REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire

Pour l'obtention du diplôme de Master 2

Filière : Génie des Procédés

Option : Polyméres et composites

Thème :

ELABORATION ET CARACTERISATION DES BIONANOCOMPOSITES A BASE DE PHBV/ ARGILES

Presenté par :

- *KASSOURI Dyhia*
- *KENNOUCHE Nouara*

Encadré par :

Dr. A. BENHAMIDA
N. DEHOUCHE

Soutenu le : 28/06/2016

Année universitaire 2015/2016

Remercîments

On remercie en premier lieu, le bon Dieu qui nous a donné le courage et la patience pour parvenir à terme de ce travail.

On tient à remercier profondément Mr M. KACI, Professeur à L'Université de Béjaia et Directeur du LMPA, pour nous avoir accueillies au sein de son laboratoire.

On adresse nos profonds remerciements et gratitude à notre encadreur Dr. A. BENHAMIDA, Maître de Conférences A, et notre co-encadreur N. DEHOUCHE pour leurs encouragements, qui étaient d'une grande aide pour nous.

On adresse nos vifs remerciements et gratitude à notre encadreur Dr. N. TOUATI, de nous avoir encadré et orienté tout au long de ce travail et pour les critiques et les précieux conseils qu'on a eu durant la réalisation de ce travail et pendant la rédaction.

On remercie vivement le président et les membres de jury qui ont bien voulu examiner ce travail, malgré leurs nombreuses occupations.

On ne manquera surtout pas de remercier chaleureusement tout les membres du laboratoire (LMPA) pour leur soutien, leur amitié et leur contribution à la réalisation de ce travail.

On présente nos vifs remerciements à l'ensemble des techniciens et ingénieurs des laboratoires du Département de Génie des Procédés pour leur aide précieuse lors de la réalisation de ce travail, en particulier, Mme Bradai, ingénieur responsable de l'équipement MEB.

Un grand merci à nos familles, pour leur soutien constant, leur présence et la confiance dont ils ont fait preuve.

Que toutes les personnes qui, d'une façon ou d'une autre, nous ont aidés par leurs conseils, leur soutien et leur présence en soient ici vivement remerciées.

DEDICACE

- *A ma mère et à mon père que Dieu les préserve, en témoignage d'affection et de reconnaissance*
- *A ma sœur (Nadjet)*
- *A mon frère (Ferhat)*
- *A mes amis*
- *A ma binôme Dyhia*
- *A tous ceux qui me sont chers*
- *A tous ceux qui m'ont sorti des ténèbres de l'analphabétisme et de l'ignorance*
- *A tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon dans ma vie*
- *A tous mes enseignants*

En témoignage de véritable reconnaissance et de sincère gratitude

KENNOUCHE NOUARA

DEDICACE

J'ai l'insigne honneur de dédicacer l'œuvre de mon mémoire aux personnes suivantes :

A mes parents pour leur présence, leur amour et leur soutien, Je dédié ce travail :

- *A ma très chère mère que Dieu la protège*
- *A mes frères et sœurs*
- *Et à tous ceux qui me sont chers*
- *A ma binôme nouara*
- *Et à tous (tes) mes amis (es), qui ont toujours été à mes coté, mon soutenue et ont supporté mes sauts d'humeur.*

Avec ma profonde gratitude.

KASSOURI DYHIA.

ABREVIATIONS

Paramètres Expérimentaux :

- f (%) : fraction volumique
- λ (nm) : longueur d'onde
- 2Θ (°) : angle de diffraction
- Tf (°C) : température de fusion
- Ip : indice de polydispersité
- E (MPa) : module d'Young
- d : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.
- n: ordre de diffraction (nombre entier).
- C : concentration de l'espèce absorbante ($mol.m^{-3}$).
- L : longueur du trajet optique (m).
- ξ: coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée ($mol^{-1}.m^{2}$).

Techniques :

- DSC : Differential scanning calorimetry = calorimétrie différentielle à balayage
- MEB : Microscopie électronique à Balayage
- DRX : Diffraction des rayons X
- IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
- EDAX : Analyse élémentaire par diffraction des rayons X

Matériaux :

- PBAT : Le poly (butylène adipate-co-téréphtalate) (PBAT)
- AgNO3 : Nitrate d'argent
- NaOH : L'hydroxyde de sodium
- $C_{23}H_{42}NCl$: (Benzyl diméthyl tetra decylammonium chloride)
- HCl : Chlorure d'hydrogéné
- H_2 O_2 : Eau Oxygénée
- SP : Sépiolite
- SPP : Sépiolites pure
- SPPM : Sépiolites pure modifié
- HNTs : Halloysite
- HNT(HCl) : Halloysites traité avec le HCl
- HNT(NaOH) : Halloysite traité avec le NaOH
- KBr : Bromure de Calcium
- PLA : Poly acide lactique
- PHA : Polyhydroxyalcanoates
- MMT : Montmorillonite
- PHB : Poly3-hydroxybutyrate
- PHV : Poly3-hydroxyvalérate
- P (3HB-3HV) ou PHBV : Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)

Liste des figures

Figure I.1 : Classification des polyméres biodégradables.....….....5

Figure I.2 : Structure chimique des homopolyméres PHB ,PHV et leur copolymere…9

Figure I.3 : Processus de biosynthèse de PHB et PHBV……..10

Figure I.4 : Tortuosité du trajet suivi par les molécules gazeuse……14

Figure I.7: Principe de la polymérisation in-situ……15

Figure I.8 : Nanocomposites polyméres/argile à l'état fondu……..16

Figure I.9 : Image d'argile naturelle……16

Figure I.10: Structure phylosilicates……17

Figure I.11 : Couche tétraédrique et une couche octaédrique…….....19

Figure I.12 : Structures cristalline de l'halloysite 10A°……...20

Figure I.13: Structure cristalline et image par MEB de l'halloysite……....26

Figure I.14 : Schéma structurale de la sépiolite anhydride mettant en évidence la rotation des éléments de feuillets les un par apport au autre……27

Figure I.15: Schéma structural de la sépiolite montrant la disposition en quinconce des éléments de feuillets de type talc (coupe dans un plan perpendiculaire a l'allongement du cristal)….....28

Figure I.16 : Réaction d'échange cationique……32

Figure I.17 : Représentation schématique des arrangements des ions alkyls dans une galerie interfoliaire : (a) monocouches, (b) bicouches, (c) pseudo tri moléculaires, (d) paraffiniques……..32

Figure II.1. Halloysite algérienne……37

Figure II.2.Sépiolite d'Espagne…….....37

Figure II.3.Appareil de caractérisation DRX...……43

Figure II.4.Appareil de caractérisation MEB...……44

Liste des figures

Figure III.1.: Résultats des analyses chimiques élémentaires obtenues via le MEB-EDAX pour HNT brut (a). HNT purifiée avec HCl (b) et HNT purifié avec NaOH (c)……..47

Figure III.2: Spectres DRX de l'HNT brute, HNT purifié avec HCl et HNT purifié avec NaOH. ……..49

Figure III.3 : Spectre IRTF de HNT brute, HNT purifiée avec HCl et HNT purifiée avec NaOH……51

Figure III.4 : Spectre IRTF de HNT brute, HNT purifiée avec HCl et HNT purifiée avec NaOH dans les régions 1000 cm^{-1} et 1400 cm^{-1}……...51

Figure III.5 : Résultats des analyses chimiques élémentaires obtenues via le MEB-EDAX pour la sépiolite pure (a) et la sépiolite modifier (b)…….....53

Figure III.6 : Diffractogrammes de la sépiolite pur et la sépiolite pur modifier…....55

Figure III.7. Spectre IRTF de la SPP et la SPPM……....56

Figure III.8. Image obtenues via le MEB du PHBV……58

Figure III.9 : Diagrammes de diffraction des rayons x du PHBV……...59

Figure III.10 : Spectre IRTF du PHBV……....59

Figure III.11 : Analyse MEB du PHBV/HNT(HCl) (a), PHBV/HNT(NaOH) (b)….61

Figure III.12 : Spectres DRX du PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH)...62

Figure III.13 : Spectres DRX du PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH), HNT traité avec HCl, HNT traité avec NaOH centré à 2Θ = 11 et 2Θ=15…….....63

Figure III.14 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH) dans la région 2800-3800 cm^{-1} ……65

Figure III.15 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH) dans la région 1500-2000 cm^{-1}……..65

Figure III.16 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH) dans la région 500-1500 cm^{-1} ……..66

Figure III.17: Analyse MEB du PHBV/SPP (a), PHBV/SPPM (b)……68

Figure III.18 : Spectres DRX du PHBV, PHBV/SPP, PHBV/SPPM, SPP, SPPM...69

Liste des figures

Figure III.19 : Spectres DRX du PHBV, PHBV/SPP, PHBV/SPPM…….....70

Figure III.20 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/SPP, PHBV/SPPM dans la région 2000-3800 cm-^{1}…….....71

Figure III.21 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/SPP, PHBV/SPPM dans la région 1500-1900cm^{-1}.....72

Figure III.22 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/SPP, PHBV/SPPM dans la région 500-1000cm^{-1}……72

Liste des tableaux

TABLEAU I.1: Différentes orientations des alkylammonium en rapport avec la distance de l'espace interfoliaire détectée…….33

TABLEAU I.2: Variation de la distance interfoliaire en fonction de l'alkylammonium utilisé……33

TABLEAU I.3: Influence de la longueur de la chaine alkyle amine sur la distance interfoliaire…….....34

TABLEAU II.1. Différentes caractéristiques du PHBV……..36

TABLEAU II.2. Quelques propriétés chimiques et physiques de la sépiolite…..38

TABLEAU II. 3. Caractéristiques du chloroforme……..38

TABLEAU II. 4. Caractéristiques du HCl……...39

TABLEAU II. 5. Caractéristiques de l'eau oxygéné……...39

TABLEAU II. 6. Caractéristiques du NaOH……..40

TABLEAU III.1. Le taux de cristallinités des films PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH)…….64

TABLEAU III.2. Valeurs de T_c et Tf obtenues par analyse DSC du PHBV et de PHBV/HNTs…….....66

TABLEAU III.3. Le taux de cristallinités des films PHBV, PHBV/SPP, PHBV/SPPM……71

TABLEAU III.4. Valeurs de Tc, et Tf obtenues par analyse DSC du PHBV et de PHBV/Sépiolites……...……....73

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des abréviations
Liste des figures
Liste des tableaux

Introduction Générale... ... ...

SOMMAIRE

PARTIE III : LES ARGILES

III.A. GENERALITE SUR LES ARGILES

III.A. 1.Définition des argiles …….....19

III.A.2. Structure des argiles……...20

III.A.3.Classification des argiles ……...21

III.A. 4. Principales caractéristiques des minéraux argileux ……23

III.A.5. Utilisation des argiles ……....23

III.A.6. Les impuretés dans les argiles……24

III.B.HALLOYSITE

III.B.1.Caractéristiques des nanotubes d'halloysite ……26

III.B.2.Intérêt des nanotubes d'halloysites……...27

III.C. SEPIOLITE

III.C.1.Nomenclature ……...29

III.C.2.Caractères cristallographiques ……29

III.C.3.Utilisations ……...30

III.D.MODIFICATION ORGANOPHILE DE PHYLOSILICATES

III.D .1.Méthodes de modification des phylosilicates ……31

III.D .1.1.Echange cationique……...31

III.D.1.2.Greffage d'organosilanes …….....34

III.D.2.Intérêt du traitement organophile ……35

CHAPITRE II : PROTOCOLE EXPERIMENTALE

II.1.Matériaux utilisés

II.1.1.Poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV)……..36

III.1.2.Nanocharges…….……..…37

- ✓ Halloysite (HNTs) ……37

- ✓ Sépiolite (SP)……..37

II.1.3.Solvant……...……..38

II.1.4. L'alkylammoniums (Benzyle diméthyl tétra decylammonium chloride)……..39

II.1.5. HCL……....39

II.1.6. Eau Oxygénée (H_2O_2)……39

II.1.7. Hydroxyde de sodium (NaOH)……...……...30

II.1.8. Nitrate d'argent ($AgNO_3$)…….……..30

II.2.Purification de l'halloysite

- ✓ Attaque par HCl « élimination des carbonates »…….....40
- ✓ Traitement à l'eau oxygénée -H_2O_2 - « Attaque des composés organiques»……...….41

II.3.Modification organophile par échange cationique

- ✓ Alkylammonium…….....41
- ✓ Traitement par une base NaOH……..41

II.4. Préparation des films ……...42

II.5.Techniques de caractérisation……...42

II.5.1.La diffraction des rayons X(DRX)…….....43

II.5.2.Microscopie électronique à balayage (MEB)……..……....44

II.5.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou TFIR)……45

II.5.4.Analyse calorimétrique différentielle (DSC)…….……..46

SOMMAIRE

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

PARTIE I : CARACTERISATION DES NANOCHARGES HALLOYSITE ET SEPIOLITE

I.A. CARACTERISATION DE L' HALLOYSITE

I.A.1. Analyse microscopique électronique à balayage par cartographie EDAX…….....47

I.A.2. Analyse par diffraction des rayons X HNT brute, purifier avec HCl et purifier avec NaOH…….....49

I.A.3. Spectroscopie Infrarouge A Transformé De Fourier (IRTF)….....50

I.B. CARACTERISATION DE LA SEPIOLITE

I.B.1. Analyse microscopique électronique à balayage par cartographie EDAX…….53

I.B.2. Analyse par diffraction des rayons X SP purifier et la SP modifier avec un alkyl ammonium…….54

I.B.3. Spectroscopie Infrarouge A Transformé De Fourier (IRTF) de la Sépiolite purifié et la Sépiolite modifier avec un alkyl ammonium……..55

PARTIE II : CARACTERISATIONS DES FILMS PHBV/ (HALLOYSITE ET SEPIOLITE)

II.A.CARACTERISATION DU PHBV

II.A.1. Analyse microscopique électronique à balayage du PHBV……..58

II.A.2. Analyse par diffraction des rayons X du PHBV…….....59

II.A.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) du PHBV…….….59

II.B. CARACTERISATION DES FILMS PHBV/ HALLOYSITES

II.B.1. Analyse microscopique électronique à balayage du PHBV/HNTs.....61

II.B.2. Analyse par diffraction des rayons X du PHBV/HNTs…….62

II.B.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) du PHBV/HNTs.....64

II.B.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) du PHBV/HNTs …….....66

II.C. CARACTERISATION DES FILMS PHBV/ SEPIOLITES

II.C.1. Analyse microscopique électronique à balayage du PHBV/ Sépiolites…….70

II.C.2. Analyse par diffraction des rayons X du PHBV/ Sépiolites……70

II.C.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IRTF) du PHBV/ Sépiolite……..71

II.C.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) du PHBV/ Sépiolites.....73

Conclusion générale ……..74

Perspectives ……...75

Introduction générale

Introduction Générale

En l'espace d'un siècle, les polymères sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Ils sont utilisés dans une multitude d'applications et il serait désormais difficile de s'en passer. La plupart des matériaux plastiques sont élaborés à partir du pétrole. Cependant, cette ressource est limitée et l'on atteindra sûrement dans les prochaines décennies un pic pour lequel la demande, tirée à la hausse par le développement des pays émergents, sera supérieure à l'offre, faisant grimper toujours plus haut les cours de l'or noir. En outre, les enjeux environnementaux auxquels l'homme est confronté en ce début de XXIème siècle sont énormes [1]. La prise de conscience partout dans le monde du changement climatique et des ressources fossiles limitées de notre planète joue un rôle moteur pour les gouvernants, les entreprises et les scientifiques afin de trouver des alternatives au pétrole. Une des solutions est le recours à des matériaux issus de ressources renouvelables. Parmi ceux-ci, les polymères biosourcés et/ou biodégradables revêtent une importance grandissante auprès du monde académique et industriel [2].

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) forment une famille de polyméres naturels à laquelle appartient le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxy valérate) ou PHBV, produits par une grande variété de bactéries qui les stockent comme réserve énergétique intracellulaire [3]. Le caractère biodégradable et biocompatible du PHBV lui permet des applications dans de nombreux domaines dont le biomédical, les emballages,...etc. Ils sont de nature très variée et présentent souvent des caractéristiques intéressantes [1]. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés [2].

Bien que la chimie d'intercalation des polymères lorsqu'ils sont mélangés avec des couches silicates appropriées a été connue depuis longtemps, le domaine des nanocomposites à base de polymères à pris de l'ampleur récemment [4]. Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans des nombreux domaines. Ces matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont

très variables [5]. Les nanocomposites à base d'argile ont suscité un grand intérêt dans le milieu industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés par rapport aux polymères purs ou les micros et macro-composites conventionnels. Ces améliorations peuvent comprendre, des modules élevés, une augmentation de la résistance à la chaleur, une diminution de la perméabilité aux gaz, une inflammabilité, et augmentation de la biodégradabilité des polymères biodégradables. L'amélioration de ces propriétés dépend d'un certain nombre de paramètres tels que la répartition de l'argile (dimensions, facteur de forme, exfoliation, …), l'interaction renforts - polymères, … [4].

Ce mémoire est consacré à l'élaboration et la caractérisation des matériaux bionanocomposites à base d'argiles (halloysite et sépiolite) et de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV). Les objectifs de ce travail sont :

- Purification de l'halloysite avec un traitement acide (HCl) et un traitement basique (NaOH) et comparaison entre l'efficacité des deux traitements.

- Modification de la sépiolite avec un agent modifiant de type alkylammonium.

- Elaboration des films bionanocomposites PHBV /halloysite purifiée et PHBV/ sépiolite modifiée et non modifiée par voie solvant et évaluation de l'état de dispersion de ces nanocharges dans la matrice PHBV.

-Caractérisation des nanocharges et des films préparées par différentes techniques.

Le présent manuscrit comporte trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à la partie bibliographique, dans laquelle sont introduites toutes les définitions et les notions générales sur les nanocomposites et les argiles.

Le deuxième chapitre est focalisé sur le protocole expérimental où sont présentés dans un premier lieu les différents traitements effectués pour la préparation des

matériaux argileux et des nanobiocomposites. Dans un second temps, sont présentés les diverses techniques de caractérisation.

Le troisième chapitre est axé sur les résultats obtenus et leur interprétation.

Enfin nous terminons par une conclusion générale et quelques perspectives.

CHAPITRE I
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE I : GENERALITES SUR LES BIO-POLYMERES

Pour répondre à la demande des marchés applicatifs de la plasturgie en matières premières et produits finis plus respectueux de l'environnement, l'utilisation de plastiques et composites alvéolaires et /ou dérivés de ressources renouvelables (polymères et composites bio-sourcés), biodégradables ou non est de plus en plus fréquemment envisagée. Ils constituent, aujourd'hui, un domaine intéressant pour divers secteurs industriels (emballage, automobile, médecine, etc.) [3].

Cette partie consiste à étudier cette nouvelle classe de matériaux et à traiter ses différentes familles, leurs propriétés et leurs applications, en particulier le poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalérate) (PHBV).

I.1.Définition d'un biopolymère

Un biopolymère est un polymère issu de matières premières d'origine naturelle [6]. Ces biopolymères peuvent être digérés par des micro-organismes définis comme des bactéries des champignons ou des algues. La biodégradation est un processus qui entraine une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique. Les enzymes sécrétée par les microorganismes attaquent les chaines macromoléculaires du matériau et les décomposent en éléments de masse de plus faible et ceci conduit à la production de produits métabolites finaux, tous biodégradables : gaz (H_2O, CO_2), nouvelle biomasse résidus [7].

I.2.Classification des polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières (ressources fossiles ou renouvelables), et des voies de synthèse, différentes classifications des polymères biodégradables sont proposées. La figure I.1 permet de distinguer deux grandes familles de polymères biodégradables : les agro-polymères et les biopolymères.

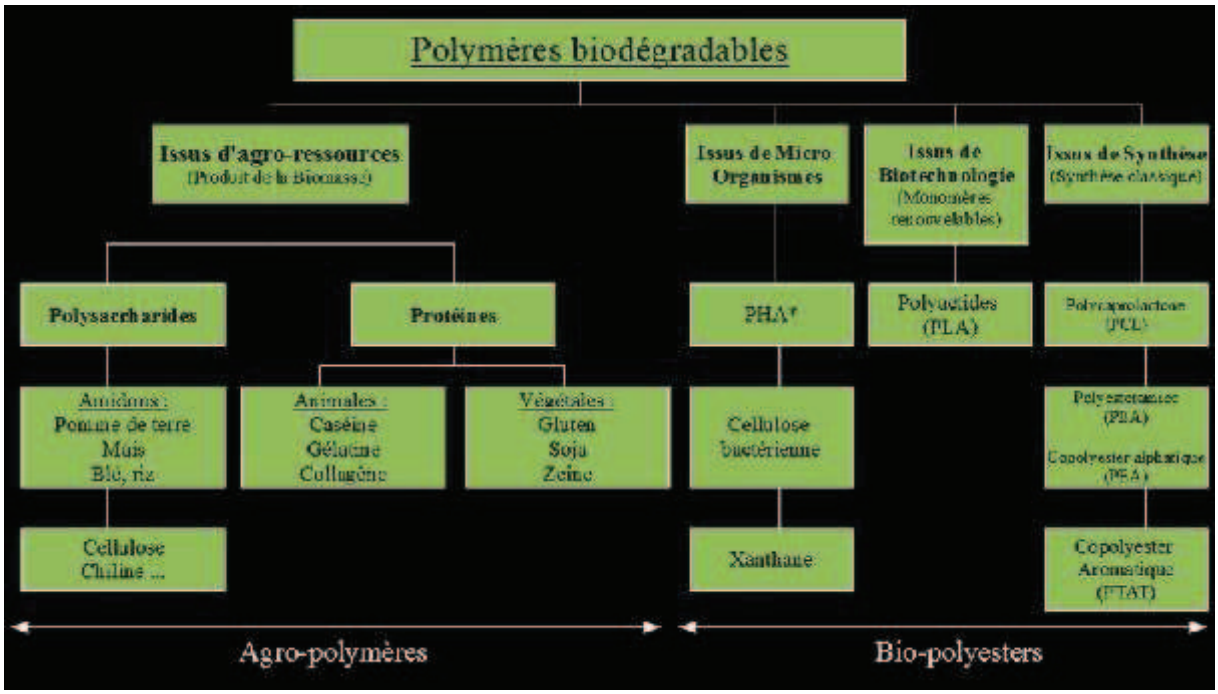


Figure I.1 : Classification des polyméres biodégradables [8].

I.3.Principales applications des biopolymères :

Les plastiques biodégradables ou compostable confèrent des propriétés particulières à certaines applications et peuvent présenter des avantages spécifiques en termes d'utilisation ou de gestion des déchets. Ils sont déjà utilisés dans certaines applications, notamment dans les secteurs médicaux, de l'emballage et de l'agriculture pour lesquelles la dégradabilité peut être une qualité souhaitée.

Exemples :

- ❖ Emballage alimentaire : l'idée ici est de pouvoir éliminer l'emballage en même temps que le produit lorsque ce dernier est périmé ou gâté.
- ❖ Agriculture : l'idée, dans ce deuxième secteur d'application par ordre d'importance, est de pouvoir enfouir par labourage des paillis et des films semenciers biodégradables.
- ❖ Médical : les plastiques biodégradables sont utilisés pour les sutures résorbables ou pour l'enrobage d'agents pharmaceutiques [9].

I.4. Biodégradation

La biodégradions est la décomposition de matières organiques par des micro-organismes comme les bactéries, les champignons ou les algues.

D'une manière plus spécifique, le comité européen de normalisation (CEN) aborde également la notion de «biodégradation» et la définit comme étant «un type de dégradation engendrée par une activité biologique, particulièrement des attaques enzymatiques, entrainant un changement significatif dans la structure chimique de matériau». Sur cette base, « un plastique biodégradable» peut donc être considéré comme suit :

«Un matériau est biodégradable lorsque la dégradation résulte d'une action des microorganismes ; les sous-produits sont de l'eau, du dioxyde de carbone et/ou de méthane et de la biomasse» [10,11].

I.5.Processus de biodégradation

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation on été identifiés. Une première phase est une détérioration du produit. Sous l'influence d'actions extérieures : mécaniques comme le broyage, chimiques comme l'irradiation par les ultra-violets ou thermiques comme la phase de pasteurisation en compostage. Durant cette étapes, des champignons microscopiques et des bactéries ou d'autres êtres vivants (vers de terre, insectes) peuvent aussi fragmenter le produit : on parle alors de biofragmentation. Cette première étapes est très utile car elle a pour résultat l'augmentation de la surface du matériau en contacte avec les microorganismes intervenant dans la deuxième phase. Celle-ci correspond à la biodégradation proprement dite. Des micro-organismes attaquent et digèrent le produit, lequel est transformé en métabolites qui sont assimilés par les microorganismes le résultat final étant la minéralisation qui correspond a la production de CO_2 et/ou CH_4 et H_2O .cette deuxième phase est souvent concomitante de la première [12].

I.6. Biodégradabilité

On utilisera la notion de« biodégradabilité »pour définir la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir en CO_2 et/ou CH_4, H_2O, chaleur, résidus minéraux éventuels, et intervenir dans une réorganisation de la biomasse [13,14].

Différents facteurs influencent la biodégradabilité a savoir : les paramètres physico-chimiques du milieu (température, teneur en eau, pH) ; les paramètres microbiologiques du milieu (présence de microorganismes, taux de colonisation microbienne a la surface du matériau) ; la structure et les propriétés du polymère (degré de polymérisation, caractère hydrophile ou hydrophobe, porosité ,cristallinité, présence de liaisons facilement hydrophobes comme les liaisons ester ou les double liaisons) ; le procédé de fabrication et les conditions de mise en forme du matériau qui agiront sur la cristallinité, la composition, le comportement vis-à-vis de l'eau ou l'épaisseur du matériau.

I.7.Cas particuliers du PHBV :

Le PHBV est un polymère bactérien de la famille de biopolyéstére qui est issus de micro-organisme, fait l'objet d'un grand intérêt des chercheurs et les industriels pour plusieurs raisons dont notamment son origine naturelle, sa biodégradabilité, sa biocompatibilité et sa thermoplasticité. Ces propriétés rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels, par contre son cout onéreux reste toujours un inconvénient majeur.

Les applications industrielles du PHBV sont variées telles que : les emballages alimentaire (la fabrication des sacs de stockage, sacs à provisions …etc.), film, encre flexographique, enduit pour carton, bouteilles d'eau, pellicule agricole…etc. Il suscite beaucoup d'attention dans le domaine biomédical car il possède la propriété de biocompatibilité qui lui permet d'être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il possède également une structure chimique permettant la fonctionnalisation, de ce fait il est possible d'agreffét des principes actifs

(médicaments) sur le biopolymères pour produire des médicaments à libération contrôlée. Parmi ses applications dans le domaine médical on peut citer : les implants osseux (breveté), les attaches de structure, la maille chirurgicale, les dispositifs de réparation de ménisque, tendon, valvules, pièces cardiovasculaires, et implants de toutes sorte. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire.

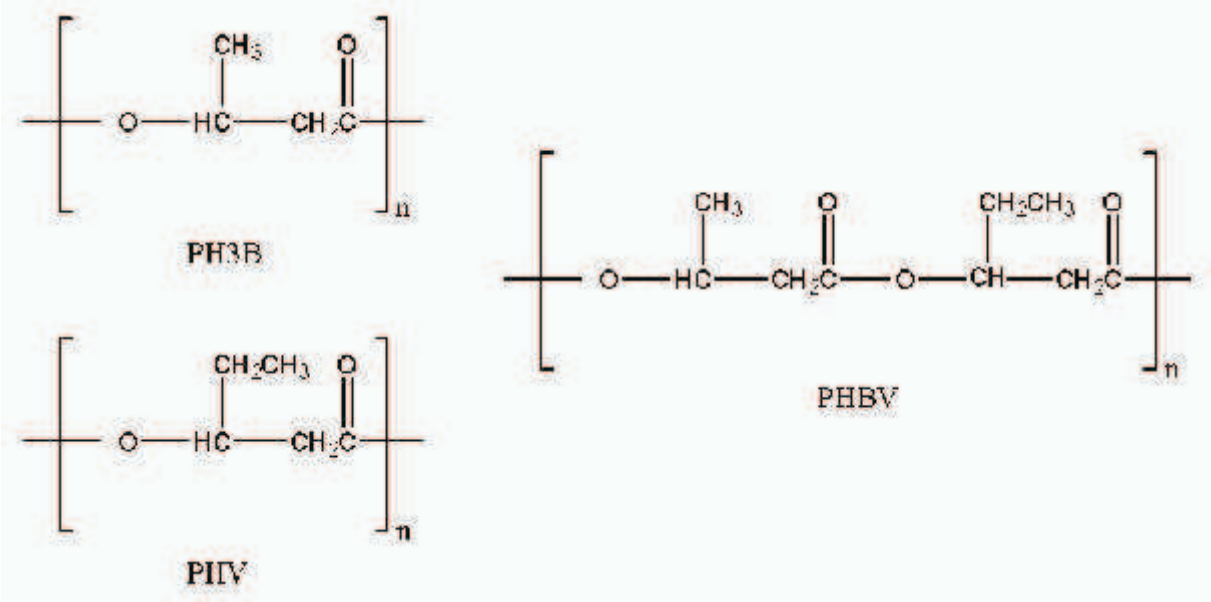
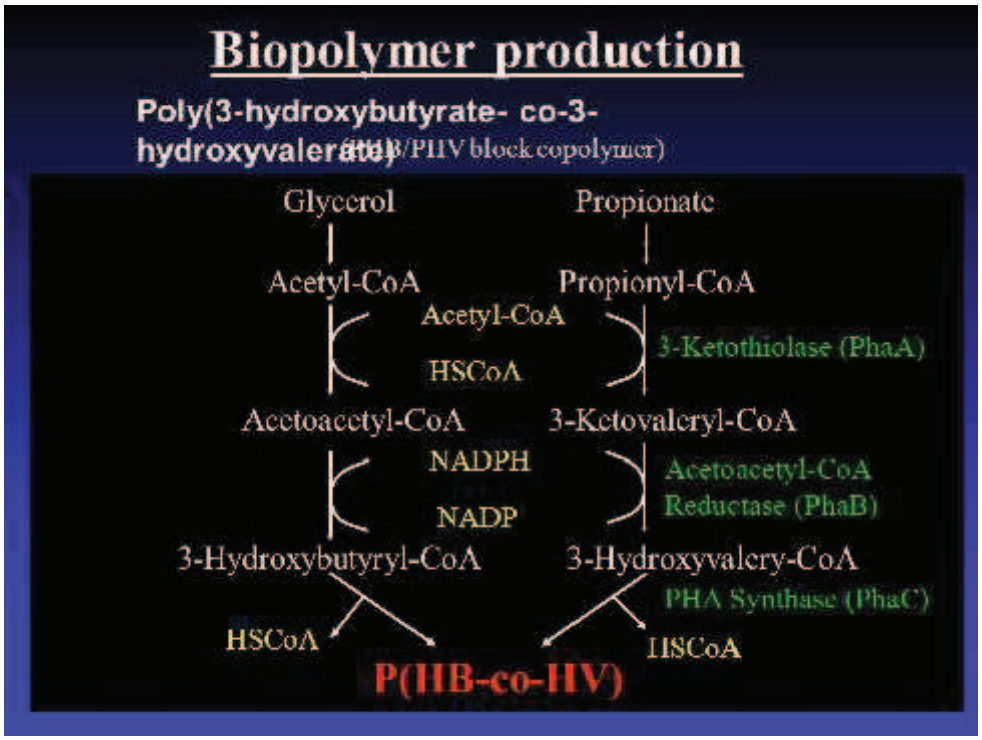


Figure I.2 : Structure chimique des homopolyméres PHB ,PHV et leur copolymere PHBV

Biosynthèse du PHBV

La biosynthèse des PHAs est un ensemble complexe de réactions impliquant différentes enzymes. Des bactéries comme Alcaligénes eutrophus, Bacillus megaterium, Pseudomonas oléovorans, etc., possèdent des gènes codant les enzymes responsables de la synthèse : la béta-cétothiolase, l'acétoacétyl CoA réductase et la polyhydroxyalcanoates synthase (PHA synthase).

La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly (3-hydroxybutyrate-3 hydroxyvalérate) (PHBV), rapportée par H.Matsusaki et al est illustrée dans la figure I.3, débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3 cétothiolase (3-ketothiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R-3hydroxybutyryl-CoA. La PHA-synthase polymérise alors le R(-) -3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et /ou le R-3hydroxyvalérylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-co-3HV) [3.15].



La figure I.3 : Processus de biosynthèse de PHB et PHBV **[3.15].**

PARTIE II : GENERALITES SUR LES NANOCOMPOSITES

Nanotechnologie est l'une des directions les plus prometteuses du développement technologique pour le XXIème siècle comme l'avait prédit RICHARD FEYMAN en 1959.

C'est une discipline qui décrit des applications dans de nombreux domaines scientifiques mais recouvre d'une manière générale la recherche sur les principes et

propriétés qui existent à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire au niveau des atomes et des molécules,

L'objectif des nanotechnologies consiste à produire des objets ou matériaux inférieurs à 100 nanomètres qu'on appelle nanomatériaux qui sont composés de nanoparticules avec des propriétés améliorées /polymére seul.

Les nanomatériaux sont généralement considérées comme le domaine des nanosciences qui a profités de l'évolution la plus étonnante de ces dernières années, une large variété de nanostructures et de nanocomposites existent déjà dans la nature comme les os, les toiles d'araignée ; certaines bactéries parviennent également à fabriquer des nanostructures [16].

Un nanocomposite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne possédait seul .plus particulièrement, on appelle nanocomposites, un système hétérophasé dans l'une des phases à au moins une dimension nanométrique. Dans ce type de système, la composition et la structure de matériaux variés à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposites couvre un ensemble très vaste de matériaux [17]. En effet, de nombreux nanocomposites sont élaborés à partir d'un polymère dans lequel sont dispersés des particules avec de faibles quantités(1% a 10% en masse) possédant une dimension de taille nanométrique, les principaux avantages des nanocomposites résident dans leurs propriétés, à savoir qu'ils présentent une amélioration mécanique, thermique et optique, une résistance chimique [18].

II.1.Constituants d'un nanocomposite

II.1.1.Matrice

La matrice des nanocomposites peut être métallique, céramique ou polymère. Ces derniers sont les plus développée du fait de leur importance commerciale et de la maitrise (cout et savoir-faire) de nombreux processus de fabrication.

II.1.2.Nano-charge

Les polymères utilisés dans l'industrie sont souvent modifiés en leur ajoutant des additifs, des charges ou des renforts. On les appelle <charge> toute addition de particules dans une matrice. On peut distinguer trois types de nanoparticules suivant leur facteur de forme :

- **Particules globulaires** : lorsque trois dimensions sont nanométriques comme les nanoparticules sphérique de silice.
- **Particules tubulaire** : quand deux dimensions sont nanométrique, comme les nanotubes d'halloysite et de carbone.
- **Nanoparticules lamellaire** : lorsqu'une dimension sont nanométrique comme les argiles plaquettaires (montmorillonite).

Les charges sont additionnées dans le but d'améliorer les propriétés des polymères : optique, électrique, magnétique, résistance au feu, résistance aux chocs, à la rupture et à l'usure, l'effet barrière, mais aussi dans certain cas pour des raisons économique afin de diminuer le prix des matériaux. Les charges sont le plus souvent des substances minérales ou organiques. Les argiles sont le plus utilisée dans ce but [19].

II.2.Propriétés des nanocomposites

II.2.1.Propriétés mécaniques

Les nanocomposites polymère/argile ont prouvé qu'ils sont de bons candidats pour augmenter la rigidité de la matrice sans perte de ténacité ou de résistance du matériau. La rigidité est souvent caractérisée par le module d'élasticité (module d'Young E). La ténacité (tension nécessaire a la rupture) est plutôt évalué à partir d'un essai choc et la résistance par la contrainte à la rupture.

En ce qui concerne les propriétés ultimes à l'état solide, l'inconvénient majeur est que ces matériaux présentent une déformation à la rupture limité par rapport à celui de la matrice pur [20].

II.2.2.Propriétés thermiques

II.2.2.1.Stabilité thermique

La dégradation thermique est souvent caractérisée par analyse thermogravimétrique (ATG), Blumstein (1965) fut le premier à montrer qu'un PMMA contient 10% d'argile se dégradait à une température de 40 à 50°C plus élevé à celle de PMMA pur. Ces phénomènes apparaissent dès les faibles concentrations en charges. L'introduction de plaquettes d'argile retarde la dégradation grâce à des effets barrière aux gaz soit issus de la décomposition du matériau soit à l'oxygène [21].

II.2.2.2.Retardement au feu

Dans de nombreuses études, les nanocomposites polymère /argile ont montré de bonnes propriétés de résistance au feu ou plus exactement de retardateur de flamme.

Lorsqu'un matériau organique est chauffé au-delà d'une température critique, certaine des liaisons chimiques du matériau peuvent se rompre, formant ainsi un dégagement de matière volatile appelées <fuel>. Au contact de l'oxygène de l'air, qui par ailleurs favorise la dégradation (thermo-oxydation) s'il pénètre le matériau échauffé, ce fuel peut s'enflammer spontanément (en surface du matériau). L'énergie produite par cette combustion (ensemble de réaction chimique en cascade) maintient et augmente l'échauffement du matériau jusqu'à consommation complète du fuel [22].

Les nanocomposites silicate/polymère présentent des propriétés améliorés tant au niveau de la stabilité thermique que de l'ininflammabilité. Ces améliorations apparaissent pour des taux de charge (quelques %) très inférieurs à ceux rencontrés avec les matériaux classiques grâce à la formation d'une couche superficielle carbonée : 2% d'argile dans le polypropylène diminuent substantiellement le potentiel calorifique, tout en maintenant voire améliorant les autres propriétés du matériau [23].

II.2.3.Propriétés barrières

Incorporation de nano feuillets d'argile au sein d'une matrice polymères confère aux nanocomposites ainsi formé une propriété intéressante appelée l'effet barrière. Cela consiste à une réduction importante de la diffusion de fluide, tels que les gaz ou les liquides, au travers du matériau [22].

La dispersion de charges minérales lamellaire possédant n facteur de forme élevé dans une matrice polymère conduit à envisager une performance accrue vis-à-vis des propriétés barrières à l'eau et aux gaz. Ce gain d'imperméabilité est attendu en considérant l'effet de tortuosité induit par la charge, c'est-à-dire l'augmentation du chemin de diffusion du fluide au sein du matériau.

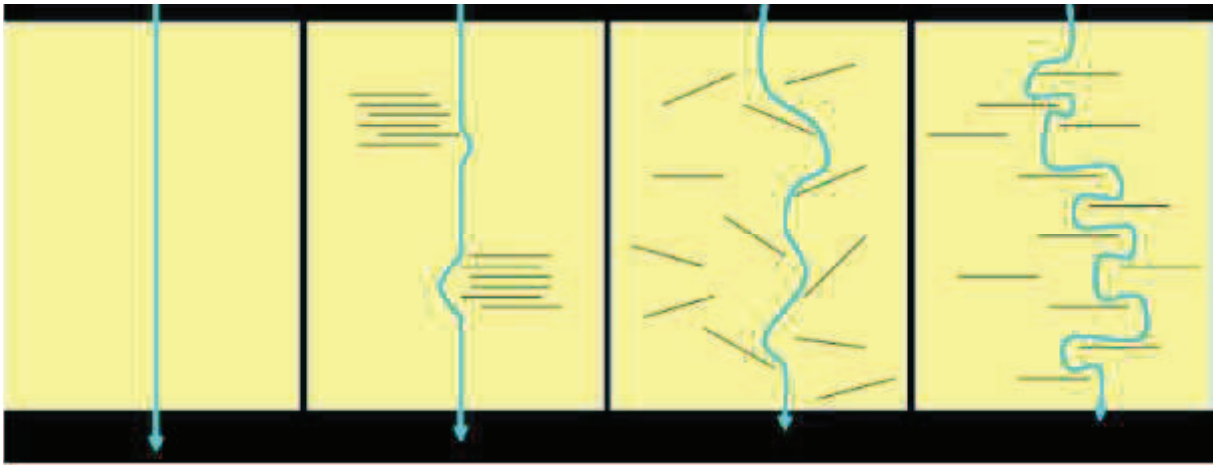


Figure I.4 : la tortuosité du trajet suivi par les molécules gazeuse [25]

II.3.Nanocomposite a base de polymère/argile

L'objectif de ces matériaux est d'améliorer les propriétés mécaniques, barrières, thermiques, et de résistance au feu. Les nanocomposites a base de polymère/argile connaissent un très fort développement depuis une vingtaine d'années, la recherche sur ce sujet à pris une ampleur particulière depuis les travaux d'OKADA et colle [26]. Ces matériaux sont un quasi mélange quasi-moléculaire de polymère thermodurcissables, élastomères ou thermoplastiques et de nanoparticules. Une nanoparticule est un

matériau minéral ayant au moins une dimension à l'échelle nanométrique qui est 50000 fois plus petite que celle des charges conventionnelles.

Lorsque ces particules infinitésimales interagissent avec la matrice polymérique à l'échelle moléculaire, plusieurs propriétés physico-chimiques s'en trouvent grandement améliorées. Plusieurs types de minéraux se prêtent à la production de nanoparticules : les octasilicates, le fluorure de mica, la montmorillonite, etc. Cette dernière, qui est une argile naturelle, serait la plus utilisée comme renfort de types plaquettaire à cause de son cout peu élevé et de faibles taux de chargement nécessaires pour obtenir les effets désirés [27].

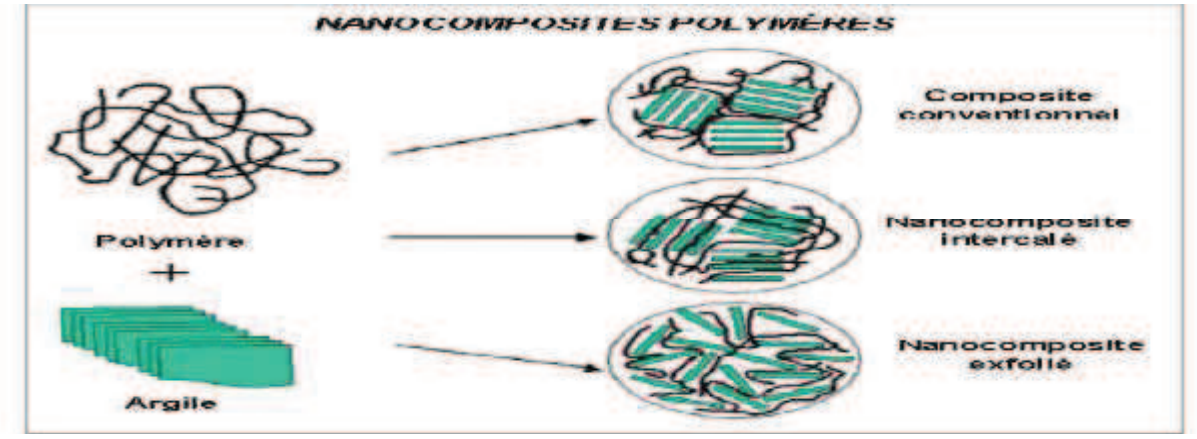


Figure I.5. Types de nanocomposite polymère/couches silicates

Structure des nanocomposite

II.4.Différentes méthodes d'obtention des nanocomposites

Nous nous intéresserons particulièrement au mode de dispersion des charges de types silicate. Il existe trois méthodes principales permettant d'obtenir des nanocomposites : l'intercalation par voie solvant, la polymérisation in-situ, et l'intercalation par voie fondue.

- **Voie solvant**

Cette méthode montrée en figue I.6 consiste à mettre en solution le polymère et l'argile dans un solvant commun. Les forces liant les feuillets les uns aux autres étant faibles, il est alors facile de les disperser dans un solvant adéquat. Les

chaines de polymère vont pouvoir s'adsorber sur les feuillets dilaminés. Le solvant est alors éliminé. Ce qui provoque un rassemblement des feuillets qui piègent les macromolécules, l'avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des structures intercalées avec des polymères ayant une très faible polarité.

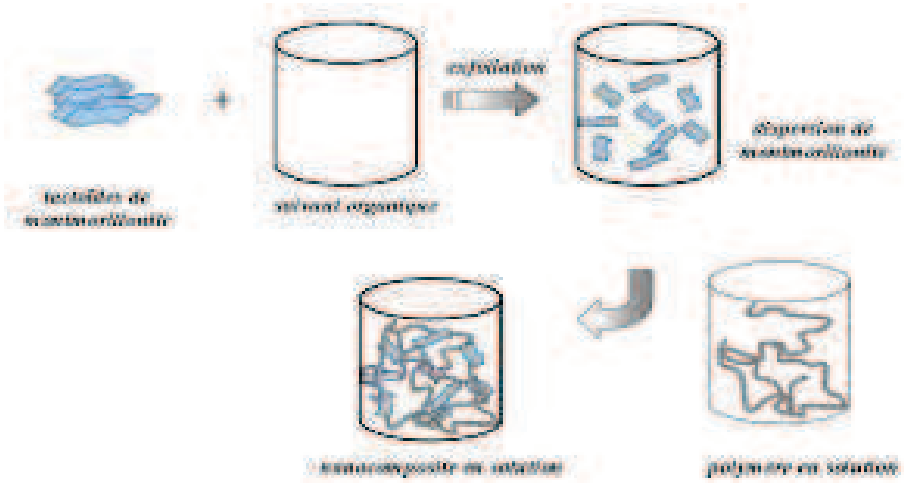


Figure I.6 : Elaboration de nanocomposite par mélange en solution

- **Polymérisation in-situ**

Cette méthode illustrée en figure I.7 consiste à mélanger l'argile au monomère. Les monomères peuvent alors s'insérer facilement entre les feuillets de l'argile, en raison de leur petite taille/ la réaction est en amorcée par apport de chaleur. Par rayonnement ou par ajout d'un amorceur ou d'un catalyseur. Ce qui permet de former directement le polymère entre les feuillets de silicate.

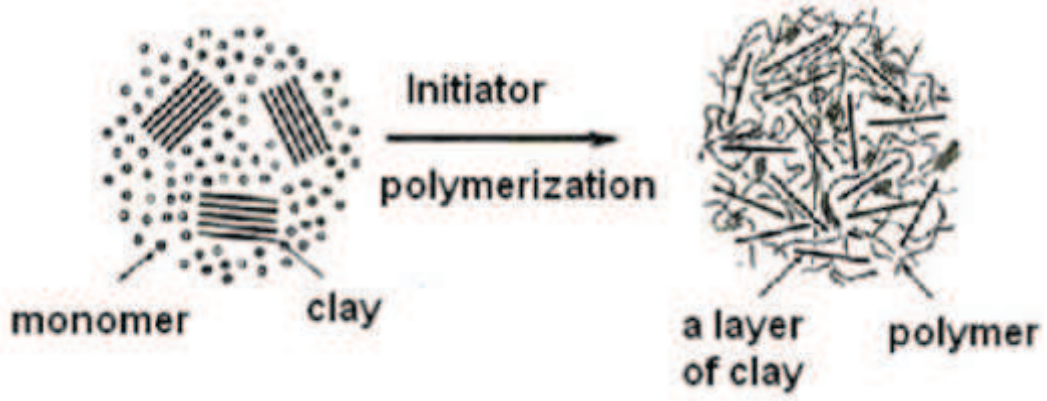


Figure I.7 : Principe de la polymérisation in-situ.

- **Voie fondue**

Le polymère et l'argile sont mélangés à chaud et cisaillés (à l'aide d'un malaxeur ou d'une extrudeuse) en figure I.8. Si les surfaces des feuillets sont suffisamment compatibles exfoliées ou intercalées. En utilisant cette méthode, aucun solvant n'est exigé.

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 ouvre classiques des polymères. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode à la préférence du milieu industriel.

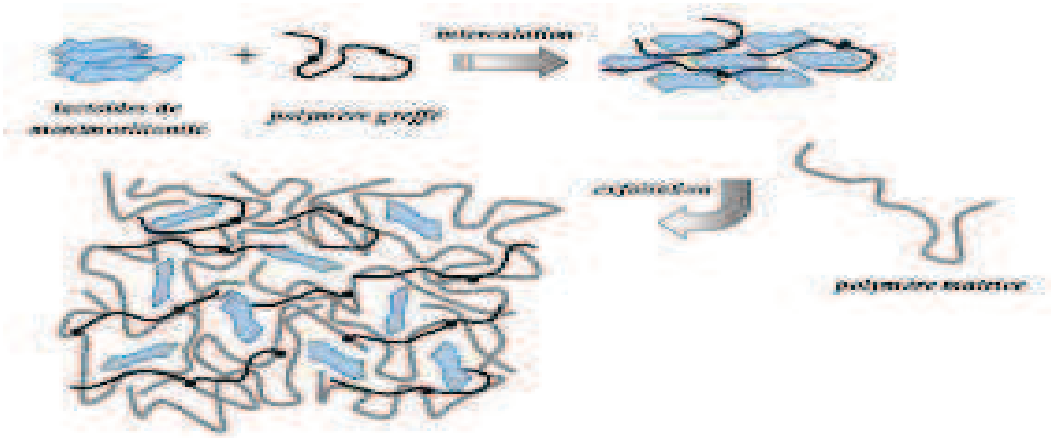


Figure I.8 : Structure des nanocomposites polyméres/argile à l'état fondu [28].

II.5.Application des nanocomposites

Les caractéristiques intéressantes des nanocomposites laissent déjà entrevoir plusieurs applications industrielles tels que :

- Automobile (réservoirs d'essence, pare-chocs et panneaux intérieurs).
- Construction (sections d'édifices et panneaux intérieurs).
- Aérospatial (panneaux ignifuges haute performance).
- Electricité et électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés).
- Emballage alimentaire (contenants et pellicules),…..etc [3].

II.6.Interaction polymères-charges

Les interactions polymères- charges peuvent être de nature physique (liaisons hydrogène, van der Waal) ou chimique (laissons covalente) en fonction de la nature des constituants et des additifs introduits dans le réacteur.

Dans le cas des élastomères renforcés par de la silice précipitée présentant certains agents de couplage, il a été montré qu'une couché de polymères liée, ou immobilisée, se développait à la surface des charges. Les propriétés finales du composites dépendront de celles de ses constituants (nature de la matrice, forme et dimensions du renfort) mais également de cette interphase.

Selon le type d'interactions entre polymères et charges, on peut obtenir un polymère :

•Chimiquement lié, ou chimisorbé : le polymère n'est alors pas extractible par un bon solvant.

•Physisorbé : bien que présentant des interactions importantes avec les charges, ce polymères reste soluble [29].

PARTIE III : LES ARGILES

III.A. Généralité sur les argiles

Plusieurs recherches et travaux scientifiques sont orientés vers le développement de procédés de traitement de faible coût en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux par l'utilisation des matériaux naturelles tels que les argiles qui sont caractérisées par une importante surface spécifique, une excellente propriété d'échanges de cations, une large disponibilité dans la nature et ils sont capables d'éliminer simultanément les polluants organiques et inorganiques. [30,31]

Les domaines d'applications des argiles sont multiples : A l'état brut, sa plus importante application, après cuisson au dessus de 1000°C, est la production de céramiques (porcelaine, faïence…etc.). A l'état modifié, l'argile est utilisée dans l'industrie du papier, des produits cosmétiques, dans l'industrie pharmaceutique (fabrication des médicaments, tels : Smecta et Bedelix) et dans la dégradation de composés polluants. A un degré moindre, l'argile est utilisée dans de nombreux autres processus industriels tels que la fabrication des peintures, l'aménagement des routes en travaux publics, et la fabrication des alvéoles (pour stockage de déchets radioactifs).

III.A. 1.Définition des argiles

Les argiles sont des composés minéraux fins. Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argiles, ce dernier signifie blanc. Selon G.Millot [32], les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage [33].Ces minéraux sont des silicates d'alumines, formés d'un empilement de feuillets, d'où leur appellation de phyllite ou d'agrégats fibreux dont la dimension moyenne est de 2µm [34].La recherche des propriétés texturales á celles des zéolithes orienté leurs préoccupations vers l'emploi des argiles par exemple la catalyse. La présence des charges électriques sur la surface et aussi l'échange des cations interfoliaires sont les principaux éléments de l'hydratation et le gonflement.

Figure I.9. Image d'argile naturelle.

III.A.2. Structure des argiles

Les argiles sont des aluminosilicates á structure phylliteuses bidimensionnelle [35], ou fibreuse monodimensionnelle la plupart de ces minéraux fait partie du type des phyllo silicates, dont la formule (SiO_4 … Al_2O_3 …nH_2O).

La structure des argiles est en feuillet et chaque feuillet est constitué par une couche et chaque couche est formée par l'empilement de plans d'anions et de cation associé. Des études montrent que ces couches ne sont que des chaines tétraédrique et octaédrique [36], par ailleurs les études ont montrés aussi qu'il existe un espace entre les feuilles qui s'appelle un espace interfollière ou un espace interllamelaire.

Figure I.10: Structure phylosilicates.

III.A.2.1. Couches tétraédriques

Sont constituées par un enchaînement de tétraèdres dont les centres sont occupés par des ions de silicium et les sommets par des oxygènes, et par des atomes de Si_4^+, Al_3^+, et Fe_3^+.

III.A.2.2. Couches octaédriques

Elle est constituée par un enchainement octaédrique, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, les centres sont occupés par les atomes Al_3^+, Mg_2^+, Fe_3^+, Fe_2^+.

III.A.2.2.1. Caractère di octaédrique

Deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations divalents.

III.A.2.2.2. Caractères tri octaédrique

Trois sites octaédriques sur trois sont occupés par des cations divalents.

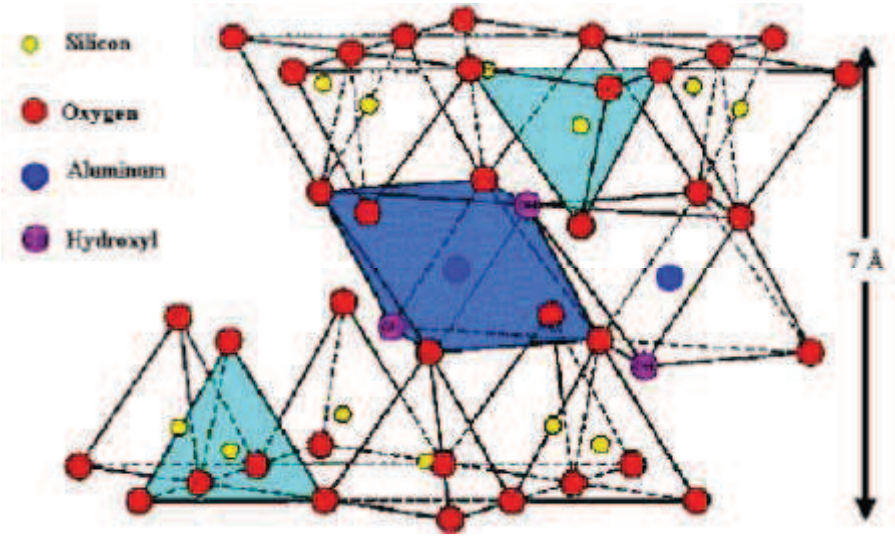


Figure I.11 : Une couche tétraédrique et une couche octaédrique.

III.A.3.Classification des argiles

La classification des minéraux argileux a fait l'objet de plusieurs théorie en se basent sur des hypothèses comme on la déjà rappelé tel que la porosité, le gonflement, l'activité….etc. les grandes classes sont définis par leurs épaisseur de feuilles [37].

III.A.3.1.Groupe de minéraux à 7Å

Cette famille de ce groupe caractérisé par un feuillet élémentaire de type (1/1) ce dernier est constitué par une couche tétraédrique et une couche octaédrique T-O. En distingue quelques espèces minérales de 7 Å :

III.A.3.1.1.La Kaolinite

Formule : $Si_2 O_5 (Al, Fe^{3+}) (OH)_4$

Les minéraux de cette famille, on notera % de la disposition des raies 001 et 002 par chauffage à 450°C.

III.A.3.1.2. L'halloysite

Formule: $(Si_2) O_5 (Al)_2 (OH)_4 nH_2O$.

Les métahalloysites ont un indice moyen plus élevé qui varie de 1.519 à 1.551.

Dans un certain nombre d'échantillons, un accident endothermique vers 350-400°C.

III.A.3.1.3. L'antigorite

Formule : $Si_2 O_5 (R_3{}^{+}{}_2) (OH)_4$

La structure et la composition des silicates hydrates nickélifères et a précisé qu'un nom spécial peut leur être donné quand la teneur en Ni^{++} est supérieure à celle en Mg^{++}.

III.A.3.2. Groupe de minéraux à 10 Å

Sont caractérisé principalement dans un feuillet constitué par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédrique T-O-T, cette distance entre les feuillets est de type (2/1), par exemple :

III.A.3.2.1. La pyrophyllite

Formule : $(Si_2) O_{10} (Al)_2 (OH)_2 H_2O$

La température varie de 670 à 775°C. Densité : varie de 2.8 à 2.9.Dureté : faible, de 1 à 2.

III.A.3.3.2.La montmorillonite

Formule : $Si_2 O_{10} (Al_{(2-x)}R^{++}{}_x) (OH)_2 CE_x nH_2O$

Les paramètres de maille dépendent par ailleurs de la nature des cations octaédriques.

a= 5.18Å b= 8.95Å

Les montmorillonites se présentent au microscope électronique sous la forme de feuillets ayant souvent un aspect fripé ou des bords enroulés. Les feuillets sont suffisamment étalés. Les angles de caractéristiques à 120°.

III.A.3.2.3.La beidellite

Formule : $(Si_{(4-x)}Al_x)\ O_{10}\ (Al_2\ (OH)_2CE_x$

Elles sont très voisine de caractère de la montmorillonite.

La beidellite mixte Na^+, Li^+ présente une organisation tri périodiques et l'empilement des feuillets du minéral Ca^{++} devient turbostratique.

III.A.3.3. Groupe de minéraux à 14 Å

Constitue par deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques T-O-T-O, cette famille est de type (2/1/1), la distance interarticulaire est de 14 Å, exemple de ce groupe :

III.A.3.3.1 Chlorites vrais

Formule : $(Si_{(4-)}Al)\ O_{10}\ (R^{++}{}_3)\ (OH)_2\ (R^+, R^{++}{}_3-)\ (OH)_{6Mg3}(OH)_6$

Les chlorites sont des minéraux typiques du métamorphisme, ce sont des constituants largement répandus des minerais de fer d'âge primaire. Les minéraux à équidistance variable,

III.A.3.3.2Pseudo-chlorites ou chlorites gonflantes

Formule : $(Si_{(4-x)}Al_x)\ O_{10}\ (Al_2)\ (OH)_2CE_x$ /*Leidillite**$Mg_3(OH)$/ $_6$*Brucite* [37]

III.A. 4. Principale caractéristiques des minéraux argileux :

Principale caractéristiques des minéraux argileux qui influencent le gonflement sont les suivantes : [38]

- **la densité de charge spécifique σ**

Est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique et la surface spécifique S de la particule argileuse **σ (meq /m²) = CEC/S**

- **La capacité d'échange cationique CEC**

Elle mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 gr d'argile et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique.

- **La surface spécifique**

Elle est composée de la surface et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique.

III.A.5. Utilisation des argiles :

Les argiles ont un large domaine d'application vue leurs caractères de gonflement et leur grande capacité d'adsorption. On peut citer [38] :

- En agriculture.
- En pharmacie : pour soigner la gastro entérite.
- En science des matériaux en l'incorporant dans des polyméres afin de les renforcer.
- Dans les peintures, céramiques, forage, terre décolorante.
- Pour l'adsorption en surface de polyméres.
- Pour l'adsorption de certains éléments toxiques pour la récupération de déchets toxiques.

III.A.6. Impuretés dans les argiles

Les argiles seront d'autant plus réfractaires, qu'elles seront plus pures. De plus, les impuretés rendent les matériaux cuits moins résistants à la corrosion chimique et aux brusques variations de températures. Parmi les impuretés qui rencontrent les argiles on trouve le fer, qui il se rencontre sous forme de silicates de fer, d'hydrates de fer (limonite FeO (OH) nH_2O), d'oxydes de fer (hématites Fe_2O_3).

On trouve aussi les sels de magnésie, les alcalis (soude Na_2O et potasse K_2O), le titane TiO_2, les matières organiques….etc. Ces sels contenus dans les argiles donneront en grande partie la coloration des argiles après cuisson [5].

III.B.HALLOYSITE

L'halloysite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$) est décrite pour la première fois par Berthier (1826) comme étant une argile minérale dioctahedral des argiles ont un large domaine d'application vue leurs caractères de gonflement et leur grande capacité d'adsorption. On peut citer [38] :

- En agriculture
- En pharmacie : pour soigner la gastro entérite
- En science des matériaux en l'incorporant dans des polyméres afin de les renforcer.
- Dans les peintures, céramiques, forage, terre décolorante
- Pour l'adsorption en surface de polyméres
- Pour l'adsorption de certains éléments toxiques pour la récupération de déchets toxiques.

type1 :1 de la famille des kaolinites, le nom vient du baron belge et géologue Omalius d'Halloy (1707-1789), qui se trouve dans les dépôts de zincifère d'Angler, en Belgique. Elle provient généralement de la transformation ou de l'altération de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre, on dit alors qu'ils sont de nature hydrothermale. Aussi ils peuvent être de nature sédimentaire résultant du dépôt des kaolinites primaires dans des fosses de sable.

La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, cependant les feuillets sont séparés par une couche de molécule d'eau si bien que l'équidistance 001 est 10.1 A°. La présence de molécules d'eau entre les feuillets entraine une certaine indépendance de ces derniers qui permet leur enroulement en tube. On explique cet enroulement par le fait que les feuillets seraient soumis à des tensions, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique. Les molécules d'eau seraient situées dans les tubes allongés dont le diamètre varie de 0.04 à 0.19µm .Du fait de la faible liaison de la couche d'eau, l'halloysite (10A°) peut facilement et irréversiblement se déshydrater en donnant l'halloysite (7A°) dite métahalloysites vers 100°C.

La figure I.12 représente les molécules d'eau supplémentaires dans l'halloysite. Ces molécules d'eau augmentent l'intervalle interfoliaire.

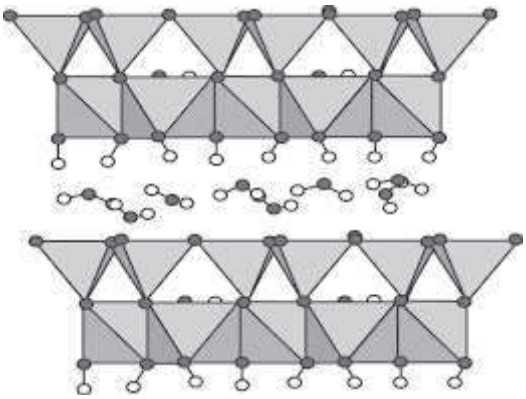


Figure I.12 : Structures cristalline de l'halloysite 10A° [39].

Les particules d'halloysite peuvent adopter une variété de morphologies, la plus commune est celle du tube allongé. Plusieurs schémas de classification des minéraux halloysite ont été proposés sur la base de : l'état d'hydratation, la morphologie des particules et le degré de cristallinité [3].

III.B.1.Caractéristiques des nanotubes d'halloysite

III.B .1.1.Caractéristiques physiques

- ✓ Fines particules, grande surface et très bonne dispersion ;
- ✓ Longueur : 0,2-2µm ;
- ✓ Diamètre intérieur : 15-45nm ;
- ✓ Diamètre extérieur : 50-70 [39].

III.B.1.2.Composition chimique

L'halloysite ($AL_2Si_2O_5(OH)$ n H_2O) est chimiquement lié au kaolin (les kaolins sont des argiles composes principalement de kaolinite, soit des silicates d'aluminium). L'HNT contient deux types de groupes d'hydroxyles (interne et externe), qui sont située entre les couches et sur la surface des nanotubes, respectivement. La surface des HNTs est principalement composée d'O-Si-O(SiO_2), et la surface de siloxane [40].

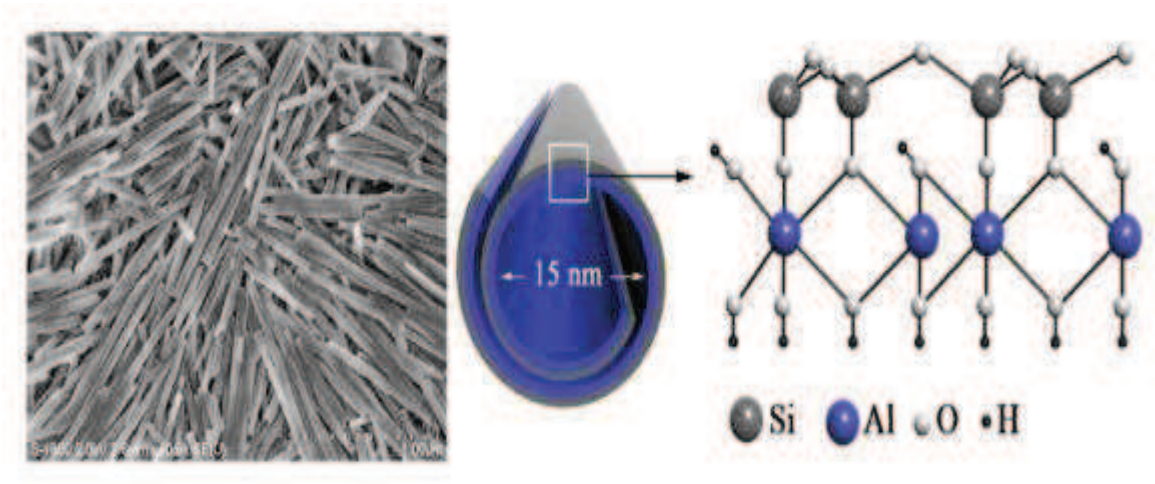


Figure I.13: Illustration schématique de la structure cristalline et image par MEB de l'halloysite [41].

III.B.2.Intérêt des nanotubes d'halloysite

L'intérêt que suscite les nanotubes d'hlloysite auprès des chercheurs ne cesse de croitre cela est expliqué par les nombreux avantages qu'elle présente.

- Les nanotubes d'halloysite naturelle sont peu couteux ;
- Facilement disponibles en quantité ;
- Respectueux de l'environnement, sur et facile à traiter ;
- Ils ne s'agglomèrent pas, ce qui les rend idéals pour une utilisation dans la fabrication électronique et autres céramiques high-tech-applications composites. Le marché potentiel pour les nanotubes traverse de nombreuses industries, représentant significative des revenus potentiels [3].

III.C. La SEPIOLITE

La sépiolite est un silicate magnésien fibreux dont la formule idéale peut s'écrire pour une demi-maille [42].

$$Si_{12}Mg_8\ (OH)_4\ O_{30}(H_2O)_4,\ 8H_2O$$

Il est nécessaire d'associé un schéma a cette formule pour précisé la disposition très particulière des ions dans l'espace [43].

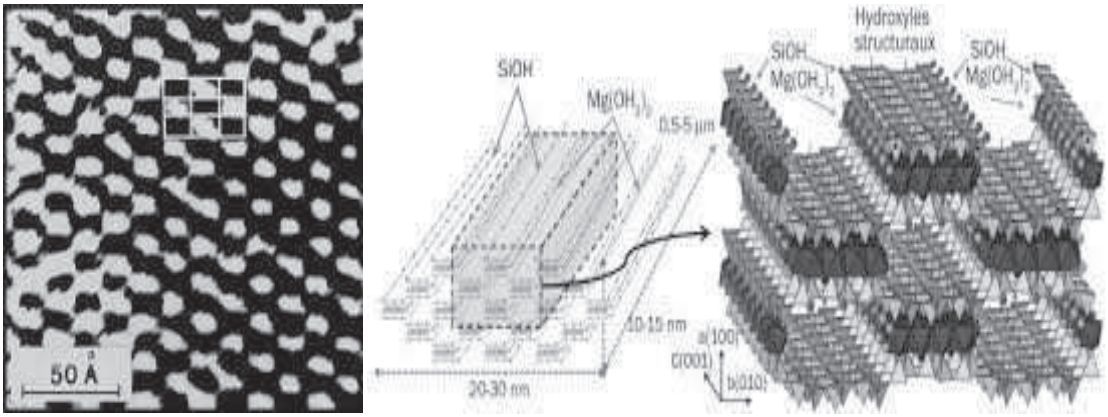


Figure I.14 : Schéma structurale de la sépiolite anhydride mettant en évidence la rotation des éléments de feuillets les un par apport au autre [44].

La sépiolite est un minéral du groupe des argiles à structure fibreuse. Le nom de ce minéral dérive d'un terme grec ancien, francisé en sépion et qui désigne l'os de seiche. Chaque fibre est formée d'une multitude de tunnels (ou canalicules) d'environ 1 régulièrement espacés (voir "Structure cristalline"). Cette configuration particulière en briques creuses allongées, propre à son arrangement cristallin, lui confère une surface spécifique très importante: 394m^2/g. Suivant les carrières dont elle est extraite, on note la présence de fer, d'aluminium voire de nickel et même de manganèse dans la structure cristalline de la sépiolite [43].

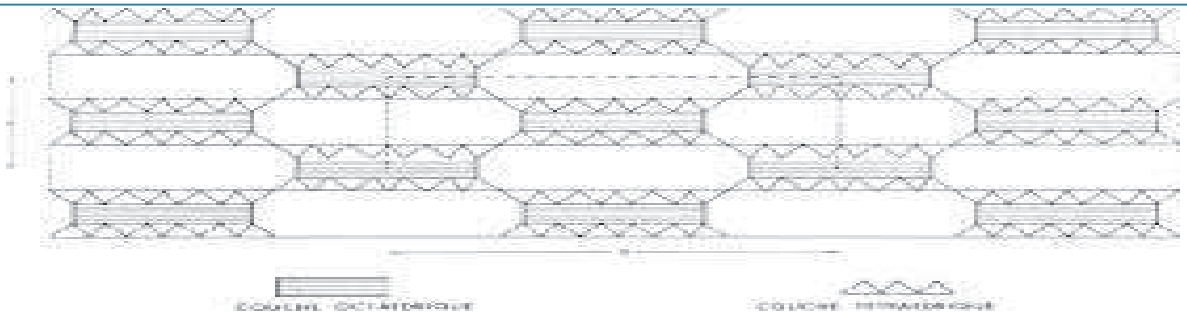


Figure I.15: Schéma structural de la sépiolite montrant la disposition en quinconce des éléments de feuillets de type talc (coupe dans un plan perpendiculaire a l'allongement du cristal).

La structure de la sépiolite a été déterminée par Brauner & Preisinger (1956). Ce minéral composé d'éléments de feuillets de type talc, disposes en quinconce, présente des canaux parallèles et l'axe d'allongement des cristaux. La figure I.15 montre la projection des atomes de la maille sur le plan (001). La sépiolite contient de l'eau zéolitique retenue à l'intérieur des canaux, de l'eau de cristallisation liée aux éléments de feuillets et des groupes hydroxyles appartenant à ces éléments de feuillets (eau de constitution). Ces différents types d'eau peuvent être successivement extraits de la maille par chauffage. Toutefois l'eau zéolitique peut être également éliminée par la simple action du vide (Rautureau & Mifsud, 1975) [42].

Une étude structurale de la sépiolite a été faite par micro diffraction électronique. Ces travaux ont été complets par des observations en haute-résolution de coupes ultrafines réalisées perpendiculairement à l'axe de fibre, et qui ont permis de visualiser les canaux de la sépiolite.

L'ensemble de ces travaux montre qu'entre l'état naturel décrit par Brauner & Preisinger et celui où il n'y a plus d'eau zéolitique, la structure ne subit que des modifications 1égéres. Le principal bouleversement de cette structure se réalise avec le départ de l'eau de cristallisation et aboutit à une phase finale ou les éléments de feuillets ont subi une rotation (Preisinger, 1959, 1963) [45,46].

III.C.1.Nomenclature

La sépiolite est universellement connue. En réalités le nom de ce minérale est assez récent Dans la pratique on trouve de nombreux non d'usage liée au gisement ou

a l'aspect, le plus connu est ''écumm de mer ou meerschaum'' (qui flotte sur l'eau, nom donner par warner en 1789), leur emploi doit être évité.

Le comité de nomenclature de l'association internationale de minéralogie ne retient que le nom de sépiolite.

Ce minérale porte souvent des noms locaux liée a son aspect ou a son utilisation, par exemple ''la terre de Sommières pour une localité située dans le département de Gard en France ou encore le cuir de montagne pour un aspect particulier'' [43].

III.C.2.Caractères cristallographiques

Pour comprendre la singularité de ce minérale, il est nécessaire de bien connaitre le schéma structural générale des phylosilicates en feuillets plus communément connu comme 'argiles'.

Dans la famille des phylosilicates, la sépiolite a une organisation très particulière des atomes (sous forme d'ions puisque c'est un minérale) : on le d'écrit comme phylosilicates fibreux à pseudo-feuillets. Contrairement aux phylosilicates stricto sensu, la sépiolite présente une organisation cristalline à trois dimensions comprenant des canaux, à ce titre sa propriété a pu être considérée comme zéolithiques. Il est nécessaire de présenté la structure cristalline (organisation des ions) afin de permettre la compréhension de son application.

III.C.3.Utilisations : c'est clairement le vaste domaine d'emploi. Néanmoins il faut signaler que ces réserves sont loin d'être inépuisable et que certaine utilisation pourrait être revue, particulièrement celle qui utilise les gisements les plus purs (R.H.S.Robertson) [46].

- fixation sélective de molécule et d'ions : tamis moléculaire : séparation de gaz, vapeurs, ion en solution, capteurs, catalyseurs.
- Encapsulation stable molécules organiques : peintures, cosmétiques, encres.
- Filtration, floculation, clarification : élimination du nickel et de la couleur des huiles usagées. Elimination de la poix des résidus et de papier.

- Chimiques et thermiques : réfractaire blocs isolants céramique émaux vitreux porcelaine.
- Optique : propriétés mattantes : peinture polishs cireux, joaillerie.
- Rhéologique :
  - Gels : graisse, stabilisation des sols.
  - Suspension : boues de forage, suspensions salines, produits pharmaceutiques, cosmétiques, encres, peintures, polishs.
  - Charge : renforcement polymère, pipes à tabac, résines époxydes.
- Absorbantes :
  - Aérosols : pesticides de type cire.
  - Aérogels : agent de conditionnement pour sels, engrais, support de produit chimique dans les papiers sans carbone et autre système a copié.
- Adsorbantes :
  - Milieux organiques: nettoyage des vêtements, purifications des produits pétroliers : huile lubrifiante.
  - Milieux aqueux : litières des petits animaux, raffinage du sucre, glucose, vinaigre, glycérine, gélatine.
- Sorbantes :
  - Vapeurs d'eau : déshydratant pour emballage étanches.

III.D.MODIFICATION ORGANOPHILE DES PHYLOSILICATES

But et principe

A l'état naturel, la présence des cations compensateurs hydratable rend la halloysite hydrophile. La dispersion de ses feuillets dans un milieu organique est impossible, il convient donc de modifier cette propriété si nous voulons disperser l'halloysite dans une matrice polymère et obtenir les gains de propriété apportés par la géométrie anisotrope et la grande surface d'interactions des feuillets [47].

La méthode de modification chimique des phylosilicates la plus couramment employée est l'échange cationique. Néanmoins, d'autres méthodes originales intéressantes ont été développées, comme le greffage d'organosilanes [48].

III.D .1.Méthodes de modification des phylosilicates

III.D .1.1.Echange cationique

Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs par des cations porteurs de chaines organiques. Cette modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans les quelles les nanocharges gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium ou calcium par des ions dispersés dans le milieu [47].

L'échange cationique est réalisé en se basant sur :

- ✓ **Organophilisation par les alkylammoniums.**

L'introduction des ions d'alkyls ammoniums dans l'espace interfoliaire des smectites conférerait à ces matériaux un caractère hydrophobe.

La réaction d'échange a lieu en milieu acide qui assure la protonation de la fonction amine forme cationique et permet ainsi l'intercalation entre les feuillets par

Une simple réaction d'échange, processus décrit par THENG et LAGALY, à une température de l'ordre 80°c [49], comme le montre la figure I.16.

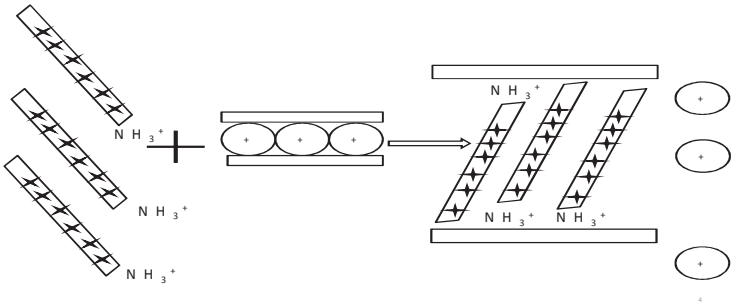


Figure I.16 : Réaction d'échange cationique

La première conséquence de l'échange des cations compensateurs par des chaines alkyles est l'augmentation de la distance interfoliaire qui est en fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyles dans l'espace interfoliaire [47], comme le montre la figure 16, ainsi que le tableau 1.

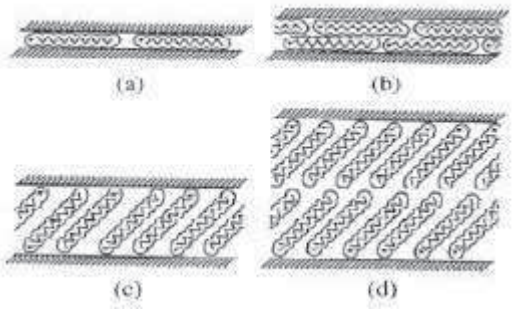


Figure I.17 : Représentation schématique des arrangements des ions alkyls dans une galerie interfoliaire : (a) monocouches, (b) bicouches, (c) pseudo tri moléculaires, (d) paraffiniques [47].

Tableau I.1: Différente orientations des alkylammonium en rapport avec la distance de l'espace interfoliaire détectée [50].

.

Cation interfoliaires	Orientation du cation	Distance en Å
$CH_3 (CH_2)_7 NH_3^+$	Monocouche	13,38
$CH_3 (CH_2)_9 NH_3^+$	Monocouche	13,8
$CH_3 (CH_2)_{11} NH_3^+$	Bicouche	15,6
$CH_3 (CH_2)_{15} NH_3^+$	Pseudo-trimoléculaire	17,6
$CH_3 (CH_2)_{17} NH_3^+$	Pseudo-trimoléculaire	18

L'élongation de la chaine aliphatique des alkyl ammoniums a un effet favorable sur l'augmentation de l'espace interfoliaire.

Sur l'augmentation de l'espace interfoliaire. En effet plusieurs études ont montrées que l'organophilisation de la montmorillonite par des alkylammonium de différentes tailles a permis d'avoir des charges avec un espace interfoliaire proportionnel à la longueur de la chaine comme le montre le tableau 4, facteur qui peut affecter considérablement la structure de matériaux.

Tableau I.2: Variation de la distance interfoliaire en fonction de l'alkylammonium utilisé.

Alkylammonium	Distance en (nm)
Tétradécyltriméthylammonium	1,82
Octyammonium	1, 36
Dodecyammonium	1,59
Vinylbenzydimethyldodecylammonium	1,92
Stearylammonium	1,94
Octadecylammonium	3,82

✓ **Organophilisation par les acides aminés**

Les acides aminés sont des molécules constituées d'une base(NH_2) et d'un acide carboxylique COOH en milieu acide, la fonction amine est protonnée et devient par conséquent chargé positivement. L'acide aminé sous la forme cationique est échange avec le sodium interfoliaire [51].

L'organophilisation par les acides aminés de formule NH_2 $(CH_2)_{n-1}COOH$ dont la longueur de la chaine alkyl varie a permet de démontrer que l'expansion de l'espace interfoliaire augmente en fonction de cette chaine. En effet, comme on peut le constater sur le tableau I.3, lorsque n<8, la distance varie peu de 1.27 à 1.34nm, pour un nombre de carbone élevé, la distance augmente d'une façon importante pour atteindre une distance de 2.82nm pour un nombre de carbone de 18 [52,53].

Tableau I.3: Influence de la longueur de la chaine alkyle aminé sur la distance interfoliaire [52].

Acide aminé NH_2 $(CH_2)_{n-1}$ COOH N : Longueur moléculaire (nm)	Distance en (nm)
2 0,67	1,27
3 0,81	1,31
4 0,98	1,32
5 1,10	1,32
6 1,22	1,32
8 1,47	1,34
11 1,85	1,72
12 1,97	1,74
18 2,73	2,82

III.D.1.2.Greffage d'organosilanes :

Le greffage chimique est très peu répandu pour modifier les argiles smectiques comme la montmorillonite.

L'enjeu d'une modification est la création de liaisons covalentes entre l'organosilanes et la charge. En effet après hydrolyse, les silanes ; devenus silanols, peuvent réagir avec les groupements hydroxyle de l'argile pour former des liaisons siloxane. Les groupements hydroxyles les plus accessibles de la montmorillonite se situent sur les bords des feuillets. Ces groupements résultent de l'hydroxylation de liaisons rompues du cristal de l'aluminosilicate.

Le greffage est souvent réalisé sur une argile préalablement modifiée par échange cationique. La voie solvant est adaptée à la modification de ces silicates car le solvant aqueux ou organique, choisi en fonction de l'organosilicane utilisé et de la charge à modifier, permet de rendre accessibles les sites de greffage (essentiellement les groupements hydroxyles).

Dans les procédés de greffage, l'activation de la surface (par un traitement acide ou par hydrolyse) est une étape préliminaire nécessaire pour obtenir une densité de greffage élevée [48].

III.D.2.Intérêt du traitement organophile

Les argiles ainsi obtenues sont hydrophiles. Elles ne présentent donc que peu de compatibilité avec les chaînes de polymères.

Le traitement organophile est un échange cationique (Figure I.16), les cations de l'espace interfoliaire sont remplacés par des cations contenant une longue chaîne alkyle. Ce squelette carboné rend l'argile organophile, c'est-à-dire qu'elle dénotera d'une plus grande affinité pour les molécules organiques. En outre, comme ces cations sont beaucoup plus gros que les ions alcalins initialement présents, ils prennent plus de place et vont écarter les feuillets. L'espace interfoliaire accessible est plus grand et l'attraction électrostatique entre feuillets diminue [55].

CHAPITRE II
protocole experimental

CHAPITRE II : PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Dans ce deuxième chapitre nous avons consacré un descriptif détaillé de procédés de traitement suivis pour la préparation et la modification des matériaux argileux utilisés dans le présent travail. Dans un premier lieu on va présenter les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations de nanocomposite à base de (PHBV) chargés avec deux types d'argiles l'halloysite et la sépiolite

Ensuite on détaillera le procédé de mise en œuvre des films nanobiocomposites : par voie solvant ainsi que les méthodes d'analyse utilisées dans cette étude, telles que la DRX, IRTF, DSC et MEB.

II.1.Matériaux utilisés

II.1.1.Poly (3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV)

La matrice utilisée est le copolymère PHBV contenant 8%en mole de HV commercialisé par la société Naturplast sous le nom PHI 002, dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessus :

Tableau II.1: Différentes caractéristiques du PHBV [56]

propriétés	valeurs
Température de fusion (°C)	165-180
Température de transition vitreuse (°C)	-5 ;5
Température de dégradation (°C)	200
Propriétés optiques	Opaque
Densité (g/cm^3)	1,25
Solubilité dans l'eau a 20°C	Insoluble
Solubilité dans les autres solvants	Chloroforme, dichlorométhane
Contrainte de traction à la rupture(MPa)	35
Module d'Young (E) (GPa)	2,8-3,5
Allongement à la rupture (%)	2

III.1.2.Nanocharge

- **Halloysite (HNTs)**

Figure II.1. Halloysite algérienne

Les nanotubes d'halloysite, généralement notés HNTs, ont suscité un grand intérêt de la part des chercheurs. Il représente un grand potentiel pour différentes applications : nanocharges pour les polyméres, agent anticorrosion …etc.

La nanocharge utilisée pour l'élaboration des nanocomposites est une halloysite algérienne (HNT_{Alg}) qui est une argile brute extraite du gisement de Djebel Debbagh (Guelma) localisé dans le nord-est- de l'Algérie. Il est à noter que l'halloysite algérienne récupérée sous forme de bloc argileux a subit une préparation à savoir un broyage et un tamisage manuels. Cette halloysite contient un taux important d'oxyde de magnésium qui lui conféré sa couleur gris [3].

- **Sépiolite (SP)**

Figure II.2.Sépiolite d'Espagne

C'est une argile organophile qui est un minéral du groupe des argiles à structure fibreuse. Le nom de ce minéral dérive d'un terme grec ancien, francisé en sépion et qui désigne l'os de seiche. Elle provient du gisement de l'Espagne qui est localisé au sud

de l'Europe. On la retrouve sous forme de poudre Cream et elle est fabriquée par la société TOLSA, SA.

Tableau II.2 . Quelques propriétés chimiques et physiques de la sépiolite [57] :

Taux d'humidité %	Ph	Densité apparente (g/l)	D.O.P d'absorption %	Nom chimique
6	8.8	60	290	Le silicate de magnésium hydraté

II.1.3.Solvant

Les solvants sont des composés volatils dont le rôle est de réduire la viscosité pour faciliter l'application et la filmification. Ils doivent donc pouvoir solubiliser le polymère en masse et ajuster sa viscosité. Cependant, selon les solvants utilisés, la solubilisation des liants n'est pas totale. Leur élimination par évaporation lors de l'étape de filmification permet finalement la formation du feuil. La cinétique d'évaporation et/ou d'évaporations successives permet notamment de régler le tendu et l'aspect du film sec. Cette élimination doit être aussi rapide et aussi régulière que possible, d'où l'emploi de mélanges à base de solvants à points d'ébullition croissants. Le chloroforme ou trichloré méthane est un composé organochloré possédant la formule brut $CHCL_3$ qu'on va utiliser comme solvant. Ses propriétés chimiques et physiques sont résumées dans le tableau suivant :

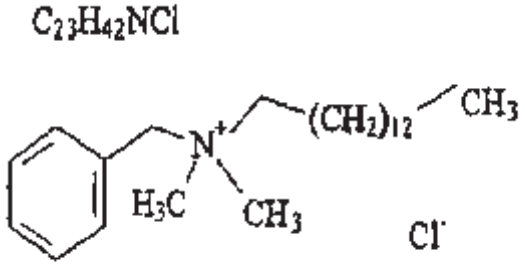
Tableau II. 3. Caractéristique du chloroforme [3]

Formule chimique	Masse molaire (g /mol)	densité	Température d'ébullition (°C)
$CHCL_3$	119.38	1.478	61.2

II.1.4.Allkylammoniums (Benzyl diméthyl tetra decylammonium chloride)

Masse moléculaire : 368.05 g/mol.

Température de fusion : 53 à 56°C.



II.1.5. HCL

Le chlorure d'hydrogène, de symbole chimique HCl, est un gaz incolore toxique et hautement corrosif, qui forme des fumées blanches au contact de l'humidité.

Tableau II. 4. Caractéristique du HCl

La formule chimique	HCL
Masse molaire (g/mol)	36,46
Densité	1,18 g/mol
(%) en masse	36%
Température de fusion (°C)	-114°C
Température d'ébullition a 101,3 KPa	-85°C
Solubilité dans l'eau à 20°C	720 g/l
Apparence	Gaz, incolore, odeur acre

II.1.6. Eau Oxygénée (H_2O_2)

Le peroxyde d'hydrogène est un composé chimique de formule H_2O_2. Sa solution aqueuse est appelée eau oxygénée. Elle est incolore et légèrement plus visqueuse que l'eau

Tableau II. 5. Caractéristique de l'eau oxygénée

La formule chimique	Masse molaire (g /mol)	Densité (g/cm$^{3)}$	(%) en volume
H_2O_2	34,0147±0,0007	1,45	30

II.1.7. Hydroxyde de sodium (NaOH)

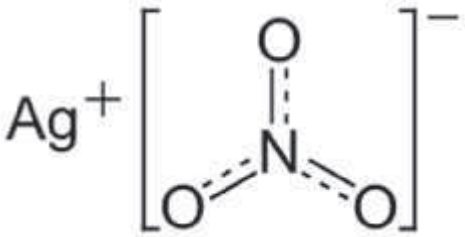
L'hydroxyde de sodium, appelé également soude caustique7, est un corps chimique composé minéral de formule chimique NaOH, qui est à température ambiante un solide ionique

Tableau II. 6. Caractéristique du NaOH

La formule chimique	Masse molaire	densité	Température d'ébullition	Température de fusion
NaOH	39,997 g/mol	2 ,13 g/cm ^{3}	1390°C	318°C

II.1.8. Nitrate d'argent ($AgNO_3$)

Masse Molaire (g/mol) : 169.88



II.2.Purification de l'halloysite

Traitements chimiques

L'argile est traitée chimiquement afin d'éliminer les carbonates tels que la calcite et la dolomite et les matières organiques.

✓ **Attaque par HCl « élimination des carbonates »**

10g d'argile (HNTs) sont disperses dans 50 ml d'une solution d'HCl 0.05 N, on laisse le mélange sous agitation à température ambiante pendant 2 heures. Et on ajout 50ml de HCL deux fois pour une agitation de 10 mn. L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 5000 tr/mn, lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures testes aux nitrates d'argent $AgNO_3$, puis séchée à l'étuve pendant 24 h, finement broyée, tamisé à 100 µm.

✓ **Traitement à l'eau oxygénée -H_2O_2 - « Attaque des composés organiques »**

L'argile récupérée est ensuite dispersée dans 420 ml d'H_2O_2 à 30V durant 24 h, puis chauffé pendant 30mn à 70°C, filtrée par centrifugation, lavé à l'eau distillée et sèchée à l'étuve pendant 24h.

II.3.Modification organophile de la sépiolite par échange cationique

➢ **Alkylammonium**

5g de la sépiolite sont introduites dans un erlenmeyer contenant 850 ml d'eau distillée chauffée à 80°C.

Dans un autre erlenmeyer la masse calculée de l'alkylammoniums (trabutyl ammonium Bromide ou benzyldimethyl tétra decylammonium chloride), est introduite dans 150 ml d'eau distillée chauffée à 80°C. Le mélange argile et alkylammonium est mis sous agitation pendant 3heures à 80°C.

La suspension est alors filtrée à l'aide d'une centrifugeuse. La sépiolite est alors rincée six fois avec 300 ml d'eau distillée chauffée à 80°C jusqu'à l'obtention d'un test négatif en chlorure par ajout d'une solution d'$AgNO_3$.

L'échantillon est ensuite séché dans une étuve à 80°C pendant 48heures, puis broyé et tamisée à 100µm.

➢ **Traitement par une base NaOH**

On pèse environ 10g de l'halloysite qu'on transfert dans un bécher de 1litre. On ajoute 90ml d'une solution de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à 30V, puis on soumet la suspension à une bonne agitation à température ambiante pendant une 1h30mn, puis à un lavage de 3fois à l'eau distillé à l'aide d'une centrifugeuse à 6000tr/min , ensuite l'argile récupérer est étuvée a 80°C pendant 24h, broyée et tamisée a 100µm.

On pèse 4g d'argile purifié, 0.116g de NaOH, 200ml d'eau ionisé on met le tout dans un erlenmeyer sous agitation magnétique à température ambiante durant

24heures, ensuite on effectue un lavage a l'eau distillé et une filtration avec une centrifugeuse a 6000tr/min jusqu'à l'obtention d'un PH=7, puis séchage dans une étuve a 80°C pendant 24 heures, enfin l'argile récupérée est broyé et tamisé à 100µm.

II.4. Préparation des films

Pour préparer le film de PHBV pur, 1.5g de PHBV sont dissout dans 30ml de chloroforme. Ensuite la solution est versée dans un erlenmeyer ou il est maintenu sous chauffage avec agitation continue à environ 60°C pendant 3h pour assuré la bonne dissolution du PHBV. La solution ainsi obtenue est alors versée dans des boites à pétrie identiques, et laissée à l'air ambiant jusqu'à évaporation totale du solvant. Une fois les films formés, ils sont rangés dans du papier aluminium afin de les conservés et éviter toute réaction d'oxydation.

Pour les formulations PHBV/Argile, 0.045g d'Argile sont dissous dans 30ml de chloroforme sous agitation a température ambiante pendant 15mn puis on ajoute 1.5g de PHBV dans le même erlenmeyer en présence de chauffage 60°C et agitation comme dans le premier cas pendant 3h. Enfin, la solution est versée dans des boites a pétrie identiques et séchée à l'air ambiant jusqu'à évaporation complète du solvant. Les films obtenus sont conséservés.

II.5.Techniques de caractérisation

Une connaissance précise des propriétés texturales et structurales (la distance interllamelaire, les plans réticulaires (hkl), la surface spécifique (Ssp), la porosité des argiles contribue à une meilleure identification et quantification des différents constituants de ces matériaux et à une meilleure compréhension des mécanismes de rétention des polluants organiques et inorganiques. Ces propriétés nécessitent l'association de plusieurs techniques analytiques qui permettent de caractériser ce matériau. En fonction de ces techniques, il est possible d'avoir des informations sur la structure, la chimie et la morphologie.

Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la diffraction par rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourrier IRTF et la DSC.

II.5.1. Diffraction des rayons X(DRX)

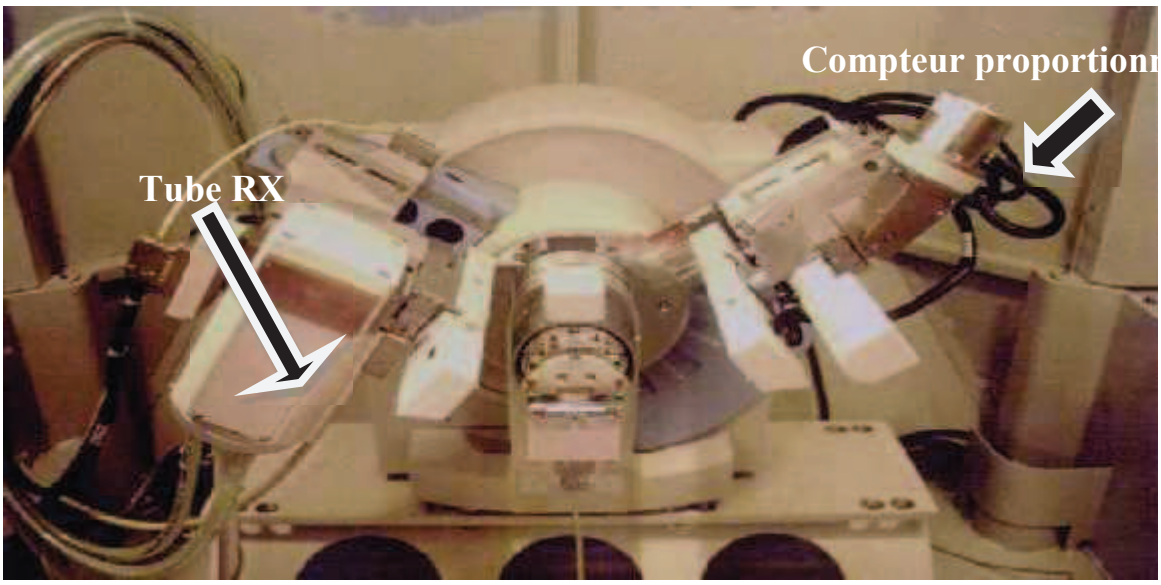


Figure II.3.Appareil de caractérisation (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme). Cette signature unique permet donc une caractérisation et une identification de toutes les phases.

Le principe de cette méthode s'explique comme suit : Un faisceau de rayons X avec une longueur d'onde λ pénètre dans l'échantillon avec un angle d'incidence θ et un détecteur enregistre le signal diffracte, diffuse ou réfléchi par l'échantillon suivant an angle 2θ par rapport au faisceau incident. Lorsqu'il y a diffraction, les rayons X sont émis vers une position 2θ obéissant à la loi de Bragg [58].

$$\lambda=2d\sin\theta \qquad (1)$$

Avec :

d : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques.

λ: angle de Bragg : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).

n: ordre de diffraction (nombre entier).

λ: longueur d'onde des rayons X.

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un appareil de type X Pert Pro Panatlytical en utilisant la raie Kα1 du cuivre de longueur d'onde λ=1,540598 Å.

Les riffractogrammes ont été enregistrés entre 0° et70°.

II.5.2.Microscopie électronique à balayage (MEB)

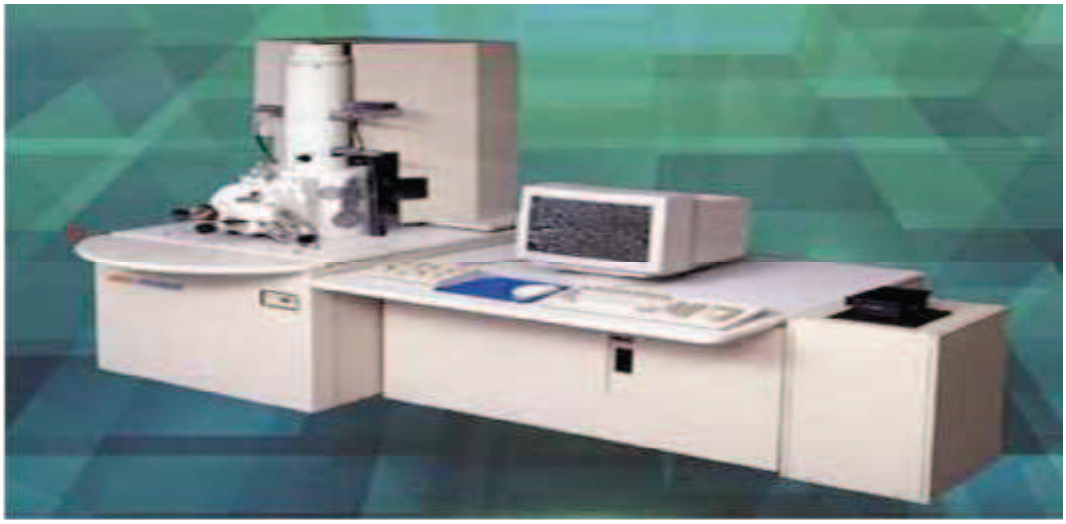


Figure II.4.Appareil de caractérisation (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour caractériser l'état de surface des argiles et des films de nanobiocomposites élaborés. L'appareillage utilisé est un microscope électronique à balayage de model Philips au niveau du laboratoire des matériaux macromoléculaire (LMM). La surface fracturée des échantillons dans l'azote liquide est mise dans la position parallèle au faisceau d'électrons [59].

II.5.3. Spectroscopie Infrarouge Transformée de Fourier(ou TFIR

Fourier Transformed Infra Redspectroscopy est une méthode analytique, semi-quantitative et non destructive, elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimique, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [60].

L'analyse quantitative par spectrométrie d'absorption dans le domaine de l'infrarouge comme dans ceux de l'ultraviolet et du visible repose sur la loi de Beer-Lambert. L'équation (2) est forme mathématique sous laquelle est habituellement présentée cette loi

$$A = \xi L C \qquad (2)$$

Avec

C : concentration de l'espèce absorbante ($mol.m^{-3}$).

L : longueur du trajet optique (m).

ξ: coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée ($mol^{-}1.m^{2}$).

Les spectres infrarouge ont été enregistrés, sur un spectromètre a transformé de de Fourier de modèle IRAFFINITY-1 SHIMADZU FTIR-8400s, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région $4000cm^{-1}$ à $400cm^{-1}$. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films, ainsi qu'une pastille (pour la charge sous forme de poudre) préparée sous une pression de l'ordre de 90KN d'un mélange constitué de 0.08g de KBr et 0.02g de l'échantillon a caractérisé.

Préparation des pastilles :

Un mélange de KBr et d'argile (environ 1% de la masse du KBr) est réduite en pastille à l'aide d'une presse hydraulique.

Le KBr et l'argile ont été préalablement étuvés à 80°C pendant 48 heures. Les pastilles sont ensuite soumises à l'analyse par spectroscopie.

II.5.4.Analyse calorimétrique différentielle

La DSC repose sur une mesure directe des effets thermiques (flux de chaleur) associés aux changements d'état d'un matériau et/ou de sa dégradation. Elle permet de déterminer la température de transition vitreuse (Tg), les températures et les enthalpies de fusion et de cristallisation des matériaux polymères.

L'analyse calorimétrique des échantillons élaborés est effectuée au moyen d'un appareil « DSC Mettler 882», sous une atmosphère d'azote entre 25°C et 200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. La masse des échantillons est d'environ 14 mg.

Les températures de cristallisation et de fusion sont déterminées à partir des Thermogrammes au maximum des pics endothermiques.

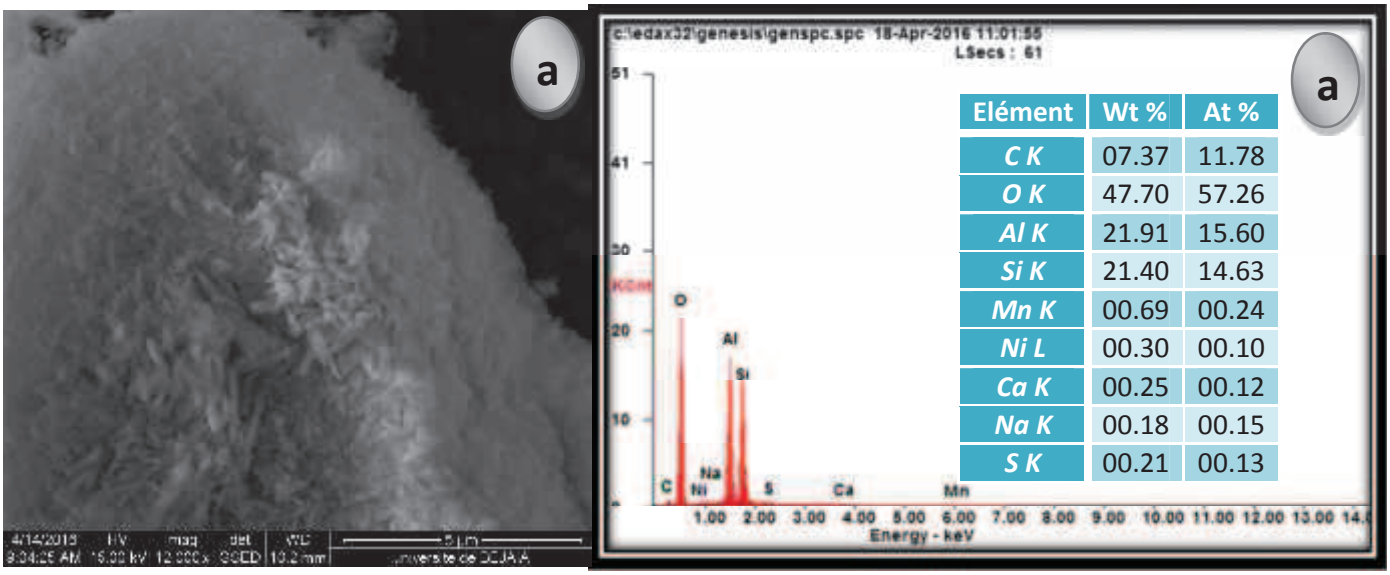
CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

PARTIE I : CARACTERISATION DES NANOCHARGES HALLOYSITE ET SEPIOLITE

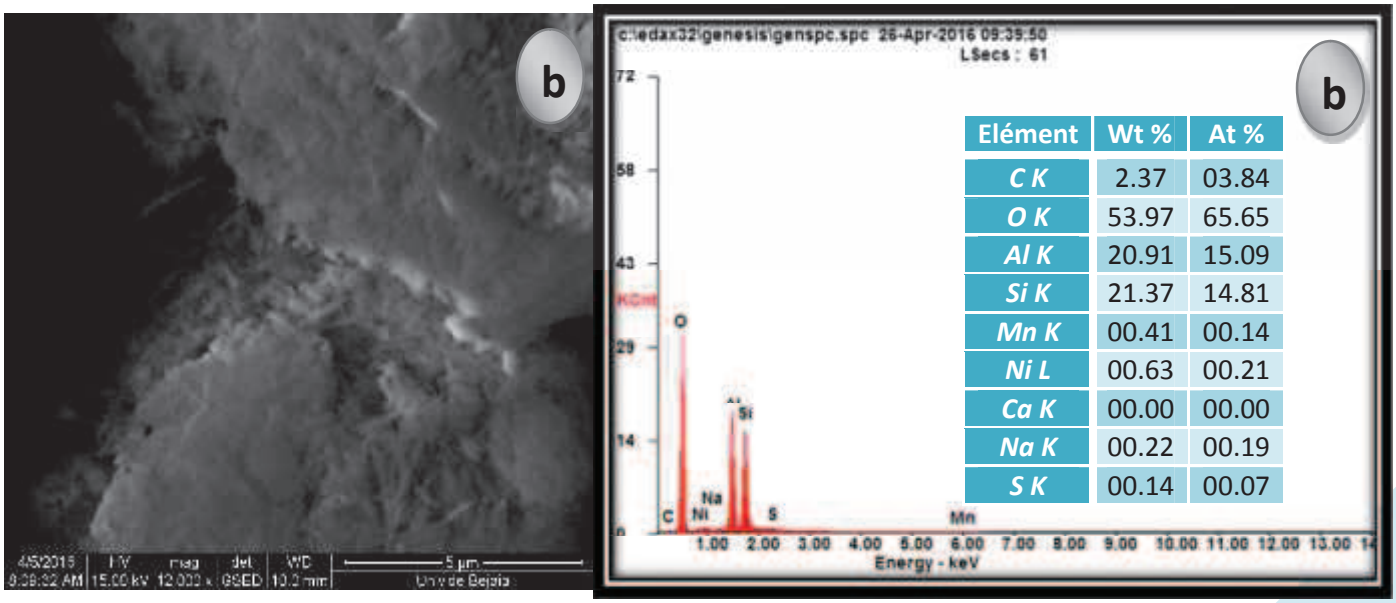
I.A. Caractérisation de l' Halloysite

I.A.1. Analyse de la Morphologie par MEB et Analyse chimique par EDAX :

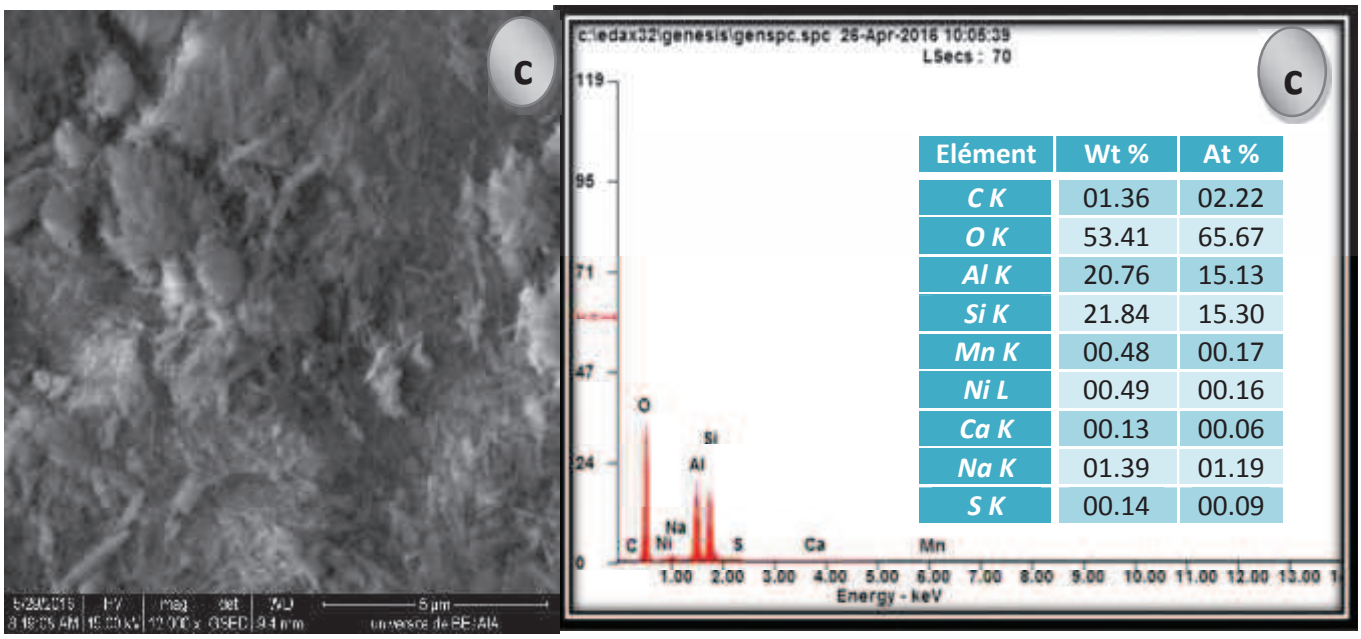
Les analyses chimiques sont effectuées durant l'analyse MEB par cartographie EDAX. Et ce dernier à été réalisée sur une ligne pour l'ensemble des résultats. Les images de l'analyse des échantillons de HNTs brute et purifiée sont présentées dans la figure III.1 :



Elément	Wt %	At %
C K	07.37	11.78
O K	47.70	57.26
Al K	21.91	15.60
Si K	21.40	14.63
Mn K	00.69	00.24
Ni L	00.30	00.10
Ca K	00.25	00.12
Na K	00.18	00.15
S K	00.21	00.13



Elément	Wt %	At %
C K	2.37	03.84
O K	53.97	65.65
Al K	20.91	15.09
Si K	21.37	14.81
Mn K	00.41	00.14
Ni L	00.63	00.21
Ca K	00.00	00.00
Na K	00.22	00.19
S K	00.14	00.07



Elément	Wt %	At %
C K	01.36	02.22
O K	53.41	65.67
Al K	20.76	15.13
Si K	21.84	15.30
Mn K	00.48	00.17
Ni L	00.49	00.16
Ca K	00.13	00.06
Na K	01.39	01.19
S K	00.14	00.09

Figure III.1. : Analyses chimiques élémentaires obtenues via le MEB-EDAX pour HNT brut (a). HNT purifiée avec HCl (b) et HNT purifié avec NaOH (c).

L'image obtenue par microscope électronique à balayage de l'HNT brut confirme nettement la structure tubulaire de l'argile [62]. On remarque que les cylindres ont une longueur moyenne allant de 0,4 à 4,5µm.

Les images MEB obtenues des HNTs purifiées avec HCl et NaOH montrent que la morphologie des charges (structure tubulaire et longueur des nanotubes) n'est pas affectée par le traitement de purification.

L'analyse chimique élémentaire montre que les constituants prédominants des HNTs sont : la silice (Si), l'alumine (Al) et l'oxygène (O) ce qui est conforme avec la formule chimique de l'halloysite ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Les valeurs du rapport Si/Al sont égales à 1, 1.02 et 1.05, respectivement pour l'HNT brute, HNT purifiée avec HCl et HNT purifiée avec NaOH. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre, certain auteur présente ce rapport comme étant le degré de pureté [63].

On peut aussi constater la présence dans l'HNT, d'autres éléments en faibles quantité comme le manganèse (Mn), le soufre (S), le sodium (Na) et le calcium (Ca).

On remarque également l'apparition du pic de carbone, due à la matière organique et aux carbonates, celui-ci qui est très intense dans l'argile brute diminue considérablement

après purification. Ce résultat indique parfaitement le succès de la purification de l'argile brute [63].

L'étude réalisée par Rachel D W [64] a révélée que le traitement de l'HNT avec un acide fort entraine une dissolution partielle de la surface interne des nanotubes composés d'AlO_6 .Dans notre étude, les résultats montrent que les traitements avec le HCl et le NaOH n'ont pas altéré la composition des nanotubes avec des pourcentages en Al=21.91 %, Si=21.40 % et O=47.70 % qui restent presque inchangés après purifications. On peut également déduire que le traitement de purification avec le NaOH élimine plus de matière organique que le traitement par HCl.

I.A.2. Analyse par Diffraction des rayons X

La composition minéralogique de l' halloysite a été déterminée par DRX. Les spectres de la Figure III.2 montrent que les trois échantillons sont principalement constitués d'halloysite, néanmoins, d'autres minéraux sous forme d'impuretés sont aussi présents.

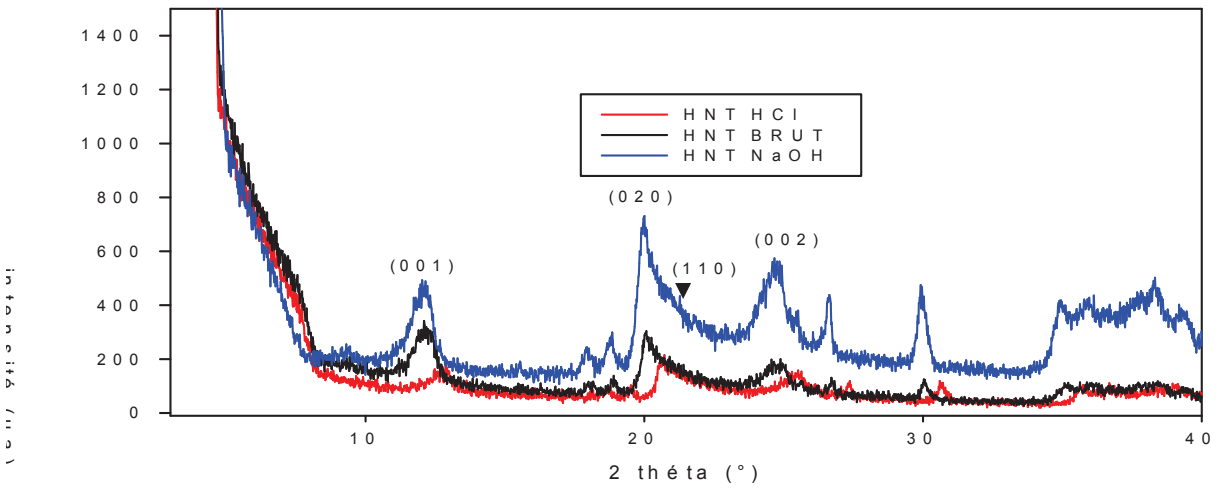


Figure III.2 : Spectres DRX de l'HNT brute, HNT purifié avec HCl et HNT purifié avec NaOH.

Un pic caractéristique est détecté à 2θ=12.16, 2θ=12.73 et 2θ=12.34 pour l'HNT brute, l'HNT purifiée avec HCl et l'HNT purifiée avec le NaOH respectivement correspondant à des distances basales calculées par la loi de Bragg (λ=2dsinθ) à d=7.31nm,

d= 6.98nm et d=7.20nm respectivement. Ce pic correspond au plan 001 caractéristique d'une halloysite déshydratée [3]. La confirmation de l'état déshydraté des trois halloysite est soutenue par l'apparition d'une bande large à 2θ= 24.64 (HNT_{BRUT}), 2θ=25.58 (HNT_{HCl}) et 2θ=24.82 (HNT_{NaOH}) correspondant à la réflexion du plan 002 et de la bande à 2θ=20° correspondante au plan 020 [65].

Le pic caractéristique du quartz est présent sur les diffractogrammes halloysites brute et HNT purifier avec HCl à 2θ =20.86° avec une intensité plus importante pour l'HNT purifier avec NaOH, ce qui confirme les valeurs du rapport Si/Al obtenues par MEB-EDAX.

Deux pics de faibles intensités sont présents dans les diffractogrammes de l'HNTs à 2 θ =17.86° et 2θ =19.84° (d=5.02nm et d=3.09nm, respectivement) et qui sont assimilées à ceux de l'alunite et kaolinite , respectivement [64]. La raie de diffraction à 2θ =18.2° (d=4.93nm) suggère la présence de manganèse ce qui est confirmée par l'analyse chimique.

III.A.3. Analyse de la structure chimique par IRTF

La spectroscopie infrarouge dans le domaine de l'infrarouge moyen (4000-400 cm^{-1}) est la plus utilisée car elle présente un intérêt considérable pour l'étude de la structure des argiles et l'identification des minéraux argileux. L'ensemble des bandes d'absorption relatives à la phase argileuse et aux impuretés des échantillons d'HNTs étudiée sont examinées et les spectres infrarouges correspondants sont présentés dans la figure III.3.

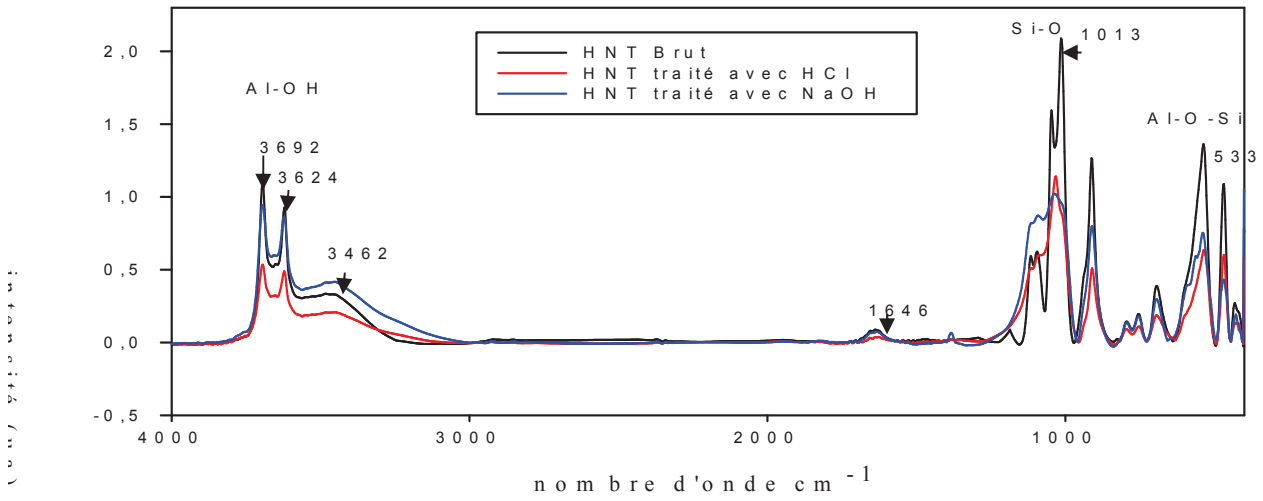


Figure III.3 : Spectre IRTF de HNT brute, HNT purifiée avec HCl et HNT purifiée avec NaOH.

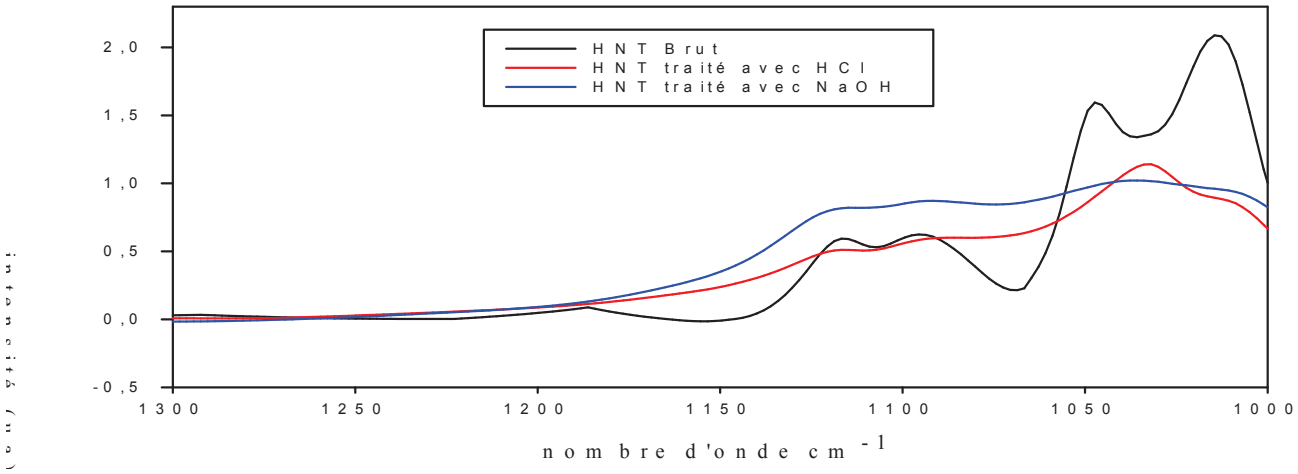


Figure III.4 : Spectre IRTF de HNT brute, HNT purifiée avec HCl et HNT purifiée avec NaOH dans les régions 1000 cm $^{-1}$ et 1300 cm^{-1}.

Les trois spectres montrent la présence de deux bandes dans la région 3700-3600cm^{-1}, centrées à 3692 cm^{-1} et 3624 cm^{-1} qui sont spécifiquement assignées aux vibrations de groupement hydroxyle Al-OH de la surface interne de l'halloysite [66].

La bande située à 1013 cm^{-1} pour l'HNT brute est relative aux vibrations des groupements Si-O-Si. L'eau de couche intercalaire est indiquée par la bande centrée à 1646 cm^{-1}. Ce résultat est en accord avec celui rapporté par la littérature [3].

La bande observée à 533 cm^{-1} est due à la vibration d'Al-O-Si. Les autres bandes centrées entre 793 et 740 cm^{-1} sont aussi des bandes typiquement de l'halloysite [67,68].

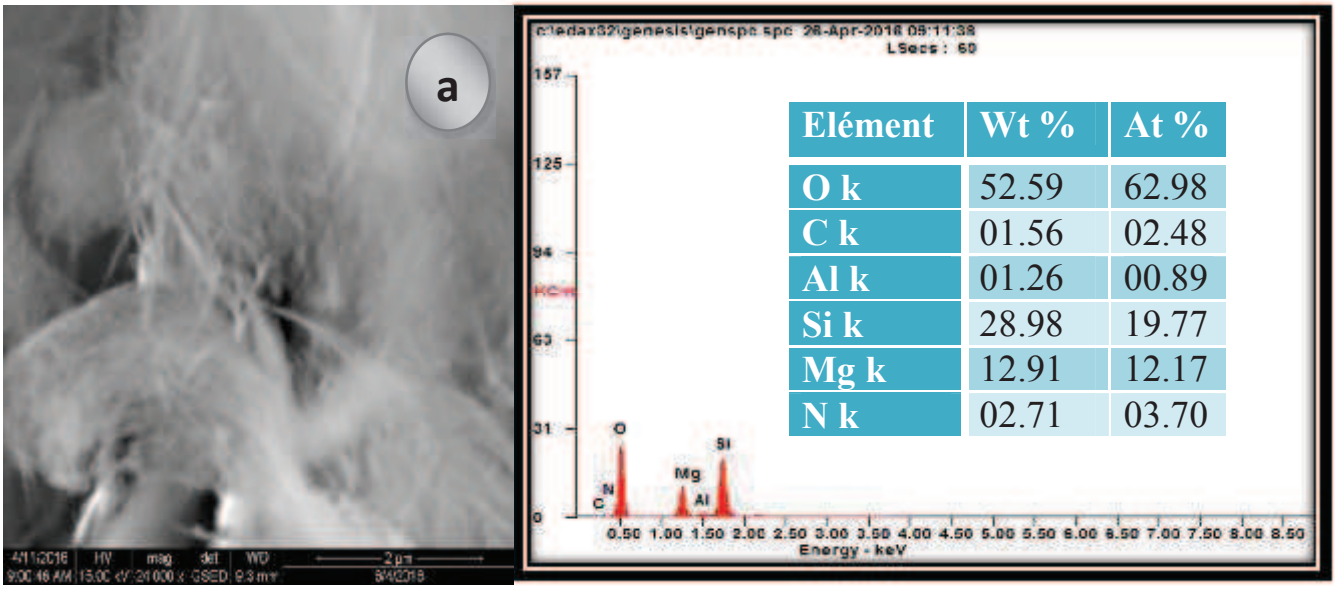
Il est à remarquer que les bandes d'absorption à 1300 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} dans la Figure III.4, qui paraissent très intenses dans l'argile brute disparaissent dans la l'argile purifiée.

. Cette observation en parfait accord avec l'analyse EDAX et DRX le succès d'élimination de cette impureté suite au traitement de l'argile brute par une solution de HCl (0,05 N) ainsi que aux traitements avec une base (NaOH).

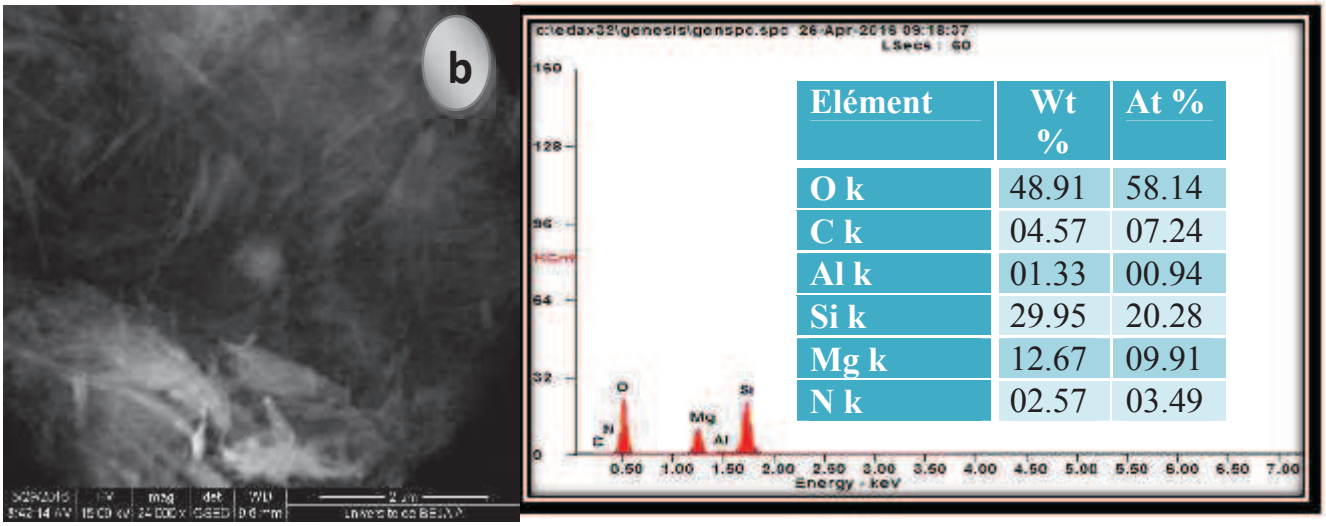
I.B. Caractérisation de la sépiolite

I.B.1. Analyse de la morphologie par MEB et Analyse chimique par EDAX :

Les images MEB et les résultats de l'analyse élémentaire EDAX de la sépiolite pure (a) et la sépiolite pure modifiée (b) sont illustrés dans la figure III.5.



Elément	Wt %	At %
O k	52.59	62.98
C k	01.56	02.48
Al k	01.26	00.89
Si k	28.98	19.77
Mg k	12.91	12.17
N k	02.71	03.70



Elément	Wt %	At %
O k	48.91	58.14
C k	04.57	07.24
Al k	01.33	00.94
Si k	29.95	20.28
Mg k	12.67	09.91
N k	02.57	03.49

Figure III.5 : Analyses chimiques élémentaires obtenues via le MEB-EDAX pour la sépiolite pure (a) et la sépiolite modifier (b).

Comme le montrent les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) de la Figure III.5, la sépiolite pure se présente sous une structure fibreuse [69], on remarque que les fibres de la sépiolite pure ont une longueur moyenne qui varie entre 0.2 et 1.5 µm. Après modification on remarque que les fibres sont mieux dispersées. En effet, le but de la modification est d'individualiser ou écarter ces fibre et d'améliorer la compatibilité avec la matrice (leur conféré un caractère organophile) sans détruire ou affecté sa structure [5]. La longueur des fibres de la sépiolite modifiée reste dans le même intervalle que la sépiolite pure comme le montre la figure (b).

L'analyse chimique élémentaire montre que les constituants prédominants des sépiolites sont : la silice (Si), le magnésium (Mg) et l'oxygène (O) ce qui est en accord avec sa formule chimique $Si_{12}Mg_8$ $(OH)_4$ $O_{30}(H_2O)_4$, $8H_2O$). On peut aussi constater la présence dans les sépiolites, d'autres éléments en faibles quantité comme l'Aluminium (Al) et l'azote (N).

On note également un faible pourcentage de carbone qui est de 1.56 % dans la sépiolite pure ce qui confirme la pureté de la nanocharge utilisée.

Après modification le taux de carbone augmente jusqu'à 4.57 % dans la sépiolite modifié et cela est explique par le phénomène d'adsorption de l'agent modifiant (Benzyl Dimethyl tetra decylammonium chloride $C_{23}H_{42}NCl$) sur la sépiolite.

I.B.2. Analyse par diffraction des rayons X

La figure III.6 montre le diagramme de diffraction des rayons X des deux sépiolites pure et modifiée avec l'alkylammonium.

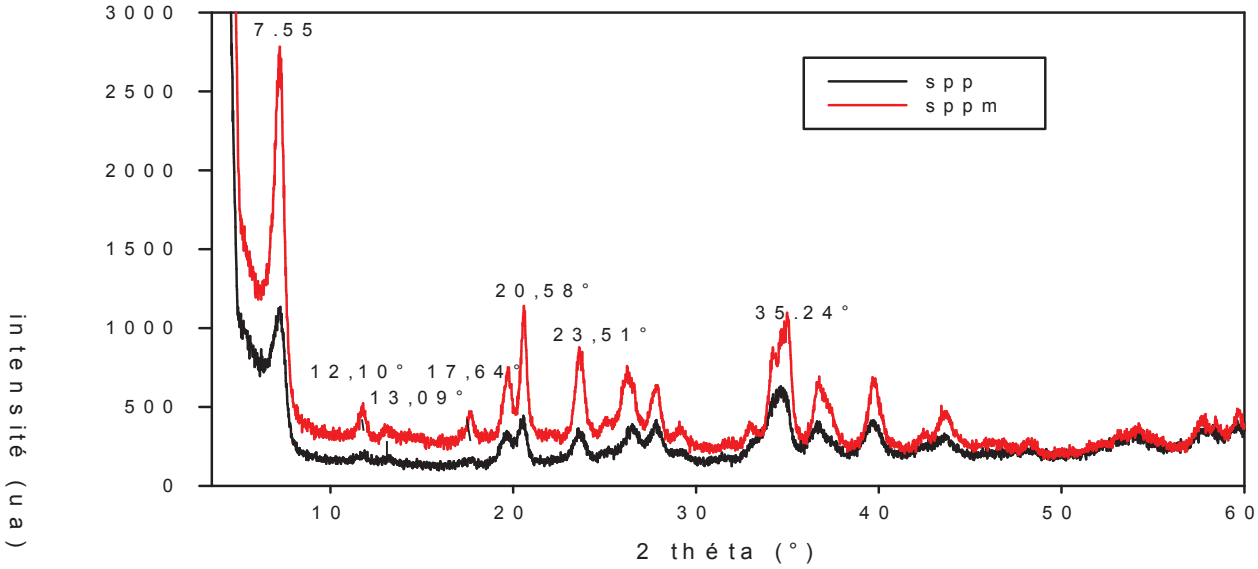


Figure III.6 : diffractogrammes de la sépiolite pure et la sépiolite pure modifier

On observe que les deux spectres sont pratiquement identiques, ainsi on observe un pic à 2Θ= 7.55° correspondant à une distance de 11.72 nm qui caractérise la raie principale de la sépiolite. On note aussi d'autre raies caractéristique aux angles 2Θ= 12.10°,13.09°,17.64°,20.58°,23.51°,35.24° correspondant aux distance de 7.34nm ,6.79 nm, 5.08 nm, 4.38 nm, 3.86 nm, 2.66 nm. On conclue que le traitement organophile de la sépiolite n'a aucun effet sur sa structure cristallographique contrairement au cas des montmorillonites, car il s'agit d'une adsorption et non pas d'un échange cationique.

En effet le traitement organophile de la montmorillonite entraine une augmentation de la distance interfoliaire entre les feuillets de l'argile, ce qui n'est pas le cas de la sépiolite qui est de structure fibreuse [70].

I.B.3. Analyse de la structure chimique par IRTF

Les spectres infrarouges correspondant à la sépiolite pure et modifiée sont présentés dans la figure III.7.

La sépiolite pure présente plusieurs bandes d'absorption qui sont :

- La bande centrée à 3688 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de groupement hydroxyle appartenant au (Mg_3OH) attaché aux ions Mg^{2+} octahydrique situé dans le bloc intérieure de la sépiolite et la sépiolite modifieé.

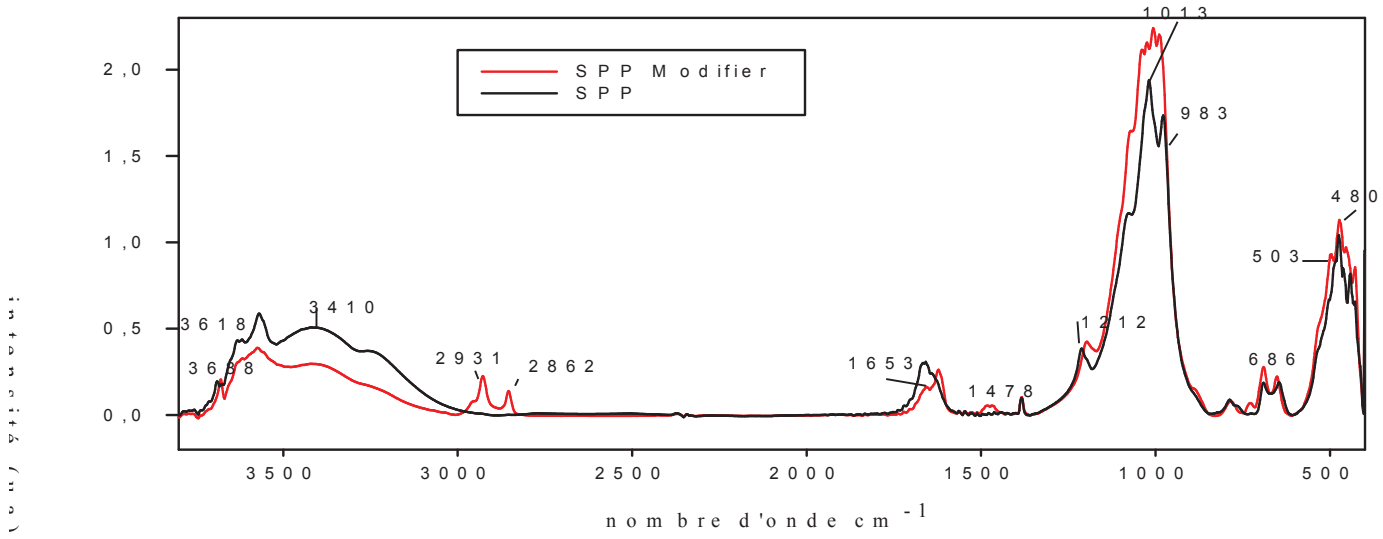


Figure III.7. Spectre IRTF de la SPP et la SPPM

- La bande située à 3618 cm^{-1} est attribué aux deux liaisons simples Al-OH ou Mg-OH.

-Une bande large est observé à 3410 cm^{-1} est due aux fortes vibrations de l'hydrogène liée aux H-O-H.

-La liaison simple Si-O coordonne avec les bandes 1212 ,1013 et 983 cm^{-1} entant que liaison de vibration.

-La bande intense à 1013 cm^{-1} représente l'élongation de Si-O dans la couche tétrahydrique du groupement Si-O-Si.

- deux pics aux environs de 686cm^{-1} représentent la vibration de MgOH dans les deux sépiolites.

- La bande centrée à 503 cm^{-1} est liée aux liaisons de vibrations Si-O-Al de la couche octahydrique dans les deux sépiolites.

-La bande observée à 480 cm^{-1} est liée aux liaisons de vibrations Si-O-Si dans les deux sépiolites.

Après modification on remarque l'apparition de nouveaux pics :

-Deux bandes centrées à 2862 à 2931cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux vibrations d'élongations symétrique et asymétrique des groupements méthylènes (CH_2, CH_3) [52].

-Une bande à 1478 cm^{-1}corespond à une forte intensité d'absorption du groupement fonctionnelle alkyl méthylène CH_2 liée.

- Et une bande à 1653cm^{-1} qui correspond à la déformation des (OH) de l'eau.

De plus, on observe une diminution de l'intensité de la bande d'absorption située entre 3700-3000 cm^{-1} qui s'explique par le caractère organophile de la sépiolite après modification.

Ces résultat confirme ceux trouver par l'analyse élémentaire (EDAX) ainsi que la modification de la sépiolite sans altéré sa structure [71].

PARTIE II : CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES PHBV/HALLOYSITE ET PHBV/SEPIOLITE

II.A. Caractérisation du PHBV

II.A.1. Analyse de la morphologie par MEB du film PHBV

La figure III.8 représente l'image obtenue par MEB du film PHBV vierge

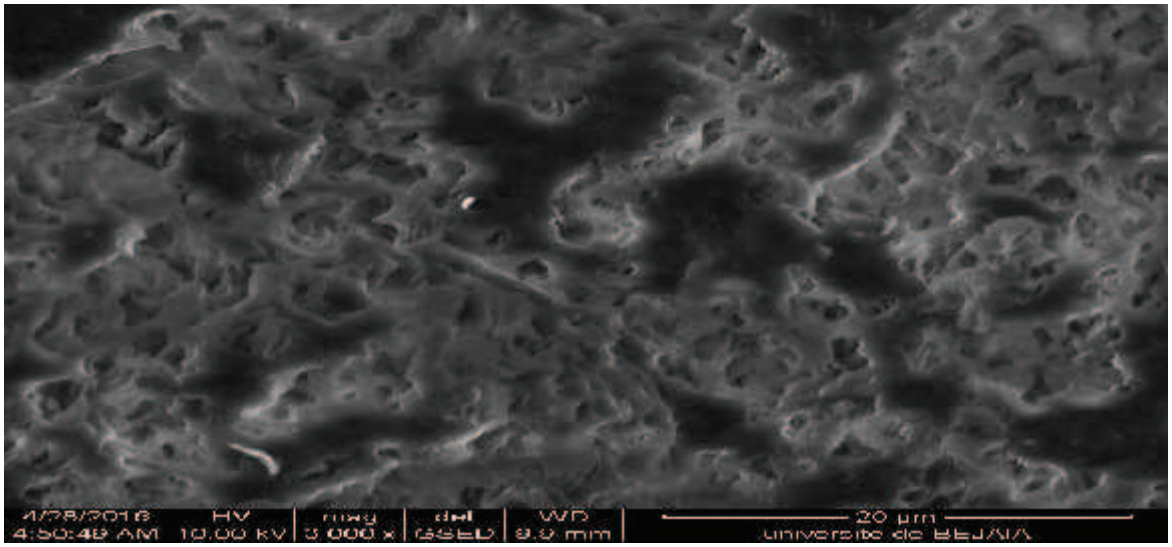


Figure III.8 : Image obtenue via le MEB du PHBV

La micrographie MEB du PHBV présente une surface lisse, homogène et régulière (Figure III.8) [72]. Il apparaît important de noter que, le PHBV se dégrade rapidement sous l'effet de la focalisation du faisceau d'électrons sur l'échantillon [73], ce qui nous empêche d'obtenir des clichés à des grandissements importants avec le microscope.

On remarque aussi sur l'image des micros vides sur la surface fracturée du PHBV qui sont dus à l'évaporation du solvant.

II.A.2. Analyse par Diffraction des rayons X

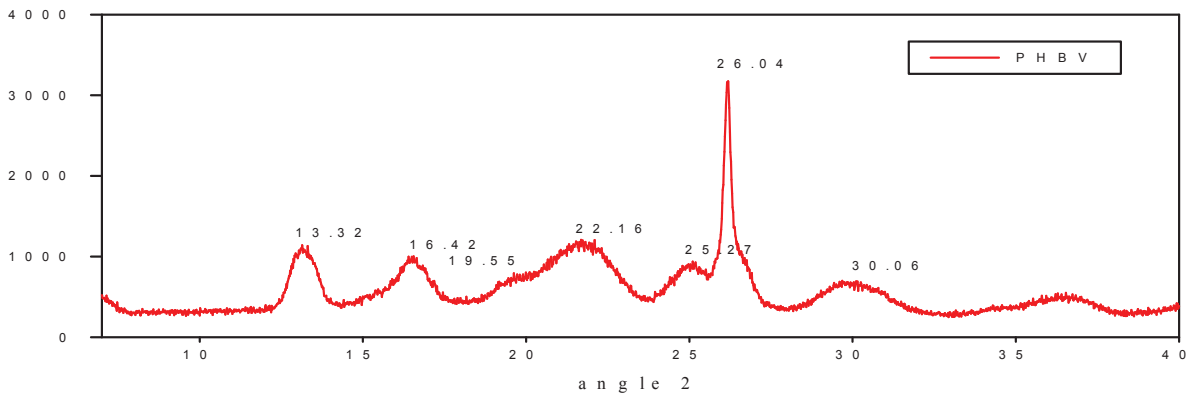


Figure III.9 : Diagrammes de diffraction des rayons x du PHBV

Comme attendu, le diagramme DRX de PHBV vierge de la figure III.9 ne présente aucun pic dans l'intervalle 2° et 8 °. Ce résultat est en accord avec la littérature [74]. Ce spectre montre la présence d'une phases cristalline justifiées par la présence des pics aux angles 2Θ=13.32°, 16.42°, 19.55°, 22.16°, 25.27°, 26.04° , 30.06° correspondants respectivement aux plans de diffraction (020),(110),(021),(111),(121),(040), (002), de la phase cristalline orthorhombique [75.76].

II.A.3.Analyse de la structure chimique par IRTF

La figure III.10 illustre le spectre IRTF du PHBV vierge qui révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption, on cite :

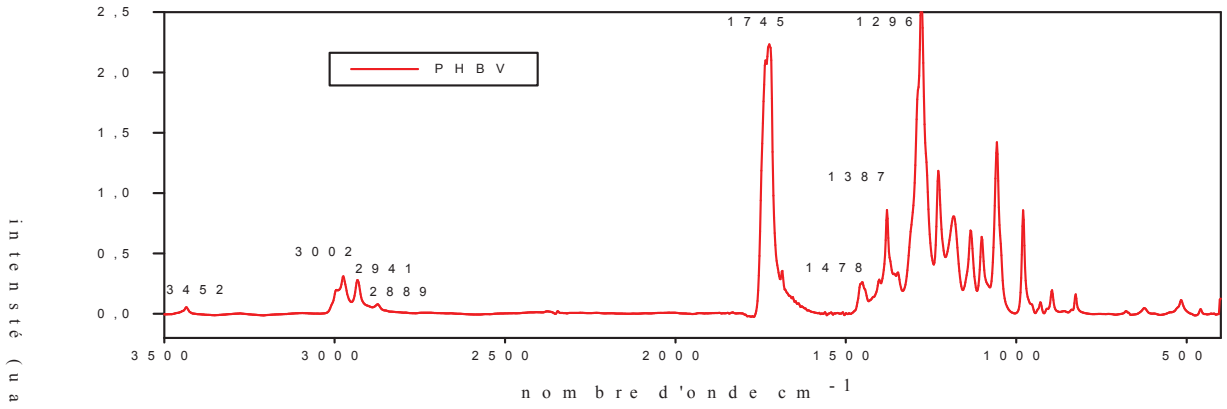


Figure III.10 : Spectre IRTF du PHBV

-Un pic assez étroit situé à 3452 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison -OH.

-Une série de bandes avec des pics centrés à 3002, 2941,2889 cm^{-1} qui sont attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement CH_3, d'élongation asymétrique du groupement CH_2 et de l'élongation symétrique du CH_3.

-Une bande intense centrée a 1745 cm^{-1} attribuée à l'élongation des groupements carbonyles C=O des esters.

- Une très large bande avec des pics à 1478,1387, 1296 cm^{-1} correspondants dans l'ordre, aux vibrations de déformation du CH_3, à l'élongation du groupement C=O des esters, à la vibration de la liaison C-O-H respectivement.

- Une série de pics caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-C sont caractérisée par des bandes d'absorption localisées entre 800 et 1000 cm^{-1}. Ces résultats correspondent à ceux trouvés dans la littérature [77].

II.B. Caractérisation Des films PHBV/ Halloysite

II.B.1. Analyse de la morphologie par MEB du film PHBV/HNTs

La figure III.11 montre les morphologies des nanocomposites PHBV/HNT (HCl) (a) et PHBV/HNT (NaOH) (b).

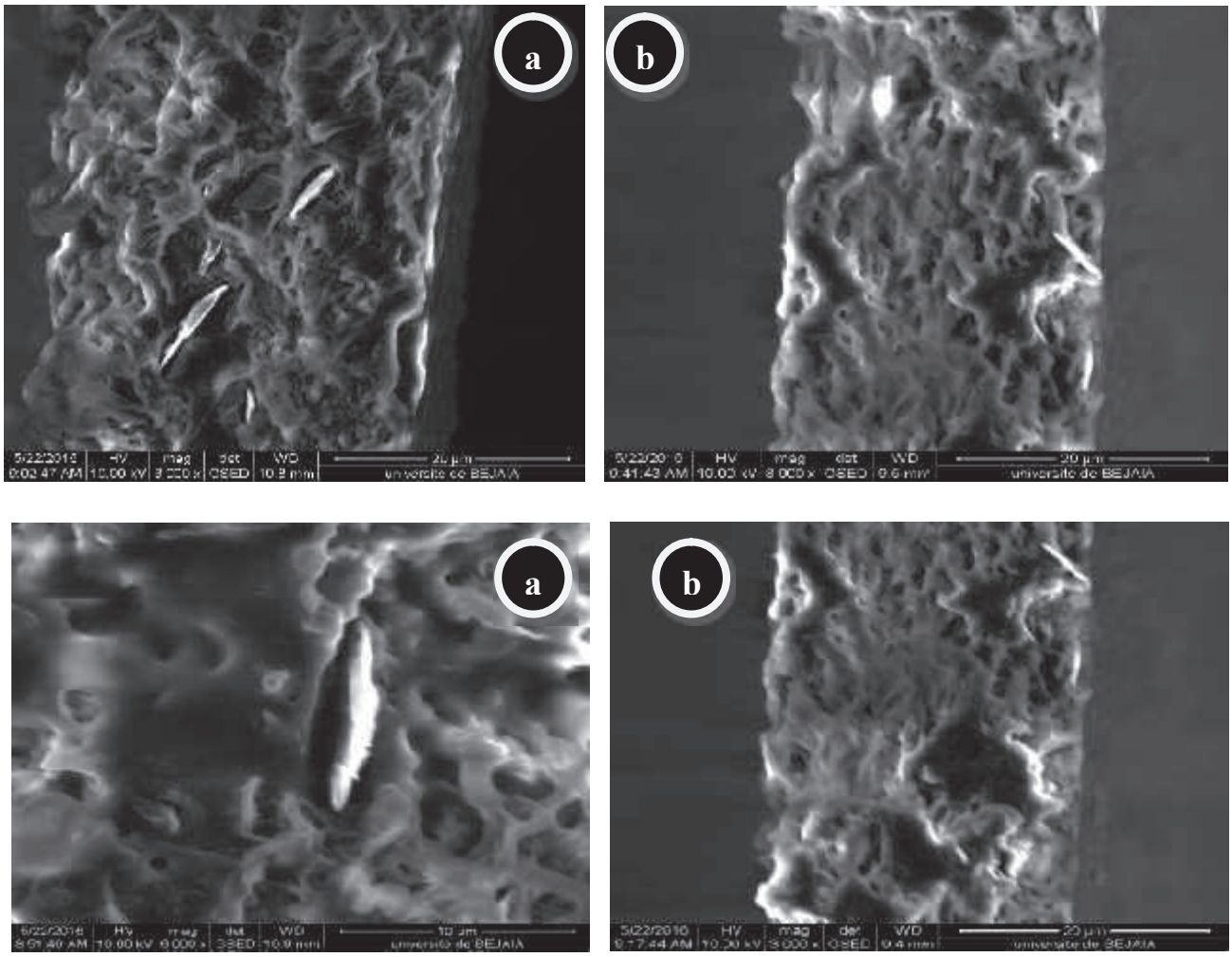


Figure III.11 : Analyse MEB du PHBV/HNT(HCl) (a), PHBV/HNT(NaOH) (b).

Les images (a) et (b) permettent d'évaluer l'état de dispersion de l'halloysite dans la matrice PHBV. On observe sur la figure relative au PHBV/HNT (HCl) une dispersion d'agrégats dont la taille varie entre 4.6 et 16.8 µm. Ces agrégats présentent une mauvaise adhésion interfaciale avec la matrice qui se traduit par un décollement entre les particules et le PHBV.

On peut donc conclure qu'il existe une incompatibilité entre la nanocharge et la matrice d'où la formation d'un micro-composite.

La micrographie MEB du PHBV/HNT (NaOH) montre également la présence de particules de tailles comprissent entre 4 et 13.5 µm. La taille moyenne de ces particules est inferieure à celle observé dans le film PHBV/HNT(HCl).

On remarque aussi la diminution du nombre de particules qui est évalué à 4 dans (a) et 2 particules dans (b). Les particules observés dans le PHBV/HNT(NaOH) sont imprégnés de manière plus profonde dans la matrice d'où une meilleure adhésion interfaciale et donc une meilleur compatibilité.

En résumé, le traitement de l'halloysite avec le NaOH permet une meilleure dispersion de cette nanocharge dans la matrice PHBV.

II.B.2. Analyse par Diffraction des rayons X

Les figures III.12 et III.13 présentent les spectres DRX des nanocomposites PHBV/HNTs centré à 2Θ = 11°, 2Θ=15° et à 2Θ = 7°, 2Θ=40° respectivement.

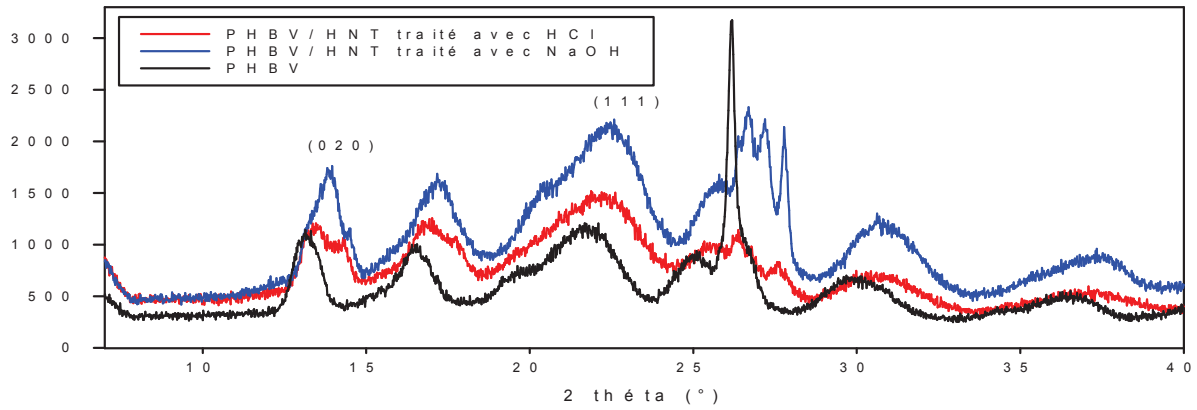


Figure III.12 : Spectres DRX du PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH).

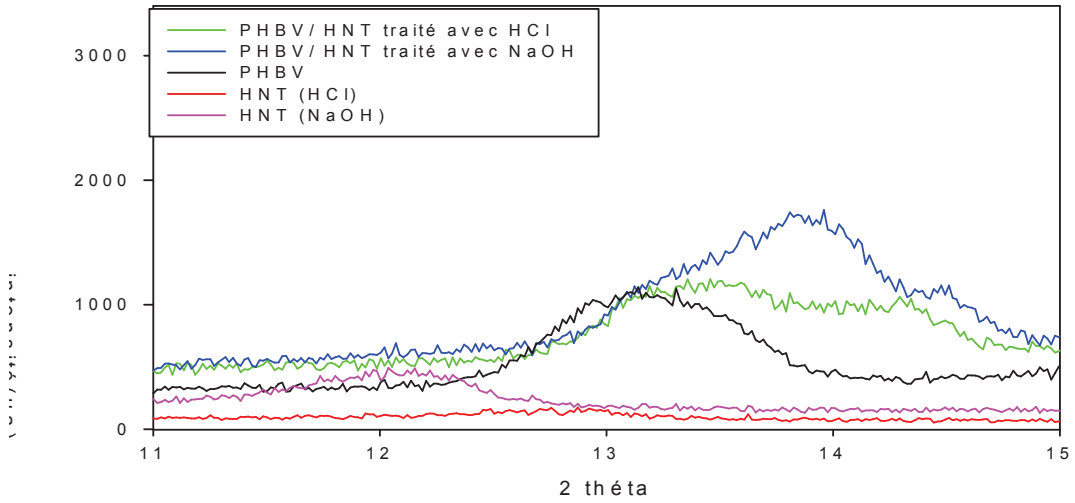


Figure III.13 : Spectres DRX du PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH), HNT traité avec HCl, HNT traité avec NaOH centré entre 11-15°.

On remarque sur le diagramme la disparition du pic caractéristique (001) de l'halloysite dans les films PHBV/HNT(HCl) et PHBV/HNT(NaOH). L'halloysite étant de structure nanotube, il n'est pas attendu d'observé une augmentation de la distance interfoliaire comme dans le cas des montmorillonites. On ne peut donc évaluer l'état de dispersion à travers la DRX. La disparition de ce pic est probablement due au taux de charges qui est faible (3%). L.N.Carti et al [78] ont observé le pic (001) caractéristique de l'HNT dans le PHBV avec une intensité très faible et ce avec un taux de 5% qu'ils ont attribué à un effet de dilution (taux de charges faible).

La figure III.13 montre les spectres DRX des films PHBV/HNTs dont laquelle on remarque la présence des pics de diffraction caractéristique du PHBV dans les films PHBV/HNTs (HCl, NaOH), avec un décalage vers des angles de diffraction plus élevée. Par exemple, le pic du plan de diffraction (020) qui apparait a un angle de 13.32° dans le film PHBV se décale vers un angle qui est égale à 13.4° dans le PHBV/HNT(HCl) et 13.8 dans le PHBV/HNT(NaOH).

De plus, on constate un élargissement du pic (111) ainsi que la diminution de son intensité les films PHBV/HNTs en comparaison au film du PHBV vierge. Ce résultat s'explique par la formation de cristaux moins parfaits avec l'ajout de l'argile [78].

Le taux de cristallinité à été calculé et les résultats sont présents dans le tableau III.1. On note la diminution du taux de cristallinité avec l'ajout de la nanocharges qui est plus prononcé dans le cas de l'HNT(NaOH) ce qui suggère que l'halloysite empêche le processus de cristallisation de la matrice [79] et par l'existence d'interactions entre le polymére et la charge selon Narenda K. Singh et coll [80].

On peut donc conclure que l'HNT traité avec NaOH est mieux dispersé d'où une diminution plus importante du taux de cristallinité et un élargissement du pic (111) ce qui est on accord avec les résultats du MEB.

Tableau III.1. Taux de cristallinités des films PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH).

FORMULATIONS	TAUX DE CRISTALINITE Xc %
PHBV vierge	50.35
PHBV/HNT traite par HCl	48.53
PHBV/HNT traite par NaOH	35.50

II.B.3. Analyse de la structure chimique par IRTF

Les figures III.14, III.15 Et III.16 montrent les spectres IR-TF du PHBV et de ses nanocomposites donnés dans trois régions différentes à savoir : 3800-2800cm^{-1}, région carbonyle entre 2000-1500cm^{-1} et 1500-500cm^{-1}, respectivement.

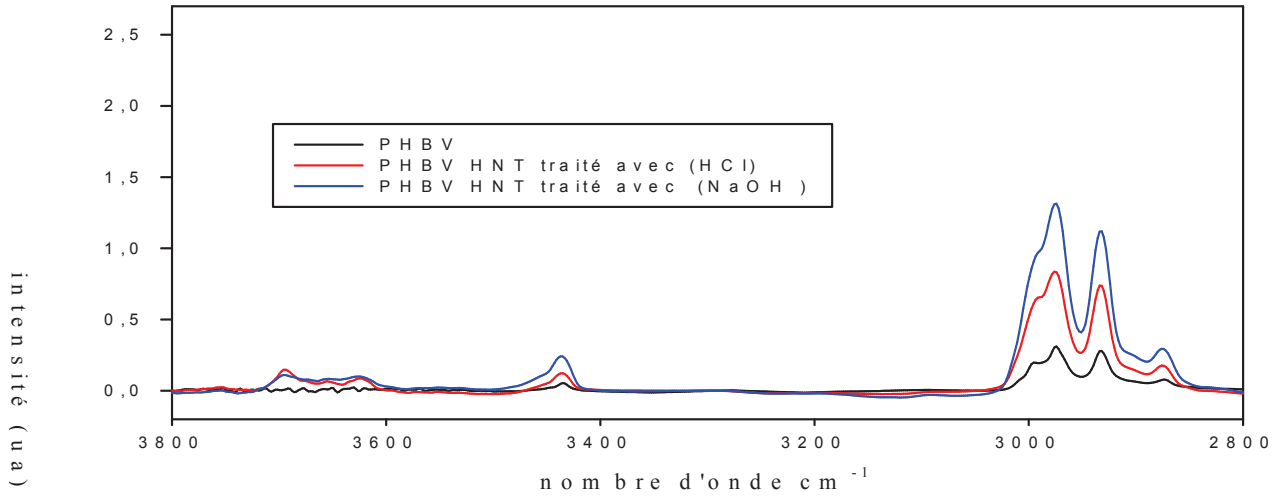


Figure III.14 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH) dans la région 3800-2800 cm^{-1}.

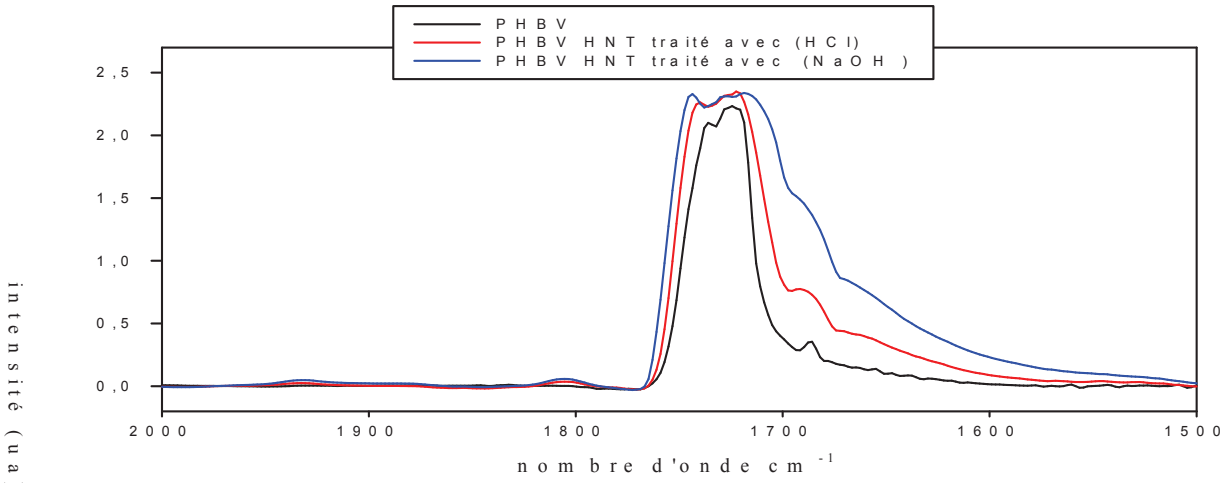


Figure III.15 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH) dans la région 2000-1500 cm^{-1}.

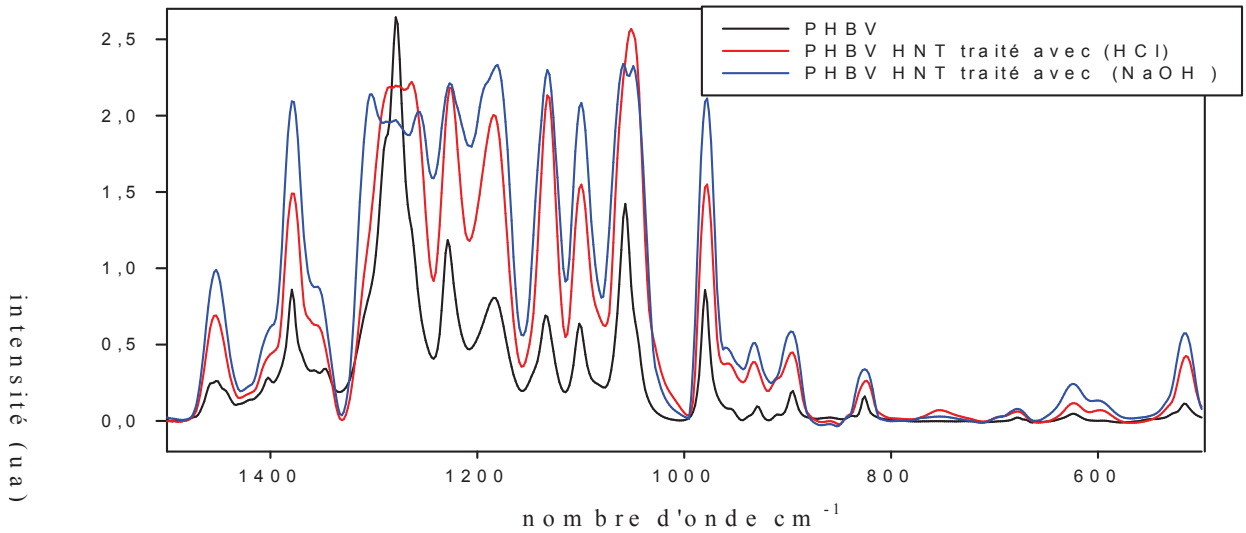


Figure III.16 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/HNT(HCl), PHBV/HNT(NaOH) dans la région 1500-500 cm^{-1}.

Les résultats obtenus nous permettent de remarquer que certaines bandes d'absorption du PHBV ne sont que légèrement affectées par l'ajout des deux halloysites. En effet, on retrouve les mêmes bandes d'absorption que celle observé dans le film PHBV seul. Dans la région centrée à 3700-3600 cm^{-1}, on remarque l'apparition de deux pics d'absorption dans les nanobiocomposite (figure III.14) et qui sont assignés aux vibrations de groupements hydroxyle de la surface interne de l'halloysite [3].

II.B.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Les propriétés thermiques (température de cristallisation et température de fusion) du PHBV et des nanocomposites PHBV/HNTs à un taux de 3% en nanocharges sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2. Valeurs de Tc, et Tf obtenues par analyse DSC du PHBV et des PHBV/HNTs.

échantillons	Tc (°c)	Tf (°C)
PHBV	121.0	178.2
Halloysite traité avec HCl	120.7	176
Halloysite traité avec NaOH	118.6	174.9

Les résultats du tableau III.2 indiquent que l'incorporation de l'HNT traité avec HCl n'affecte pas les températures de cristallisation et de fusion du PHBV. Par ailleurs, l'ajout de l'HNT traité avec NaOH induit une légère diminution des températures de cristallisation et de fusion. Ce résultat concorde avec les résultats DRX qui montre la formation de cristaux moins parfaits avec une diminution du taux de cristallinité d'où une diminution de Tf.

II.C. Caractérisation des films PHBV/ Sépiolites

II.C.1. Analyse de la morphologie par MEB

La morphologie des nanobiocomposites PHBV/sépiolites a été examinée par MEB et comparée à celle du PHBV vierge. La figure III.17 montre les micrographies des surfaces fracturées des films PHBV/sépiolite non modifiée (a) et PHBV/sépiolite modifiée (b) à 3 % en masse

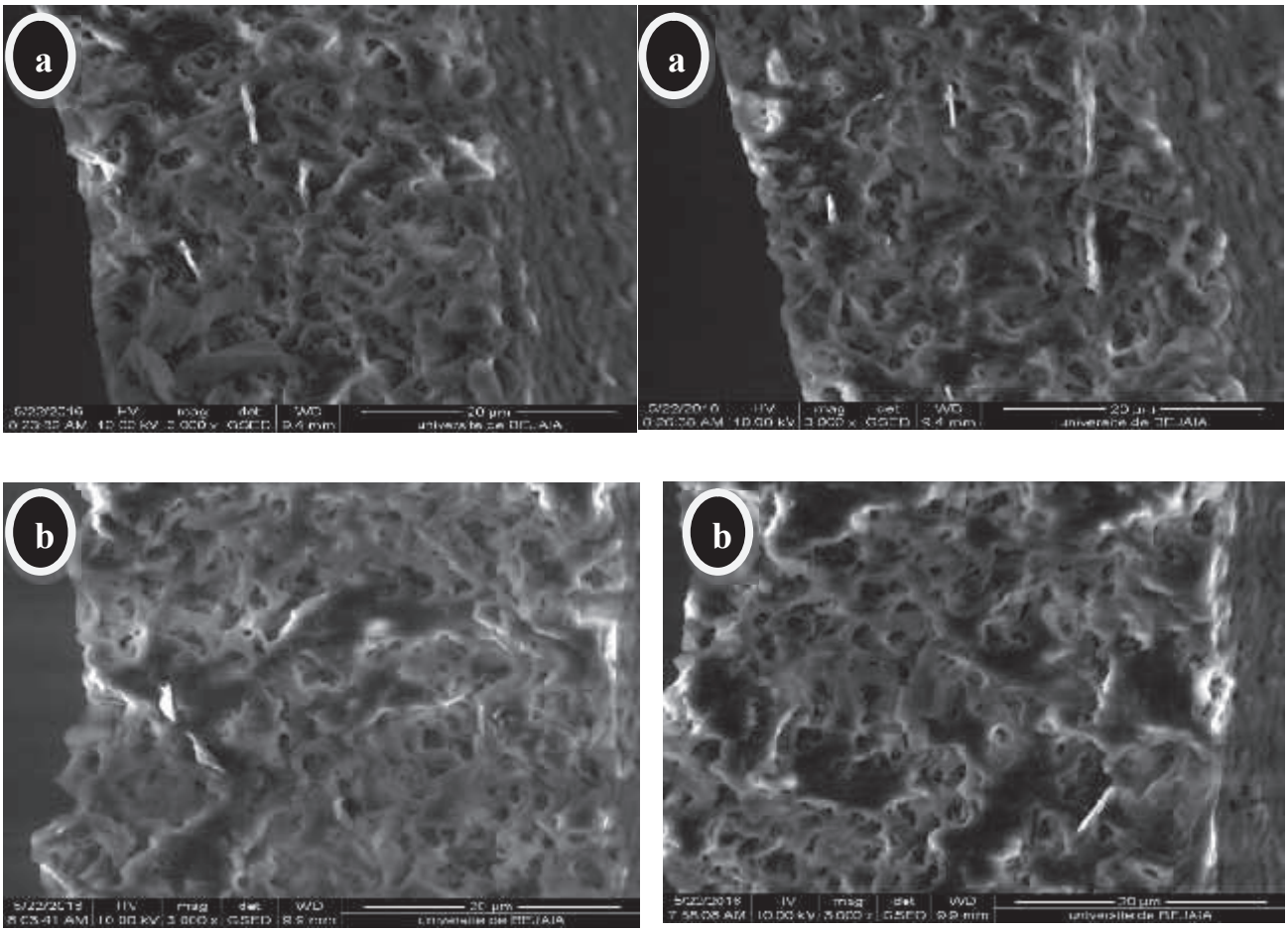


Figure III.17 : Micrographies en MEB du PHBV/SPP (a), PHBV/SPPM (b)

Les images obtenues par MEB montrent que les films présentent des micropores qui peuvent s'expliquer par la volatilisation du solvant utilisé.

Les micrographies MEB des films (a) PHBV/ SPP illustre la présence d'agrégats de taille allant de 1.38 à 6.38 µm. Le nombre moyen d'agrégats est estimé à 3 particules sur

une surface de 1815.61 µm^2 .Ces particules sont bien dispersées dans la matrice et semble avoir une bonne adhésion avec le PHBV.

Après modification, les micrographies (b) du film PHBV/SPPM montre également la présence d'agrégats mais dont le nombre et la dimension est plus faible en comparaison avec le PHBV/SPP.

En effet, le nombre de particules calculé sur la même surface varie entre 1 à 2 et la taille entre 3.88 et 7.5 µm. Ces particules sont bien distribués et présente également une bonne compatibilité avec la matrice.

On peut conclure que la modification de la sépiolite a permis de réduire la taille et le nombre d'agrégats dans les nanobiocomposites élaborés.

II.C.2. Analyse par Diffraction des rayons X

La figure III.18 montre les spectres DRX des nanocharges de la sépiolite (SPP), et la sépiolite modifié (SPPM) et des films PHBV et nanobiocomposites PHBV/SPP et PHBV/SPPM entre 4 et 15°.

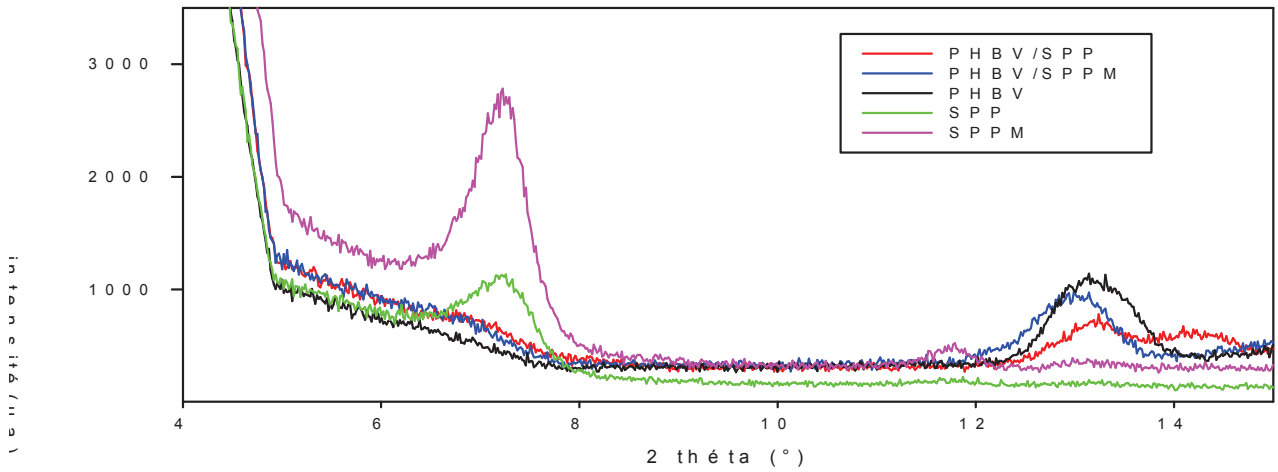


Figure III.18 : Spectres DRX du PHBV, PHBV/SPP, PHBV/SPPM, SPP, SPPM.

Selon la figure III.18 le premier pic de diffraction de la sépiolite est observé à 7.2° disparait dans les spectres de diffraction des films PHBV/SPP et PHBV/SPPM. Cela est probablement dû à la faible concentration (3%) de la charge dans la matrice.

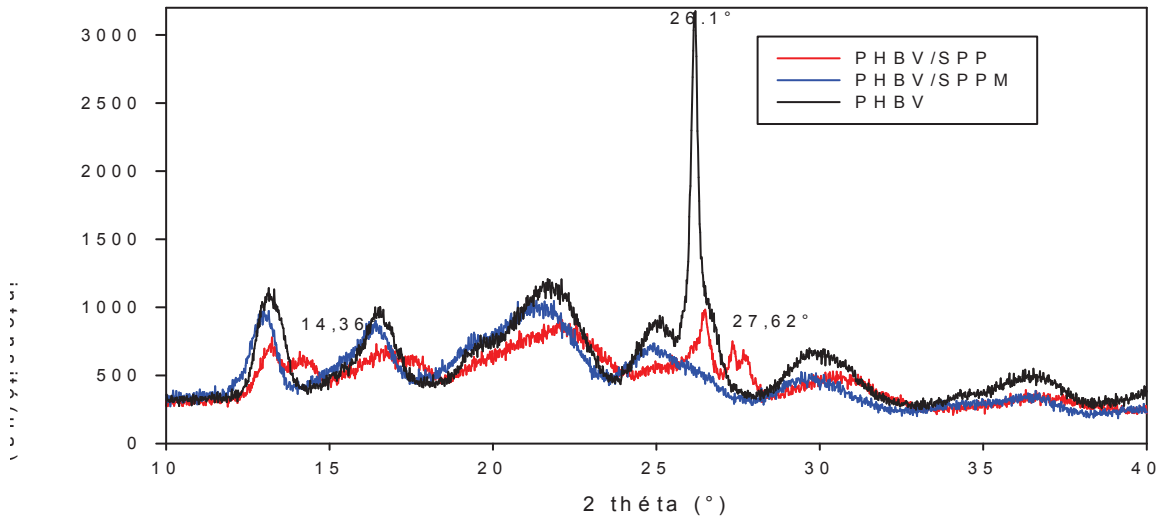


Figure III.19 : Spectres DRX du PHBV, PHBV/SPP, PHBV/SPPM.

La figure III.19 montre les spectres DRX obtenus des films PHBV, PHBV/SPP et PHBV/SPPM entre 10 et 40°. On constate sur le spectre du PHBV/SPP un décalage des pics de diffraction caractéristique du PHBV vers les grands angles avec apparition de deux pics à 14.36° et à 27.62°. Ce résultat suggère une modification de la structure cristalline de PHBV avec l'ajout de la sépiolite [81].

On remarque également une diminution de l'intensité des pics en particulier celui à 26.1°. Le taux de cristallinité du PHBV/SPP est de 45% alors que celui du PHBV est de 50.35 %. Il s'avère donc que la sépiolite n'a pas d'effet nucléant sur le PHBV mais provoque la formation de sphérolites moins parfaite. Ceci est lié aux fortes interactions entre la matrice et la charge.

Après modification de la sépiolite les pics caractéristique du PHBV restes inchangés. Néanmoins, on note la disparition du pic à 26.1°. Le taux de cristallinité du film PHBV/SPPM reste proche de celui du PHBV.

On peut donc constaté d'après ces résultats obtenue par DRX que la sépiolite non modifiée présente probablement de meilleure interaction avec le PHBV par apport à la sépiolite modifiée.

Tableau III.3. Taux de cristallinité des films PHBV, PHBV/SPP PHBV/SPPM.

FORMULATIONS	TAUX DE CRISTALINITE Xc %
PHBV vierge	50.35
PHBV/sépiolite pur	45.61
PHBV/sépiolite modifié	50

II.C.3. Analyse de la structure chimique par IRTF

Les figures III.20, III.21, III.22 montrent les spectres IRTF des films du PHBV, PHBV/SPP et PHBV/SPPM enregistrés dans les régions 3800-2000 cm^{-1},1900-1500 cm^{-1},1000-500 cm^{-1}, respectivement.

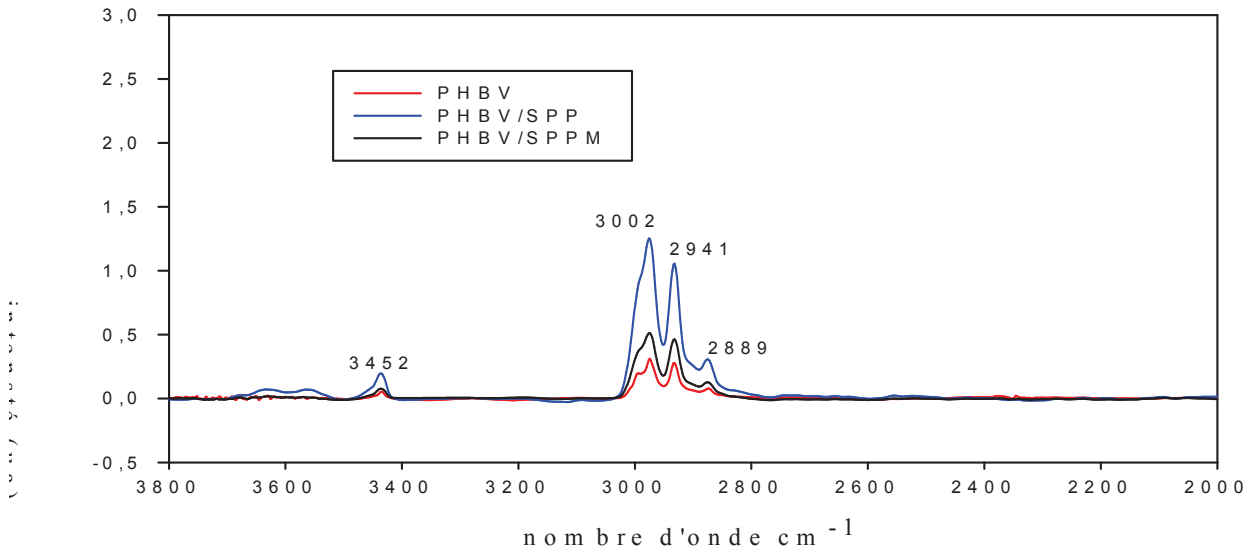


Figure III.20 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/SPP, PHBV/SPPM dans la région 3800-2000 cm^{-1}

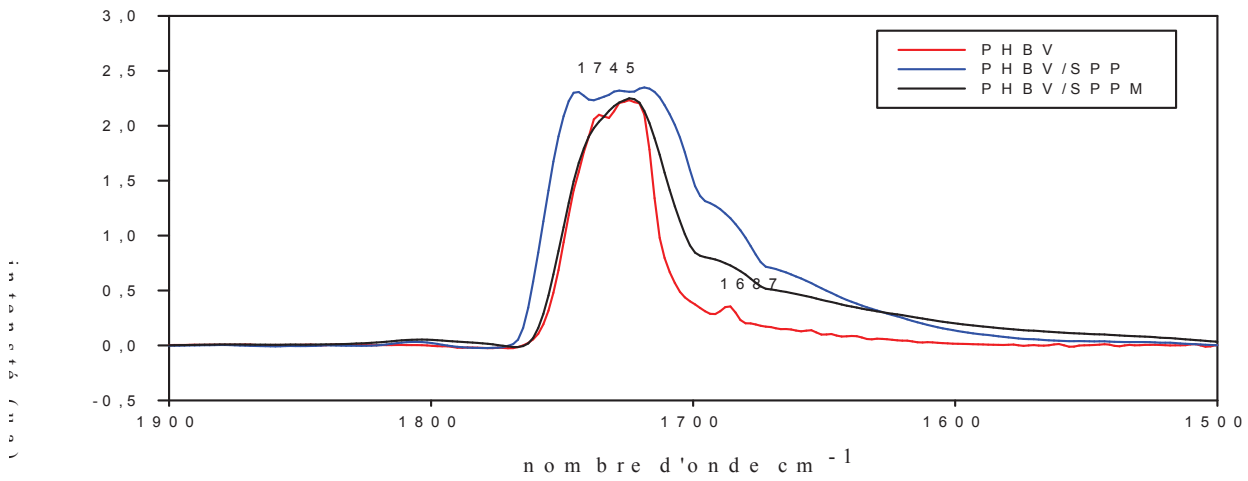


Figure III.21 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/SPP, PHBV/SPPM dans la région 1900-1500cm^{-1}

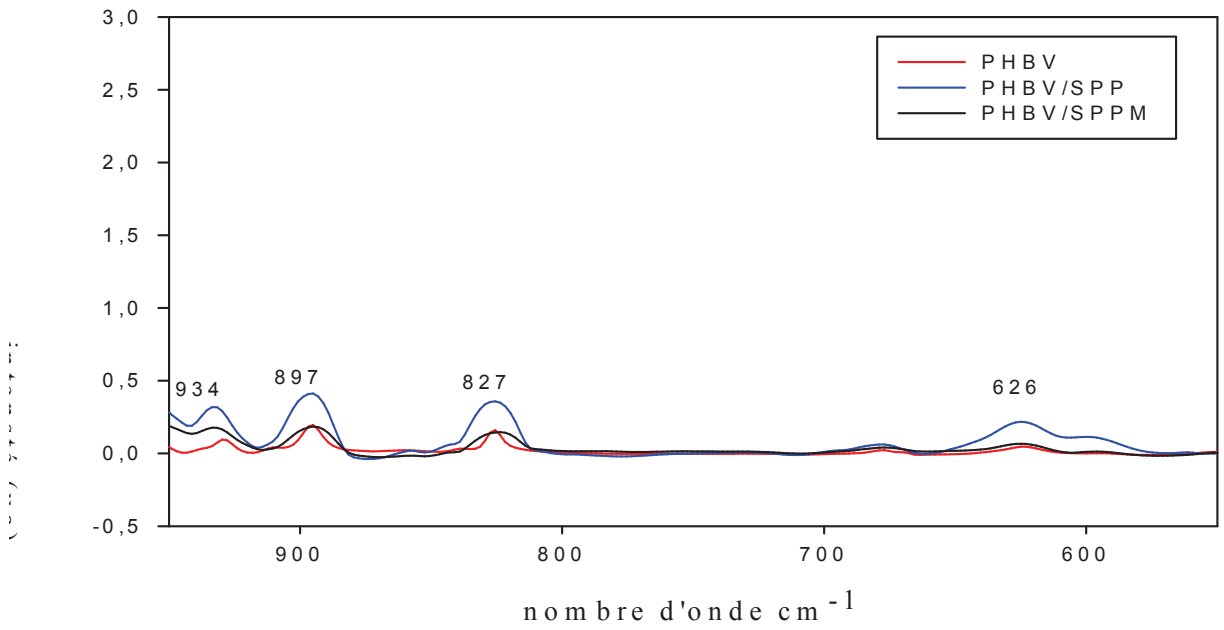


Figure III.22 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/SPP, PHBV/SPPM dans la région 1000-500cm^{-1}

L'influence de l'ajout de la sépiolite à la matrice PHBV a été étudié par spectroscopie IR-TF afin d'identifier les changements structuraux. L'analyse effectuées nous permet de voir qu'il ya une grande similitude entre les spectres IRTF des nanobiocomposites et celui du PHBV vierge. En effet, on remarque la même allure des différents spectres indiquant l'apparition des mêmes bandes d'absorption avec la même évolution des espèces chimiques en présences [70].

II.C.4. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) du PHBV/ Sépiolite :

Les propriétés thermiques obtenues par DSC sont regroupées dans le tableau III.4. Ce dernier rapporte les valeurs des températures de cristallisation et de fusion du PHBV et des nanocomposites PHBV/sépiolites à un taux de 3% en masse de nanocharges.

Tableau III.4. Valeurs de T_c, et T_f obtenues par analyse DSC du PHBV et de PHBV/sépiolites.

échantillons	Tc (°c)	Tf (°C)
PHBV	121.0	178.2
PHBV/Sépiolite pur	122.5	177.7
PHBV/Sépiolite modifiée	124.7	175.3

Les résultats indiquent que la température de cristallisation augmente et celle de fusion diminue avec l'incorporation de la sépiolite modifiée. La diminution de la capacité du PHBV à se cristalliser en présence d'argile organo-modifiée pourrait s'expliquer par l'existence d'interactions entre l'argile et la matrice entravant ainsi la mobilité et la flexibilité des chaînes polymères, ce qui provoque par conséquent, une gêne dans la croissance des cristallites [82]. Cependant, l'ajout de la sépiolite non modifiée n'a pas beaucoup d'effet sur les températures T_c et T_f.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif l'élaboration et la caractérisation des nanobiocomposites à base d'un biopolymère qui est le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) et de deux charges l'halloysite (HNT) et la sépiolite (SP) à un taux de 3%. Les films nanobiocomposites sont préparés par voie solvant.

Au terme de nos expériences et investigations et sur la base des différents résultats expérimentaux obtenus, on a pu tirer les principales conclusions suivantes :

- Les analyses de caractérisation EDAX et IRTF sur les nanocharges d'halloysite révèlent que le protocole de purification de l'HNT avec le NaOH est meilleur que celui avec le HCl. Les deux traitements n'ont pas altérés la structure tubulaire et la longueur des nanotubes.
- L'étude par DRX montre que malgré l'élimination des matières organiques dans la nanocharge des impuretés existent toujours en faibles quantités (à l'état de trace) tel que le quartz et l'alunite.
- Les résultats de l'EDAX, DRX et IRTF relatifs à la sépiolite modifiée montrent que la modification organophile de la nanocharge a été réalisée avec succès sans affecté sa structure fibreuse.
- Les images MEB révèlent une incompatibilité entre la l'HNT (HCl) et la matrice PHBV contrairement à l'HNT traité avec NaOH qui présente une bonne adhésion interfaciale. Ces résultats concordent avec ceux de la DRX et de la DSC qui ont montré une diminution du taux de cristallinité et de la température de fusion avec l'HNT traité avec NaOH.
- La modification organophile de la sépiolite a permis la réduction de la taille et du nombre d'agrégats dans les nanocomposites et d'améliorer la compatibilité avec la matrice.
- Les résultats DRX et DSC sont en parfait accord avec ceux du MEB qui ont révélé que la sépiolite modifiée présente de meilleures interactions avec le PHBV par apporte a la sépiolite non modifiée.

PERSPECTIVES

- Il apparait intéressant de compléter les teste déjà effectués (DRX, IRTF, MEB, EDAX) pour enrichir l'étude on utilisant d'autre méthodes de caractérisation telle que les propriétés mécaniques (teste de traction,…), thermique (ATG) (température de transition vitreuse) et les propriétés barrières (perméabilités au gaz).
- Elaboration par voie fondu des nanocomposites PHBV/HNTs et PHBV/SP.
- Elaboré la même étude par voie fondu afin de comparer les résultats.
- Amélioré la compatibilité du PHBV/ halloysite par l'ajout d'un agent modifiant ou en modifiant l'HNT par des organosilanes.

[1] G. Thibaut, « Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques _a base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) », l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.

[2] D. Garmia Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1-2014

[3] D .KERSANI, H .KENNOUCHE, «Etude de l'influence du vieillissement naturel sur la structure chimique et les propriétés physiques de nanobio-composites PHBV/HNTs», Université A.MIRA –BEJAIA 2011.

[4] S. CHAOUI, « Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère : Approche expérimentale», Université Ferhat Abbas-Sétif,

[5] N. KESRI, «Contribution à l'étude minéralogique du gisement de kaolin de Jijel», L'université Mohamed Boudiaf –Usto- Oran13/11 /2014.

[6] M. AUDENAERT « Les bioplastiques de performance », ArkemaRnew,- Mont-St-Aignan, 12/10/2011.

[7] F. JBILOU, P. DEGRAEVE, I. SEBTI, «Synthèse sur les différentes méthodes d'évaluation de la biodégradabilité des polyméres a base de ressources renouvelables », Université Claude Bernard Lyon 1.

[8] L. AVEROUS, « biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review », Journal of macromolecular science-polymer review, C44 (3), 231-274, 2004.

[9] G. CASTELAN « polyméres biodégradables», techniques de l'ingénieur , bio4150-2010

[10] PAGGA, U, D, B, beimbom, et **M.Yamamoto** «biodegradability and compostability of polyméres –test method and criteria for evaluation. », journal of environnemental polymére degradation, 4,173-178, 1996.

[11] V. RENAVANT FABRE, « Etat des lieux concernant les thermoplastiques non biodégradables commerciales issus de ressources naturelles», (C.U.E.F.A) ,12/06/2008.

[12] D. RUTOT, P. DUBOIS, «Chimie des matières renouvelables», chimie nouvelle-N° 86, juin 2004.

[13] A. C. DECRIAUD, V. B. MAUREL, ET F. SILVESTRE, « Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials, Review and perspectives in block Copolymers Polyelectrolyte biodegradation », 207-226, 1998.

[14] R. W. LENS, «Biodegradable polymers, advances in polymer Scienc», 107, 1-40, 1993.

[15] AIMESTHER OJITO BETANCOURT, «Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse», Université du Québec à Montréal, Janvier 2008.

[16] S.BRUZAUD, « La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites», Université de Bretagne-sud, 2006.

[17] S.MARCEAU, « Architecture mutuelle et propriétés mécaniques de nanocomposites», thèses de doctorat, université de Savoie, 2003.

[18] N .QUELENIS, «Fiche technique : emballage et nanocomposites», Avril 2007.

[19] M. TATOU, «Nanocomposites modèles silice-latex : Etude des propriétés rhéologiques et de la structure des charges et des chaines par diffusion de Neutron aux Petits Angles», Université Montpelier 2,29 /11 /2010.

[20] F. PEURTON, « Nanocomposites a matrice thermoplastique et renfort plaquettaire : relations élaboration-structure-propriétés», Université Lille 1,2008.

[21] F. BLAKE, « Les nanocomposites à matrice polymère», Agence Rhône-Alpes pour la Maitrise des Matériaux, Décembre 2001.

[22] M. LAETITIA, S.MOTICELLI, «Renforcement des polyméres par des nanocharges», 19 /04/2007.

[23] M.ELBAZ, «Les nanocomposites à matrice organique», 2004/2005.

[24] STEPHANE BRUZAUD, «La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nanocomposites», Habilitation à diriger des recherches, Université de Bretagne-sud, 2 Juin 2006.

[25] J.M. THOMASSIN, CH. JÉRÔME, « Les nanocomposites à base de polymères: vers de nouveaux matériaux légers ultraperformants», Centre d'Étude ET de Recherche sur les Macromolécules (CERM), Université de Liège, *2013.*

[26] A. OKADA, M. KAWASUMI, A. USUKI, Y. KOJIMA, T. KURAUCHI, O. KAMIGAITO, « Nylon 6-Clay hydride mater Res», Proc, 171, 45-50, 1990.

[27] P. COUSIN, P. WANG, B. BENMOKRAN, «Preparation and Characterization of Nanoclays and their Composites with Vinyl ester resin and study of water absorption », soumis au journal of Composite Materials, 2004.

[28] L. MEDDOUR, S. MOUSSAOUI, « Etude de la dégradation de films de nanocomposites PLA/Cloisite 30B sous irradiation gamma par viscosimétrie et spectroscopie IRTF», université A.MIRA ,2011.

[29] S. MARCEAU, « Architecture multi échelle et propriétés mécaniques de nanocomposites», thèse de doctorat INSA de Lyon, 26mai2003.

[30] M.ROBERT, « Le sol: interface dans l'environnement, ressource pour le Développement, Masson, Paris », 1996.

[31] ESLINGERE. ET **PEAVER,** « Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course22.Soc.Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA », 1988.

[32] G. MILLOT, «Géologie des argiles», édition Masson, chapitre 10 et 14, Paris, 1963.

[33] G.MILL, «Géologie des argiles», édition Masson, Paris, 1964.

[34] S.CAILLER et **S. HENIN**, «Minéralogie des argiles»,1er édition Masson, Paris, 1963.

[35] Bulletin de la société Royale des sciences de liège, vol.72, 1, pp, 19-70, 2003.

[36] C.A.JOUENNE, «traite de céramiques et matériaux minéraux», 7 éditions Dunod, Paris, 1975.

[37] M. ABCHICHE, K. SADOUN, «modification organophile de la bentonite de maghnia», Université A-MIRA, BEJAIA 2005/2006.

[38] S. BARA, N.AIT OUAKLI, «rôle de la bentonite de maghnia sur la cinétique de formation du tartre », Université Abderrahmane MIRA –Bejaia , 2007.

[39] E. JOUSSEIN, S.PETIT, J.CHURCHMAN, B.THENG, D.RIGHI, B.DELVAUX, « halloysite clay mineral-a review», clay minerals 40,383-426, 2005.

[40] RAVINDA KAMBEL, MANASI CHAG, SHEETAL GAIKAWAD, BIJOY KUMAR PANDA, «halloysite nanotubes and application: a review», science res, 3(2): 25-29, 2012.

[41] WENG ON YAH, ATSISHI TAKAHARAAND YURI M. LVOV, « Synthesis and Characterization of Organic/Inorganic Hybrid Nanocomposite Hydrogel », 19 December 2011.

[42] M.RAUTUREAU, A. MIFSUD, «études par microscope électronique des différents états d'hydratation de la sépiolite», centre de recherche sur les solides a organisation cristalline imparfaite (C.N.R.S), Orléans, France, 27/020/1977.

[43] M.RAUTUREAU, « sépiolites & paligorskite », université d'Orléans. 2011.

[44] A.PREISENGER, «Clays and clay Minérals», Proc.6th Conf., pp.61-67.Pergamon Press, Oxford, 1959.

[45] A.PREISENGER, «Clays and clay Minérals», Proc.10th Conf., pp. 365-371.Pergamon Press, Oxford, 1963.

[46] R.H.S.ROBERTSON, « mineral use guide », Cleaver-Hume press, London, 1960.

[47] A.FUDALA. I. PALINKO ET I. KIRICSI, « Aminos acids. Procursors for cationic and anionic intercalation synthesis and charactérization of amino pillared materials», J, Molec, Struct, 1999.

[48] LOIC LE PLUART, « nanocomposite epoxyde tanine / montmorillonite: rôles des interactions des interactions, la morphologie aux différent niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des résultats», thèse de doctorat, INSA-LYON ,2002.

[49] VIAA. RA, TENKOLSKY RK, GIANNELLIS EP, «Inter layer structure and molecular environnement of alkyl ammonium layered silicates», chem, mater, 1994.

[50] T.AGGA, T.TAKEICHI, « polybenzoxazine-montmonrillonite hybrid nanocomposite: synthesis and characterization», polymer, 2000.

[51] X. KORMMANN, «synthensis and charactérization of thermoset-clay nanocomposites», thése de PHD, Luelea university of technology Eden, 1999.

[52] D.GARCIAL LOPEZ, « influence of clay modification process in PA6-Layered silicate nanocomposites properties», polymer, 46, 2005.

[53] MEHEMET. AKAY, «characterization and adsorption properties of tetra butylammonium montmonrillonite (TBAM) clay, thermodynamic and kinetic caculations», 2006.

[54] R. WACHE, «formulation et caractérisation de polyéthylène chargé avec des argiles, proprietor barrière des nanocomposites obtenus», université de Bretagne occidentale, 26/10/2004.

[56] E. SCHWACH, « Étude de systèmes multiphases biodégradables á base d'amidon de blé plastifie relations structure-propretés approche de la comptabilisation », Thés doctorat, Université de Reims-Champagne Ardenne, 02/07/2004.],[FICHE Technique Natureplast PHI 002.]

[57] FICHE Technique TOLSA, PANGEL S9, FDS-028-01-ENG, juin 2002.

[58] BROLL Norbert, «Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X», Techniques de l'ingénieur, 1996.

[59] L.ZAIDI, «Etude de la durabilité de matériaux nanobiocomposites polylactide / argile dans différents environnements», UNIVERSITE A.MIRA, 2012.

[60] GARDETTE Jean-Luc, « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique», Technique de l'ingénieur, 1998.

[61] L. T. Lim, R. Auras, M. Rubino, « Progress in Polymer Science», vol. 33, 820-852, (2008).

[62] E. BISCHOFF, T.DAITX, D.A.SIMON, H.S.SCHREKKER, S.A.LIBERMAN, R.S.MAULER, « organosilane-functionalized halloysite for high performance halloysite/hétérophasé ethylene propylene copolymer nanocomposites », journal of applied clay science 112-113, 74-68, 2015.

[63] L.AMIROUCHE, « études du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des polyphénoles par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes », Université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.

[64] R.D.WHITE, D.V.BAVYKIN et F.C.WALSH, «The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions», nanotechnology, 23-065705, 2012.

[65] S.ZENG, CH.REYES, J.LIU, PAUL A. RDGERS, S.H. WENTWORTH, L.SUN, «Facile hydroxylation of halloysite nanotubes for epoxy nanocomposite applications », journal of polymer, 55-6519-6528, 2014.

[66] A. F. PEIXOTO a, **A.C. FERNANDES [B] .C PEREIRA [A], JOAO PIRES [B,] C. FRIERE [A]**, « physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes», journal of homepage, 219,145-154, 2016.

[67]S.BORDEEPONG,D.BHONNGSUWAN,TH.PUNGRASSAMIetT.BHONGSUWA, « characterization of halloysite », from thungyai district, nakhon si thammarat province, in southern Thailand, songklanakarin j.sci. Thechno, 33(5), 599-607, 2011.

[68]S.KADI,S.LELLOU,K.MAROUF6KHELIFA,J.SCHOTT,I.GENEREBATONNEAU, A.KHELIFA, « preparation, characterization and application of thermally treated Algerian halloysite, microporous and mesoporous », materials doi:10.1016/j.micromeso.03.014,2012.

[69] G.TARTAGLIONE, D.TABUANI, G.CAMINO, « thermal and morphological characterization of organically modified sepiolite », journal of microporous and mesoporous materials (107), 161-168, 2008.

[70] M.H. HAMMADI, «élaboration et caractérisation de nanobiocomposites PHBV/sépiolite», », Université A-MIRA, BEJAIA 2015.

[71] A.S. OZCAN, G. OZER, «structural characterization of dodecyltrimethylammonium (DTMA) bromide modified sepiolite and its adsorption isotherm studies», journal of molecular structure, 1007, 36-44, 2012.

[**72] N.CHOUGUI, M. SAHNOUNE**, «Les effets du vieillissement naturel sur les proprieties de nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30 B»,2012.

[73] G. Thibaut, « Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques _a base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) », l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.

[74] C.MEI-LING, S. YI-MING. "Relationship between free volume properties and structure of (Polyhydroxybutyrate-cohydroxyvalérate) membranes via various crystallization conditions" .polymer, 2009.

[75] R.M. DA SILVA, M. THIRÉ, L.C. ARRUDA, L. S. BARRETO, «Morphology and Thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate)/Attapulgite Nanocomposites», Materials Research,2011.

[76] W.HUANG, Y. WANG, L. REN, C. DU, X. SHI. « A novel PHBV/HA microsphere releasing system loaded with alendronate», Materials science and Engineering, 2009.

[77] A. CHIKH, A. KASSA, « effets de l'hydrolyse sur la structure chimique des nanobiocomposites PHBV/Cloisite 30 B»,2013.

[78] L. N. CARLI [a,b], JANAINA S. CRESPO [b], RAQUEL S. MAULER[a], «PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: the effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties», journal homepage, 42, 1601-1608, 2014.

[79] S.KENNOUCHE, N.L.MOIGNE, M.KACI, J.CH.QUANTIN, A.S.CAROEBRETELLE, CH.DELAITE, J.M.LOPEZECUESTA, « morphological characterization and thermal properties of compatibilized poly (3-hydroxybutyrate-co-3hydroxyvalérate**)** **(**PHBV) / poly (butylene succinate) (PBS) / halloysite ternary nanocomposites», journal of European polymer, (75).142-162, 2016.

[80] N.K.SINGH, B.P.PURKAYASTHA, J.K.ROY, R.M.BANIK, «tuned biodegradation using poly (hydroxybutyrate-co-valérate) nanobiohybrids: emerging biomaterials for tissue engineering and drug delivery », chem., 21.15919,2011.

[81] S. Molinaro, M. C. Romero, M. Boaro, A. Sensidoni, C. Lagazio, M. Morris, J.Kerry, Journal of Food Engineering, vol. 117,113-123, (2013).

[82] A. Rivaton, Polym Degrad. Stab, 41, 297, 1933.

Résumé

Cette présente étude porte sur l'élaboration et la caractérisation de nanobiocomposites PHBV/Halloysite et PHBV/sépiolite par voie solvant. La sépiolite a été modifiée avec un agent organophile de type alkylammonium et l'halloysite a subit une purification avec un acide et avec une base. Les films élaborés ont été caractérisés par différentes techniques : MEB, EDAX, DRX, IRTF et DSC.

Les résultats de l'EDAX ont montré le succès de la purification de l'halloysite. Le traitement avec le NaOH a cependant permis une meilleur élimination des matières organiques en comparaison au traitement avec le HCl d'où une meilleur dispersion de l'halloysite purifiée avec NaOH dans la matrice PHBV.

Les résultats IRTF et EDAX ont confirmé la modification de la sépiolite avec l'alkylammonium. Les images MEB des films PHBV/Sépiolite modifiée révèlent une nette amélioration de l'adhésion interfaciale entre la matrice PHBV et la sépiolite après modification.