org).....	62
III. 3 Propriété environnementale.....	62
III.3.1 Etude de l'absorption d'eau.....	65
Conclusion générale.....	

# **Introduction générale**

### Introduction générale

Au cours des dix dernières années, la prise de conscience environnementale a forcé la communauté scientifique à s'intéresser à de nouveaux types de plastiques afin de limiter la consommation des ressources fossiles se faisant plus rares. Étant donné que la plupart des polymères synthétiques traditionnels (polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polyéthylène téréphtalate, polychlorure de vinyle) ne sont pas biodégradables, ils constituent une source de pollution pour l'environnement, aussi bien aux niveaux végétal qu'animal ou climatique [1].

Pour palier à l'utilisation de ces polymères traditionnels, les nouveaux plastiques de substitution, ou plastiques « bio », devraient être issus de ressources renouvelables, être généralement peu coûteux et être recyclables ou biodégradables (amidon, acide polylactique (PLA), polyesteramide (PEA), polyhydroxyalkanoates (PHA), etc). De fait, ces polymères sont déjà utilisés, notamment dans les domaines de l'emballage et de l'agriculture.

Cependant, ils ne sont pas utilisés comme produits à haute performance car leurs propriétés, notamment mécaniques, sont encore loin d'être comparables à celles des polymères synthétiques classiques (les biopolymères comme le polycaprolactone (PCL) ou le PEA ont des modules d'Young ne dépassant pas 250 MPa, alors que le PE peut atteindre 1GPa, par exemple) [1].

Afin de pouvoir limiter significativement l'utilisation des polymères synthétiques, il est donc important de pouvoir améliorer de façon conséquente les propriétés de ces nouveaux polymères afin de les rendre compétitifs sur le marché. Plusieurs voies ont donc été élaborées afin d'améliorer les propriétés des biopolymères, notamment la modification chimique de ceux-ci ou l'association avec soit des nanocharges, soit d'autres polymères. Au cours de ce projet de fin étude, il a été choisi d'étudier un biopolymère issu de ressources renouvelables, biodégradable et peu cher, l'amidon. Ce dernier, plastifié (souvent avec du glycérol), permet d'être utilisé et mis en forme comme un polymère classique. Ce biomatériau est connu sous le nom d'amidon plastifié (PLS).

Malheureusement, le PLS présente encore certaines faiblesses qu'il est nécessaire aussi de corriger, comme sa très forte sensibilité à l'eau, ses propriétés mécaniques limitées par rapport aux thermoplastiques classiques et son long vieillissement après la mise en forme. Il est cependant possible de modifier chimiquement l'amidon ou de le mélanger à d'autres

composés afin de rendre ses propriétés plus intéressantes. Nous avons choisi d'incorporer une argile nanométrique de type montmorillonite non modifiée et modifiée.

Le mémoire a été conçu en deux parties, une bibliographique et expérimentale. La première partie porte sur des notions théoriques fondamentales concernant l'amidon, les argiles et les nanocomposite à base d'argile. La deuxième partie concerne les utilisés, les méthodologies utilisées et les techniques de caractérisations et en dernier les résultats obtenus et leurs discussion.

En dernier lieu une conclusion générale clôture ce modeste travail

### Références bibliographiques

[1] Fontanille, M., & Gnanou, Y. (2002). Chimie et Physico-chimie des Polymères. Paris: Dunod.

# **Chapitre I**

## **Partie bibliographique**

### Chapitre I : Partie Bibliographique

#### Amidon

Les polymères naturels sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants [1] : végétaux, animaux et micro-organismes. Ils possèdent des rôles structuraux ou servent de réserves en énergie. Ils peuvent être synthétisés directement au sein d'une plante au cours de sa croissance, ou être produits à partir de processus biologiques, par exemple la culture en anaérobiose de micro-organismes (champignons, bactéries) en présence de composés organiques. Leurs utilisations récentes dans la formulation de matières plastiques (polysaccharides, protéines) et dans le secteur médical, dépendent des modifications apportées à leurs propriétés physico-chimiques initiales.

#### I. 1 Amidon

L'amidon est un polysaccharide de formule chimique  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Il est composé de molécules de glucose liées par des liaisons  $\alpha$  (1,4) et parfois  $\alpha$  (1,6). Le grain d'amidon se présente sous la forme de granules semi-cristallines et est composé de deux macromolécules, l'amylose et l'amylopectine. L'amylopectine est une macromolécule hautement ramifiée (environ tous les 22 à 70 unités glucose), a un poids moléculaire d'environ  $10^7$ - $10^9$  et est organisée en feuillets. L'amylose, est une molécule linéaire ou peu ramifiée avec un poids moléculaire d'environ  $10^5$ - $10^6$ . L'amylose forme une zone amorphe, moins bien organisée entre les feuillets d'amylopectine et s'organise en une hélice droite à six glucoses par tour (Zobel, 1988) [2].

Parmi la famille des carbohydrates, l'amidon occupe une position unique. On le trouve dans les organes de réserves de nombreuses plantes et est considéré comme le polymère naturel le plus abondant après la cellulose [3]. L'amidon se trouve dans les organes des plantes sous forme de granules relativement denses, insolubles dans l'eau froide et ayant une taille variant de 1 à 100  $\mu\text{m}$  selon l'origine botanique. Il est extrait de différentes sources végétales, notamment des tubercules (pomme de terre, manioc) et des céréales (maïs, blé ou le riz). La production européenne en amidon pour l'année 2012 est évaluée à 10 millions de tonnes, ce qui représente 14% de la production mondiale [4].

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

dernières années, il apparaît être un matériau d'intérêt dans la production de plastiques renouvelables et biodégradables et se pose également comme candidat pour la fabrication des biocarburants [5].

### I.2 Structure de l'amidon natif

Bien qu'hydrophile, l'amidon est un mélange de polymères organisé insoluble dans l'eau froide. C'est sous cette forme condensée que les végétaux accumulent les glucides photo synthétisés. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

- ✓ Amylose qui représente 5 à 30% de l'amidon ;
- ✓ Amylopectine qui représente 70 à 95% de l'amidon.

Ces deux polymères sont constitués d'unités de glucose. Les proportions respectives de ces deux constituants varient suivant l'origine botanique. L'amidon contient également d'autres matières non polysaccharidiques dans des proportions très faibles : des lipides, des protéines et des matières minérales. Le Tableau I.1 présente les différents constituants de l'amidon natif selon l'origine botanique, ainsi que certaines caractéristiques physicochimiques [6].

**Tableau I.1** Composition et caractéristiques physico-chimiques des différents d'amidon [6, 2, 7].

<b>Origine Botanique</b>	<b>Blé</b>	<b>Maïs</b>	<b>Maïs cireux</b>	<b>Amylmaïs (maïs riche en amylose)</b>	<b>Pomme de terre</b>
<b>Amylose (%)</b>	26-27	26-28	< 1	50-80	20-24
<b>Amylopectine (%)</b>	72-73	71-73	99	20-50	74-79
<b>Lipides (%)</b>	0,63	0,63	0,23	1,11	0,03
<b>Protéines (%)</b>	0,30	0,30	0,10	0,50	0,05
<b>Minéraux (%)</b>	0,10	0,10	0,10	0,20	0,30
<b>Teneur en eau (%)</b>	13	12-13	-	-	18-19
<b>Diamètre des grains (mm)</b>	25	15	15	10	40-1000
<b>Cristallinité (%)</b>	36	39	39	19	25

La composition chimique de l'amidon peut sembler d'une grande simplicité, mais elle est à l'origine d'une grande variété d'édifice macroscopiques. L'amidon est en fait une substance hétérogène, constituée de deux composants principaux, l'amylose et

l'amylopectine, qui seraient synthétisés par des enzymes différents et dont les proportions varient selon l'origine végétale de l'amidon [8].

### I.2.1 Amylose

L'amylose contenue à une teneur de 15 à 35% dans un amidon classiques, un polymère linéaire composé d'unités de D-glucose reliées par des liaison  $\alpha$ -(1-4) [9], accompagné de chaines faiblement ramifiées en  $\alpha$ -(1-6) (<1%) (Figure I.1). La conformation et le mode de liaison permettent à l'amylose d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6 à 8 unités glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène [10] . L'amylose possède une masse molaire comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  g/mol , dépendant toujours de son origine botanique. Le degré de polymérisation (DP) varie entre 100 et 1000, chaque macromolécule est terminée par une unité réductrice [11].

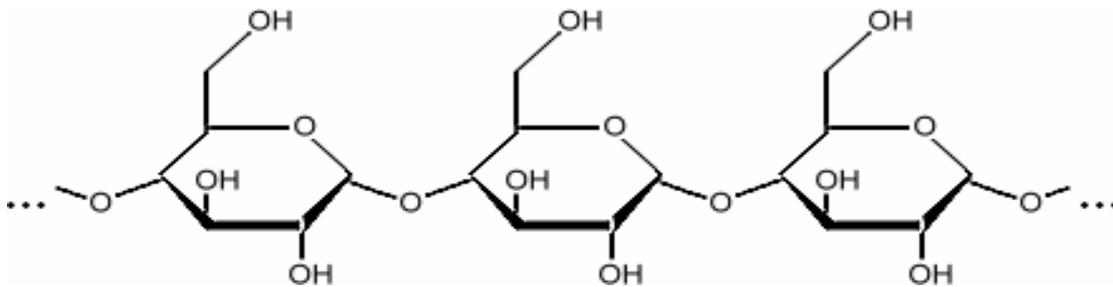


Figure I.1 : Structure de l'amylose [11 ]

### I.2.2 Amylopectine

L'amylopectine est un polymère hautement ramifié constitué de centaines de chaînes d'unité de glucose, reliées principalement par des liaisons  $\alpha$ (1,4) et par 5 à 6 % de liaisons  $\alpha$ (1,6), responsables des ramifications (figure I.2.a). Il est le constituant principal de la plupart des amidons (70 à 100 %). Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire est comprise entre  $10^7$  et  $10^8$  g/mol. Celle-ci dépend de son origine botanique, de sa variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse. Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses principalement reliés entre eux par des liaisons  $\alpha$ -(1-4) et de 5 à 6 % de liaisons  $\alpha$ -(1-6). L'Amylopectine est constituée d'un ensemble de grappes de chaînes généralement classifiées A, B ou C. Les chaînes A, portées par les chaînes B, sont liées à la structure par des liaisons  $\alpha$ (1,6) et sont les plus courtes avec un degré de polymérisation compris entre 12 et 20. Les chaînes B, sont reliées à l'unique chaîne C d'une macromolécule d'amylopectine qui porte l'unique extrémité réductrice , par des liaisons  $\alpha$ (1,6). Les chaînes B

portent une ou plusieurs chaînes A et/ou B. Le degré de polymérisation moyen des chaîne B , C varie de 30 à 45 (figure I.2.b) [12] .

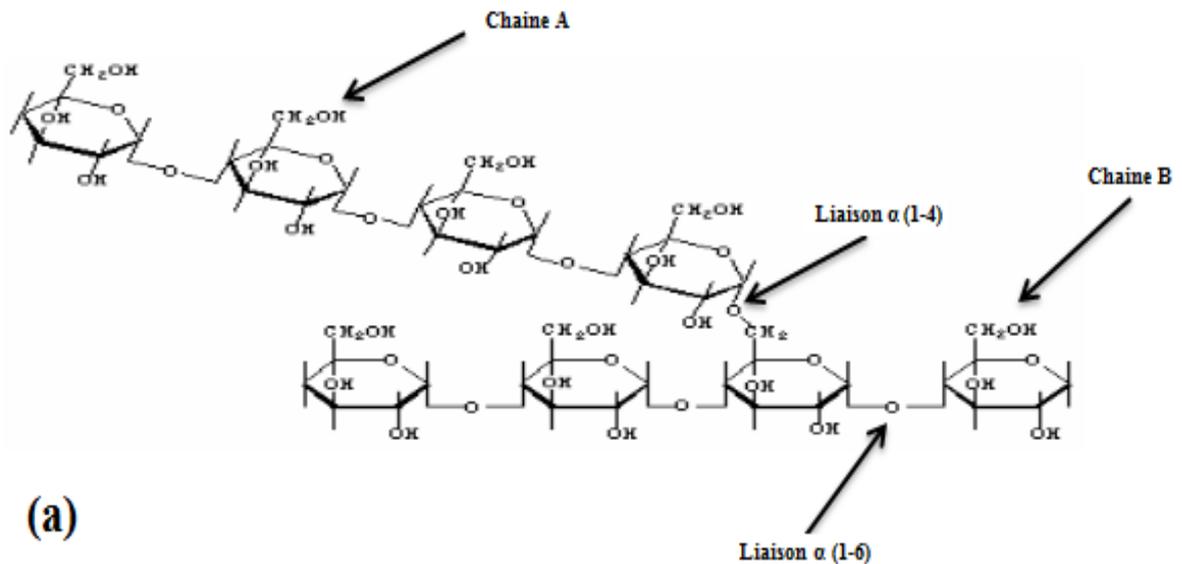


Figure I.2.a : Structure de l'amylopectine [5].

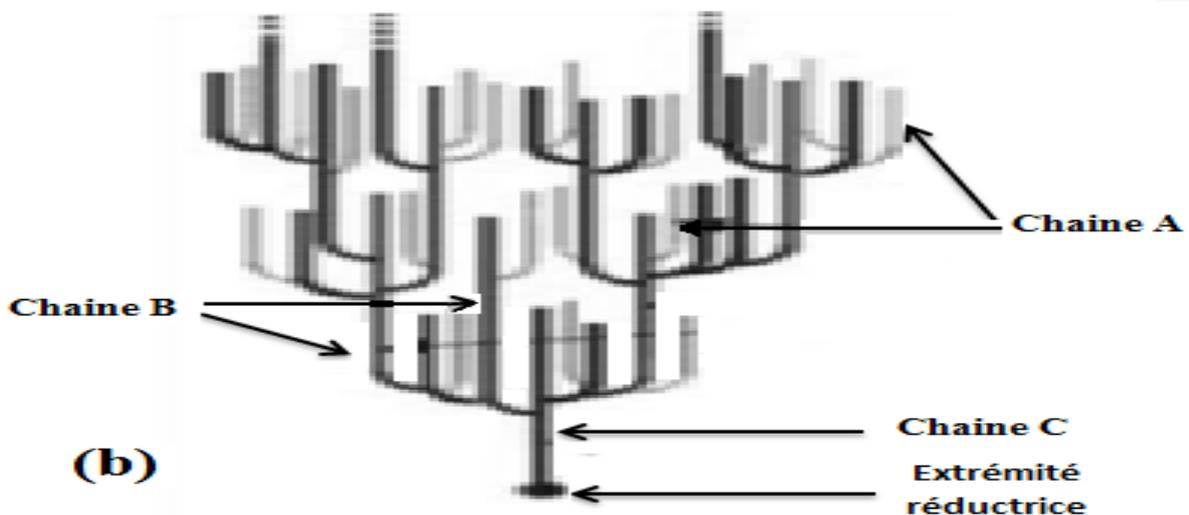


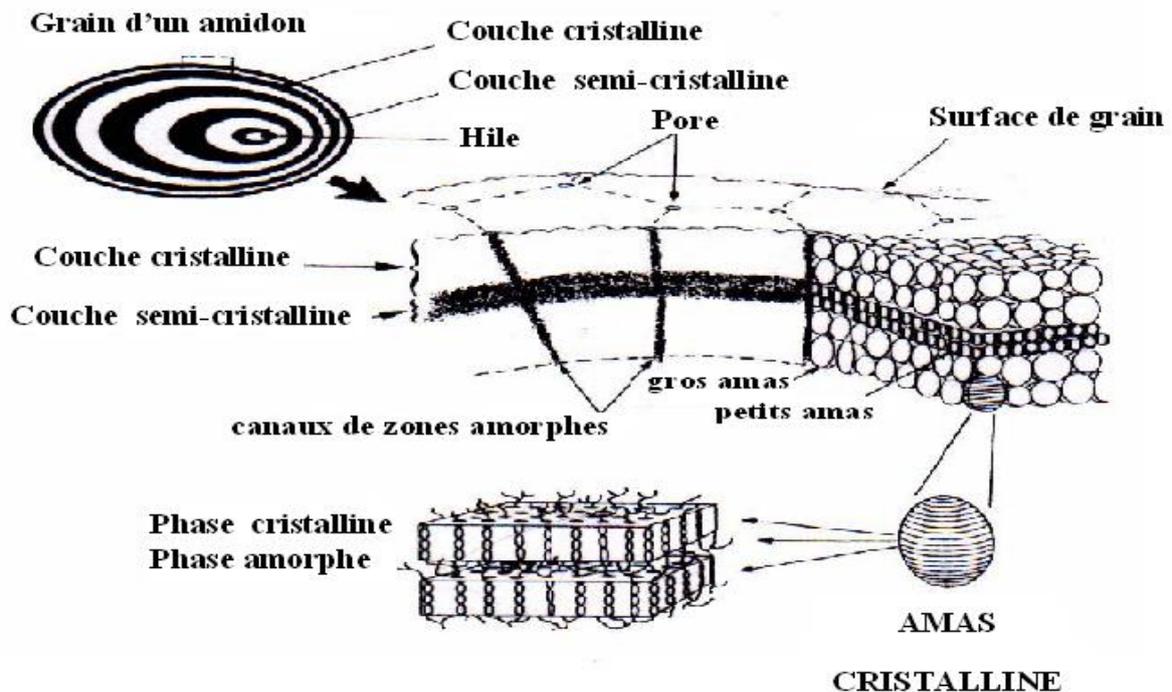
Figure I.2.b : Classification des chaînes et organisation en grappes de l'amylopectine [5].

Les ramifications ne sont pas régulièrement arrangées mais ils sont regroupés dans des zones plus ou moins limitées , il en résulte la formation de sortes de grappes plus ou moins étagées . Comme les points de ramification ne sont pas distribués au hasard mais regroupés, la disposition des grappes est régulière. Une association peut ainsi intervenir entre

des ramifications appartenant à des molécules différentes. L'organisation est alors ordonnée sous forme cristalline [13, 14].

### I.2.3 Structure des granules d'amidon

L'amidon est stocké sous forme de granules dans les amyloplastes. Ces granules semi cristallins présentent une grande variété de forme et de taille fixées génétiquement et dépendant de la teneur en amylose [15]. Il est souvent possible de déterminer l'origine de l'amidon par simple examen microscopique. Cet examen permet d'observer des stries concentriques autour d'un point central : le hile. Le schéma actuellement proposé pour interpréter l'organisation du granule d'amidon est basé sur l'existence de lames dites semi-cristallines et de lames amorphes (Figure I.3) [6].

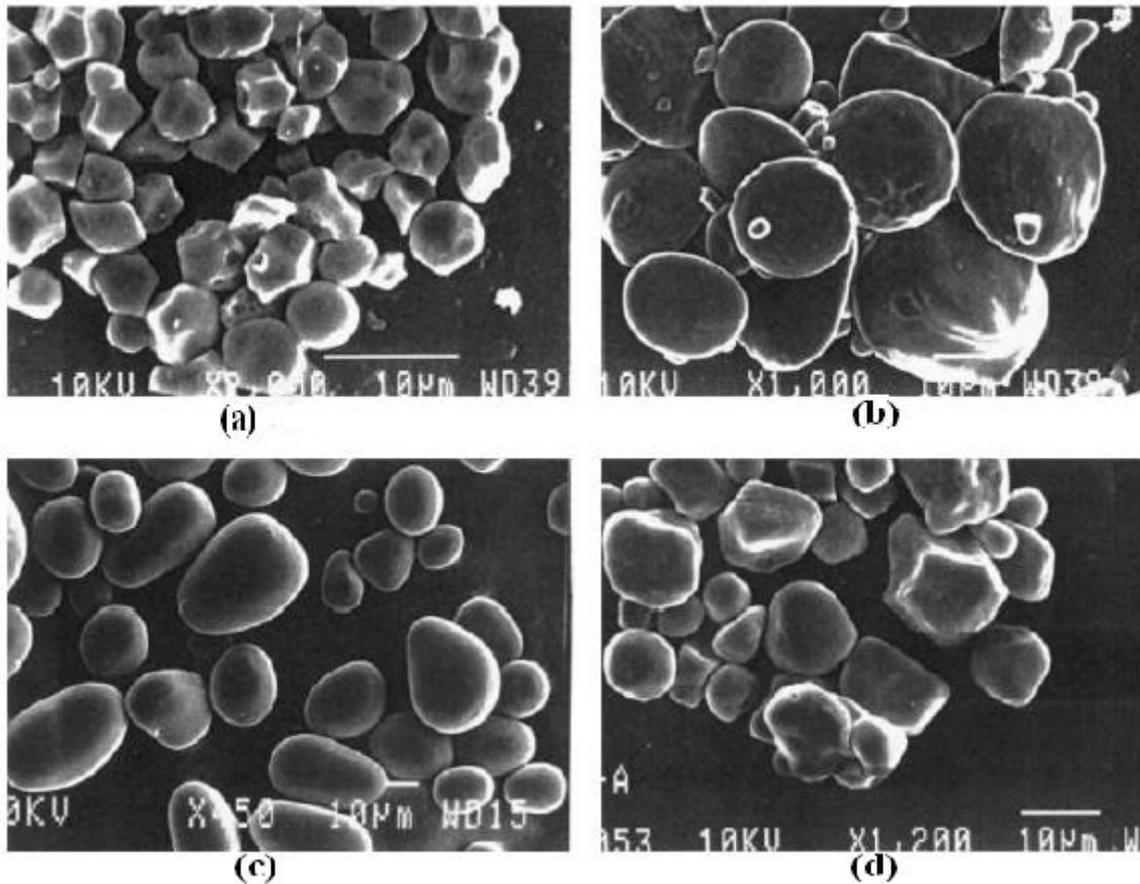


**Figure I.3:** Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon [15].

Suivant son origine botanique, l'amidon natif se présente sous forme de grains de diverses formes (sphères, ellipsoïdes, plaquettes, polygones) et des dimensions compris entre 0,5 et 175  $\mu\text{m}$ .

La variation des structures et des propriétés de l'amidon est associée à la différence d'espèce, aux conditions de croissance, à l'environnement et aux mutations génétiques des plantes. Les morphologies de granules d'amidon provenant de pomme de terre, de maïs, de riz

et de blé sont illustrées dans la figure I.4 (a) et montrent des variations significatives de taille et de forme (Figure I.4).

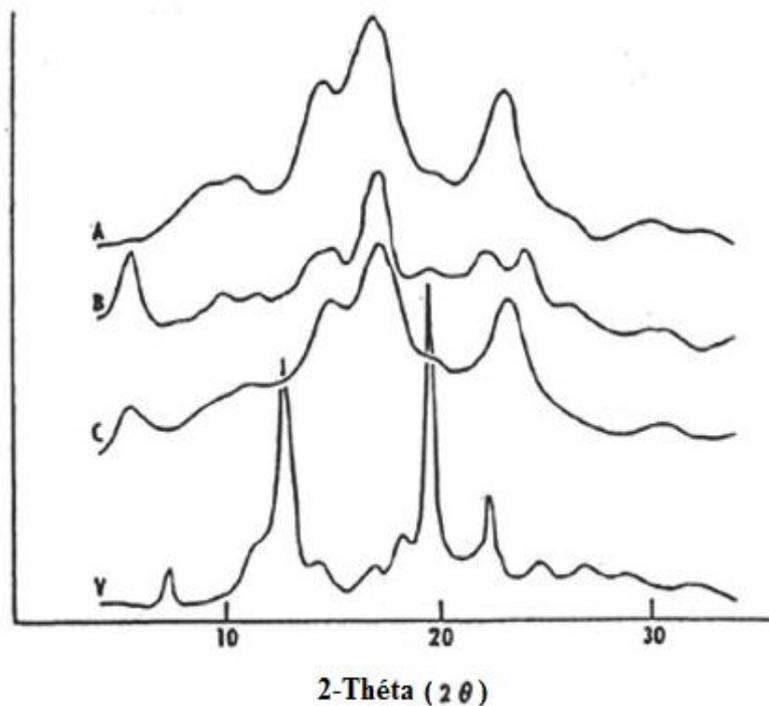


**Figure I.4 :** Clichés MEB (Microscope Électronique à Balayage) de granules d'amidon provenant de différentes sources botaniques : (a) riz, (b) blé, (c) pomme de terre et (d) maïs [17].

### I.2.4 Structure supramoléculaire

La nature semi-cristalline des amidons natifs a été mise en évidence par diffraction des rayons X. Les amidons natifs peuvent être classés en trois groupes selon leur diagramme de diffraction: A, B et C. Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B caractérise des amidons de tubercule et de céréales riches en amylose. Enfin, le type C est caractéristique des amidons de légumineuses. Il correspond à un mélange des deux types cristallins A et B. Les diagrammes de diffraction des rayons X de grains d'amidon présentent des pics larges et une contribution amorphe importante. Le degré de cristallinité de l'amidon varie entre 15 % et 45 % selon l'origine botanique. L'eau fait

partie intégrante de la structure cristalline de l'amidon. Pour les types cristallins A et B, les chaînes macromoléculaires s'organisent en doubles hélices gauches à 6 unités glucose par tour. Chaque hélice est parallèle à sa voisine avec un décalage d'un demi-bas selon l'axe de l'hélice[18]. Deux chaînes d'amylose ou deux chaînes courtes (S) d'amylopectine peuvent donner naissance à des cristaux A ou B. Les deux allomorphes A et B diffèrent par l'empilement des doubles hélices dans la maille cristalline). Le type A correspond à une maille de type monoclinique tandis que le type B correspond à une maille hexagonale (figure I.5[19]).



**Figure I.5 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C et V [20,21 ]

Le type V, de l'allemand "Verkleiterung", est observé lors de la formation de complexes entre l'amylose et une molécule complexant (iode, alcools, cyclohexane, acides gras...)

Les diffractogrammes des amidons du type A sont caractérisés par de grands pics aux tours de 15°, 17°, 18° et 23° tandis que ceux du type B ont de grands pics aux tours de 5° et 17° et de petits pics aux tours de 22° et 24° [2, 20].

### **I.3 Transformation de l'amidon**

L'amidon natif ne trouve que peu d'utilisation dans l'industrie sans traitement hydrothermiques ou thermomécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. A température ambiante, l'amidon est complètement insoluble dans l'eau. En présence d'un excès d'eau, avec un chauffage optimal, le grain d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et se solubilise, c'est la gélatinisation en raison de la grande viscosité de la solution. Au cours du refroidissement, il se transforme en gel (gélification). Ces traitements hydrothermiques sont couramment utilisés dans l'industrie papetière, alimentaire ou dans le cas des adhésifs. L'industrie agro-alimentaire a également développé une technique de transformation thermomécanique faisant intervenir la température, le cisaillement et une faible teneur en eau. C'est la cuisson-extrusion [21].

#### **I.3.1 Sorption**

Avec l'augmentation de la température, la création d'interactions amidon-eau devient thermodynamiquement favorable. Il y'a donc fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dès le début de l'absorption, l'eau rompt les liaisons faibles existant entre les groupements hydroxyles et établit un pont par des liaisons hydrogène qui sont plus énergétiques, ce qui a pour effet de dilater le réseau macromoléculaire [21].

#### **I.3.2 Gélatinisation**

L'absorption d'eau croît avec la température et au-delà d'un point critique, la structure des granules d'amidon s'effondrent, ce qui permet la solubilisation de l'amylose et de l'amylopectine pour former une solution colloïdale : l'empois d'amidon. C'est le stade de la gélatinisation. La structure cristalline disparaît, les doubles hélices se dissocient et s'associent à des molécules d'eau et la viscosité de la suspension augmente considérablement. La température de gélatinisation du grain d'amidon est influencée par des facteurs génétiques et environnementaux et est assimilable à une fusion. Elle dépend donc de l'origine botanique de l'amidon, de la quantité d'eau, ainsi que des éventuels solutés présents dans l'eau [21].

La gélatinisation ou encore empesage est l'une des premières étapes communes à de nombreuses applications industrielles de l'amidon. Elle correspond au phénomène de gonflement irréversible et solubilisation observés lorsque les grains d'amidon sont en présence d'un excès d'eau et sous des températures supérieures à 60°C. Elle est également

définie comme la perte de la structure semi-cristalline de la granule d'amidon à la suite d'un traitement hydrothermiques. La gélatinisation s'accompagne d'un gonflement de la granule d'amidon ainsi que de l'augmentation de la viscosité de la suspension d'amidon [10] .

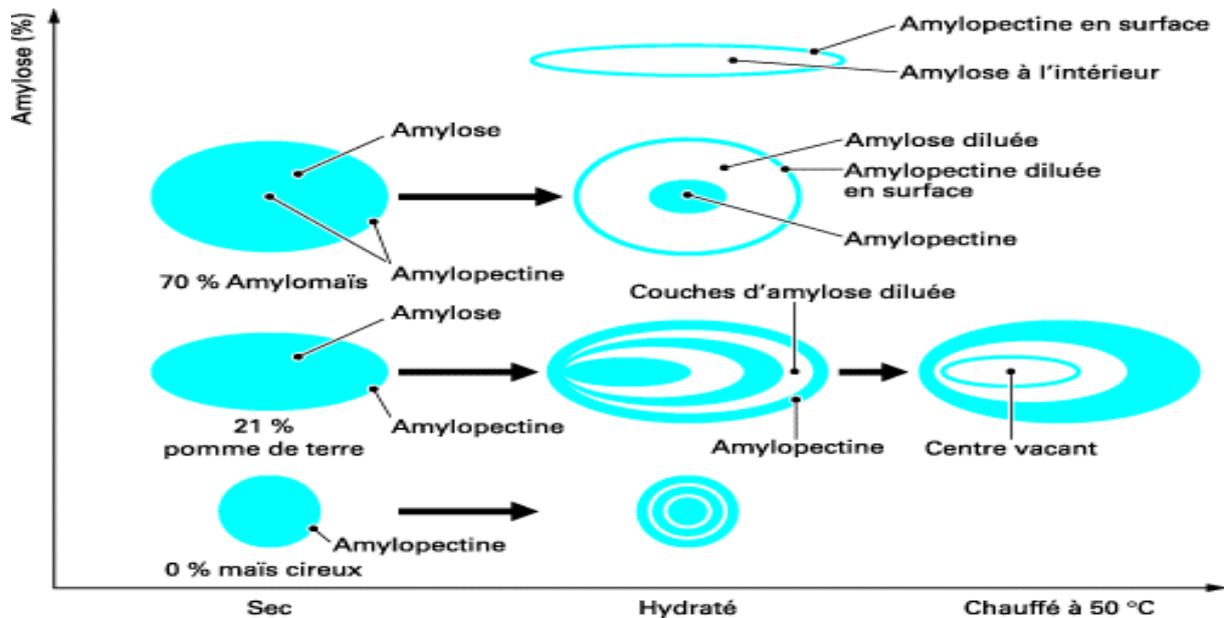
Lorsque les amidons sont chauffés en présences d'eau, ils sont capables de développer une viscosité dans le milieu et qui sera très importantes, d'où leur effet très épaississant. Ceci résulte des phénomènes de gélatinisation et de rétrogradation.

La gélatinisation est un terme employé pour décrire les changements irréversibles qui accompagnent la destruction de la structure du granule d'amidon. L'étude de la gélatinisation a été faite en mesurant la variation de la viscosité d'une suspension contenant l'amidon dans l'eau. Le viscosimètre Brookfield a été utilisé pour suivre l'évolution de la viscosité en fonction de la température et du temps. Dans la figure I.5 sont représentés les visco-amylogrammes des suspensions (Amidon + H<sub>2</sub>O) pour trois teneurs en amidon (2.5, 5 et 7.5 g/100ml). A partir de la variation de la viscosité, il peut être dit que le viscosimètre Brookfield peut être utilisé pour cet objectif à condition que la teneur en amidon soit supérieure ou moins à 2,5% où les augmentations dans les viscosités enregistrées seront détectées. En plus il ne faut pas que la teneur en amidon soit exagérée (>10%) ce qui va se traduit par des suspensions très épaisses et des viscosités très élevées.

Donc le Brookfield peut servir efficacement pour cette étude pour des suspensions contenant entre (5-10% en amidon ) [23] .

**Tableau I.2 :** Températures de gélatinisations dans des amidons de maïs et de blé

Amidon de maïs	62-75°C (136-158°F)
Amidon de blé	52-85°C (126-185°F)



**Figure I.6 :** Modèle de localisation des fractions amylose, amylopectine dans des granules plus ou moins hydratés [22]

### I.3.3 Rétrogradation

Au cours du refroidissement de l'empois d'amidon, les macromolécules d'amylose et d'amylopectine se réorganisent, ce qui donne lieu à un phénomène de rétrogradation. La rétrogradation est la recristallisation de l'amidon hydraté. Les chaînes reforment des hélices similaires à celles présentes dans le granule. Ces hélices s'associent pour former un milieu hétérogène contenant des zones riches en amidon qui jouent le rôle de nœud de réticulation.

Lorsque la concentration en amidon est suffisante, il se forme un gel physique qui s'accompagne d'un changement de viscosité et d'une augmentation de l'opacité. La rétrogradation est un phénomène qui est influencé par la mobilité des molécules. La teneur en eau, la température et le temps sont donc des facteurs importants qui contrôlent ce phénomène. L'amylopectine, en raison de sa taille plus importante et des nombreuses ramifications est plus longue à rétrograder [21].

À température ambiante, les grains d'amidon natifs sont insolubles dans l'eau. En présence d'un excès d'eau et à une température supérieure à 60 °C, le grain d'amidon passe successivement par trois états figure (I.6): gonflement, gélatinisation et solubilisation. Au cours de refroidissement, un gel physique se forme, c'est la rétrogradation [22].

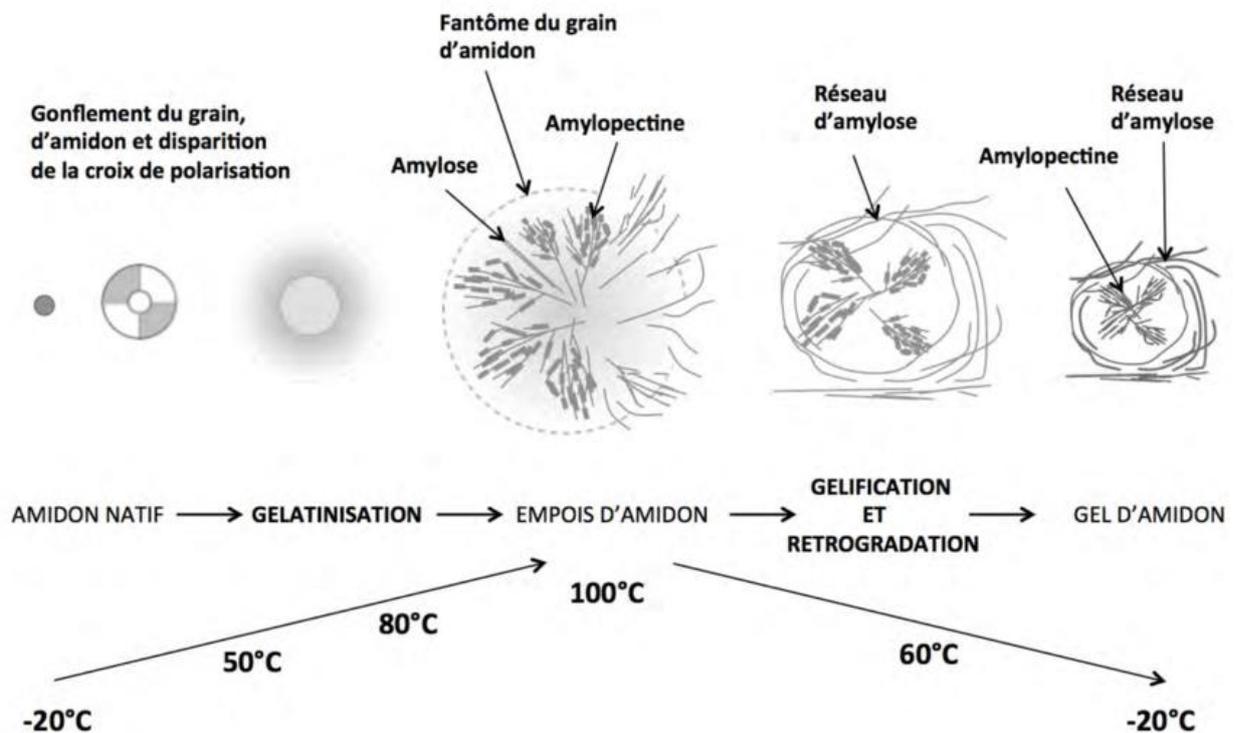


Figure I.7: Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon [22]

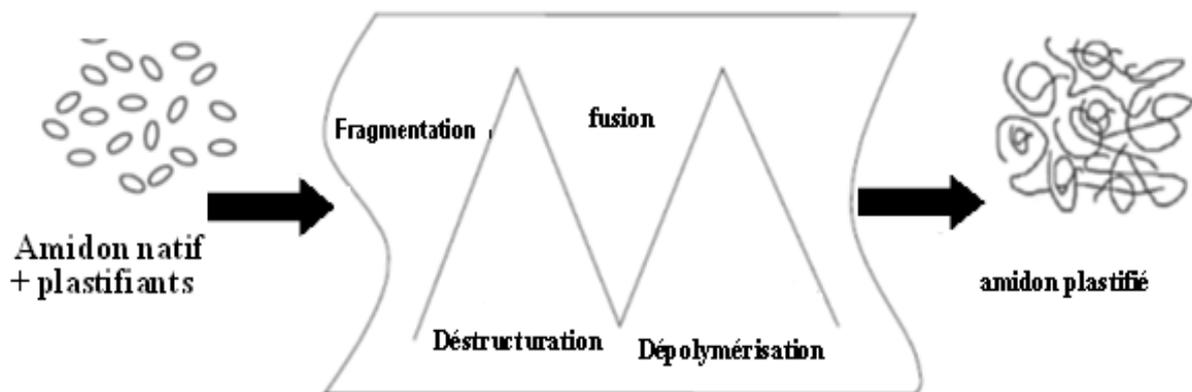
#### I.4 Plastification de l'amidon

La plastification consiste à améliorer la ductilité du matériau (allongement à la rupture) et plus généralement son comportement face à une sollicitation mécanique. D'un point de vue thermodynamique, la plastification diminue la température de transition vitreuse du matériau. d'un point de vue moléculaire, elle augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires par augmentation du volume libre à travers l'incorporation d'une petite molécule organique : le plastifiant. Il est parfois intéressant de ramener la température de transition vitreuse d'un matériau en dessous de la température ambiante ou de son utilisation pour qu'un matériau amorphe ou semi-cristallin se présente dans son domaine caoutchoutique (exemple de l'utilisation du PVC non-plastifié, à l'état vitreux pour le support des fenêtres et du PVC plastifié amené dans son domaine caoutchoutique pour les tuyaux d'arrosages) [23] .

L'amidon peut être converti en un matériau thermoplastique moyennant un traitement à haut température en présence d'un agent plastifiant (figure I.7). Ce procédé est nommé déstructuration. La cuisson de l'amidon est réalisée au moyen d'une extrudeuse en soumettant le système à une énergie mécanique et thermique.

Pour mettre en œuvre de l'amidon, il est nécessaire qu'il perde sa structure granulaire native semi-cristalline et acquière un comportement proche de celui d'un thermoplastique fondu. L'amidon à l'état natif ne présente pas de comportement thermoplastique intrinsèque.

A l'instar des polymères semi-cristallins conventionnels dont la phase cristalline peut être fondue sous l'action d'un chauffage, l'amidon natif fond mais à une température supérieure à sa température de dégradation. Pour rendre l'amidon "thermoplastique", il faut le déstructurer et le plastifier (Figure I.7).

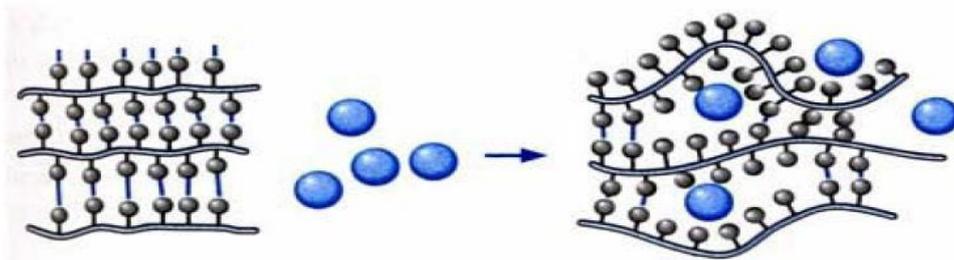


**Figure I.8** : Plastification de l'amidon par extrusion [24].

Lors de l'extrusion, quatre phénomènes se produisent à différents niveaux :

Fragmentation des grains d'amidon, rupture des liaisons hydrogène entre les molécules (déstructuration + plastification), fusion et dépolymérisation (rupture des chaînes macromoléculaires) partielle de l'amidon. L'amidon passe d'une forme solide granulaire à une phase fondue homogène sous l'effet thermomécanique. Au niveau macromoléculaire, les chaînes d'amidon sont organisées sous forme de strates concentriques entre lesquelles s'établissent des liaisons hydrogènes. La mise en forme d'un polymère induit un ramollissement, voire une fusion de celui-ci. Les interactions entre chaînes doivent être minimales, de sorte que les chaînes puissent glisser entre elles et conduire à un fluide visqueux. Pour diminuer les interactions entre chaînes et favoriser le glissement de celles-ci, des agents de déstructuration-plastification doivent être utilisés qui auront respectivement les actions suivantes [25]

- L'agent destructurant est un composé capable de rompre les liaisons hydrogènes en s'intercalant entre les chaînes glucosidiques, diminuant ainsi l'intensité des forces polaires
- Le plastifiant est un composé chimique qui permet d'augmenter la mobilité des macromolécules. Il s'agit généralement d'un solvant lourd du polymère.



**Figure I.9 :** Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire

### I.4.1 Plastifiants de l'amidon

De nombreux auteurs se sont penchés sur le pouvoir plastifiant de certaines molécules sur l'amidon. Etant donné son caractère hydrophile, l'eau est le plastifiant naturel le plus efficace de l'amidon [26]. Cependant l'eau est un plastifiant volatil susceptible de s'évaporer pendant la mise en œuvre ou pendant le stockage ultérieur des matériaux obtenus. La diminution du taux de plastifiant peut entraîner la reformation des interactions intermoléculaires. Cette reformation se traduit notamment par une réorganisation de chaînes (phénomène de rétrogradation ou de densification). D'autres molécules moins volatiles sont donc utilisées. Il s'agit le plus souvent de composés comportant des groupements hydroxyles (polyols) favorisant la compatibilité avec l'amidon et diminuant l'intensité des interactions hydrogène entre chaînes.

Les plastifiants doivent avoir une bonne solubilité et une bonne mobilité avec le polymère à plastifier. L'amidon étant un matériau polaire à travers ses groupements hydroxyles, l'eau est ainsi son meilleur plastifiant. Etant donné que l'amidon contient à l'équilibre de 10 à 15% d'eau à 50% HR, toute variation d'humidité relative ambiante entraîne des variations d'hydratation des matériaux à base d'amidon et de fait de leur température de transition vitreuse [27].

Pour pallier à cette problématique les matériaux à base d'amidon sont plastifiés à l'aide de composés non-volatils qui permettent de fixer un degré minimum de plastification. Les principaux plastifiants étudiés sont les suivants :

- Les sucres : xylitol, fructose, glucose ;
- Les polyols : glycérol, glycol, sorbitol, maltitol, etc... ;
- L'urée, acétamide, formamide ;
- Les acides aminés.

Parmi ceux-ci, le plus utilisé dans la littérature est le glycérol. D'autres polyols tels que les glycols, sorbitol, xylitol, fructose, glucose, l'urée, maltose et glycérol sont aussi parfois utilisés [10].

### **I.4.2 Interaction amidon/plastifiant**

Le plastifiant va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant. Cela va ainsi grandement augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires en accroissant le volume libre et en diminuant la viscosité à l'état fondu engendrant une diminution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et une diminution de la température de fusion ( $T_f$ ). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise [26].

## **I.5 Propriétés de l'amidon plastifié**

### **I.5.1 Propriétés physiques et thermiques**

Comme dans le cas des polymères traditionnels, l'effet de plastifiants sur des films issus d'agro ressources se traduit généralement par une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture et par une augmentation de la déformation [27].

La contrainte et l'allongement à la rupture dans les films d'amidon sont affectés par la teneur en glycérol. La contrainte diminue et la déformation augmente de manière significative avec l'augmentation du glycérol dans tous les films d'amidon [28]. Quand un plastifiant, tel que le glycérol, est incorporé dans un réseau d'amidon, les interactions directes et la proximité entre les chaînes d'amidon vont être réduites. Par conséquent, en vertu des forces de traction, les mouvements des chaînes d'amidon sont facilités sur les films plastifiés, ce qui diminue la température de transition vitreuse de ces matériaux et améliore leur flexibilité [28]. Il est donc possible de moduler les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié en fonction de la teneur en plastifiant [29].

### I. 5.2 Propriétés rhéologiques de l'amidon plastifié à l'état fondu

Lors de la mise en forme, l'intensité de la transformation subi par l'amidon plastifié est directement dépendante de la température, de la teneur en plastifiant, ainsi que de du traitement mécanique [30]. Ces paramètres influençant la structure moléculaire du matériau, ils modifient également les propriétés d'écoulement du produit. Compte tenu de l'importance du traitement mécanique, les techniques classiques d'analyse rhéologique des thermoplastiques ne sont pas adaptées pour les matériaux amylicés, ceux-ci se comportant principalement comme des matériaux solides dans ces conditions. D'autres méthodes permettant de contrôler ce traitement mécanique ont donc été développées :

- le rhéomètre à pré-cisaillement (Rhéoplast)
- La filière rhéomètre, permettant des mesures en ligne au cours du procédé [31].

### I.6 Hydrolyse de l'amidon

Les amidons sont utilisés dans l'industrie, rarement à l'état natif, généralement sous forme d'amidons dépolymérisés ou traités thermiquement. Cette dépolymérisation, qui intervient au moyen de traitements physiques, chimiques ou enzymatiques, a pour effet de diminuer la masse molaire des polymères constitutifs de l'amidon. Les amidons ainsi produits présentent une meilleure dispersibilité tout en conservant leurs propriétés gélifiantes ou épaississantes [32].

### I.7 Application

Plus de 600 produits différents sont issus de l'amidonnerie de céréales. Environ 60% de l'amidon est utilisé en industrie alimentaire pour ses propriétés épaississantes et gélifiantes, 40% sont utilisés dans l'industrie textile, pharmaceutique ou de la colle. L'amidon peut lier, étendre, densifier, clarifier un aliment et permet d'induire différentes textures. Chaque amidon a ses propriétés spécifiques. Les avantages liés à l'utilisation de l'amidon de pomme de terre natif pour les applications alimentaires sont par exemple: une grande consistance du gel, un pouvoir liant élevé, une température de gélification basse (56 –66 °C) et un gel transparent. Il a cependant l'inconvénient de présenter une grande sensibilité au cisaillement et à la chaleur (stérilisation), ce qui entraîne alors des problèmes pendant la rétrogradation. Les applications alimentaires de l'amidon de pomme de terre sont multiples, par exemple comme agent épaississant et liant pour des soupes et sauces, produits de viande, de poisson et de lait.

L'amidon de manioc natif est le seul exploité commercialement dans les pays de la zone Tropicale. Il présente une viscosité élevée comparé aux autres amidons, qui de plus varient en fonction des différentes espèces de manioc. L'amidon, qui provient essentiellement des maniocs amers, a un domaine d'applications très large. Il peut être utilisé en industrie papetière, comme adhésif ou en industrie alimentaire, comme gélifiant ou stabilisant dans des soupes, puddings, pain et sauces [33].

## Argile

### I.9 Les Argiles

#### I.9.1 Définition

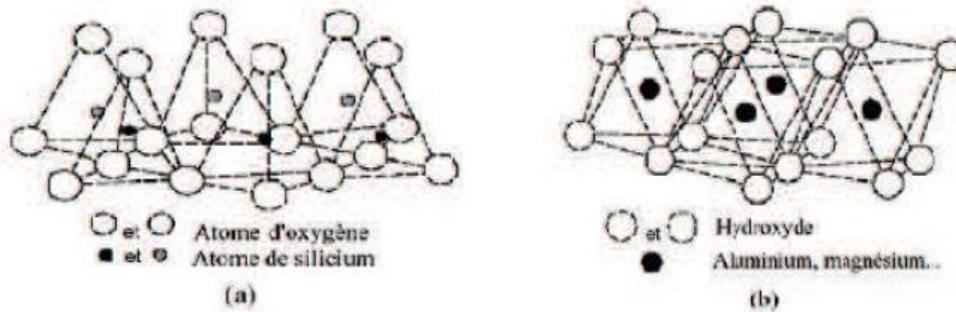
Les argiles ne constituent pas une matière définie et unique mais ils sont composées des associations complexes des minéraux, ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qui l'an appelés phyllosilicates [34]. Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques (T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physicochimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

Les argiles ont une origine géologique secondaire, elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques. La nature des produits argileux formés dépendra de la nature du roche mère, les conditions climatiques et du drainage.

Les roches silico-alumineuses contenant du potassium et du magnésium en quantité suffisante, s'altéreront pour donner des illites et de la montmorillonite, si les ions potassium et magnésium ne sont pas évacués pendant la transformation (cas des climats arides et des milieux mal drainés). Si les ions potassium et magnésium sont entraînés, il se formera de la kaolinite (climat tropical et milieu bien drainé) [35].

#### I.9.2 Structure cristallographique des argiles lamellaires

La structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice ( $\text{SiO}_4$ ) et les octaèdres d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_6$ ), illustrés sur la Figure I.9.



**Figure I.10** : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires [36].

Ces deux éléments sont associés pour former deux types de "couches", tétraédrique (T) et octaédrique (O), et reliées entre elles par la mise en commun d'oxygènes. Les feuillets résultent alors d'une combinaison de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique. Selon l'agencement des deux couches et la substitution isomorphique, les argiles peuvent être de nombres en un très grand nombre d'espèces.

Selon le nombre des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux [37] :

- Les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å, ce type correspond au groupe de la kaolinite
- Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques.

L'équidistance caractéristique varie de 10 à 15Å selon le contenu de l'inter feuillet, ce type correspond aux groupes du montmorillonite , talc , des smectites, des vermiculites et celui des micas.

- Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å ; ce type correspond au groupe du chlorite.

La figure I.10 représente les structures des différents types des minéraux argileux.

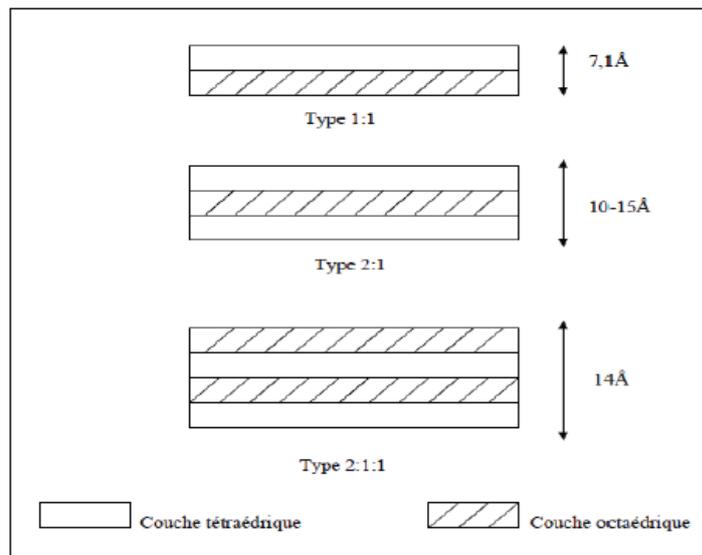


Figure I.11 : Structure des minéraux argileux [37].

### I.10 Montmorillonite

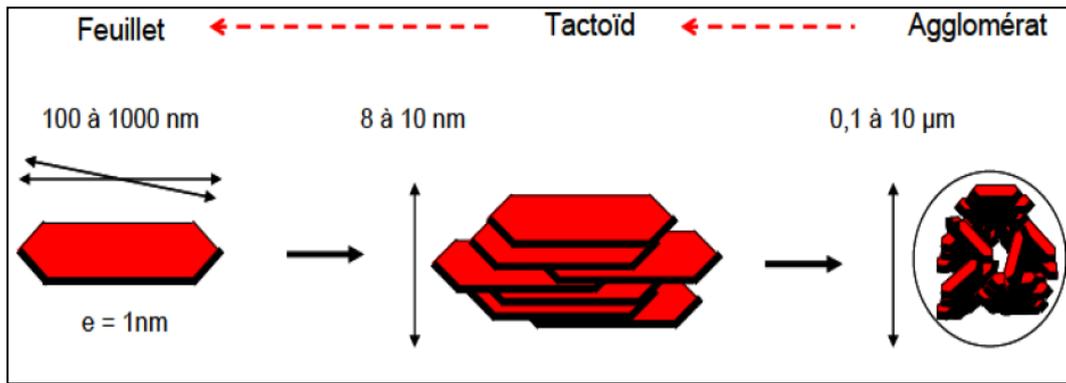
#### I.10.1 Définition

À ce jour la montmorillonite figure parmi les matériaux lamellaires les plus étudiés comme renfort dans les nanocomposites. C'est une argile naturelle de type phyllosilicate (2 : 1) appartenant à la famille des smectites.

La montmorillonite a pour composition chimique,  $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}^{+3}_{(2-x)}\text{Mg}^{+2}_x(\text{OH})_2$  est constituée d'empilement régulier de feuillets cristallins dont la distance de séparation est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques. Chaque feuillet peut être considéré comme composé d'une couche de composition voisine de l'alumine pris en sandwich entre deux couches de composition proche de la silice. L'épaisseur de chaque feuillet est de l'ordre de 1nm et les dimensions latérales peuvent varier de 300 Å à plusieurs microns [38].

#### I.10.2 Structure de la montmorillonite

D'une manière générale, la montmorillonite est structurée à différents niveaux d'échelle : en feuillet (ou plaquette), en particule primaire ou agrégats, comme schématisé dans la figure I.11 [39].

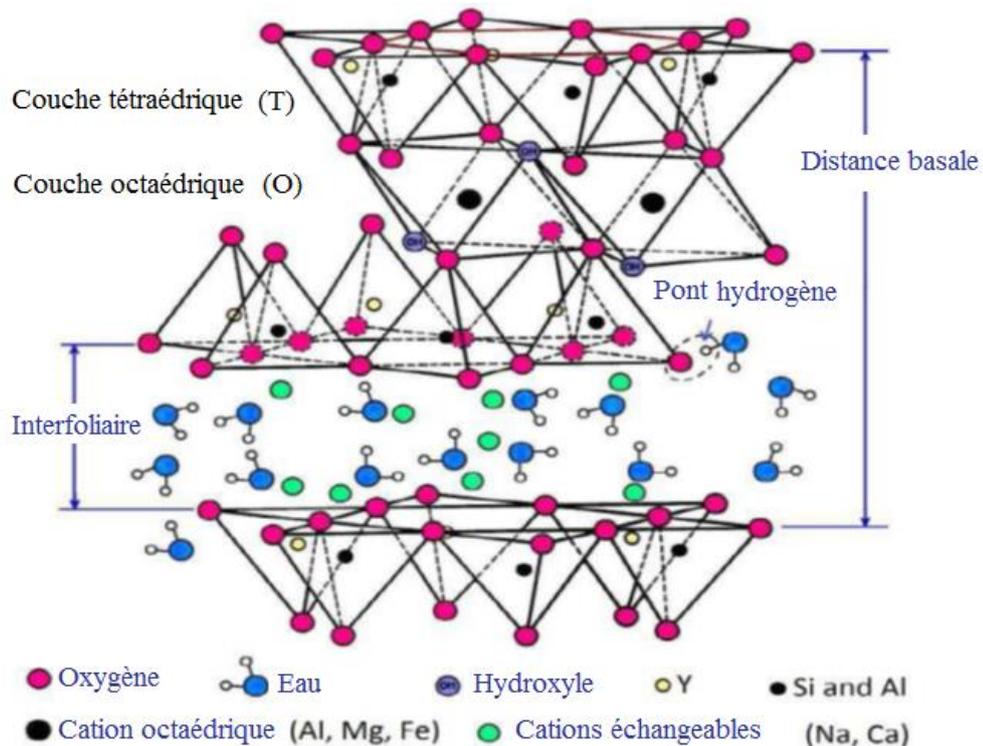


**Figure I.12 :** Organisation multi-échelle de la montmorillonite [39].

La structure élémentaire des feuillets de phyllosilicates 2:1 est représentée dans la Figure I.12. Chaque feuillet élémentaire, d'épaisseur proche du nanomètre, est composé d'une couche d'octaèdres d'alumine, entourée de deux couches de tétraèdres de silice. Ses dimensions latérales peuvent varier de 100 à 1000 nm.

De plus, une des spécificités de la montmorillonite est qu'un échange partiel des ions situés dans les sites octaédriques des feuillets de montmorillonite peut avoir lieu, par exemple  $Al^{+3}$  sera remplacé par  $Mg^{+2}$ . Ce phénomène, encore appelé substitution isomorphe, va créer un excès de charges négatives dans la plaquette qui sera compensé globalement par la présence de cations, généralement des ions calcium ou sodium, dans l'espace interfolaire (Figure I.12). Aussi, la présence de ces cations dans l'espace interfolaire, va conférer à la montmorillonite naturelle un comportement hydrophile, ce qui peut rendre par la suite sa dispersion dans une matrice organique difficile.

L'association régulière de 5 à 10 feuillets constitue une particule primaire [40]. La distance de séparation entre les plaquettes d'une même particule primaire est déterminée par des forces de Van der Waals et des forces électrostatiques qui s'exercent entre les feuillets et les cations compensateurs. La distance interfeuillet, en diffraction des rayons X, donne lieu à un pic,  $d_{001}$ , qui caractérise l'empilement des feuillets élémentaires. Enfin, l'assemblage des particules primaires, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micronique (1 à 30  $\mu m$ ), encore appelés agrégats. L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine.



**Figure I.13** : Structure typique des phyllosilicates 2 :1, dont fait partie la montmorillonite [41, 42]

### I.10.3 La montmorillonite : un renfort lamellaire inorganique ?

Les matériaux inorganiques plaquettaires de type montmorillonite sont très prometteurs pour le renforcement de polymères et ce pour plusieurs raisons :

- Avec une épaisseur faible (7 Å pour une plaquette de montmorillonite) et des dimensions latérales grandes (une centaine de nanomètres), une plaquette peut jouer le rôle de charge nanométrique à facteur de forme élevé [38].
- Les grandes surfaces spécifiques développées par la montmorillonite conjuguées à un module d'Young élevé, permettent la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. Pour comparaison, Fornes [36] a montré qu'il fallait 2 fois plus de pourcentage massique de fibre de verre que de montmorillonite modifiée organiquement pour un même niveau de renforcement du module élastique.
- Un facteur de forme élevé (typiquement entre 100 et 500) et une faible perméabilité font de ce type de renfort un candidat idéal pour des applications barrières aux gaz [38].
- Leur caractère inorganique permet d'améliorer la tenue au feu du nanocomposite [43].

### **I.10.4 Caractéristiques physiques des montmorillonites**

#### **I.10.4.1 Capacité d'échange cationique**

La capacité d'échange cationique (CEC) d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets.

La contribution des cations interfoliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations interfoliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium interfoliaires sont inéchangeables dans les micas, ou présence de modes d'empilement des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange [44].

#### **I.10.4.2 Surface spécifique**

Les argiles sont composées de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé [45].

#### **I.10.4.3 Gonflement**

Les particules de la montmorillonite présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. Ce phénomène d'ordre capillaire résultant de la granulométrie fine des particules ainsi que de la présence de charges à la surface des feuillets va contribuer à accentuer les interactions montmorillonite- eau. Pour comprendre cela, on s'intéresse à l'échelle des particules où les feuillets sont séparés par un nombre variable de couches d'eau (entre 0 et 4) et des pores lenticulaires de l'ordre de 30 à 50 Å. Les particules sont plus ou moins épaisses, selon la nature du cation compensateur et les propriétés physico-chimiques de la bentonite [38].

En effet, deux types de gonflement peuvent se produire au sein des matériaux argileux :

- gonflement interfoliaire
- gonflement interparticulaire.

### I.10.4.3.1 gonflement interfoliaire et interparticulaire

L'analyse minéralogique montre que certaines argiles, pour lesquelles les liaisons interfeuillettes sont très faibles, ont la propriété de fixer les molécules d'eau entre deux feuillets voisins (c'est le cas de smectites telles que la montmorillonite, et de certaines chlorites). L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches monomoléculaires, il s'agit alors d'un gonflement interfoliaire. Il intervient à l'échelle la plus petite de la structure argileuse mais peut présenter une ampleur très importante.

En dehors de ce cas particulier, qui définit les argiles dites gonflantes, le gonflement est interparticulaire, qui contrairement au gonflement interfoliaire, a une ampleur assez limitée, mais affecte toutes les argiles [45].

## I.10.5 Caractérisation des argiles

### I.10.5.1 Diffraction des rayons - X

La diffraction des rayons-X est le cas des argiles, elle permet une analyse qualitative des minéraux présents dans une poudre sèche et désorientée.

Cette méthode n'est pas exclusive aux argiles, mais s'y applique en priorité. Elle consiste à envoyer un faisceau de rayons X sur les minéraux. Les minéraux argileux sont composés de feuillets silicatés superposés : ceux-ci réfléchissent les rayons X qui les atteignent sous une incidence donnée, et dans une direction donnée. Pour un faisceau monochromatique de longueur d'onde donnée,  $\lambda$ , abondant, sous un angle ( $\theta$ ) une famille de plans atomiques, séparés les uns des autres d'une distance  $d$  (distance réticulaire), les atomes diffusent cette onde dans toutes les directions et, dans le cas où les rayonnements renvoyés par les plans successifs sont en phase, l'intensité correspondante est suffisante pour être mesurée. La différence de marche  $\delta$  entre deux rayons réfléchis par deux plans consécutifs étant :

$$\delta = OH + OH' = 2.d. \sin\theta$$

Ces deux rayons sont en phase si  $\delta = n.\lambda$ . D'où la relation dite Loi de Bragg :

$$\delta = 2.d_{hkl} \sin\theta = n.\lambda$$

En mesurant les angles  $\theta$  de réflexion du rayonnement incident, on peut, connaissant  $\lambda$ , déterminer les distances réticulaires ( $d_{hkl}$ ) d'un réseau cristallin, caractéristiques d'un minéral donné.

Les  $\lambda$  utilisées vont, habituellement, de 0,15 à 0,19 nm.

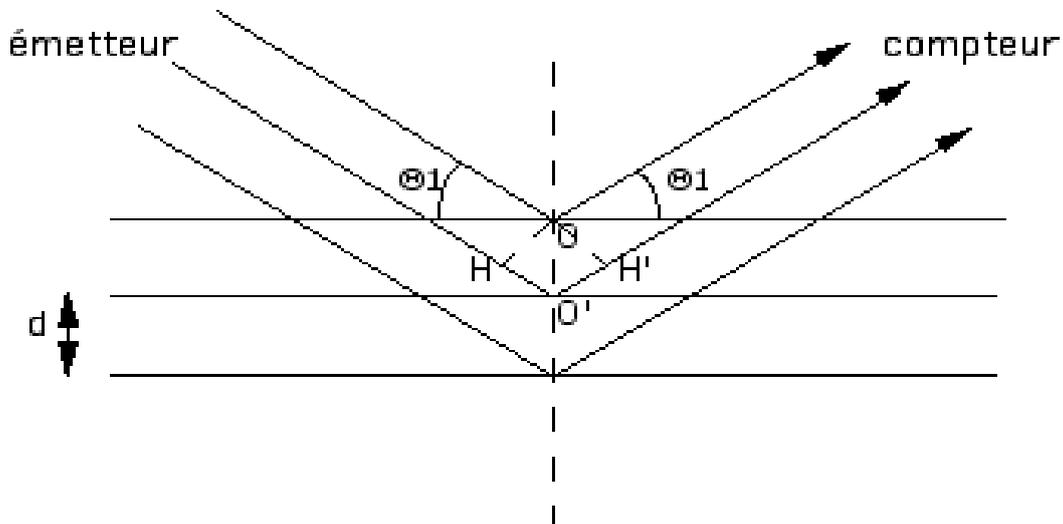


Figure I.14 : Réflexion du rayonnement incident [46]

### I.10.6 Organophilisation de la montmorillonite

Les argiles organophiles sont définies comme étant des argiles échangées avec des agents de surfaces spécifiques pour acquérir des propriétés favorisant leur dispersion dans les milieux organiques [47]. Le rôle du cation organique sur le silicate modifié est double : réduire l'énergie de surface du silicate afin d'améliorer la mouillabilité de la charge par le polymère ou le monomère et augmenter l'espace interfoliaire de la charge (figure I.14) [48].

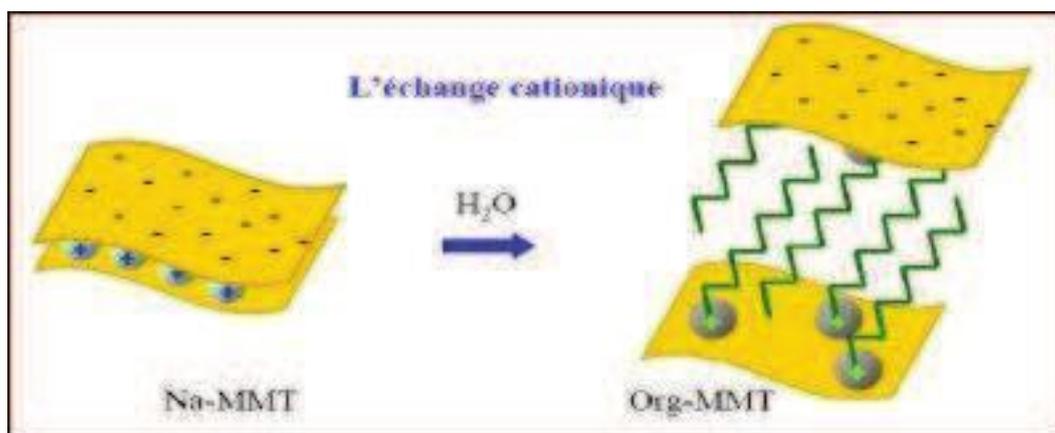


Figure I.15 : Représentation de l'échange cationique [49].

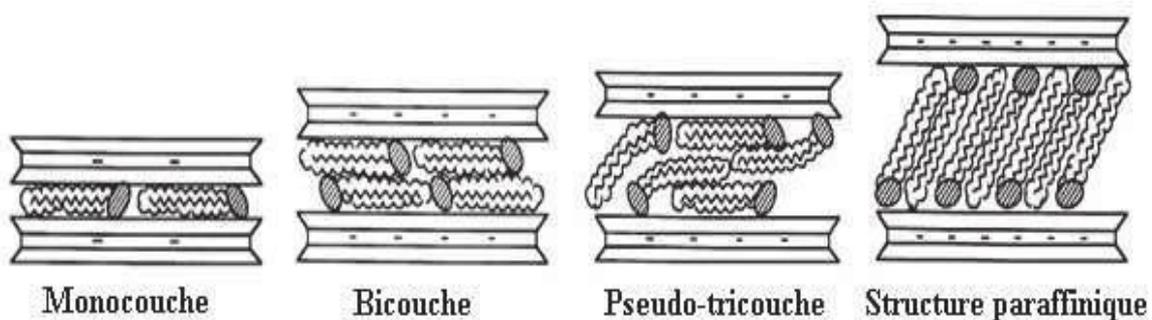
Par un processus d'échange cationique, l'argile initialement hydrophile peut agir avec des sels d'amine aliphatique ou avec des sels et bases d'ammonium, pour donner une argile

organophile. Ces produits sont préparés à partir de la montmorillonite, par l'ajout de cations amino-organiques à une suspension aqueuse d'argile. Le groupement amine prend la place du cation échangeable ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{Ca}^{2+}$ ) présent initialement dans l'espace interfoliaire et la chaîne hydrocarbonée prend celle des molécules d'eau absorbées [49].

### I.10.6.1 Conformation des chaînes alkyles

Il a été proposé quatre modèles d'organisations des chaînes d'alkylammonium dans l'espace entre les feuillets comme c'est illustre par la (figure I.15)

- **Monocouche** : les chaînes hydrocarbonées sont parallèles aux feuillets d'argile. Cette structure est en général observée pour les chaînes hydrocarbonées ayant moins de 10 carbones par chaîne.
- **Bicouche** : elle peut être observée lorsque la surface couverte par les chaînes hydrocarbonées est supérieure à la moitié de la surface de feuillet.
- **Pseudo-tricouche** : cette configuration apparaît lorsque la quantité de molécules à intercaler augmente et que les molécules n'ont plus de place pour former une bicouche.
- **Paraffinique** : elle peut apparaître lorsque la concentration des tensioactifs est importante. Elle dépend en effet du nombre de charges sur la surface permettant l'échange cationique, donc du paramètre de CEC [50].



**Figure I.16** : Différentes structures adoptées par les chaînes alkyles dans l'espace entre les feuillets [50]

# Nanocomposite à base d'argile

## I.11 Nanocomposites

### I.11.1 Définitions

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [51,52]. Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents que le bois, les os, les mélanges non miscibles de polymères. Les composites sont constitués de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparés par une interface clairement définie.

Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre [53].

### I.11.2 Constituants des nanocomposites

#### I.11.2.1 Matrice

Contrairement aux composites traditionnels, les nanocomposites peuvent être élaborés à partir d'un grand nombre de matrices polymères :

- Thermoplastiques (Polypropylène, Polyamide, Polycarbonate...);
- Thermodurcissables (époxy, polyester insaturé...);
- Elastomères.

L'ensemble des combinaisons matrice-charge définit par conséquent un champ potentiel de développement extrêmement large.

#### I.11.2.2 Renfort

Il convient tout d'abord de différencier deux grands types de renforts : Les charges et les fibres. Les charges sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle elles sont ajoutées (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

Parmi, les renforts utilisables dans les nanocomposites :

- La silice ;

- Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple kaolin, montmorillonite, ....) ;
- Les microfibrilles et whiskers de cellulose.
- Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles...) [54].

### I.11.3 Différents types de composites argile/polymère :

#### I.11.3.1 Morphologies des nanocomposites

Selon le type de polymère, de l'argile et de la méthode de malaxage employée, trois types de composites peuvent être obtenus, comme il est montré par la figure I.16:

- Le premier est un **microcomposite classique**. Dans ce cas, l'argile est simplement dispersée dans la matrice polymérique, sans aucune insertion de ses chaînes dans l'espace interfoliaire. Les propriétés de ce type de composites ne varient que très peu par rapport aux propriétés de la matrice d'origine,
- Si des macromolécules parviennent à s'insérer entre les feuillets de l'argile, et qu'une augmentation de l'espace interfeuille est constatée, on parle alors de **nanocomposite intercalé**,
- Enfin, on parle de **nanocomposite exfolié** si les feuillets sont complètement séparés (ou délaminés) les uns des autres et dispersés de manière homogène dans la matrice polymérique. Cette dernière morphologie est particulièrement recherchée, elle est la plus apte à améliorer les propriétés d'un matériau [55, 56].

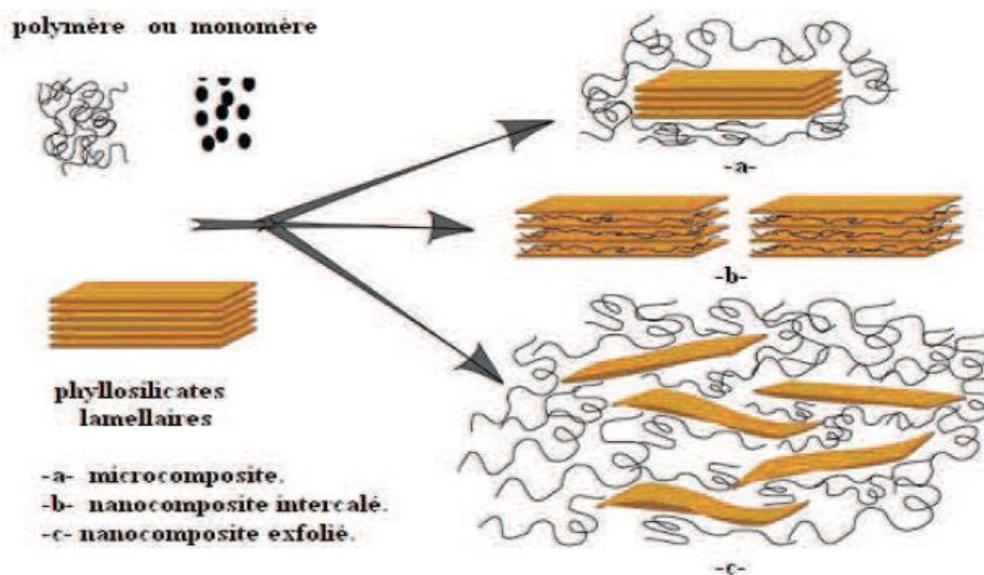


Figure I.17: Morphologies rencontrées lors de la préparation des nanocomposites [57].

### I.11.4 Procédés d'élaboration des nanocomposites

Plusieurs voies d'élaboration sont possibles pour réaliser des polymères nanocomposites, notamment, la polymérisation in-situ, l'intercalation par voie fondue et l'intercalation par voie solvant ou exfoliation-adsorption [55, 56].

#### I.11.4.1 Polymérisation in-situ

Cette méthode fut la première à permettre d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota, par la polymérisation de  $\epsilon$ - caprolactame en présence de la montmorillonite [58, 59].

Le principe de cette méthode est décrit par la figure I.17 Après avoir laissé gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère (étape souvent longue et qui dépend de la polarité des molécules de monomère, du traitement de surface de l'argile organophile et de la température), un amorceur est ajouté pour initier la polymérisation, en général par voie thermique. Lorsque la polymérisation des monomères se produit, les chaînes du polymère en croissance écartent les feuillets, participant ainsi à leur dispersion de manière individuelle [50, 61].

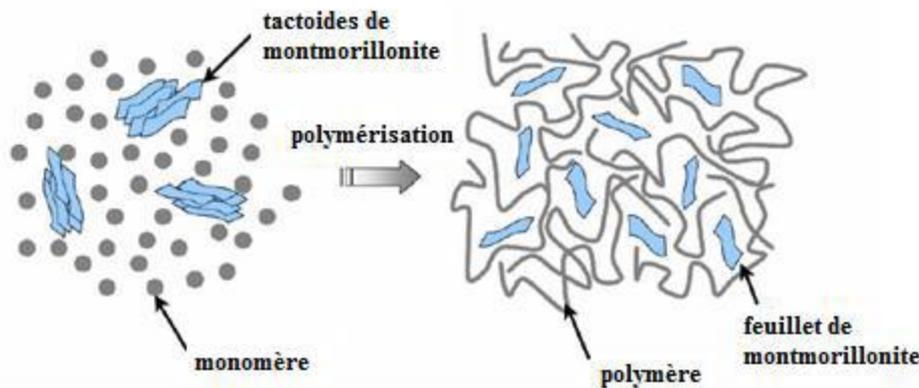


Figure I.18 : Principe de la polymérisation in-situ [50].

#### I.11.4.2 Voie directe

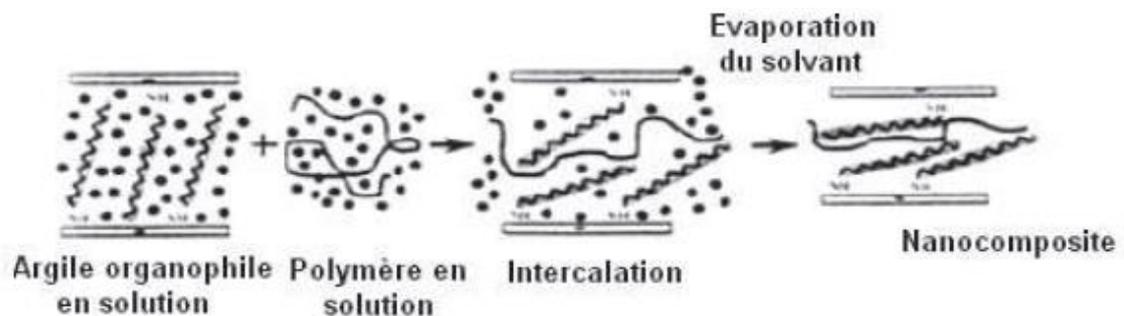
La voie directe, qui consiste à mélanger la matrice polymère avec les feuillets du phyllosilicate sans aucun changement dans le procédé existant, semble évidemment la méthode la plus simple pour obtenir un polymère nanocomposite. Il en existe deux méthodes variantes, en solution et dans le fondu [50].

### a/ En solution

Le principe d'élaboration repose sur la possibilité de disperser les nanoparticules dans un solvant dans lequel le polymère est soluble. La figure I.18 illustre le principe d'élaboration d'un nanocomposite polymère/ argile par cette voie.

Un solvant adéquat disperse les feuillets d'argile sur lesquels le polymère peut ensuite venir s'adsorber. On obtient le nanocomposite par évaporation du solvant ce qui provoque un rassemblement des feuillets qui piègent les macromolécules [62, 63].

Cette méthode présente l'avantage de permettre l'élaboration de nanocomposites intercalés à partir de matrices polymères ayant une très faible polarité. Cependant, elle reste peu applicable dans le cadre industriel, étant donné l'importante quantité de solvant nécessaire et du fait des fortes forces mises en jeu dans l'empilement des feuillets conduisant à la perte de l'état de dispersion lors de l'évaporation du solvant [62, 63].



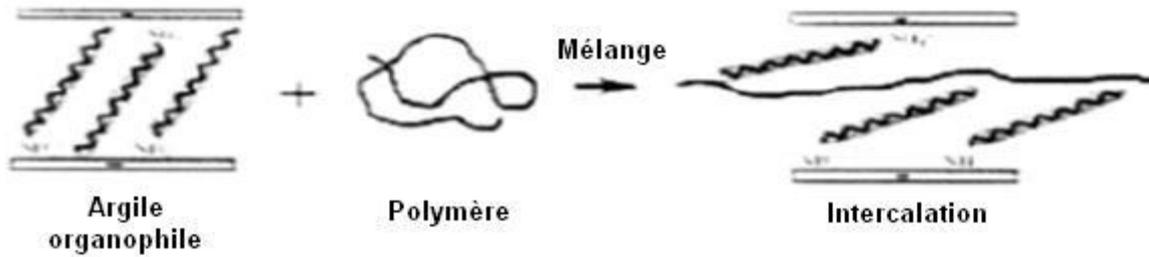
**Figure I.19** : Schéma représentatif de la technique d'élaboration des nanocomposites par la voie directe en solution [62].

### b/ Voie fondue

Cette méthode s'apparente à la voie directe en solution mais le milieu a cette fois une haute viscosité. C'est pourquoi, pour gérer les interactions polymère/nanocharges, il est souvent nécessaire de faire intervenir un agent compatibilisant, qui peut être un copolymère à blocs, un polymère fonctionnel ou un polymère greffé. La figure I.19 schématise la voie dite "fondu" pour l'élaboration de nanocomposite lamellaire. Afin de disperser les charges, un cisaillement doit être appliqué dans le fondu grâce à tout type de mélangeurs. En général des agitateurs à haute vitesse sont utilisés. Mais pour certaines applications, des extrudeuses ou des calandres peuvent être nécessaires en raison de la très haute viscosité des mélanges [61].

Le grand intérêt de cette méthode est de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant et de permettre l'utilisation des techniques de mise en œuvre classiques des polymères. De par sa

simplicité et sa rentabilité, cette méthode a la préférence du milieu industriel. Or, elle exige des conditions particulières, notamment la compatibilité entre la matrice et l'argile, qui peut conduire à une lente pénétration des chaînes polymériques entre les feuillets de l'argile [59].



**Figure I.20:** Schéma représentatif de la technique de préparation des nanocomposites par mélange à l'état fondu [62].

# **Références bibliographiques**

### Références bibliographiques

- [1] Chandra ,R., Rustgi , R., « Biodegradable polymers », Progress in Polymer Science, Vol. 23, pp 1273-1335, 1998.
- [2] Zobel , H.F. (1988). Molecules to granules: a comprehensive starch review. Starch/Stärke, 40(2), 44-50.
- [3]Linden ,G .et Lorient, D.,(1994)Biochimie. Agro-industrille :valorisation alimentaire de la production agricole. Paris, Milan, Barcelone :Masson.
- [4]Fabien ,T , «Formation et mophologies de mélanges de polymère thermoplastique à base d'amidon ».p15, 15 juin 2012
- [5] Jean Aimé ,M ., « FILMS COMPOSITES AMIDON DE MANIOC-KAOLINITE : Influence De La Dispersion De L'argile Et Des Interactions Argile-Amidon Sur Les Propriétés Des Films », thèse Docteur., l'Université de Lorraine., pp 16.,2013.
- [6] Guilbot, A., Mercier, C., « Starch, "The polysaccharides "», Ed G.O. Aspinall, New-York (USA), Vol . 03, 1985.
- [7] Laurent, B., « Nouvelles Strategies D'hydrophobation De Materiaux A Base D'amidon Plastifie », thèse doctorat., Ecole Doctorale : Sciences Technologie Sante., Discipline : Chimie des Matériaux ., Universite De Reims Champagne-Ardenne., pp20.,2007.
- [8] Boursier, B ., « Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires », Techniques de l'Ingénieur, 2005 disponible sur le site : « <http://www.techniques-ingenieur.fr/base documentaire/procedes-chimie-bio-agroth2/agroalimentaire-ti700/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentaires-f4690/amidons-modifiesphysiquement-f4690niv10004.html> »
- [ 9]Biochimiej.univ-angers.Fr/page2/cours/3cours de bioshstruct/2/lucide.htm.
- [10] Schwach, E., « Etude de système multi phases biodégradable à base d'amidon », Thèse de doctorat en science exacte et biologie, Université de Reims Champagne Ardenne, Reims, France, pp 222, 2004.
- [11] Romai,N , Milotskyi., «polysaccharides et lignines modifies par extrusion reactive » (REX) Bliard, le 22decembre 2017.
- [12] Kara,A,Sliman, «Préparation de copolymères hydrosolubles à base d'amidon modification et contrôle les propretés »,2010.
- [13] Hizukuri, S., Takeda, S., Yasuda, M., « Multi-branched nature of amylose and the action of debranching enzymes», *Carbohydrate Research*, Vol.94, pp 205-213, 1981.
- [14] Gallant , D J., Boucher, B., Baldwin, M., « Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization », *Carbohydrate Polymer*, Vol.32, pp 177-191, 1997.

- [15] Hammache, Y., « Préparation et caractérisation d'un Nanocomposite Polypropylène /Amidon plastifié/Argile », Université Ferhat ABBAS -Sétif -1.,sétif.,pp05.,2013
- [16] Leveque, E., Haye, B., Belarb , A., « L'amidon et ses dérivés, applications Industrielles », Collection Bio Campus., Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS., pp 14., 2000.
- [17] Teyssandier, F., « Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon », Thèse doctorat., Matériaux polymères et composites., Institut National Des Science Appliquées de Lyon., Lyon., pp 16 et 35 .,2011.
- [18] Monnet , D., Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amylicés par sélection et/ou modifications structurales dirigées, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2008 .
- [19] Angellier, H., Nanocristaux de maïs cireux pour applications composites, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2005.
- [20] Zobel, H F., (1988a). Starch crystal transformation and their industrial importance, Starch/Stärke, 40 (1), 1-7.
- [21] Landreau, E ., matériaux issus de ressources renouvelables mélange amidon plastifié / PA11 compatibilités, thèse de doctorat, science technologie sante, Reims Champagne-Ardenne, 30-31, (2008).
- [22] Z. Djetoni et Fdjerboua, laboratoire des matériaux polymériques Multiplastiques (LMPMP) , faculte de technologie, univ-farhat abbas, 19000, Algerie, p164.2012 .
- [23] Pierr-Yvesmikus, «Etude des relations structure-propriétés de matériaux à base d'amidon : Effets d'orientation et d'irradiation sous faisceau d'électrons » thèse de doctorat.,p16, le 22 décembre 2011.
- [24] Poutanen, K., Forssell , P., « Modification of starch properties with plasticizers », TRIP, 04, pp 128-132, 1996.
- [25] Tomka, I ., Thermoplastic starch. Adv. Exp. Med. Biol., 302, 627-637, (1991).
- [26] Lourdin, D., Bizot, H., et Colonna, P., « Antiplasticization in starch-glycerol films » , journal of Applied Polymer Science, 63, pp 1047-1053, 1997.
- [27] Gontard, N ., Guilbert ,S ., Cuq, J.L ., Journal of Food Science, 58, 206-211, (1993).
- [28] Mali, S ., Karam, L.B ., Ramos, L.P ., Grossmann M.V.R.E ., Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 7720-7725. (2004).
- [29] Averous, L ., Moro, L ., Dole, P ., Fringant, C ., Polymer, 41, 4157-4167, (2000).

- [30] Parker, R ., Ollett, A.L ., Smith, A.C ., Starch melt rheology: measurements, modeling and application to extrusion processing, Processing and quality of foods, Ed. Elsevier, London (UK), (1990).
- [31] Valle, G ., Buléon, A ., Carreau, P.J ., Lavoie, P.A ., Vergnes Relationship Between Structure and Viscoelastic behavior of plasticized starch. *Journal of Rheology*, 42(3), 507-525, (1998).
- [32] Giraldo,Toro, «Impact de l’operation de cuisson du plantain sur la digestibilite in vitro de l’amidon» these de doctorat, 15 septembre 2015, p16.
- [33] Laouni, W, « propriété fonctionnelles de l’amidon irradié»,univ –du 7novembre a Carthage, p 42,2011.
- [34] Vatan, A., « Manuel de Sédimentologie », Ed, Thecnip, Paris , France, pp 383-385, (1967).
- [35] Lertwimolnun, M.W., « Réalisation des nanocomposites polypropylène/ Argile par extrusion bivis », Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris , France, pp 34, (2006).
- [36] Fornes, T. D., Paul,D. R., « Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories», *Polymer*, Vol. 44, pp 4993–5013, (2003).
- [37] Sinha, R. S., Okamoto, M., « Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing», *Prog. Poly. Sci*,Vol 28,pp 1539–1641, (2003).
- [38] Reynaud, E., « Etude des relations structure-propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques», Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Villeurbanne, 2000.
- [39] NGO T.T.V., "Elaboration de mousses nanocomposites Polystyrène/ silicates lamellaires en milieu supercritique"., Thèse de doctorat., Institut National Des Sciences Appliquées De Lyon., France., pp 36., 2007.
- [40] [https://www.researchgate.net/figure/The-structure-of-21-layered-silicate Reprinted-with-permission-from-80-Copyright\\_fig6\\_263431877](https://www.researchgate.net/figure/The-structure-of-21-layered-silicate-Reprinted-with-permission-from-80-Copyright_fig6_263431877), consulté : le 5 /07/2020
- [41] Gomri , F ., synthèse et caractérisation d’argiles cationiques organiques organophiles. Élimination des chlorophénole, thèse de magister, université de Sétif-1., sétif., pp 7., 2010.
- [42] Gutierrez castro , G.G., "Oxidation of nanoreinforcedpolyolefins"., Thèse de Doctorat ., L’Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers., Paris (France)., pp88 , 2010.
- [43] Sadki, S ., Schottland, P., Brodie, N. , Sabouraud,G., The mechanisms of pyrrole electropolymerization, *Chem. Soc. Rev*, Vol. 29, 283–293. 2000.
- [44] Li, S ., Qiu,Y., Guo, X., Influence of doping anions on the ion exchange behavior of polypyrrole , *J. Appl. Polym. Science*, Vol. 114, pp 2307–2314, 2009.

- [45] Kherfellah, N., Bekkour, K., Benhadid, S., Utilisation de systèmes argileux pour le colmatage des pertes de boues de forage en circulation», Algérie Rhéologie ,Vol.7, p 48-54, 2005.
- [46] Michalopoulos,P ,et R , C ,Aller, «Rapid clay mineral formation Amazon sediments» Reverse weathering and oceanic elemental cycles,614-617.
- [47] Thanh, N., Van ,T. « Elaboration de mousses nanocomposites polystyrène/Silicates lamellaires en milieu supercritique », Thèse de Doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, France, p 25, 2007.
- [48] Livi, S.,« Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polyéthylène et de montmorillonite modifiée par des liquides ioniques», Thèse de Doctorat, Université de Can-France, p 30, 2007.
- [49] Bouarouri, K., « Synthèse et caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructurés. Application dans le domaine des nanocomposites », mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Sétif , Algérie, 2015.
- [50] Hibon, S., «Elaboration de Formulation Polyuréthane/Nanocharges Minérales : Influence des Charges sur la Synthèse des Prépolymères et sur les Propriétés des Produits Finaux », Thèse Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, pp 201, (2006). Disponible sur le site : [http://csidoc.insa-lyon.fr/these/2006/hibon/08\\_chapitre\\_4.pdf](http://csidoc.insa-lyon.fr/these/2006/hibon/08_chapitre_4.pdf). consulté le 15/02/2020
- [51] Kelly, A., « Concise Encyclopedia of Composite Materials », executive editor Robert Oxford, New York, 1994.
- [52] Callister, W. D., « Materials Science and engineering an introduction », chapitre 16, 9th Edition, Wiley, 2003.
- [53] Sanchez, C., « Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry », New Journal of Chemistry , Vol. 18, 1007-1047, 1994.
- [54] Bleak, F., « les nanocomposites à matrice polymère », ed rhone, alpes, p11, 2001.
- [55] Ahmadi, S. J., Huang, Y. D. et Li, W., « Synthetic Routes, Properties and Future Applications of Polymer-Layered Silicate Nanocomposites », Journal of Materials Science, Vol .39, pp 1919-1925, 2004.
- [56] Zeng, Q. H., A, Yu., Lu, B. G. Q., et Paul, D.R., « Clay - Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development », Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 5, pp 1574-1592, 2005.
- [57] Schubel, P. J., Johnson, M. S. N., Warrior., Rudd, A. C. D., « Characterisation of thermoset laminates for cosmetic automotive applications: Part III - Shrinkage control via

nanoscale reinforcement », *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 37, pp 1757-1772, 2006.

[58] Alexandre, M., et Dubois, P., « Les Nanocomposites à Matrice Organique », In: *Les Nanotechnologies*. Paris: Dunod, pp 155-174, (2003).

[59] Rachini, A., « Nanocomposites argiles-photopolymères : Préparation, Caractérisation et application », Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, Montpellier, France, 2007

[60] Andres Perez, M. N., « Etude calorimétrique et diélectrique de nanocomposites silicones », Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, pp 199, 2008.

[61] Solarski, S., « Développement de Nouveaux Filaments de Polyactide Nanocomposite », Thèse Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, Lille, , France pp 207, 2008.

[62] Loiseau, A., « Elaboration et Caractérisation de Nanocomposites Modèles Laponite /Polyoxyde d'Ethylène », Thèse Doctorat, Université du Maine, pp 211, 2006.

[63] Hilmi, M. A., « Métallurgie », Ed, Engelot, Egypt, pp 100-300, (1977).

[64] Mbougueug , P . ? «Influence des amidons natifs ou acetyle de manioc et de pomme de tense sur les proprietes physico-chimique et texturales du pate de bœuf indicus »,univ-borraine, these de doctorat , 21 janvier 2009.

# **Chapitre II**

## **Partie Expérimentale**

## Chapitre II : Partie Expérimentale

Après une revue bibliographique générale, dans le présent chapitre nous allons décrire les matériaux utilisés, le procédé de fabrication de film à base d'amidon de maïs renforcés (nano composites ) par une argile à l'état activé et modifiée ainsi que les techniques de caractérisation et les principales propriétés des films obtenus .

### II. 1 Matériaux utilisés

#### II.1.1 Argile

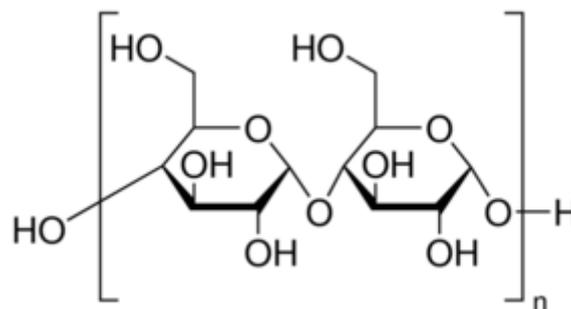
L'argile utilisée est une argile sodique commercialisé sous le nom Mt-Na issue des gisement de Maghnia (Algérie) et une argile modifiée (argile organophile) symbolisée sous le nom Mt-Org issue de Sigma-Aldrich de la France.

#### II.1.2 Amidon

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon non modifié de maïs commercialisé chez Sigma-Aldrich. Le taux d'amylose et d'amylopectine sont 23 et 77% respectivement. Ces principales caractéristiques physicochimiques sont rassemblés dans le tableau II.1.

**Tableau. II.1** : Caractéristiques de l'Amidon

Propriétés	Valeurs
grade	ACS réactif
résidu, ign	≤ 0.5%
pH	5-7(25°C, 2% en solution)
Point de Fusion	256-258°C
Solubilité	H <sub>2</sub> O



**Figure II.1** : Structure de L'Amidon

### II.1.3 Plastifiants

Dans cette étude, les plastifiants utilisés sont l'eau distillée et le glycérol, ce dernier est commercialisé chez Sigma-Aldrich et qui possède une densité de 1.25g/ml .

Le glycérol permet d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères et ainsi rendre les corps souples et flexibles. De plus, le glycérol rend le film plastique transparent.



Figure II .2 : Structure de Glycérol.

Tableau II .2 : Propriétés de glycérol

Produits	Propriétés
Glycérol	Formule chimique $C_3H_8O_3$ Mn : 92.09 g/mol densité:1.25 g/mL (at 25°C) Point d'ébullition : 182°C Point de fusion : 20°C Point d'éclair : 160°C

## II.2 Procédure expérimentale

### II.2.1 Préparation de l'amidon plastifié

Pour la plastification de l'amidon on a suivi les étapes suivantes (figure II.3):

- Mettre 100ml d'eau dans un flacon ;
- Ajouter 2ml de glycérol et agiter (agitateur mécanique);
- Ajouter progressivement sous agitation 5g d'amidon ;
- Mettre le flacon au bain marie et sous agitation directement sur l'agitateur chauffant (80°C) ;
- Lorsque le mélange devient translucide, continuer à agiter et chauffer pendant 10min ;
- Couler à chaud quelques ml du mélange dans des boites de pétri(ou boites plastiques à fond plat) en le répartissant sur toute la surface ;
- Laisser sécher à température ambiante pendant une semaine ;
- Une fois le film sec, il peut être décollé.

L'Amidon ainsi préparé est un amidon plastifié, plastified starch (PLS).

En parallèle un film témoin sans glycérol est réalisé. Pour ce faire, on suit les mêmes étapes mais sans ajouté le glycérol.



**figure II.3** : Préparation d'un film à base d'amidon plastifié(PLS).

### **II.2.2 Préparation des mélanges à base d'amidon plastifié et de l'argile**

On suit les mêmes étapes que dans la section précédente (II.2.1 Préparation de l'amidon plastifié) et dès l'addition de l'amidon et après les 10min de chauffage on ajoute l'argile. Le mélange est ensuite chauffé sous une température de 45min et sous agitation. En fin de procédure, on fait couler à chaud quelques ml du mélange dans des boîtes de pétri (ou boîtes plastiques à fond plat) en le répartissant sur toute la surface, laisser sécher à température ambiante pendant une semaine et une fois le film sec, il peut être décollé.

Les différentes formulations étudiées sont résumées dans le **tableau II.3**.

**Tableau II.3** : Composition des échantillons

Formulation	PLS (% wt)	Mt-Na (% wt)
F0	100	0
F1	98	1
F2	97	2
F3	95	3
Formulation	PLS (% wt)	Mt-Org (% wt)
F4	98	1
F5	97	2
F6	95	3

## II.3 Méthodes d'Analyses

### II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques....

Le principe est le suivant : les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans intra cristallins). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.

Dans un mélange, il est possible de déterminer la nature de chacune des phases cristallines en présence, sous réserve de connaître préalablement la signature de chacune de ces phases. La procédure d'identification se fait en deux étapes, la première (search) consiste à comparer les pics obtenus avec ceux contenus dans une base de données qui comprend

plusieurs centaines de milliers de fiches. Cette étape est suivie par une étape de validation (match) au vu de la composition chimique. La validation est effectuée par l'utilisateur qui doit avoir une bonne connaissance de l'échantillon, afin de lever les ambiguïtés et les confusions.

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire des amas d'argile de quelques Å à 50 Å.

En effet, les amas d'argile qui se trouvent dans les conditions de Bragg (Equation de Bragg) donnent lieu à un pic de diffraction.:

$$K \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \dots\dots\dots \text{II.1}$$

avec :

- K : l'ordre de diffraction qui est égale à 1.
- $\lambda$  : la longueur d'onde (Å).
- $d_{hkl}$  : distance interréticulaires des plans {hkl} en (Å).
- $\theta$  : angle de diffraction (°).

La distance caractéristique de l'espace interfoliaire ( $d_{001}$ ) est calculé à partir de l'équation de Bragg.

Le test de DRX permet aussi de tracer un spectre comportant des pics dont les positions en  $\theta$  correspondent directement à une distance cristalline, ces pics ont une largeur (un étalement) qui dépend de l'ordre de cristallin à grande distance, donc directement lié à la taille des cristaux. On peut avoir la taille des cristaux, en appliquant la formule de Scherrer :

$$L = k\lambda / \beta \cos \theta \quad \dots\dots\dots \text{II.2}$$

Encore la diffraction des rayons-X permet aussi de déterminer le pourcentage de la cristallinité ( $\chi_c$ ) par l'utilisation de la relation suivante :

$$\chi_c = \left[ \frac{\sum A_c}{\sum A_c + \sum A_a} \right] \cdot 100 \quad \dots\dots\dots \text{II.3}$$

avec :

$\chi_c$  : Pourcentage de cristallinité (%) ;

$A_c$  : Surface des pics cristalline;

$A_a$  : Surface des pics amorphes.

La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) a été effectuée avec un appareil «Diffractomètre TYPE D8ADVANCE BRUKER aXS » de l'université de BISKRA utilisant la raie  $K\alpha$  du cuivre dont la longueur d'onde  $\lambda = 1.54186 \text{ \AA}$ . La plage d'angle balayée va de  $2\theta = 2^\circ - 40^\circ$  par pas  $0.05^\circ$ .

### II.3.2 Propriété environnementale

#### II.3.2.1 Etude de l'absorption d'eau ( $A_e$ )

Le taux d'absorption des différents échantillons est déterminé par le test d'immersion d'eau. Ce test est étudié dans le but de comparé l'effet de l'addition de l'argile activée sodique et organique sur le comportement en eau de l'amidon plastifié.

L'absorption d'eau a été réalisé en suivant les étapes suivantes :

- Mettre l'échantillon dans l'étuve pendant 24h et sous une température de  $60^\circ\text{C}$  ;
- Pesez l'échantillon et qu'il soit  $P_1$  ;
- Mettre l'échantillon dans un bécher rempli d'eau pour des temps variés et faire pesé l'échantillon après immersion et qu'il soit  $P_2$  ;

Pour estimer les valeurs de l'absorption d'eau ( $A_e$ ), la formule suivante a été utilisé :

$$A_e (\%) = [(P_1 - P_2) / P_1] * 100 \dots \dots \dots \text{II.4}$$

# **Chapitre III**

## **Résultats et Discussion**

### Chapitre III : Résultats et Discussion

#### III.1 Mise en évidence de la transformation de l'amidon Natif en un produit plastique

##### ➤ Observation visuelle

Le procédé de plastification de l'amidon natif en un produit purement plastique a été réalisé par ajout de deux type d'agent de plastification qui sont l'eau et le glycérol. La figure III.1 montre le film obtenu après plastification . Les observations suivantes ont été mis en évidence :

- Le glycérol est miscible à l'eau donc on aura une solution ;
- Le mélange amidon /eau est une suspension dont les grains sont facilement observable ;
- Après chauffage les grains d'amidon éclatent et on obtient un empois.

Les film obtenus avec glycérol ont été facilement démoules. Ils sont transparents, minces, légèrement extensibles et souples. Par contre le témoin est cassant et difficilement démoulable. On ajoutant l'argile, le film devient un peu résistant.



**Figure III.1** : Photographie d'un échantillon de film obtenu après plastification

Les films obtenus ont fait l'objet d'étude en diffraction de rayon-X (DRX), analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier(FTIR) et étude de l'absorption d'eau.

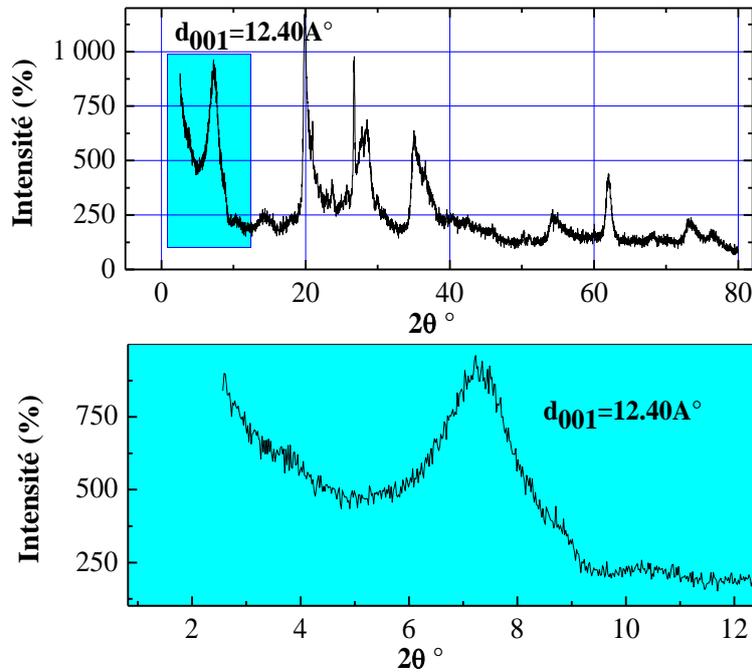
#### III.2 Propriétés structurales

##### III.2.1 Diffraction des rayon-X(DRX)

## I. Diffraction des rayons-X des matériaux de base

### ➤ Argile activée sodique (Mt-Na)

La figure III.2 présente le diffractogramme des rayon-X de l'argile sodique et son interprétation est récapitulé dans le tableau III.1 :



**Figure III.2 :** Diffractogramme des Rayons-X de l'argile sodique (Mt-Na).

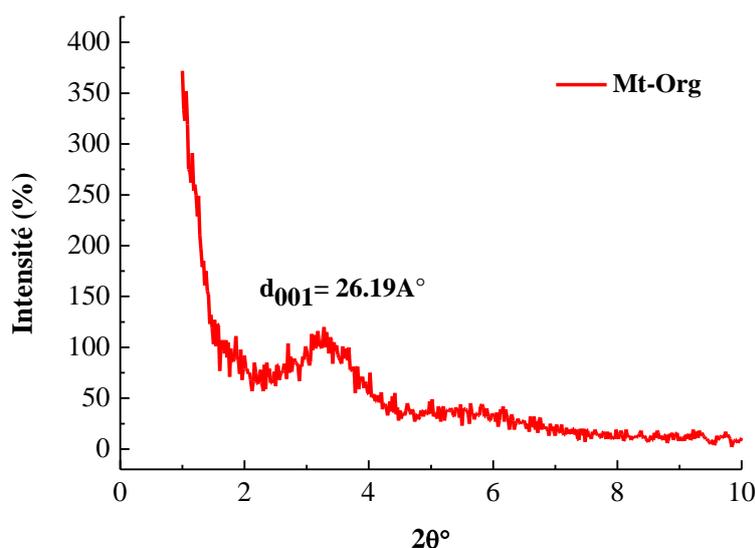
L'allure présente une structure cristalline de l'argile sodique , mais dans cette partie (diffraction de rayon-X) on s'intéresse plutôt à la distance interfoliaire de l'argile sodique qui est représenté par la  $d_{001}$  (le premier pic de la figure III.2) . Cette dernière est localisée à  $2\theta = 7.13^\circ$  qui donne une distance interfoliaire  $d_{001} = 12.40\text{\AA}$  calculé a partir de la loi de Bragg.

**Tableau III.1** : Propriétés de l'argile sodique activée Mt-Na obtenues par DRX

No.	2θ°	Surface[cts]	FWHM	d-spacing [Å]	Hauteur[cts]	Rel. Int. [%]
1	7,13	81,24	0,7085	12,40	116,24	30,12
2	13,96	09,69	0,9446	06,35	10,39	02,69
3	19,85	39,74	0,2755	04,47	146,20	37,89
4	21,01	30,88	0,3936	04,23	79,55	20,61
5	22,05	59,93	0,1574	04,03	385,85	100,00
6	23,64	14,45	0,1968	03,76	74,43	19,28
7	25,84	10,44	0,1181	03,45	89,60	23,22
8	26,71	26,68	0,1181	03,34	229,06	59,36
9	27,88	25,18	0,1574	03,20	162,15	42,02
10	33,98	05,19	0,2362	02,64	22,27	05,77
11	34,88	26,49	0,1968	02,57	136,46	35,36
12	36,14	32,70	0,2362	02,48	140,36	36,37
13	42,34	12,17	0,9446	02,13	13,06	03,38
14	48,59	11,00	0,4723	01,87	23,61	06,11
15	50,67	08,97	0,9446	01,80	09,62	02,49
16	54,52	29,91	0,9446	01,68	32,09	08,31
17	62,03	81,75	0,6298	01,49	131,59	34,10
18	65,34	14,93	0,9446	01,43	16,02	04,15
19	68,22	11,43	0,3149	01,37	36,80	09,54

• Argile organophile (Mt-Org)

La figure III.3 montre le diffractogramme des rayons-X (DRX) de l'argile organique et son interprétation est montré dans le tableau III.2:



**Figure III.3** : Diffractogramme des Rayons-X de l'argile organophile (Mt-Org).

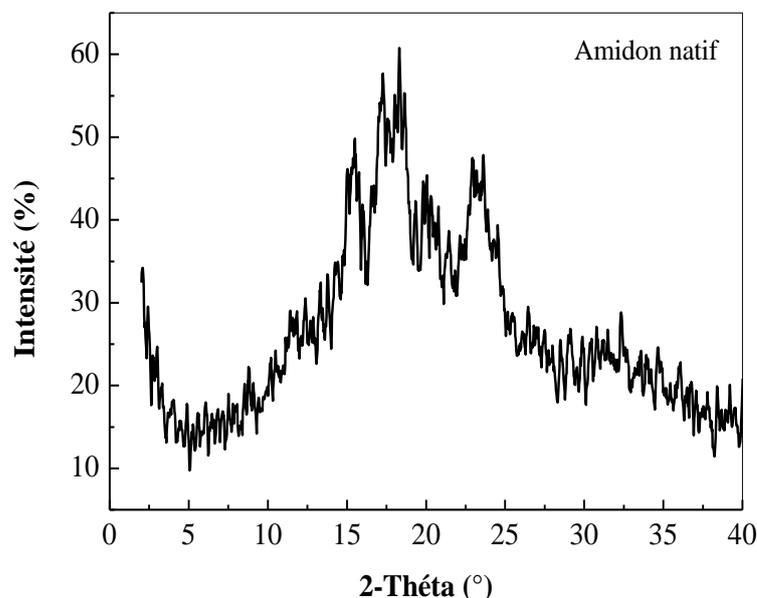
**Tableau III.2 :** Propriétés de l'argile organique Mt-Org obtenues par DRX

No.	2θ°	Surface[cts]	FWHM	d-spacing [Å]	Hauteur[cts]	Rel. Int. [%]
1	3,38	42,21	0,9446	26,19	45,30	100,00
2	5,81	06,56	0,9446	15,22	07,04	15,54

La figure III.3 montre clairement que la distance interfoliaire de l'argile organophile est de l'ordre de 26.19Å. Cette distance est nettement supérieure à celle d'une argile sodique.

### • Amidon natif

La figure suivante montre le diffractogramme DRX de l'amidon natif et son interprétation est récapitulé dans le tableau III.3.



**Figure III.4 :** Diffractogramme des rayons-X de l'amidon natif

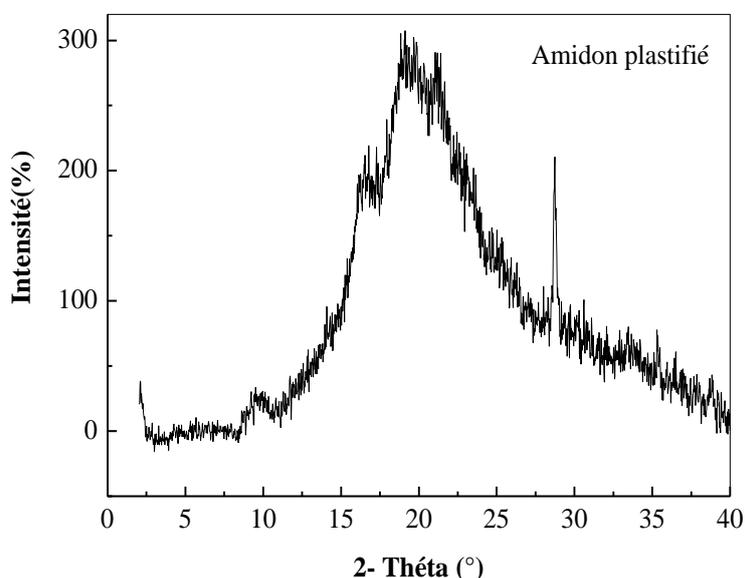
Le diffractogramme montre des angles de diffraction à  $2(\theta) = 15.40, 17.85, 18.51$  et  $23.61^\circ$  et qui sont caractéristiques des amidons de type A .

**Tableau III.3 :** Propriétés de l'amidon natif obtenues par DRX

No.	2θ°	Surface[cts]	FWHM	d-spacing[Å]	Hauteur [cts]	Rel. Int[%]
1	15,40	11,21	0,7085	5,75	16,03	46,06
2	17,85	15,33	0,9446	4,97	16,45	47,26
3	18,51	6,22	0,3504	4,79	26,63	76,51
4	23,61	1,79	0,0773	3,78	34,81	100

- **Amidon plastifié**

La figure III.5 montre le diffractogramme DRX de l'amidon plastifié :



**Figure III.5 :** Diffractogramme des rayons-X de l'amidon plastifié (PLS)

Pour l'amidon plastifié (PLS) et d'après la figure III.5, de nouvelles angles de diffraction ( $2\theta$ ) ont été observés à  $2(\theta) = 9,47, 16,26, 19,19, 21,33$  et  $28,72^\circ$ . Les réflexions observées à  $2(\theta) = 9,47, 21,33^\circ$  sont attribuées à la cristallinité de type  $V_A$ . La réflexion observée à  $2(\theta) = 21,33^\circ$  est attribuée à la cristallinité de type  $V_A$  (type V de l'allemand "Verkleiterung") résultante de la formation de complexes d'amylose et différentes molécules telles que les lipides, l'iode ou les alcools et qui peuvent être induite par le traitement proposé (pics de type V caractéristiques de la cristallinité induite par le traitement thermomécanique). Cette cristallinité provient de la formation des complexes d'amylose et de lipide. La réflexion observée à  $2(\theta) = 28,72^\circ$  est attribuée à la cristallinité de type A de grains d'amidon résiduel et qui révèle qu'une faible fraction de granule d'amidon n'est pas complètement détruit durant le traitement thermomécanique.

Cette étude nous a permis de démontrer l'efficacité du traitement thermomécanique et on note que l'absence des pics caractéristiques de l'amidon correspond à une perte de cristallinité et que l'amidon est devenu amorphe après plastification. L'interprétation de la figure III.4 est récapitulé dans le tableau III.4:

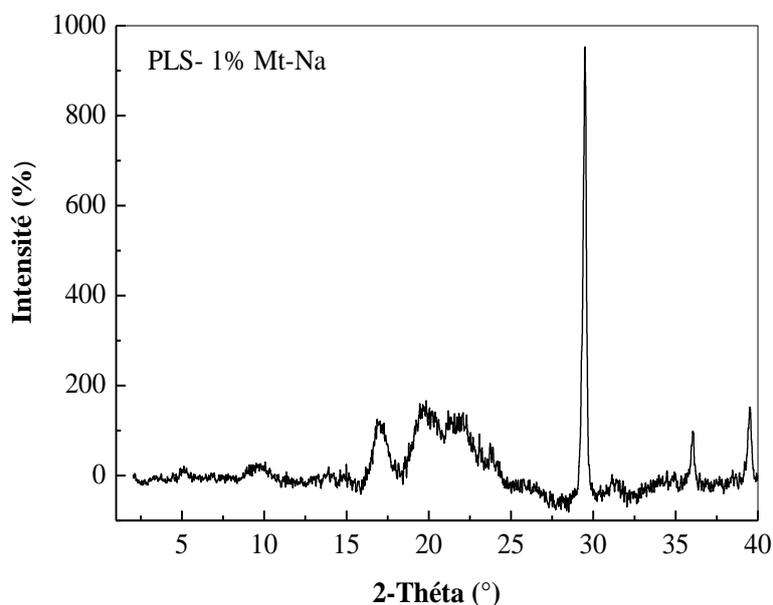
**Tableau III.4 :** Propriétés de l'amidon plastifié obtenues par DRX

No	2θ°	Surface[cts]	FWHM	d-spacing [Å]	Hauteur [cts]	Rel Int [%]
1	09,47	14,67	0,94	9,34	15,74	13,42
2	16,26	35,11	0,79	5,45	45,21	38,54
3	19,19	29,82	0,46	4,63	97,33	82,98
4	21,33	26,78	0,94	4,16	28,74	24,50
5	28,72	18,22	0,16	3,11	117,3	100

## II. Diffraction des rayons-X des matériaux à base d'amidon plastifié et de l'argile

### 1. Effet de l'insertion de l'argile activée sodique (Mt-Na)

La figure suivante montre le diffractogramme DRX de l'amidon plastifié en présence de 1% d'argile activée sodique :



**Figure III.6 :** Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-1% Mt-Na

D'après l'allure de la figure III.6, en plus des pics caractéristiques de l'amidon plastifié, il est à noter l'apparition de nouveaux pics vers  $2\theta = 4,98^\circ$ ,  $36,04^\circ$  et  $39,50^\circ$ . Ces angles et d'après la loi de Bragg représentent des distances de l'ordre de 17,74, 2,49 et 2,28 Å. Le pic situé à  $2\theta = 4,98^\circ$  avec une distance de 17,74Å est caractéristique de l'espace interfoliaire de l'argile ( $d_{001}$ ) qui été de l'ordre de 12,65Å pour l'argile activée sodique, une augmentation de l'ordre de 5,07Å. Cette augmentation est dû à l'insertion de l'amidon dans l'espace interfoliaire de l'argile sodique. Les pics situés à  $2\theta = 36,04^\circ$  et  $39,50^\circ$  sont

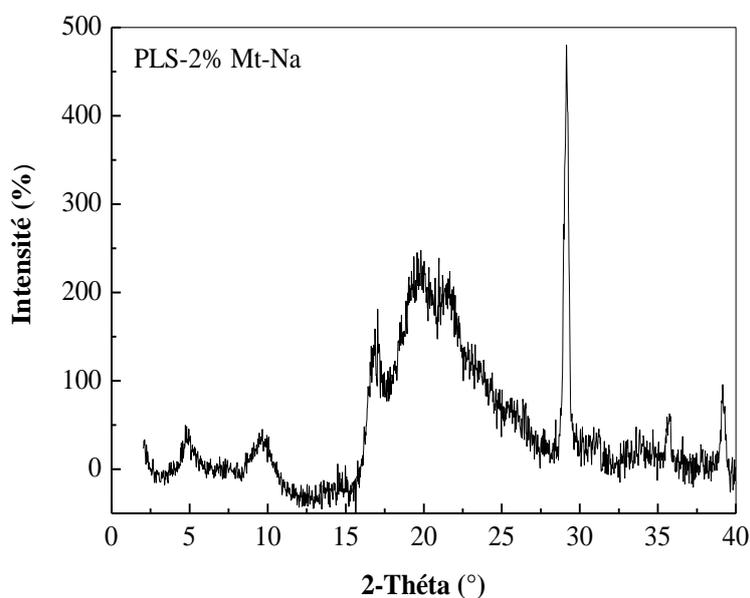
caractéristiques des phases argileuses. L'interprétation du diffractogramme DRX de la figure III.6 est résumé dans le tableau III.5.

**Tableau III.5:** Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 1% d'argile activée sodique obtenues par DRX

No	2θ°	Surface[cts]	FWHM	d-spacing [Å]	Hauteur [cts]	Rel Int [%]
1	04,98	14,87	0,55	17,74	27,35	02,84
2	09,93	00,70	0,09	08,91	11,65	01,21
3	16,87	92,88	0,55	05,26	170,86	17,73
4	19,51	196,37	0,94	04,55	210,74	21,87
5	21,91	119,29	0,94	04,06	128,01	13,29
6	29,50	130,93	0,14	03,03	963,51	100,00
7	36,04	17,68	0,16	02,50	113,86	11,82
8	39,50	30,61	0,19	02,28	157,67	16,36

Pour les diffractogrammes qui suit on s'intéresse beaucoup plus à l'évolution de la distance interfoliaire en fonction du pourcentage d'argile.

La figure III.7 suivante montre le diffractogramme DRX de l'amidon plastifié en présence de 2% d'argile activée sodique et son interprétation est montré dans le tableau III.6. Le diffractogramme montre clairement que la distance interfoliaire est de l'ordre de 18,42 Å, une augmentation de 5,77 Å par rapport à l'argile sodique.

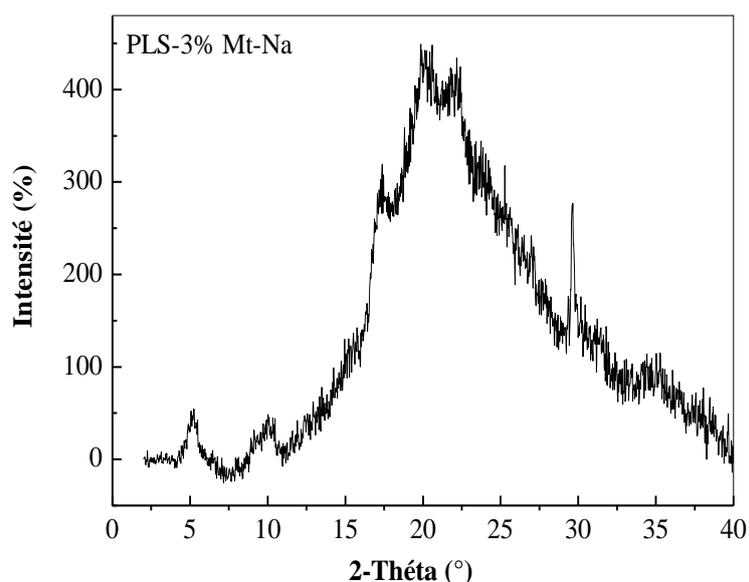


**Figure III.7 :** Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-2% Mt-Na

**Tableau III.6 :** Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 2% d'argile activée sodique obtenues par DRX

No	2θ°	Surface[cts]	FWHM	d-spacing [Å]	Hauteur[cts]	Rel Int [%]
1	4,80	24,17	0,63	18,42	38,9	8,99
2	9,81	0,09	0,09	9,02	1,53	0,35
3	16,83	66,38	0,79	5,27	85,48	19,74
4	19,45	4,58	0,06	4,56	118,25	27,31
5	21,66	36,46	0,95	4,10	39,13	9,04
6	29,18	134,48	0,32	3,06	432,94	100
7	35,69	13,97	0,32	2,52	44,96	10,39
8	39,19	19,93	0,24	2,30	85,56	19,76

La figure III.8 montre le diffractogramme DRX de l'amidon plastifié en présence de 3% d'argile activée sodique :

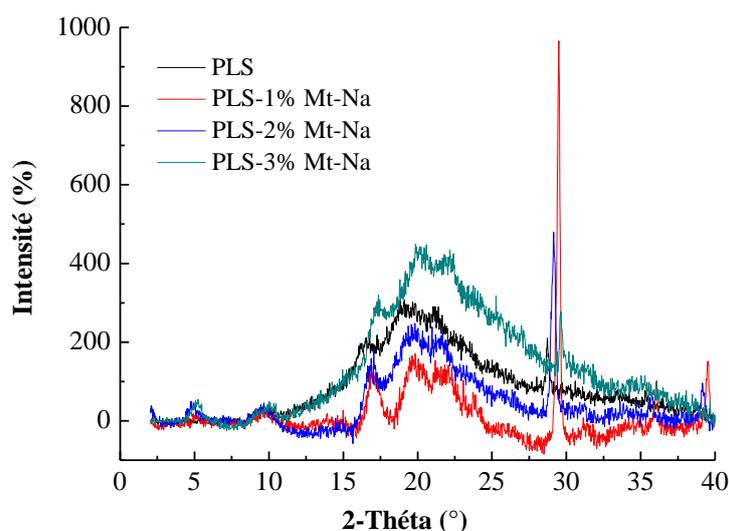


**Figure III.8 :** Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-3% Mt-Na

**Tableau III.7:** Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 3% d'argile activée sodique obtenues par DRX

No	2θ°	Surface[cts]	FWHM	d-spacing [Å]	Hauteur [cts]	Rel Int [%]
1	05,29	32,78	0,63	16,73	52,77	26,07
2	10,12	14,28	0,48	08,75	30,64	15,14
3	17,23	70,96	0,55	05,15	130,55	64,50
4	19,96	188,6	0,95	04,45	202,40	100,00
5	22,20	113,17	0,95	04,01	121,45	60,01
6	29,60	19,14	0,14	03,02	140,88	69,61

La figure III.9 montre l'influence de l'argile activée sodique sur l'amidon plastifié.



**Figure III.9 :** Influence des différents pourcentages d'argile activée (Mt-Na) sur l'amidon plastifié PLS

Le tableau suivant montre l'évolution de la distance interfoliaire ( $d_{001}$ ) en fonction du pourcentage de l'argile et un meilleur espacement est obtenu pour 2% d'argile activée sodique. Par conséquent et dans ces conditions, un nanocomposite intercalé est obtenu qui reste à démontrer par des analyses microscopiques (MEB ou MET).

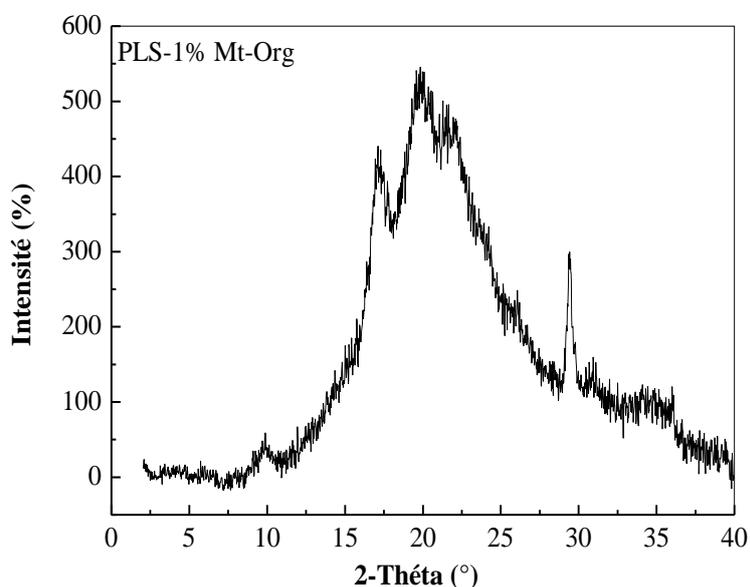
**Tableau III.8 :** Variation de la distance interfoliaire et la taille des cristaux en fonction du % de l'argile sodique activée

Composé	$2\theta^\circ$	$d_{001}(\text{Å})$	$\Delta d(\text{Å})$	L(nm)
Mt-Na	7,13	12,40	-	11,2945
PLS-1% Mt-Na	4,98	17,74	5.09	14,4388
PLS-2% Mt-Na	4,80	18,42	5.77	12,6274
PLS-3% Mt-Na	5,29	16,72	4.07	12,6298

### 2. Effet de l'insertion de l'argile organique (Mt-Org)

La figure III.9 montre l'effet de l'addition de 1% d'argile organique (Mt-Org) sur l'amidon plastifié et l'interprétation du diffractogramme est résumé dans le tableau III.7. En plus des pics caractéristiques de l'amidon plastifié, le diffractogramme fait apparaître vers  $2(\theta) = 6,03^\circ$  donnant un d-spacing de  $14,66\text{Å}$ . On note que pour l'argile organique la  $d_{001}$  est

de l'ordre de 26.19Å et par conséquent la valeur 14.66Å peut être considéré comme la  $d_{002}$  et la  $d_{001}$  est peut être localisé vers  $2(\theta) < 1^\circ$ .

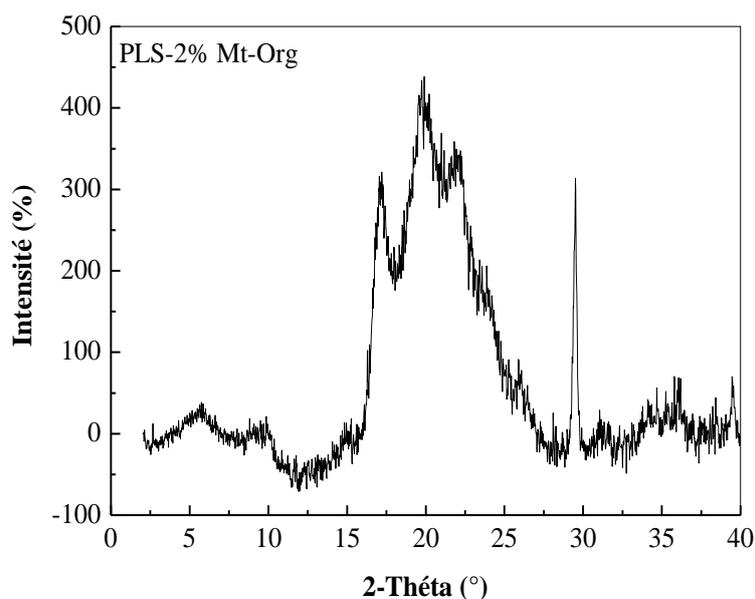


**Figure III.10** : Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-1% Mt-Org

**Tableau III.9** : Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 1% d'argile organique obtenues par DRX

No	$2\theta^\circ$	Surface[cts]	FWHM	d-spacing [Å]	Hauteur[cts]	Rel Int [%]
1	6,03	13,15	0,945	14,66	14,11	5,33
2	9,71	22,67	0,945	9,112	24,33	9,19
3	17,04	100,41	0,472	5,204	215,52	81,43
4	19,68	205,52	0,787	4,511	264,66	100
5	22,03	146,07	0,945	4,035	156,75	59,23
6	29,43	37,66	0,236	3,035	161,68	61,09

La figure III.10 montre le diffractogramme DRX de l'amidon plastifié en présence de 2% d'argile organophile et son interprétation est récapitulé dans le tableau IV.8. Les mêmes observations que la figure III.9 . Un nouveau pic vers  $2(\theta) = 5,71^\circ$  et une distance de 15,48Å qui est supérieur a celle trouvée pour 1% d'argile organique.

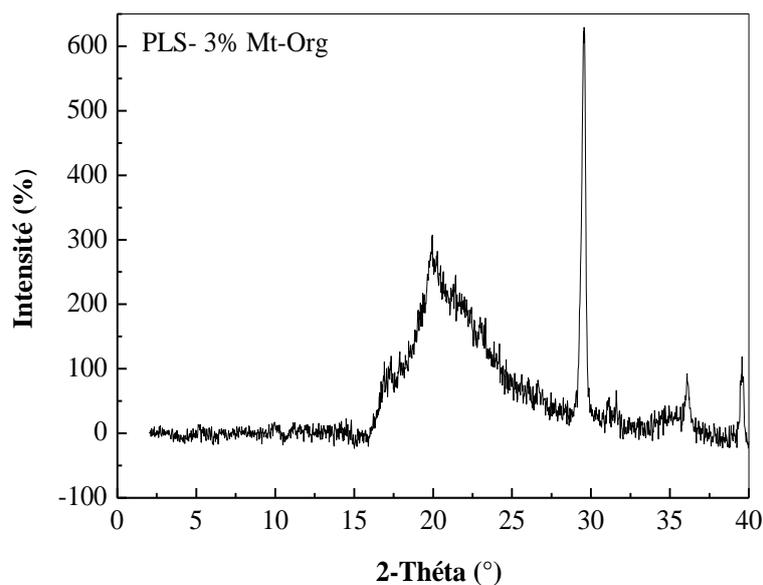


**Figure III.11** : Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-2% Mt-Org

**Tableau III.10** : Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 2% d'argile organique obtenues par DRX

No	2θ°	Surface[cts]	FWHM	d-spacing [Å]	Hauteur [cts]	Rel Int [%]
1	5,71	0,06	0,09	15,48	1	0,31
2	10,15	0,8	0,09	8,71	13,29	4,17
3	17,13	216,62	0,79	5,18	278,96	87,62
4	19,77	296,68	0,95	4,49	318,38	100
5	22,16	146,86	0,79	4,01	189,13	59,4
6	29,51	47,85	0,16	3,03	308,12	96,78
7	36,03	7,31	0,09	2,50	134,1	42,12

La figure III.11 montre le diffractogramme DRX de l'amidon plastifié en présence de 3% d'argile organophile et son interprétation est récapitulé dans le tableau III.10. Les mêmes observations que la figure III.9 et 10 . Un nouveau pic vers  $2(\theta) = 5,59^\circ$  et une distance de  $15,81\text{Å}$  qui est supérieur a celle trouvée pour 1% et 2% d'argile organique. Pour l'argile organophile on voit clairement l'évolution de  $d_{002}$  en fonction du % de l'argile organophile et par conséquent l'évolution de la  $d_{001}$ .



**Figure III.12** : Diffractogramme des rayons-X du composé PLS-3% Mt-Org

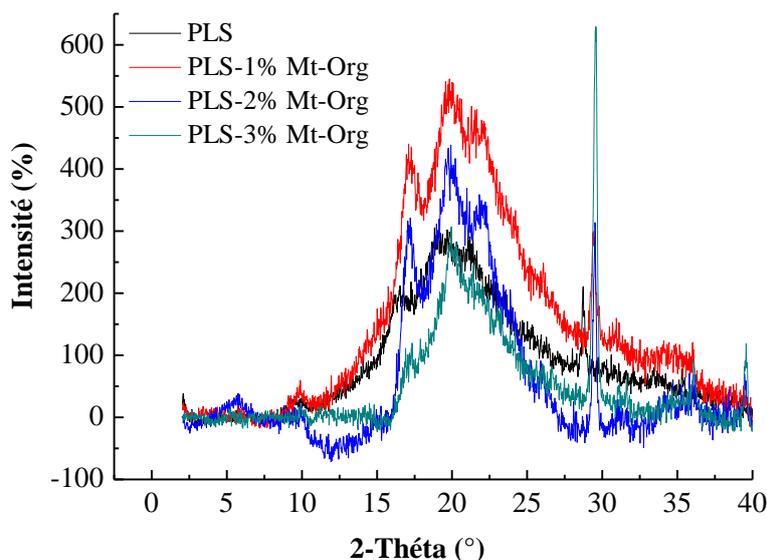
**Tableau III.11** : Propriétés de l'amidon plastifié en présence de 3% d'argile organique obtenues par DRX

No	2θ°	Surface[cts]	FWHM	d-spacing [Å]	Hauteur[cts]	Rel Int [%]
3	5,59	0,06	0,09	15,81	01,00	0,18
4	9,93	0,86	0,09	8,91	14,38	2,53
5	17,05	32,67	0,79	5,21	42,08	7,39
6	19,94	78,91	0,63	4,45	127,02	22,32
7	29,61	110,47	0,20	3,02	569,05	100,00
8	32,83	0,06	0,09	2,73	1,00	0,18
9	36,11	16,9	0,24	2,49	72,53	12,75
10	39,60	24,84	0,24	2,28	106,63	18,74

Le tableau suivant montre les différentes caractéristiques obtenues par diffraction des rayons DRX en fonction du pourcentage de l'argile et une évolution de la  $d_{002}$  en fonction du pourcentage d'argile organique et une meilleure taille des particules et obtenue pour un pourcentage de 2 et 3%. Par conséquent et dans ces conditions, un nanocomposite intercalé est obtenu qui reste à démontrer par des analyses microscopiques (MEB ou MET).

**Tableau III.12 : Variation de la distance interfoliaire et la taille des particules en fonction du % de l'argile organique**

Composé	2θ°	d <sub>001</sub> (Å)	d <sub>002</sub> (Å)	L(nm)
Mt-Org		26,19	15,22	8,40
PLS-1% Mt-Org	6,03	-	14,66	8,42
PLS-2% Mt-Org	5,71	-	15,48	88,42
PLS-3% Mt-Org	5,59	-	15,81	88,42



**Figure III.13 :** Influence des différents pourcentages d'argile organique (Mt-Org) sur l'amidon plastifié PLS

Par diffraction des rayons-X on peut estimer le pourcentage de la cristallinité, le tableau III.10 rassemble les résultats du pourcentage de la cristallinité obtenus par diffraction des rayons-X . Le tableau montre que l'amidon natif possède un taux de cristallinité de 37,98%, après plastification l'amidon perd un peu sa cristallinité du fait que le glycérol détruit la structure granulaire de l'amidon. L'ajout de l'argile sodique, un meilleur taux est obtenu pour 1% . Pour l'argile organique le meilleur pourcentage est obtenu pour 2% d'argile organique.

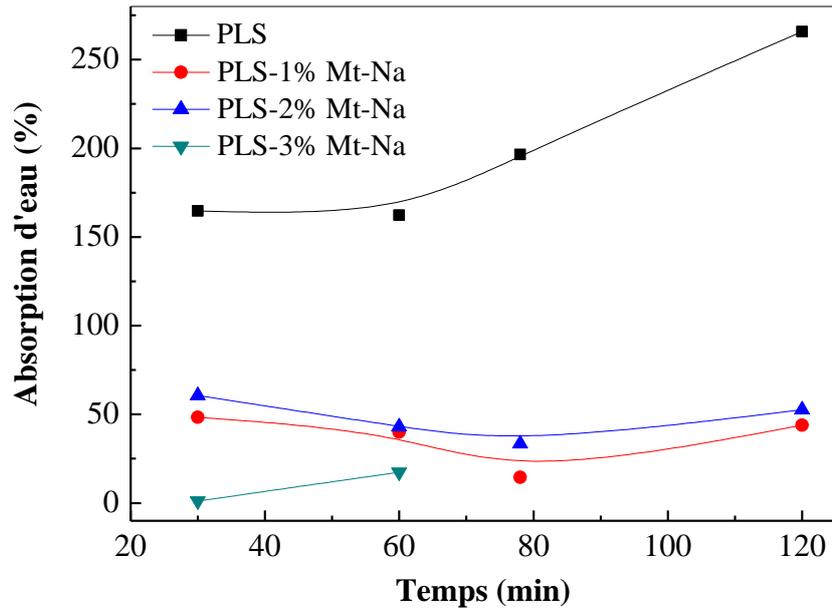
**Tableau III.13** : Valeurs de la cristallinité obtenues par DRX

Mélange	$\chi_c$ (%)
Amidon natif	37,98
Amidon plastifié	32,32
PLS-1% Mt-Na	50,39
PLS-2% Mt-Na	46,62
PLS-3% Mt-Na	32,30
PLS-1% Mt-Org	33,33
PLS-2% Mt-Org	53,81
PLS-3% Mt-Org	42,55

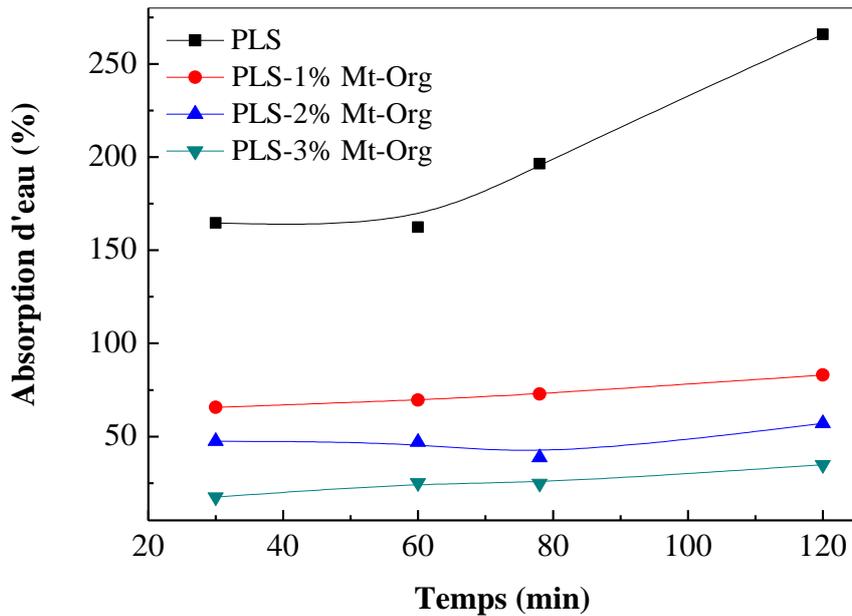
### III. 3 Propriété environnementale

#### III.3.1 Etude de l'absorption d'eau

Les figures III.13 et III.14 montrent la variation de l'absorption d'eau de l'amidon plastifié en fonction du pourcentage d'argile activée sodique ou organique . Les figures III.13 et 14 montrent clairement que l'amidon plastifié absorbe plus d'eau que les mélanges à base d'amidon plastifié et d'argile . Ceci est dû à la formation des liaisons hydrogènes entre l'eau et les groupes hydroxyles du réseau celluloses et la diffusion des molécules d'eau dans l'interface matrice-renfort. Encore, la présence d'argile peut jouer deux rôles différents : les propriétés de barrière et la résistance à l'absorption d'eau. Premièrement, la nature hydrophylique de la surface de l'argile sodique tend à immobilisé l'humidité, et deuxièmement, le tensio-actif présent dans l'argile organique forme un chemin de turtuosité pour le transport d'eau . On note que pour le mélange amidon plastifié avec 3% d'argile sodique (PLS-3% Mt-Na) les valeurs de l'absorption d'eau été inférieur à (0) pour des temps supérieur à 60min.



**Figure III.14 :** Variation de l'absorption d'eau en fonction du temps ainsi que ces mélanges à base d'argile activée sodique



**Figure III.15 :** Variation de l'absorption d'eau en fonction du temps ainsi que ces mélanges à base d'argile organique

# **Conclusion**

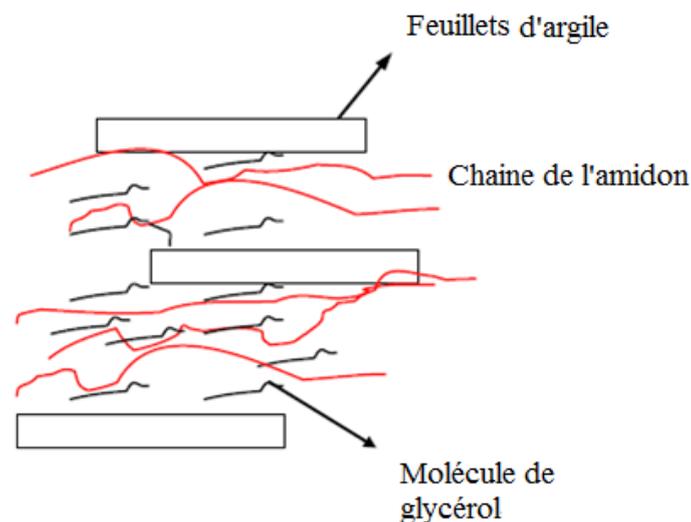
## Conclusion

Ce travail est porté sur l'élaboration des films composites à base d'amidon de maïs et d'argile non modifiée et modifiée. Au préalable, la question de la dispersion de l'argile, par nature expansible, a été considérée, car la dispersion de la charge joue un rôle majeur dans les composites.

Au cours de ces travaux, nous avons montré qu'il était possible de parvenir à une dispersion significative de l'argile comme charge minérale dans des films composites à base d'amidon :

L'étape de plastification de l'amidon est une étape très importante dans la préparation des films composite à base d'argile, la diffraction des rayons-X nous a permis de mettre en évidence la transformation de l'amidon en un amidon plastifié par la destruction du réseau cristallin de l'amidon natif (perte des pics caractéristiques de l'amidon).

Le déplacement du pic  $d_{001}$  de diffraction X vers les faibles angles dans les films incorporant l'argile activée sodique et organophile montre que l'on peut parvenir à une intercalation de l'argile et donc obtenir des nanocomposites intercalée (comme il est indiqué dans le schéma suivant), avec ces argiles comme charge par une simple méthode, en solution, que l'on peut réalisée au niveau du laboratoire avec des moyens très simple.



L'incorporation de l'argile au sein de l'amidon nous a permis d'avoir des films composites possédant un faible taux d'absorption d'eau par rapport à l'amidon plastifié, ce qui va permettre l'utilisation de ces films composites dans l'emballage.