

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés

# Mémoire

## EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie Des Polymères

Présenté par  
**Askeur Lyna**  
**Ayad Macilina**

### *Thème*

*Elaboration et caractérisation d'un nanocomposite à base  
d'amidon*

Soutenue le 03/06/2024

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
Mme. Ihemouchen Chadia	MCA	Université de Bejaia	Présidente
Mr. Boubkeur Seddik Bouakaz	MCB	Université de Bejaia	Examineur
Mme. HAMMICHE Dalila	Professeur	Université de Bejaia	Encadrant
Mme. IMZI Sonia	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2023/2024

# Remerciements

# Remerciements

Avant toute chose, Nous remercions Dieu de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail .Nous désirons alors exprimer notre profonde gratitude pour notre encadrante **M<sup>me</sup> HAMMICHE Dalila** professeur à la l'université pour avoir accepté de nous diriger patiemment et sans qui ce travail n'aurait pu avoir lieu, également notre Co-promotrice **M<sup>me</sup> IMZI Sonia**. Pour leurs précieux conseils pour répondre à nos diverses interrogations, leurs expertises a visée, leurs encouragements, surtout pour leurs confiances qu'elles nous ont accordées durant cette période de préparation du mémoire. Et leurs accompagnements tout au long de notre travail ont été déterminants dans la construction de cette étude. Nous souhaitons leur dire ici notre profonde reconnaissance et notre plus sincère admiration.

Nous tenons à remercier également **M<sup>me</sup>. IHEMOUCHEN Chadia** qui nous a honorées en acceptant d'être Présidente de ce jury. Un remerciement particulier aussi **M. BOUBKEUR Seddik Bouakaz** qui nous a honorées en acceptant d'être examinateur dans ce jury.

En dernier, nous souhaitons à remercier chaleureusement l'équipes des ingénieurs et les techniciens du laboratoire de génie des procédés et laboratoire de recherche **LMPA** de l'université de Bejaia, à savoir, le directeur de **Mr. Kaci, Mme belkacemi, Katia et Djahida**, pour leurs aide précieuse.

# Dédicace

Je dédie ce rapport :  
**A ma très chère mère**

Quoi que je fasse ou que je dise, je ne saurai point te remercier comme il ne se doit rien ne pourra égaler la douceur de tes étreintes et la tendresse de ton regard. Ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source d'énergie pour affronter les différents obstacles. Merci ma prunelle de mes yeux.

**A mon très cher l'homme de ma vie « papa »**

Lumière qui éclaire ma route et me pousse toujours à viser l'excellence, l'homme qui m'a insufflé la force et la détermination pour gravir les montagnes de la connaissance .Merci pour ta présence inconditionnelle et tes conseils tout au long de mon parcours.

**A mon petit roi « mon frère Aïssa »**

Je suis reconnaissante grâce à dieu d'avoir un frère aussi exceptionnel que toi. Ma force et ma puissance se résume seulement quand tu seras à mes côtés. Ta confiance en moi a été une source de motivation pour atteindre mes objectifs et réussir cette étape importante de ma vie .Merci mon petit je t'aime absolument, tu es ma moitié de mes yeux.

**A ma chère grand-mère maternelle**

Je prie à dieu de te bienfisse et de te garde pour nous, tu es une source d'amour qui ne se termine jamais.

**A mes chères tantes maternelles « Naima et Kahina »**

Grace à vous encouragement et vos diriges, je suis aujourd'hui où je rêve. Merci infiniment mes belles

**A mes chères tantes et chers oncles paternelle**  
Merci également pour votre présence dans ma vie.

**A la meilleure des binômes « ma précieuse Macilina »**  
Je suis énormément heureuse de partager cette victoire avec toi.  
Merci d'avoir été une collaboratrice exceptionnelle.

**A mes chères amies**

Vous êtes la meilleure rencontre de ma vie « Selma ,Lynda,  
Yasmine et ourdira » . Merci d'avoir été à mes côtés, me  
soutenant. Également un autre merci pour l'amitié qui a duré  
17 ans se Ecadre seulement à mes beautés « Kenza, Ahlem et  
Céline »

**Lyna**

# Dédicaces

J'offre ce modeste travail :

A ma chère maman, ma raison de vivre, en témoignage de ma reconnaissance pour sa patience, son amour et ses sacrifices.

A mon cher père que dieu miséricorde.

A ma chère grand-mère, que dieu te bénisse.

A mes chères sœurs et frères,

Que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A celui qui est toujours à mes côtés « Amar ».

A ma précieuse binôme et copine Lyna.

A mes chères copines : Selma, Lynda, Kenza, Amel, Wissam.

A tous ceux que j'aime.

A toute ma famille.

**Macilina**

# Liste des figures

## Chapitre I

Figure I.1 : Classification des biopolymères .....	4
Figure I.2 : Structure chimique de l'amylose.....	7
Figure I.3 : Structure chimique d'amylopectine.....	7
Figure I.4: Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB.....	8
Figure I.5 : Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon.....	9
Figure I.6: Formule semi développée du glycérol.....	10
Figure I.7 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....	11
Figure I.8 : Différentes morphologies des nanocomposites polymères .....	13
Figure I.9: Différentes morphologies des nanocomposites polymères .....	14
Figure I.10:Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ .....	15
Figure I.11: structure d'un nanocomposite par mélange en solution .....	15
Figure I.12 : Structure d'un nanocomposite à l'état fondu .....	16
Figure I.13 : Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires .....	18
Figure I.14: Structure des minéraux argileux .....	19

## Chapitre II

Figure II.1 : Structure d' Amidon.....	22
Figure II.2 : L'argile rouge.....	23
Figure II.3 : L'argile blanche .....	23
Figure II.4 : Schéma descriptive représente les différentes étapes de la production des films bioplastique à base d'amidon et les films à base d'amidon renforcés par des argiles. ....	25
Figure II.5 : Photographie de l'appareil FT-IR ID1 Nicolet IS5 utilisée. ....	26
Figure II.6: Photographie de la machine de traction utilisée (ZwickRoell Z 0.5).....	27
Figure II.7 : Eprouvette. ....	28

## Chapitre III

Figure III.1: Spectre FT-IR d'argile blanche et rouge.....	32
Figure III.2: Histogrammes d'essai de traction (module de Young, contrainte, l'allongement) .....	33
Figure III.3 : Spectre FT-IR de différents échantillons.....	34
Figure III.4: Thermogrammes ATG d'amidon et des biocomposites (amidon/AB) et (amidon/AR).....	35
Figure III.5 : Diffractogramme DRX de différents échantillons.....	36
Figure III.6: La perte de masse on fonction de temps des films.....	37

# Liste des tableaux

## **Chapitre I**

Tableau I.1 : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leurs applications.....	5
Tableau I.2 : Teneur en amylose et amylopectine pour quelques Amidon .....	6
Tableau I.3 : Les différents domaines d'application de l'amidon.....	9
Tableau I.4: Quelques applications des nanocomposites lamellaires .....	17

## **Chapitre II**

Tableau II.1: Les caractéristiques de glycérol.....	22
Tableau II.2 : Rôle de chaque produit chimique intervenant dans la synthèse de films.....	23

## **Chapitre III**

Tableau III.1 : La spectrométrie de fluorescence des rayons X.....	31
Tableau III.2 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons. .....	36

# Liste des abréviations

**TPS** : L'amidon thermoplastique

**AR**: Argile rouge

**AB**: Argile blanc

**XRF** : La spectrométrie de fluorescence des rayons X

**IRTF** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**IR** : Spectroscopie Infrarouge.

**E**: Module de Young

**$\sigma$** : Contrainte à la rupture

**$\epsilon$** :Allongement à la rupture

**ATG** : Analyse thermogravimétrique

**DRX** : Diffraction des rayons X

**$\lambda$** : Longueur d'onde du rayonnement utilisé

**d**: Equidistance entre deux plans cristallographiques

**$\theta$**  : Angle de diffraction ou de réflexion en degrés

**n**: Nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

**$m_i$**  :est la masse de l'échantillon avant l'immersion

**$m_f$**  : la masse de l'échantillon après équilibre après l'immersion

# Sommaire

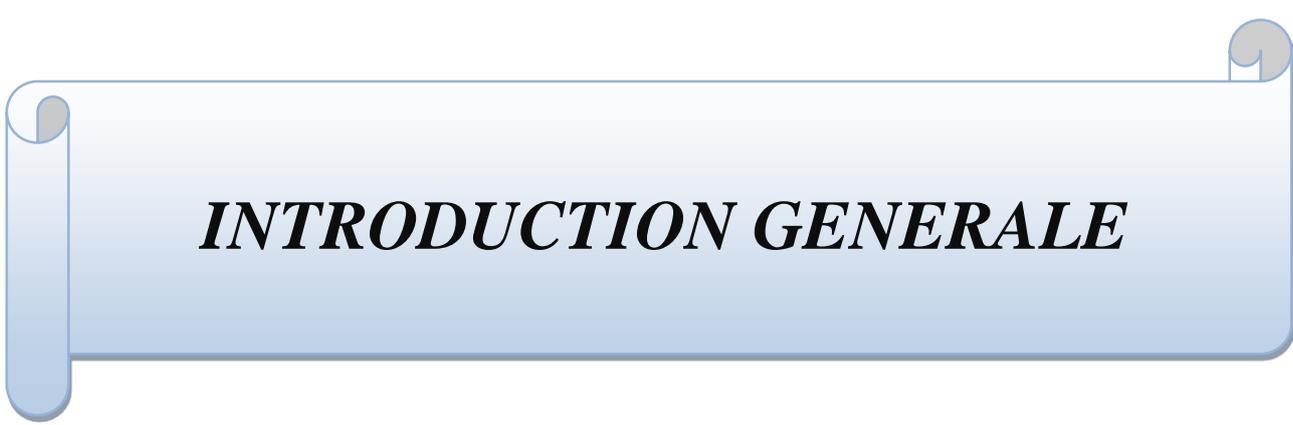
Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Sommaire	
Introduction générale.....	1

## **CHAPITRE I : Recherche Bibliographique**

I.Introduction.....	3
I.1. Généralités sur les biopolymères .....	3
I.1.1. Classification des Biopolymères.....	3
I.1.1.1. Biopolymères synthétiques non issus de la pétrochimie.....	4
I.1.1.2. Biopolymères d'origine bactérienne .....	4
I.1.1.3. Biopolymères issus de la biomasse.....	5
I.1.2. Propriétés des biopolymères et leurs applications .....	5
I.2. Amidon .....	6
I.2.2. Composition et structure moléculaire .....	6
I.2.2.1 Amylose .....	6
I.2.2.2. L'amylopectine .....	7
I.2.3. Morphologie des grains d'amidon .....	7
I.2.4. Structure semi-cristalline et amorphe des grains d'amidon.....	8
I.2.5.Utilisation d'amidon .....	9
I.2.6. La plastification d'amidon .....	10
I.3.6.1. Plastifiant .....	10
I.3.6.2. Glycérol.....	10

I.2.7. Mise en forme .....	11
I.3. Nanocomposites .....	12
I.3.1. Définition.....	12
I.3.2. Différentes morphologies des nanocomposites .....	12
I.3.3. Propriétés des nanocomposites .....	13
I.3.3.1. Propriétés mécaniques.....	13
I.3.3.2. Propriétés thermiques.....	13
I.3.3.3. Propriétés au feu .....	13
I.3.3.4. Propriétés barrières.....	14
I.3.4. Mise en œuvre des matériaux nanocomposites.....	14
I.3.4.1. Polymérisation in-situ.....	14
I.3.4.2. Mélange en solution.....	15
I.3.4.3. Mélange à l'état fondu.....	16
I.3.5. Applications des nanocomposites .....	16
I.4. Nanocharges.....	17
I.4.1. Généralités sur les argiles .....	17
I.4.1.1. Définition.....	17
I.4.1.2. Structure cristallographique des argiles.....	18
I.4.1.3. Classification des minéraux argileux .....	19
I.4.1.4. Structure des argiles.....	19
I.4.1.4.1. Surface spécifique.....	20
I.4.1.4.2. Le gonflement.....	20
I.4.1.4.3. Capacité d'échange cationique .....	20
I.4.1.5. Modification chimique des argiles.....	20
II. Introduction .....	22
II.1. Matériaux utilisés .....	22
II.1.1. L'amidon .....	22
II.1.2. Le glycérol.....	22

II.1.3. Les argiles utilisées.....	23
II.1.4. Rôle des réactifs.....	23
II.2. Protocoles expérimentaux.....	24
II.2.1. Préparation des films a base d'amidon .....	24
II.2.2. Préparation des films a base (d'argile marron+amidon) .....	24
II.2.3. Fabrication des films a base (d'argile gris + amidon) .....	24
II.3. Techniques de caractérisation.....	25
II.3.1. La fluorescence X.....	25
II.3.2. L'analyse spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	26
II.3.3. Essai de traction.....	27
II.3.3.1. Moyens .....	27
II.3.3.2. Eprouvette.....	29
II.3.4 L'analyse de diffraction des rayons X (DRX).....	28
II.3.5 L'analyse Thermogravimétrique (TGA).....	28
II.3.6 Absorption d'eau .....	29
III. Introduction .....	31
III.1. Caractérisation des nanocharges .....	31
III.1.1. Composition chimique .....	31
III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR).....	32
III.2. Caractérisation des nanocomposites.....	32
III.2.1. Propriétés mécanique (essai de traction) .....	32
III.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR).....	34
III.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	35
III.2.4. Diffraction des rayons X des nanocomposites amidon/argile .....	36
III.2.5. Test Absorption d'eau .....	37
Conclusion.....	40
Références bibliographie	



***INTRODUCTION GENERALE***

## Introduction générale

Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté aux matériaux biodégradables. Néanmoins, leurs caractéristiques demeurent nettement inférieures à celles des polymères traditionnels d'origine fossile. Par conséquent, afin de surpasser ces contraintes liées à leurs propriétés médiocres, les biopolymères sont fréquemment renforcés afin de pallier les inconvénients rencontrés dans la matrice polymère. En règle générale, les renforts employés sont des particules rigides, mais récemment, on s'intéresse de plus en plus aux renforts nanométriques qui offrent des propriétés plus avancées. Les renforts couramment employés peuvent être soit naturels (cellulose, amidon,...), soit issus des produits pétroliers (noir de carbone) ou des minéraux (silice, argiles,...). La rigidité et la stabilité thermique sont plus intéressantes pour ces derniers. Étant donné que la matrice se dégrade naturellement, le matériau composite ou nanocomposite final reste partiellement biodégradable [1].

Dans cette recherche, on a opté pour l'amidon de maïs est sélectionné en tant que matrice polymère en raison de sa disponibilité élevée et de son prix abordable. De nos jours, l'amidon est perçu comme un matériau prometteur pour la fabrication de matériaux bioplastiques [2]. Le matériau biodégradable appelé amidon thermoplastique (TPS) a été créé en utilisant des plastifiants pour traiter thermomécanique l'amidon natif. Ce matériau est très sensible à l'humidité et possède des propriétés mécaniques faibles. L'amidon thermoplastique (TPS) est un matériau biodégradable développé suite au traitement thermomécanique de l'amidon natif en présence de plastifiants comme le glycérol. Le TPS possède une forte résistance à l'humidité et des caractéristiques mécaniques faibles que les polymères synthétiques conventionnels. Pour améliorer ses performances, le TPS est souvent mélangé avec d'autres polymères biodégradables ou synthétiques afin de réduire sa sensibilité à l'eau et d'augmenter ses propriétés mécaniques [3].

Cependant, l'incorporation des nanocharges dans des structures polymères peut paraître comme une solution car elle modifie profondément leurs propriétés mécaniques, thermiques, électriques ou barrières, ce qui permet d'élargir leurs champs d'applications. Les nanocharges comme les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone et les nanoplaquettes d'argile ont été largement utilisés comme renforts pour la fabrication de nanocomposites à hautes performances. Le domaine des nanocomposites implique l'étude du matériau multiphasé ou au moins l'une des phases constitutives à une dimension inférieure à 100 nm.

Les nanocomposites revêtent une importance capitale qui réside dans leurs multifonctionnalités ainsi que la possibilité de combiner des propriétés uniques qui ne sont pas réalisables avec des matériaux traditionnels [4].

Parmi les différents types de charges utilisées, les argiles sont les plus couramment employées. Ce minéral abondant et économique permet d'améliorer considérablement les propriétés mécaniques, thermiques, barrière et retardatrices de flamme des nanocomposites, tout en préservant la densité et la transparence des matériaux d'origine. Des niveaux de charge aussi faibles d'environ 3% en poids par rapport à la matrice de base sont suffisants pour atteindre les performances désirées. Les nanocomposites polymère-argile sont améliorés grâce à leur facteur de forme élevé et à leurs surfaces spécifiques élevées. L'argile par sa structure bidimensionnelle expansible, est également réputée pour être un matériau hôte privilégié qui peut accueillir différentes molécules organiques, notamment les molécules cationiques tensioactives [6-7].

C'est dans ce cadre qu'on peut situer notre travail dont l'objectif principal consiste à caractériser et élaborer des films plastiques biodégradables à base d'un biopolymère qui est l'amidon, renforcé par des charges d'organoargile, connue pour ses propriétés remarquables, surtout par rapport à la stabilité thermique. Le composite final reste partiellement biodégradable pour la préservation de l'environnement tout ayant des propriétés pouvant concurrencer les plastiques conventionnels.

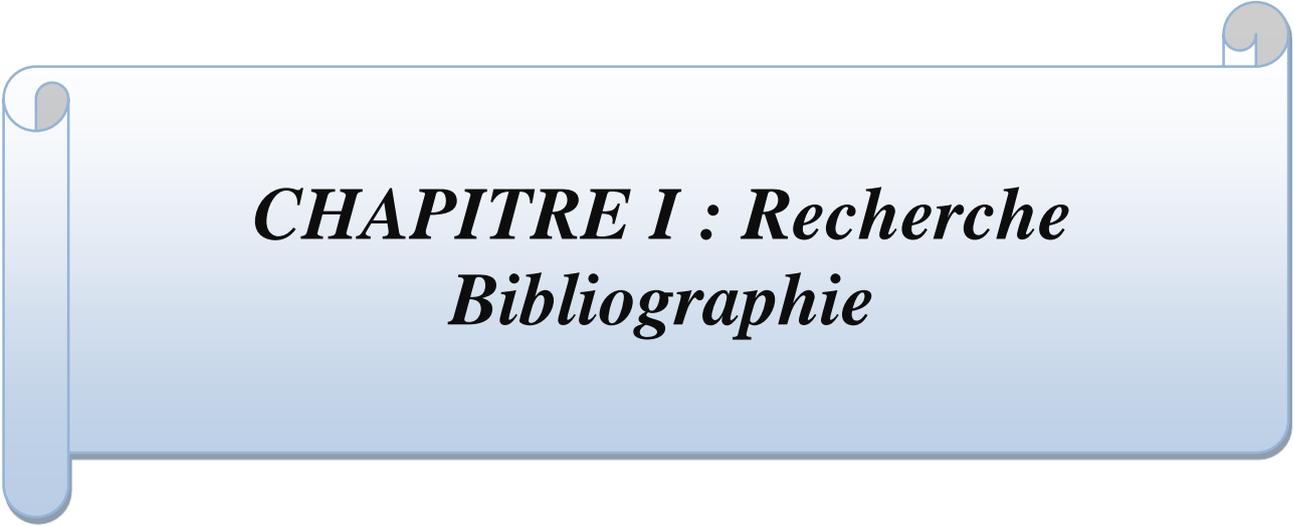
Ce manuscrit s'articule sur trois parties :

Le premier chapitre, qui concerne la partie bibliographique, abordera toutes les notions théoriques de base, en relation avec le thème et le travail réalisé. Ainsi, après avoir parlé des biopolymères, on s'intéressera à l'amidon, produit de base de notre bioplastique, sa plastification, on parlera ensuite sur les biocomposites/nanocomposites, et enfin, on introduira l'étude des nanocharges argileuses et graphiques.

Dans le deuxième chapitre, les matériaux utilisés pour la préparation des films composites sont présentés, le protocole de préparation des films est détaillé, ainsi que les techniques expérimentales utilisées.

Dans le troisième chapitre où nous présentons les résultats expérimentaux obtenus à partir des différentes méthodes de caractérisation, accompagnés des discussions appropriées.

Enfin nous terminerons avec une conclusion générale où seront résumés tous les enseignements tirés de ce travail suivi de quelques perspectives formulées pour une poursuite potentielle du travail pratique réalisé.



***CHAPITRE I : Recherche  
Bibliographie***

## I. Introduction

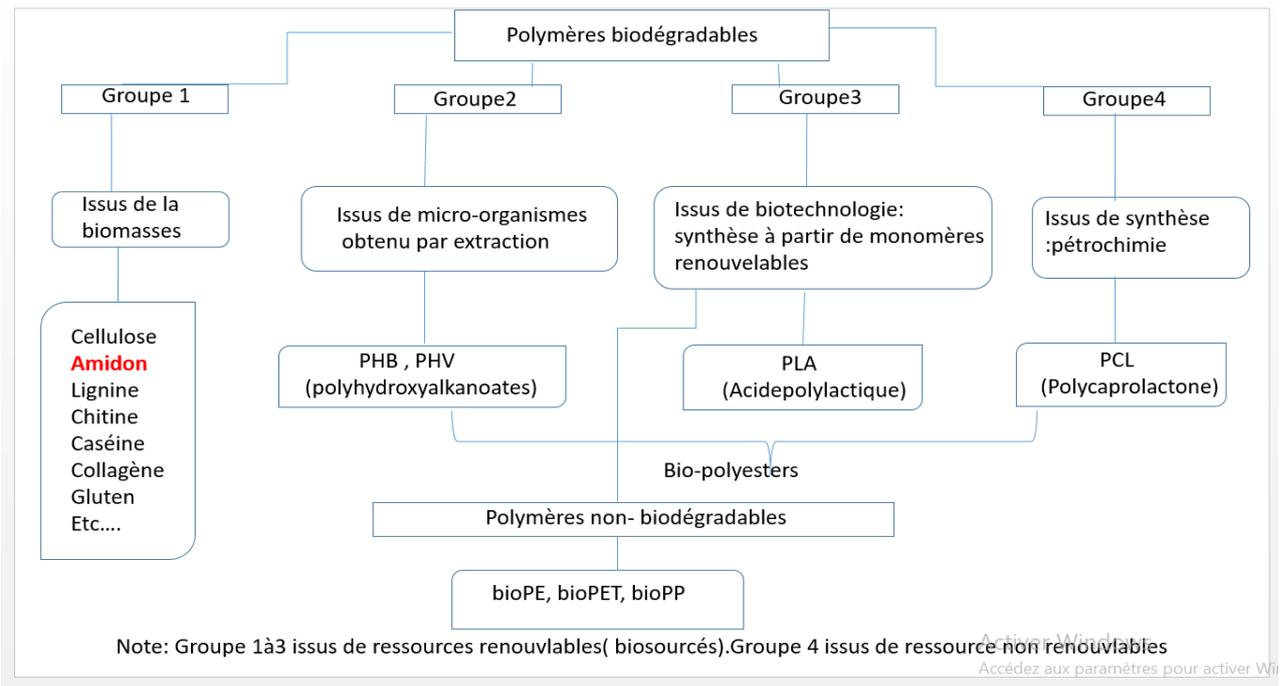
Les bioplastiques représentent une alternative pour substituer les plastiques synthétiques qui polluent l'environnement et issus d'une source en voie de manque, le pétrole. Cependant, vue les propriétés médiocres de ce type de polymères une amélioration est étudiée par le renforcement du polymère par des charges de propriétés intéressantes. Ainsi dans le présent chapitre, partie bibliographique, nous passerons en revue toutes les notions de bases en lien avec le sujet : les bioplastiques, l'amidon, polymère et produit de substitution, les composites/nano composites et leurs propriétés [1].

### I.1. Généralités sur les biopolymères

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables [8]. Il existe différentes définitions de biopolymère, dont certaines sont conflictuelles, mais il est actuellement admis que les biopolymères sont des matériaux biodégradables capables de se dégrader par attaque microbienne (micro-organismes) en fonction des conditions de dégradation (aérobie ou anaérobie) et du milieu, le matériau se décompose en  $H_2O$ , en composés inorganiques, en  $CO_2$  et/ou  $CH_4$  et en une nouvelle biomasse. Les biopolymères peuvent être regroupés en deux catégories, en fonction de l'origine des matières premières et des voies de synthèse : les biopolymères issus de l'industrie pétrochimique et les biopolymères issus de ressources renouvelables [9].

#### I.1.1. Classification des Biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés en deux groupes suivant leur origine (naturelle ou synthétique). Une classification selon l'origine des ressources (renouvelables ou non renouvelables) et la gestion en fin de vie (biodégradable ou non biodégradable) est présentée par la (Figure I.1)



**Figure I.1 : Classification des biopolymères [8].**

### I.1.1.1. Biopolymères issus de ressources fossiles (pétrochimiques)

Ce sont des polymères dont les monomères sont issus de ressources fossiles [9]. Tels que la polycaprolactone (PCL), le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques [10].

### I.1.1.2. Biopolymères synthétiques non issus de la pétrochimie

Les polymères synthétiques, également connus sous le nom de polymères chimio-synthétiques, ils sont obtenus par voie fermentaire, par polymérisation de monomères issus de produits agricoles. Le plus connu est le poly acide lactique (PLA) qui est obtenu par polymérisation des molécules d'acide lactique, elles-mêmes obtenues par la fermentation bactérienne des ressources renouvelables (l'amidon par exemple) [9].

### I.1.1.3. Biopolymères d'origine bactérienne

Ils sont issus de la fermentation microbienne qui consiste en fabrication « in situ » de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées dans des conditions de fermentation, les matières fermentescibles étant principalement des sucres et l'amidon. Parmi ces biopolymères, on a le polyhydroxylalcanoate (PHA) qui est le plus couramment étudié, le polyhydroxybutyrate (PHB), le polyhydroxyvalérate (PHV) ou encore le polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate (PHBV) [9].

## I.1.1.4. Biopolymères issus de la biomasse

Les polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources : il s'agit d'une part des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés (manioc, maïs, pomme de terre, ...), la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales [11].

## I.1.2. Propriétés des biopolymères et leurs applications

Du fait de leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes utilisés dans des domaines très variés tels que l'emballage, l'agriculture, la construction, l'automobile, l'électronique et le textile. Ils sont également employés pour des applications à forte valeur ajoutée dans le domaine médical (implants vasculaires, fils de suture, vis et broches, ligaments artificiels...).

**Tableau I.1** : Propriétés spécifiques de quelques biopolymères et leurs applications [11].

<b>Biopolymère</b>	<b>Propriétés particulières</b>	<b>Application ciblée</b>
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anti-condensations, toucher naturel	Emballages, sacs, films de paillage
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Fibres, épaississant
Polymères à base de protéines	Comestibles, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages Alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse (PLA)	Anti-condensations, brillances, antibactériens	Emballages, fibres textiles
Polymères bactérien (PHA)	Piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau stéosynthétique

## I.2. Amidon

### I.2.1. Définition

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose  $C_6H_{12}O_6$ . Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes supérieures. L'amidon représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales (30-70% de la matière sèche), les tubercules (60-90 %) et les légumineuses (25 à 50 %) [12].

### I.2.2. Composition et structure moléculaire

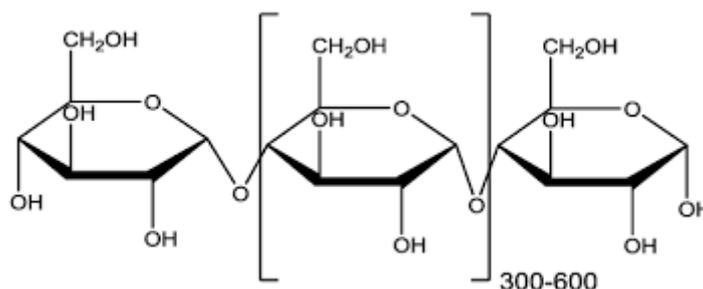
L'amidon consiste en deux glucanes structurellement différents : l'amylose, polymère linéaire (c.-à-d. non branché) et l'amylopectine, polymère fortement branché. L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons [12]. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (Tableau I.2).

**Tableau I.2 :** Teneur en amylose et amylopectine pour quelques Amidon.

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

## I.2.2.1. Amylose

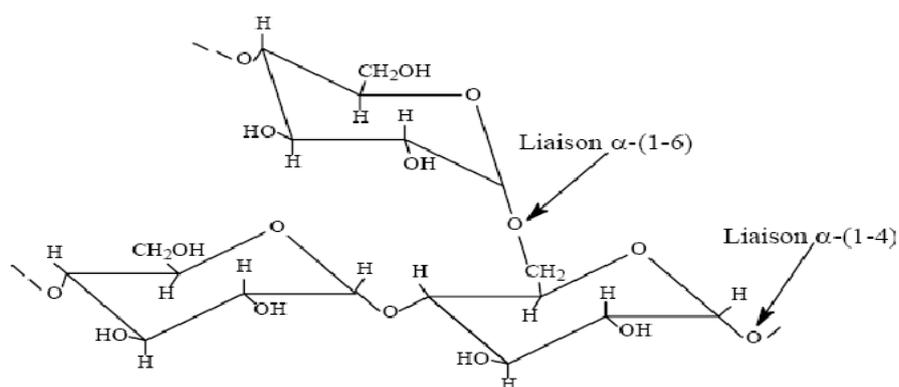
L'amylose est un polymère linéaire constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons  $\alpha$ -1,4 (liaison avec l'oxygène glycosidique en position axiale) (Figure I.2). Il est l'analogue  $\alpha$  de la cellulose, qui, lui, est un polymère linéaire de résidus Glucopyranose liés par des liaisons  $\beta$ -1,4 (liaison avec l'oxygène glycosidique en position équatoriale).



**Figure I.2 :** Structure chimique de l'amylose [12].

## I.2.2.2. L'amylopectine

L'amylopectine est un homopolymère constitué d'unités de répétition de D-glucopyranose reliée par des liaisons de type  $\alpha$  (1-4) et fortement ramifié avec des points de branchement en  $\alpha$  (1-6) (Figure I.3). C'est donc un polymère ramifié par de longues chaînes toutes les 24 à 30 unités glucose. Son taux de branchement est de l'ordre de 5% quelle que soit l'origine botanique de l'amidon. Sa masse molaire est comprise entre 106 et 109g/ mol selon l'origine botanique de l'amidon

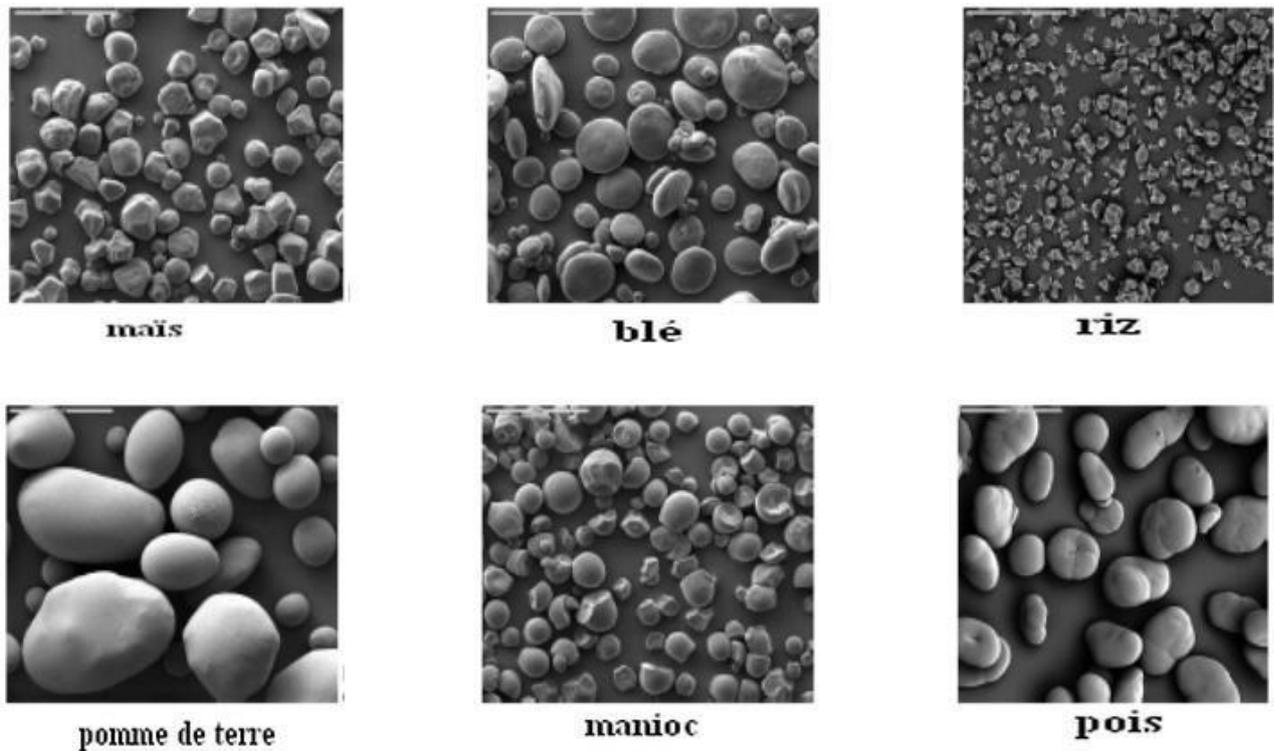


**Figure I.3:** Structure chimique d'amylopectine [13].

## I.2.3. Morphologie des grains d'amidon

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100  $\mu$ m), la morphologie (sphérique, lenticulaire...), la composition

(amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (Figure I.4).



**Figure I.4:** Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (Grossissement×280) [1].

### I.2.4. Structure semi-cristalline et amorphe des grains d'amidon

Les grains d'amidon sont des entités semi-cristallines et amorphe, appelées sphérolites. Un sphérolite est un arrangement poly cristallin, constitué de lamelles cristallines séparées par des lamelles amorphes. La croissance d'un sphérolite se fait à partir d'un point de nucléation central et est limitée par la croissance du sphérolite voisin ou par un obstacle tridimensionnel. La croissance du sphérolite est assurée par les branchements de la cristallite centrale. Dans le cas de l'amidon, l'amylopectine est la structure qui détermine l'organisation cristalline du granule (Figure I.5). Les chaînes courtes A, qui forment des doubles hélices gauches, forment les lamelles cristallines et les zones de branchements des chaînes A et B forment, avec les chaînes d'amylose, les domaines amorphes [1].

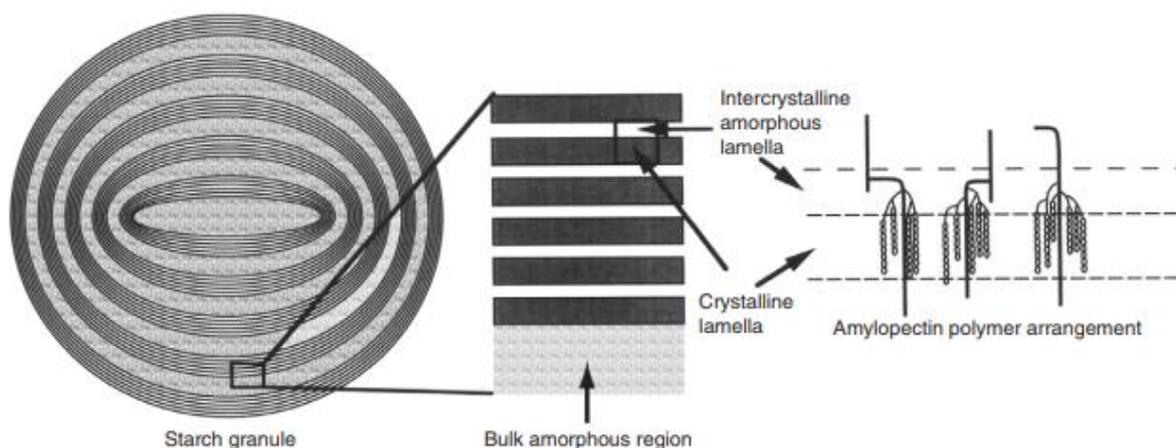


Figure I.5 : Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon [14].

### I.2.5. Utilisation d'amidon

L'amidon a de nombreuses utilisations trouve essentiellement dans le domaine alimentaire (51%), mais d'autres domaines d'applications (49%) (Tableau I.3) existent également, il est utilisé comme agent de texture (épaississant, stabilisant, gélifiant) de divers produits.

Tableau I.3 : Les différents domaines d'application de l'amidon [15].

Industrie	Utilisation amidon/amidon modifié
Adhésif	Production d'adhésif.
Agrochimique	Paillis, livraison de pesticides, enrobages de semences.
Produit de beauté	Poudres visage et talc.
Détergent	Tensioactifs, Constructeurs, Co-constructeurs.
Aliments	Modificateur de viscosité, agent de glaçage.
Médical	Prolongateur/remplacement plasma.
Forage pétrolier	Modificateur de viscosité.
Médicaments	Diluant, liant, administration de médicament.
Plastique	Charge biodégradation.
Textile	Dimensionnement, finition et impression, résistance au feu.

## I.2.6. La plastification d'amidon

### I.2.6.1. Plastifiant

Un plastifiant est un additif qui améliore la plasticité ou la fluidité du matériau auquel il est ajouté. Un plastifiant efficace diminue les interactions intermoléculaires entre les chaînes polymères pour gagner en flexibilité dans le matériau et diminuer la fragilité. Il faut donc privilégier les liaisons hydrogènes entre l'amidon et le plastifiant. L'amidon compte les polyols parmi ses plastifiants dont le glycérol, mannitol, éthylène glycol et le sorbitol. La compatibilité plastifiant/matrice est donc importante et la stabilité des deux composants doit être équivalente notamment dans le procédé voie solvant où matrice et plastifiant doivent sécher en même temps. L'urée est également employée dans la littérature mais le glycérol reste le plastifiant favori de l'amidon [16]. Le rôle ultime des plastifiants est d'améliorer la flexibilité et la processualité de l'amidon en réduisant les fortes interactions intermoléculaires entre les molécules d'amidon. En conséquence, la mobilité des chaînes polymères augmente, ce qui améliore la flexibilité, l'extensibilité et la ductilité des films plastifiés. Au contraire, l'ajout de plastifiants diminue la résistance mécanique du film. Le type et la concentration de plastifiant utilisé ont un effet significatif sur les propriétés physiques, thermiques, mécaniques et barrières des films [17].

### I.2.6.2. Glycérol

Le glycérol ou glycérine est un composé organique naturel de formule :  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ . Le glycérol est un liquide incolore, inodore, non toxique et visqueux. Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels. Le glycérol trouve des applications dans divers secteurs tels que dans le domaine des soins personnels (bains de bouche, soins de la peau, soins des cheveux, savons, etc...), les plastiques, les peintures, la cellophane ou encore la nitroglycérine [18]. La formule chimique du glycérol et ses propriétés sont représentées dans les figures ci-dessous :

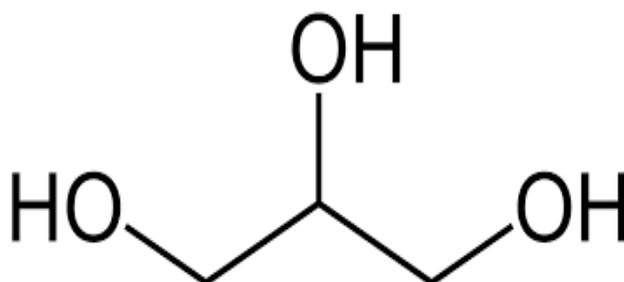
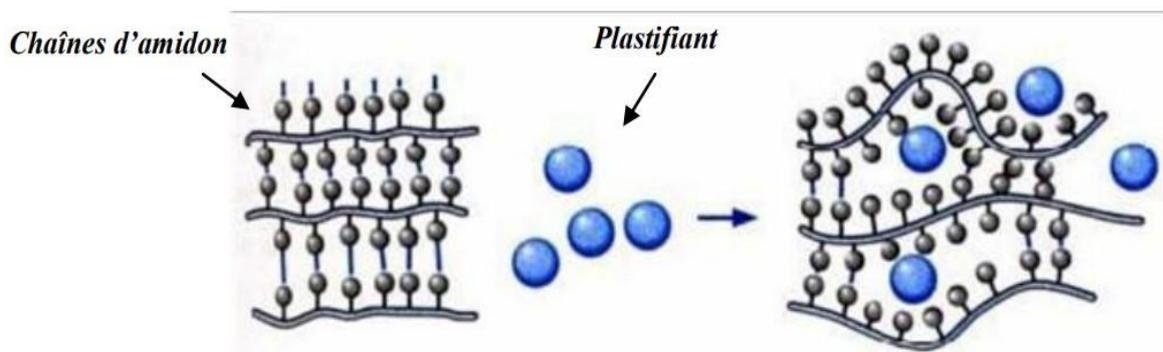


Figure I.6: Formule semi développée du glycérol.

Les films d'amidon sont plastifiés avec du glycérol, ce qui permet d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères afin de réduire leurs interactions et de favoriser le mouvement de l'une par rapport à l'autre, ce qui rend les films souples et flexibles. D'un matériau rigide à un plastique, on passe alors. En outre, le film plastique transparent est rendu grâce au glycérol, ce qui est très pratique dans diverses applications, notamment dans le domaine de l'emballage [16].

### I.2.7. Mise en forme

L'amidon sous forme de granulés, ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie. A l'état natif, il possède une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, phénomène lié à la densité des interactions hydrogènes intermoléculaires. Il est ainsi nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique grâce à des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères. Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant et à des traitements hydro destruction de la structure cristalline de l'amidon [1] : plastification externe, ou par modification chimique : plastification interne.



**Figure I.7** : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [1].

## I.3. Nanocomposites

### I.3.1. Définition

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul.

On appelle nanocomposite un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est de dimension nanométrique, dont la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux [19].

### I.3.2. Différentes morphologies des nanocomposites

Suivant la méthode utilisée pour la préparation des nanocomposites, il est possible d'obtenir principalement trois types de composites différents.

#### I.3.2.1. Les microcomposites (nanocomposites conventionnels)

Lorsque la distance entre les feuillets d'argiles n'augmente pas, les feuillets ne sont donc pas gonflés par le polymère, les termes 'amas', 'tactoïdes' ou 'paquets' sont employés. On parle de structure de type microcomposite (composite conventionnel), (Figure I.8) [20].

#### I.3.2.2. Les nanocomposites intercalés

Les nano-composites argile-polymère intercalés formés par intercalation des chaînes polymère qui s'orientent entre les feuillets d'argile; la structure bien ordonnée en feuillets des argiles est alors conservée.(Figure I.8) [21].

#### I.3.2.3. Les nanocomposites exfoliés ou délaminés

Dans ce type de nanocomposites, les feuillets d'argile sont bien séparés entre eux et uniformément dispersés dans la matrice polymère. C'est la structure la plus intéressante car elle permet d'avoir une interaction maximale entre les feuillets d'argile et la matrice polymère, la quasi-totalité de la surface d'interfaces est concernée (Figure I.8) [12].

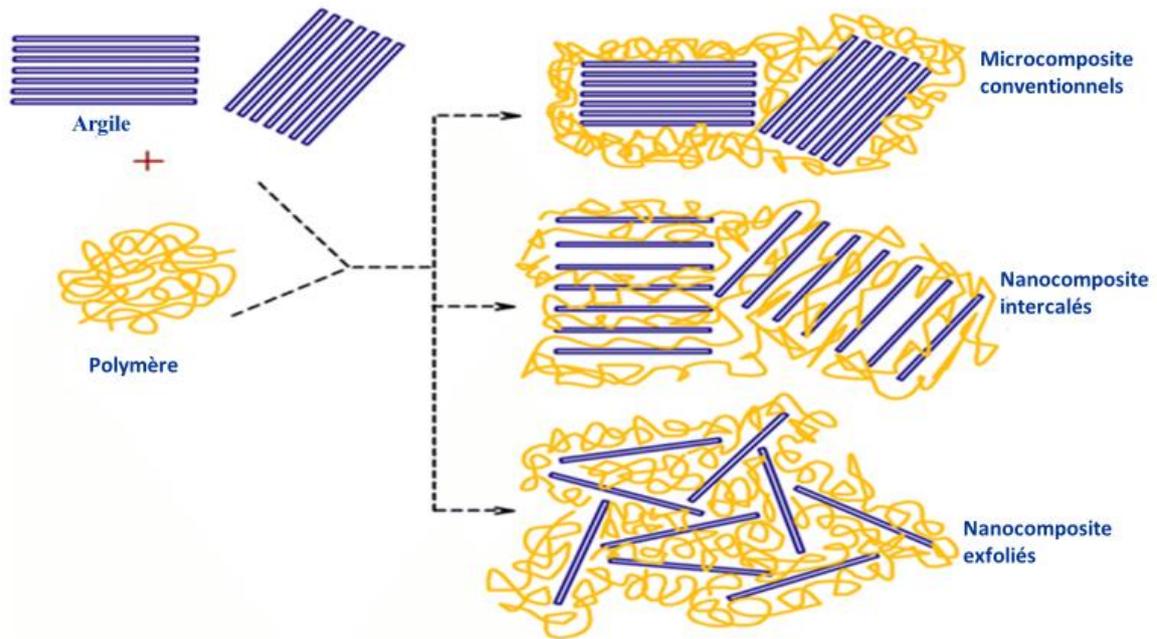


Figure I.8 : Différentes morphologies des nanocomposites polymères [22].

## I.3.3. Propriétés des nanocomposites

### I.3.3.1. Propriétés mécaniques

Les nanocomposites à matrices polymères renforcées par les argiles et le graphène ont des propriétés mécaniques plus avantageuses que les composites conventionnels, car ils ont des propriétés de renforcement et agissent sur différentes propriétés mécaniques comme la résistance à la traction (module d'Young) et à la flexion [23].

### I.3.3.2. Propriétés thermiques

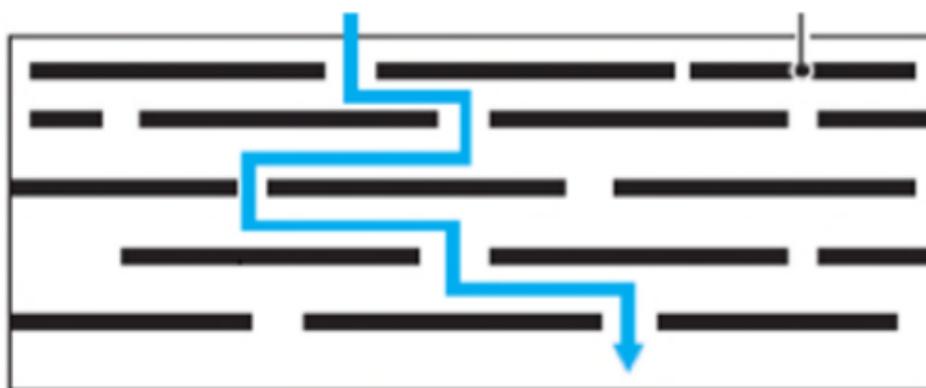
L'ajout d'argile lamellaire et du graphène à une matrice polymère présente une amélioration remarquable de la stabilité thermique. Les nanocomposites jouent le rôle d'isolant thermique grâce aux feuillets qui agissent comme des barrières au flux de chaleur. Et les améliorations de la température de dégradation ont été attribuées à l'effet barrière à l'oxygène nécessaire à la dégradation [24].

### I.3.3.3. Propriétés au feu

Le cône calorimètre est l'un des appareils de mesure les plus pertinents pour mesurer les propriétés feu d'un matériau : temps d'ignition, quantité de chaleur dégagée, la production de fumée, quantité de CO et de CO<sub>2</sub>. Une forte diminution du pic de chaleur dégagée est généralement observée lorsqu'un matériau est renforcé par une nanocharge de type argile [25].

### I.3.3.4. Propriétés barrières

L'amélioration des propriétés barrière d'un polymère lors de l'ajout d'argile pourrait être due à la formation d'un "chemin tortueux" qui retarderait la diffusion de molécules à travers la matrice polymère (Figure I.9). Cet effet dépendra de la concentration en argile et de l'orientation des feuillets. Une orientation préférentielle des feuillets perpendiculairement à la diffusion des molécules permettra une plus grande tortuosité, et donc un meilleur effet barrière.



**Figure I.9:** Modèle de chemin de diffusion des à travers un nanocomposite chargé d'argile [25].

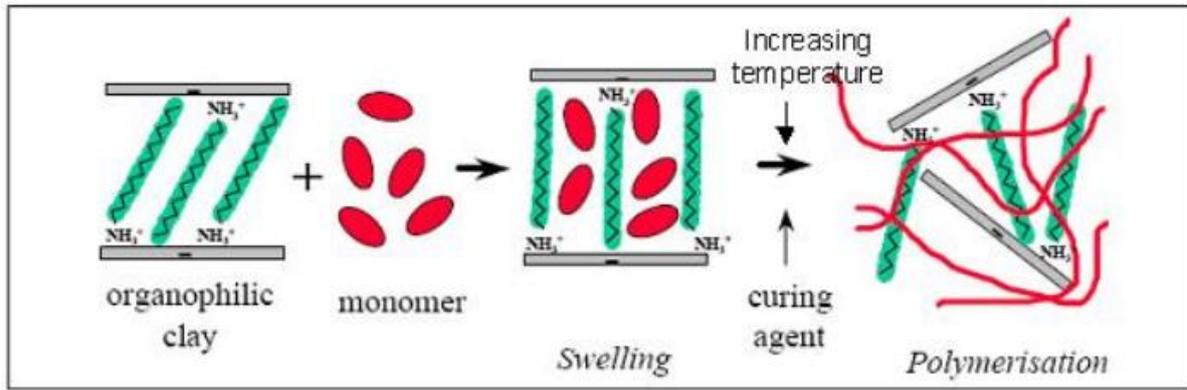
### I.3.4. Mise en œuvre des matériaux nanocomposites

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour fabriquer des polymères nanocomposites.

#### I.3.4.1. Polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ est la première méthode utilisée pour la synthèse de nanocomposites à base de polyamide 6. Elle est largement utilisée pour la préparation de nanocomposites polymères. Le procédé se fait comme suit : l'argile est gonflée par le monomère ce qui permet l'entrée de ce dernier à l'intérieur des galeries d'argile puis la polymérisation est amorcée à l'intérieur des galeries de l'argile (Figure I.10). La polymérisation se fait soit par chauffage, par irradiation ou par diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile, via une réaction d'échange cationique, avant le gonflement de l'argile par le monomère. Cette méthode est considérée comme la plus prometteuse pour obtenir des structures exfoliées, car elle offre la liberté de choisir un tensioactif approprié et la technique de polymérisation de façon à obtenir une meilleure dispersion de l'argile dans la matrice de polymère.

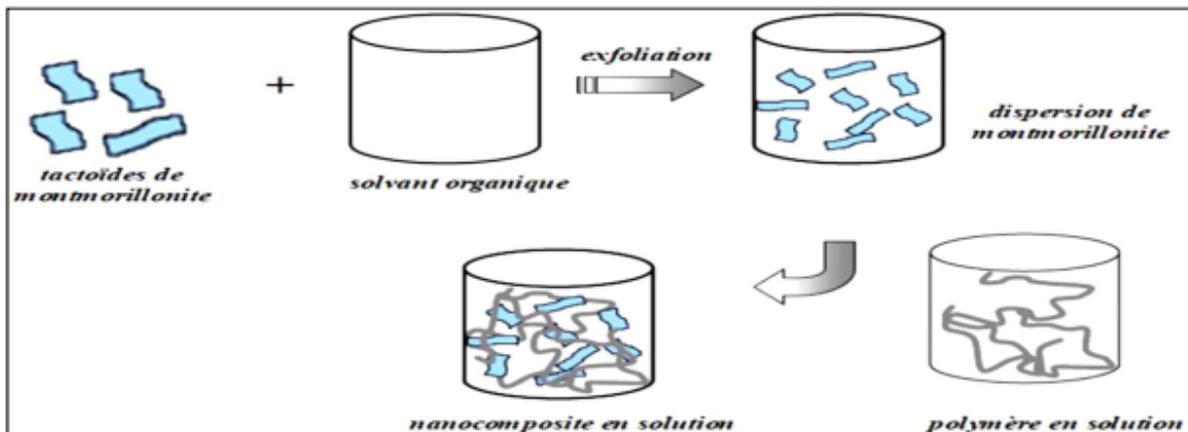
La polymérisation in-situ est la première méthode utilisée pour la synthèse de nanocomposites.



**Figure I.10:** Schéma représentant l'élaboration de nanocomposites par polymérisation in situ [26].

### I.3.4.2. Mélange en solution

Cette méthode de préparation consiste à mélanger le polymère et la charge dans un solvant commun organique polaire, dans lequel le polymère est soluble pour ensuite l'éliminer (Figure I.11). Le nanocomposite est obtenu par évaporation du solvant. La plus importante étape de cette technique est celle du choix du solvant qui doit être à la fois capable d'exfolier les feuillets d'argile et de solubiliser le polymère, et ce pour une meilleure compatibilité entre les trois composants (polymère, solvant, nanocharges). Or, cette condition n'est pas toujours satisfaite. Un autre inconvénient de cette voie consiste à la perte de l'état de dispersion lors de l'évaporation du solvant dont les quantités peuvent aussi être très importantes [27].

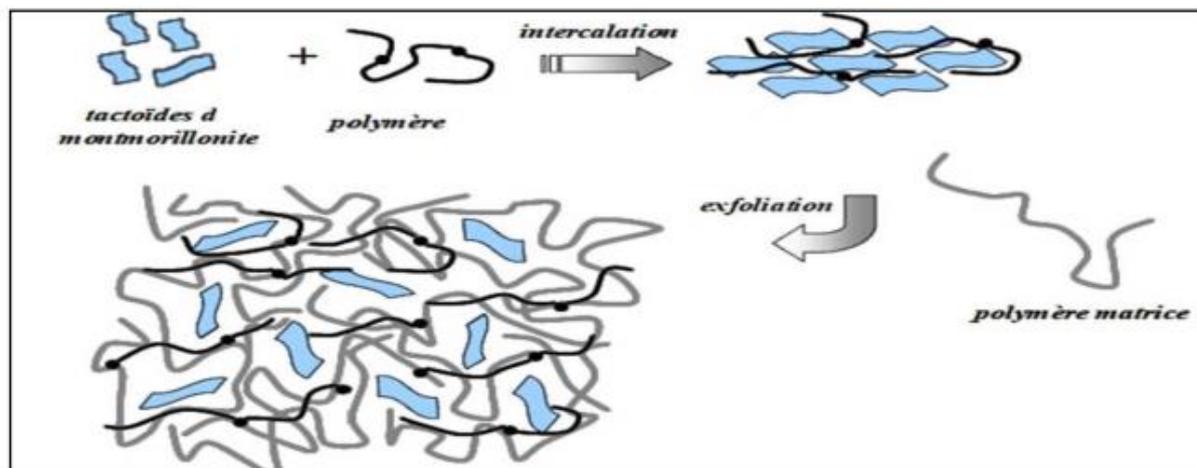


**Figure I.11 :** structure d'un nanocomposite par mélange en solution [28].

### I.3.4.3. Mélange à l'état fondu

Cette technique consiste à mélanger directement le polymère thermoplastique avec l'argile à une température élevée, comme c'est illustré dans la (Figure I.12) .

Le procédé d'élaboration par l'état fondu peut être décrit succinctement de la façon suivante: les nanocharges sont introduites dans un outil de mélange type malaxeur (Haake, Brabender...) ou dans une extrudeuse (monovis, bivis...) soit au début de la transformation avec la matrice polystyrène à l'état solide, soit au cours de la transformation lorsque la matrice est à l'état fondu [27].



**Figure I.12** : Structure d'un nanocomposite à l'état fondu [28].

### I.3.5. Applications des nanocomposites

Les nanocomposites sont des systèmes très prometteurs pour de nouvelles applications technologiques telles que dans les secteurs de l'aérospatial, de l'automobile, de la biotechnologie, de l'électronique, de l'énergie, de la médecine et de l'industrialisation optique. Le (Tableau I.2) présente une synthèse de quelques utilisations potentielles pour cette classe émergente.

**Tableau I.3:** Quelques applications des nanocomposites lamellaires [28].

Domaine	Applications
<b>Aérospatial</b>	Panneaux ignifuges, composantes haute performances.
<b>Automobile</b>	Réservoirs d'essence, pare-chocs, panneaux d'intérieurs et d'extérieurs.
<b>Construction</b>	Sections d'édifices, panneaux structurels.
<b>Elztronique</b>	Composants électriques, cartes de circuits imprimés.

### I.4. Nanocharges

Deux grandes catégories de nanocharges existent, les nanocharges organiques et inorganiques. Les nanocharges organiques, telles que les nanotubes de carbone ou les fullerènes, sont connues pour leurs propriétés mécaniques, électriques et magnétiques remarquables. Pour celles qui sont dites inorganiques, on peut mentionner des argiles ou des silices, mais les plus couramment utilisées sont les argiles telles que la montmorillonite. La réussite réside dans le parfait équilibre qu'elles proposent entre un prix très abordable, une facilité d'utilisation et la capacité à se dégrader naturellement [29].

#### I.4.1. Généralités sur les argiles

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines. Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en :

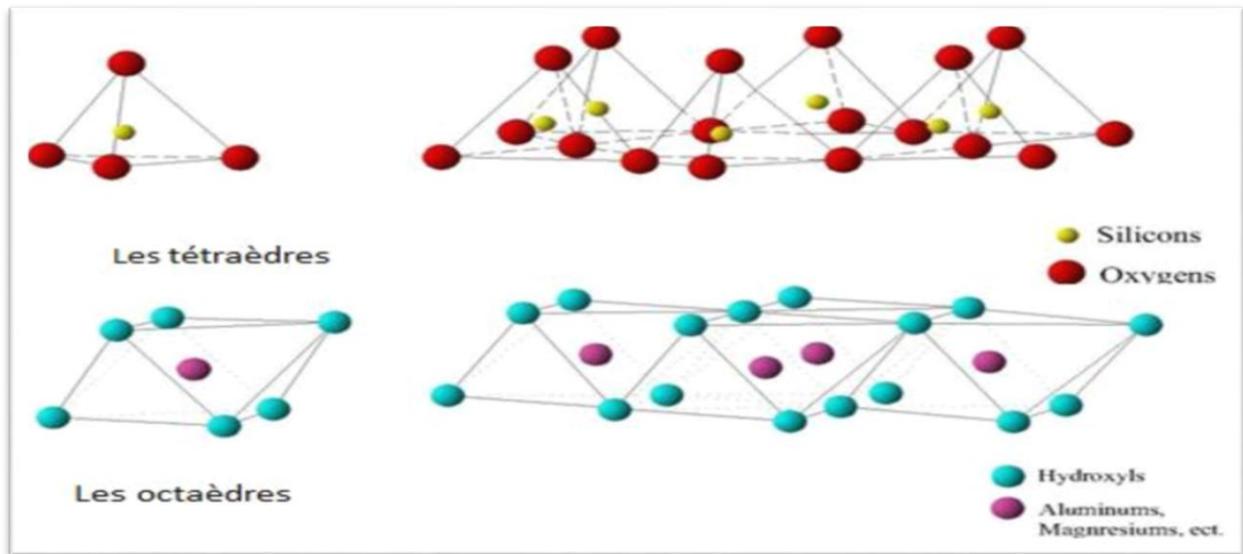
- Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
- Argiles anioniques, plus rare dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser [12].

##### I.4.1.1. Définition

Les argiles ne constituent pas une matière définie et unique mais ils sont composés des associations complexes des minéraux, ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qui l'an appelés phylosilicates. Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques (T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets [27].

##### I.4.1.2. Structure cristallographique des argiles

Structure des argiles a été étudiée et déterminée il y a de nombreuses années. Elles Sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice ( $\text{SiO}_4$ ) et les octaèdres d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH}_6)$ ), illustrés sur la Figure I.13.



**Figure I.13:**Eléments structuraux de bases des argiles lamellaires [30].

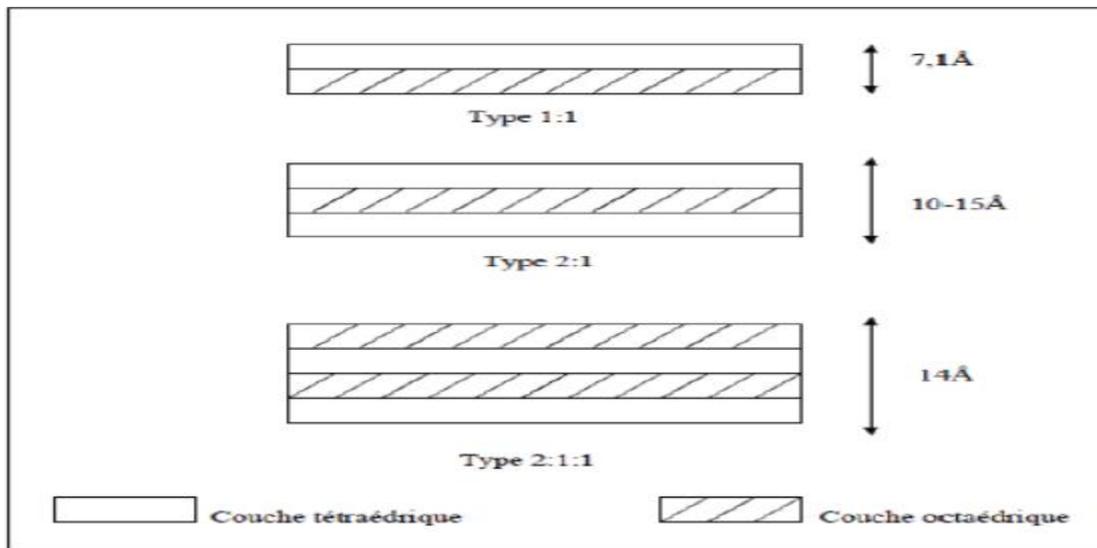
Deux types de « couches » sont constitués par ces deux éléments, tétraédrique (T) et octaédrique (O), et reliés entre eux par la mise en commun d'oxygènes. La couche tétraédrique et la couche octaédrique se combinent donc pour former les feuilletts. Les argiles peuvent être de nombreuses espèces en fonction de l'organisation des deux couches et de la substitution isomorphique. En fonction du nombre de couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), trois types majeurs de minéraux sont identifiés [27].

### I.4.1.3. Classification des minéraux argileux

Les grandes familles des phyllosilicates sont caractérisées par le type d'empilement successif de couches tétraédriques (T), Octaédrique (O).

- Les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å, ce type correspond au groupe de la kaolinite [31].
- Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 14Å selon le contenu de l'inter feuillet, ce type correspond aux groupes du montmorillonite, talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas [31].

- Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 15Å ; ce type correspond au groupe du chlorite. La Figure I.14 représente les structures des différents types des minéraux argileux [31].



**Figure I.14:** Structure des minéraux argileux [27].

### I.4.1.4. Structure des argiles

#### I.4.1.4.1. Surface spécifique

Les argiles sont largement utilisées comme des adsorbants à cause de leur grande surface spécifique, qui comprend la somme de deux surfaces, l'une externe comprise entre les particules et l'autre interne correspondant à l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en m<sup>2</sup> par gramme d'argile, l'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. La surface spécifique semble être un paramètre très important dans la caractérisation précise de l'argile. En effet, plus le sol est fin plus la surface spécifique est élevée [32].

#### I.4.1.4.2. Le gonflement

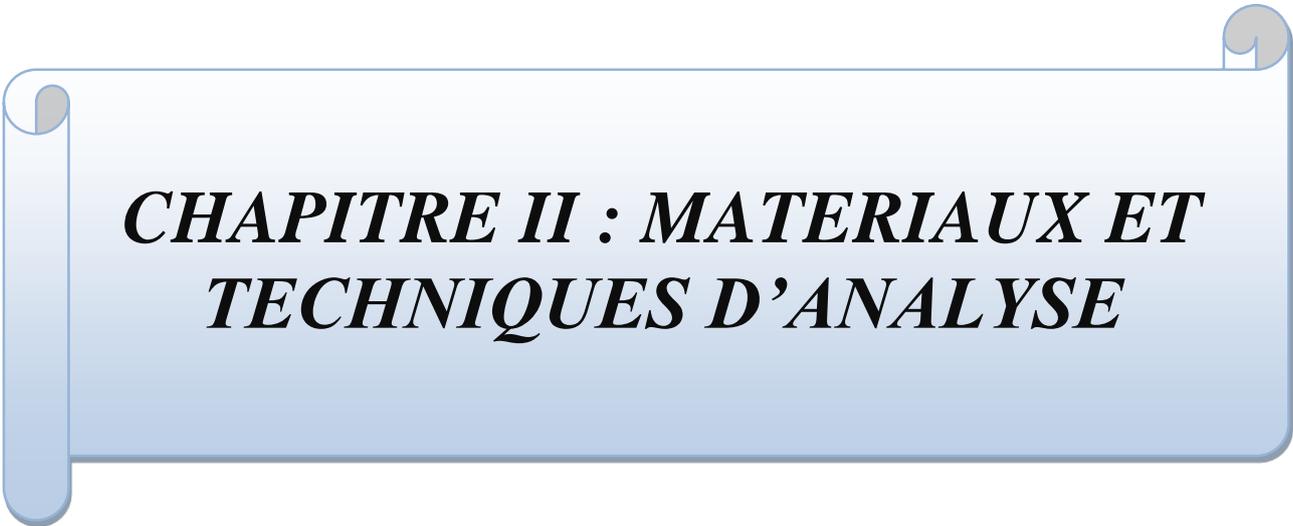
Consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. La propriété de gonflement est due au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratés dans les galeries interfoliaires, des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter [33].

### I.4.1.4.3. Capacité d'échange cationique

Dans les feuillets de smectite, il est possible d'observer un phénomène de substitution isomorphique, c'est-à-dire que les cations peuvent être substitués par d'autres cations de moindre valence. Dans la couche tétraédrique, par exemple, les ions  $\text{Si}^{4+}$  peuvent être substitués par des ions  $\text{Al}^{3+}$  et, dans les couches octaédriques, les ions  $\text{Al}^{3+}$  peuvent être substitués par des ions  $\text{Mg}^{2+}$ . Le déficit de charge en surface des feuillets se manifeste alors [34].

### I.4.1.5. Modification chimique des argiles

Comme mentionné précédemment, les argiles sont naturellement hydrophiles. Étant donné que l'objectif est de les disperser dans une matrice polymère hydrophobe, il est essentiel de les transformer chimiquement. Les agents tensioactifs sont souvent utilisés pour remplacer les cations compensateurs et améliorer leur compatibilité chimique avec une matrice hydrophobe. Les agents tensioactifs, qui sont largement employés dans les produits d'entretien, ont une structure spécifique : ils ont une tête hydrophile et une partie hydrophobe. L'hydrophile sera donc facile à lier à l'argile, tandis que l'hydrophobe aura une certaine affinité avec la matrice, ce qui facilitera la dispersion [35].



***CHAPITRE II : MATERIAUX ET  
TECHNIQUES D'ANALYSE***

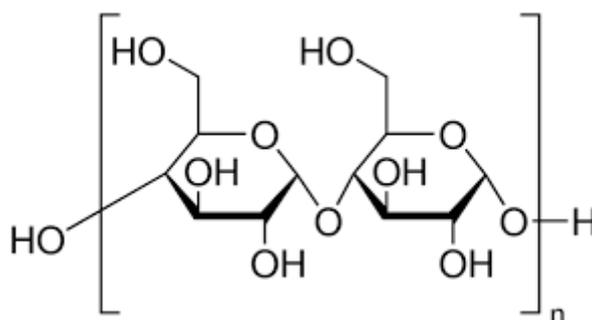
## II. Introduction

Après une revue bibliographique générale sur le sujet de ce travail, dans le présent chapitre nous allons détailler le procédé à fabrication de films biodégradables, et les techniques de caractérisations structurales et des principales propriétés des films obtenus ont été expliquées.

### II.1. Matériaux utilisés

#### II.1.1. L'amidon

L'amidon de maïs utilisé pour la préparation de la matrice thermoplastique et ses différents films le type : l'amidon de maïs (commercial, la Maïzena).



**Figure II.1** : Structure d'amidon.

#### II.1.2. Le glycérol

Le glycérol utilisé comme plastifiant dont les caractéristiques sont amenées au (Tableau II.1) est pourchassé de chez Sigma-Aldrich.

**Tableau II.1:** Les caractéristiques du glycérol

Caractéristiques	Glycérol
Formule brute	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
Masse molaire (g/mol)	92.09
Densité	1.23
Point de fusion (°C)	18-20
Point d'ébullition (°C)	290

### II.1.3. Les argiles utilisées

On a utilisé deux argiles : l'une Rouge et l'autre Blanche.

On les a obtenues par voix commerciale.



**Figure II.2 :** L'argile rouge



**Figure II.3 :** L'argile blanche

### II.1.4. Rôle des réactifs

Le rôle de chaque produit chimique intervenant dans la synthèse de bioplastique est représenté sur le tableau suivant :

**Tableau II.2 :** Rôle de chaque produit chimique intervenant dans la synthèse de films.

Produit	Rôle
<b>Amidon</b>	Polymère de glucose qui constitue notre matière.
<b>Glycérol</b>	Plastifiant, Il permet simplement d'augmenter le volume libre entre deux chaînes de polymères pour en diminuer les interactions et ainsi favoriser le mouvement de l'une par rapport à l'autre, permet de diminuer le chauffage, il rend le film plastique transparent, ce qui est bien pratique au niveau d'applications. Un film constitué ainsi est totalement biodégradable et non toxique.
<b>L'acide chlorhydrique</b>	Favoriser la déstructuration du grain d'amidon par un phénomène d'hydrolyse ménagée. On favorise alors la séparation amylose/amylopectine et le passage de l'amylose en solution.
<b>L'hydroxyde de sodium</b>	diminuer la viscosité de la solution

### II.2. Protocoles expérimentaux

#### II.2.1. Préparation des films à base d'amidon

Introduire dans un bécher de 250 ml contenant un barreau magnétique : 2,5 g d'amidon, 2 ml de glycérol à 50 % en volume = (2 ml de glycérol et 2 ml d'eau), 3 ml d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L et 25 ml d'eau distillée.

#### II.2.2. Préparation des films a base (d'argile marron+amidon)

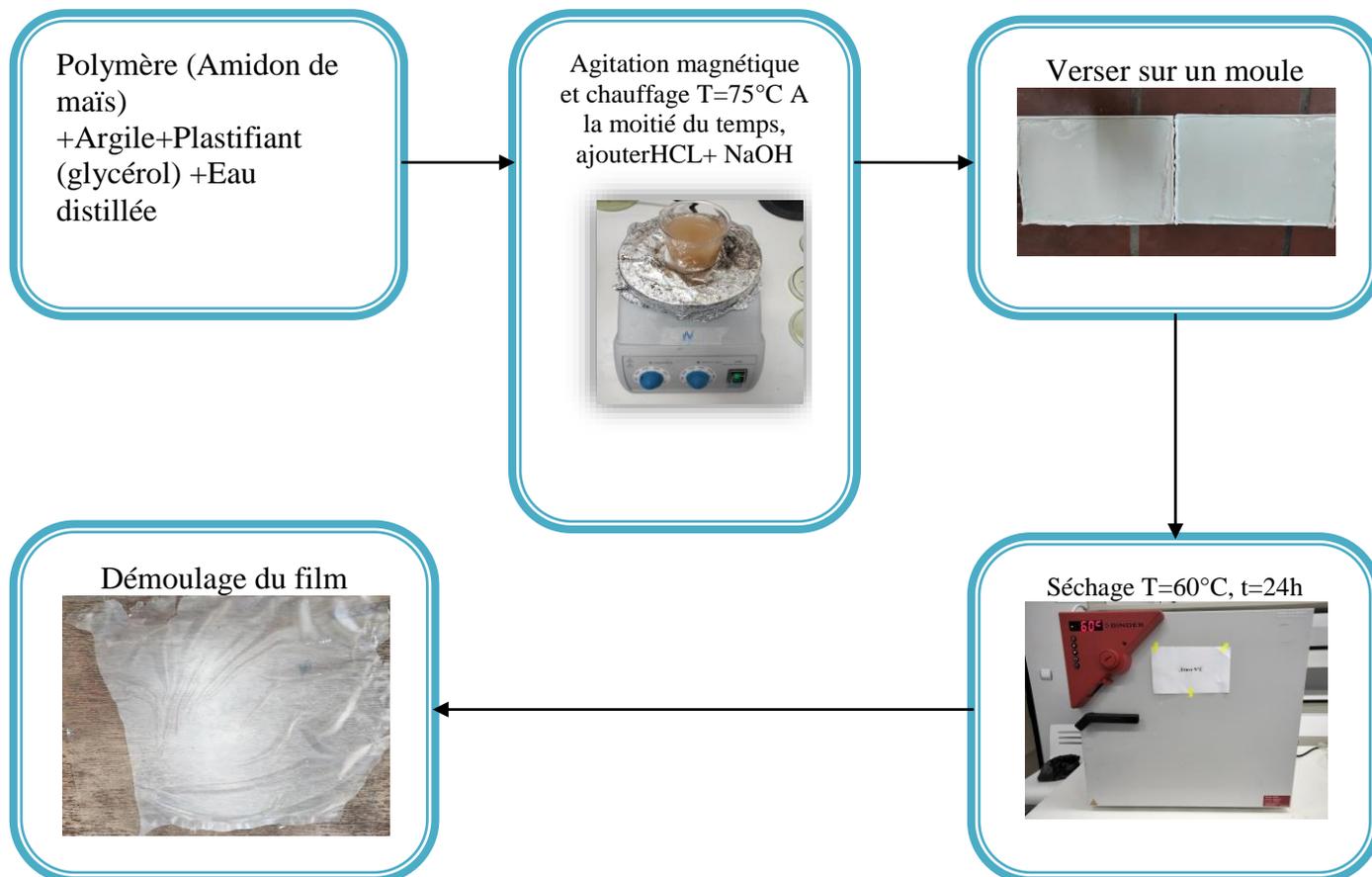
Introduire dans un bécher de 250 ml contenant un barreau magnétique : 2,5 g d'amidon, 3% d'argile marron, 2mL de glycérol à 50 % en volume = (2 ml de glycérol et 2 ml d'eau), l'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L et 25 ml d'eau distillée.

#### II.2.3. Fabrication des films a base (d'argile gris + amidon)

Introduire dans un bécher de 250 ml contenant un barreau magnétique : 2,5 g d'amidon, 3% d'argile gris, 2 ml de glycérol à 50 % en volume = (2 ml de glycérol et 2 ml d'eau), 3 ml d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L et 25 ml d'eau distillée.

Après de terminer la préparation de ces solutions :

- Chauffer la solution sur plaque chauffante (réglée à 75°C) pendant 15 minutes, de façon que la solution ne soit pas à ébullition. (Si l'agitation se fait mal, utiliser une baguette en verre). A la moitié du temps, ajouter 1mL de la solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L.
- Neutraliser avec 2mL de solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/L restant pour diminuer la viscosité du mélange.
- La solution visqueuse obtenue est alors verser sur du papier sulfurisé. Celle-ci doit être étalée, mais pas trop...
- Laisser sécher 5 minutes à l'air libre.
- Placer à l'étuve, à 60°C pendant environ 24h.
- Finir le séchage, puis décoller le film délicatement afin de le retourner pour le sécher complètement.



**Figure II.4 :** Schéma descriptive représente les différentes étapes de la production des films bioplastique à base d'amidon et les films à base d'amidon renforcés par des argiles.

### II.3. Techniques de caractérisation

#### II.3.1. La fluorescence X

Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés: minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres... L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité.

Les composants de l'argile ont été mesurés à l'aide d'une analyse de fluorescence X sur un spectrophotomètre de type « ZSX Primus II de Rigaku ».

### II.3.2. L'analyse spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie moyenne infrarouge est beaucoup utilisée pour l'étude de la structure des molécules pour des applications chimiques. La technique était limitée essentiellement par la lenteur d'acquisition des spectres car la séparation des longueurs d'onde était réalisée séquentiellement par un monochromateur dispersif (prisme ou réseau).

Depuis près de vingt ans, grâce à l'utilisation de l'interférométrie et la transformée de Fourier (TF), l'application de la spectroscopie IR s'est généralisée dans tous les domaines d'investigation. Les spectromètres IR à transformée de Fourier (IRTF) peuvent de nos jours concurrencer les techniques utilisées en routine dans les laboratoires.

L'analyse a été réalisé sur la matrice à base d'amidon de maïs et ses composites renforcés par l'argile.

Dans cette étude les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre Infrarouge de type «FT-IR ID1 Nicolet IS5» sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



Figure II.5 : Photographie de l'appareil FT-IR ID1 Nicolet IS5 utilisée.

### II.3.3. Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur des éprouvettes obtenues selon la norme DIN EN ISO 527-3 (figure II.6) sur une machine type « Zwick / Roell» assisté par micro-ordinateur. Les éprouvettes sont testées dans les conditions normales de température et de pression à la vitesse d'élongation de 1mm/min sous une force de 5 KN.

La courbe de traction présentée par la contrainte en fonction de la déformation  $\delta=f(\epsilon)$  est directement visualisée sur l'écran en même temps que l'essai.

Les paramètres  $E_r$ ,  $\delta_r$ ,  $\epsilon_r$ , sont respectivement le module de Young, la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture. Ces paramètres sont donnés par l'ordinateur pour chaque éprouvette testée.



**Figure II.6:** Photographie de la machine de traction utilisée (ZwickRoell Z 0.5).

### II.3.3.1. Moyens

- Machine de traction universel ZwickRoell avec test Control II
- Cellule de charge 500N
- Extensomètre classe I
- Logiciel Test expert II
- Cutter
- Règle métallique gradué
- Gabarit de coupe 20 mm

### II.3.3.2. Epreuve

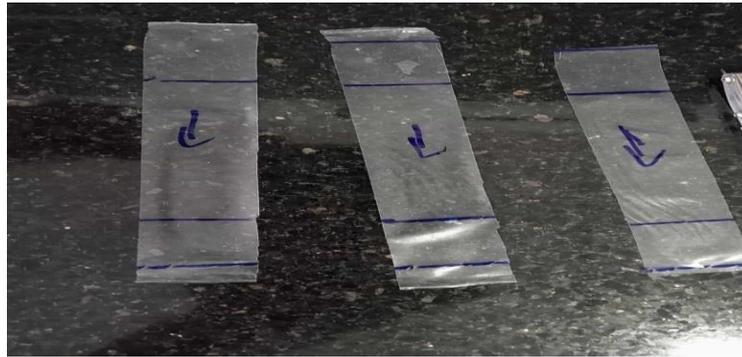
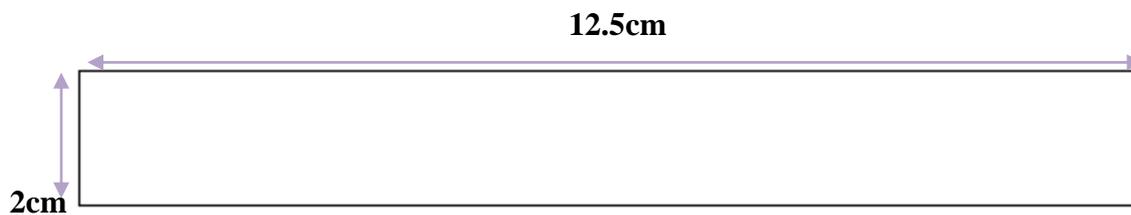


Figure II.7 : Eprouvette.



- Longueur : 12,5cm
- Largeur : 2cm
- Epaisseur : 2mm Remarque : les éprouvettes doivent être prélevées d'un échantillon exempt de pile, froissement ou contaminé distribué sur toute la largeur du film uniformément.

Pour le bon déroulement du teste nous avons besoin de déposé au moins 5 éprouvettes dans chaque direction (transversale/longitudinal) et doivent être identifié en conséquence lors du prélèvement.

Lors des essais de traction, on a utilisé des échantillons de matériau (film) de 12.5cm de longueur et de 2cm de largeur qui sont ensuite placé dans l'appareil puis étiré jusqu'à la rupture. Afin d'éviter de fausser le résultat, la vitesse d'allongement appliquée doit être faible. La force et la déformation de l'éprouvette sont mesurées, lors de l'essai de traction, L'appareil utilisé est une machine d'essai de traction ZwickRoell Z 0.5. (Figure II.6). La vitesse de déformation utilisée est égale à 1 mm/min, la vitesse d'essai est égale à 1mm/min et une pré charge égale à 1 N.

### II.3.4. L'analyse de diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffractométrie des rayons X (DRX) de la matrice et ses différents composites pour étudier l'évolution de leurs structures atomiques et surtout la cristallinité. L'échantillon solide finement broyé est monté sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à

un faisceau de rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes. En effet, il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin; celle-ci est régie par : La loi de Bragg  $n \lambda = 2d \sin \theta$

Avec:

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé

$d$ : Equidistance entre deux plans cristallographiques

$\theta$  : Angle de diffraction ou de réflexion en degrés.

$n$ : Nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction

Les analyses par diffractométrie des rayons X (DRX) ont eu pour objet de déterminer les phases cristallines des échantillons étudiés.

### II.3.5. L'analyse Thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée pour l'étude de la stabilité thermique par l'étude de l'évolution des températures de décomposition thermique et plus précisément la température de début dégradation. Elle étudie les changements de masse enregistrés au cours du chauffage. Les changements de masse sont liés aux transitions induites par la chaleur impliquante, par exemple, les processus de déshydratation ou de décomposition. L'évaporation des composants volatils ou la formation de produits de réaction peuvent également donner lieu à des changements de poids.

### II.3.6. Absorption d'eau

Avant la mesure de l'absorption en eau, on a découpé des échantillons de taille 2cm\*2cm ont été séchés dans une étuve à une température de 60°C pendant 24 heures, refroidis dans un dessiccateur, puis pesé la masse initiale ( $m_i$ ) sur une balance analytique. Ensuite, Les échantillons ont été immergés dans de l'eau distillée à la température ambiante pendant une période de 2 semaines. Pendant ce temps, ils ont été retirés de l'eau à un intervalle de 24h, doucement déchetés avec du papier de soin pour éliminer l'excès d'eau sur leur surface, ensuite immédiatement pesées et l'immerger encore dans l'eau. La valeur moyenne obtenue a été calculée à partir de trois mesures.

Le pourcentage d'absorption d'eau a été calculé selon l'équation :

$$\%(\text{Perte de masse}) = \frac{m_i - m_f}{m_i} * 100$$

( $m_i$ ) est la masse de l'échantillon avant l'immersion (g).

( $m_f$ ) la masse de l'échantillon après équilibre après l'immersion(g).



***CHAPITRE III : RESULTAT ET  
DISCUSSION***

### **III. Introduction**

Dans cette étude, nous avons mis en avant l'effet de deux différentes nanocharges sur l'ensemble des propriétés fonctionnelles de la matrice polymère « amidon », à savoir, les propriétés mécanique (essai de traction), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), et absorption d'eau. Les résultats obtenus feront l'objet d'une discussion détaillée.

#### **III.1. Caractérisation des nanocharges**

##### **III.1.1. Composition chimique**

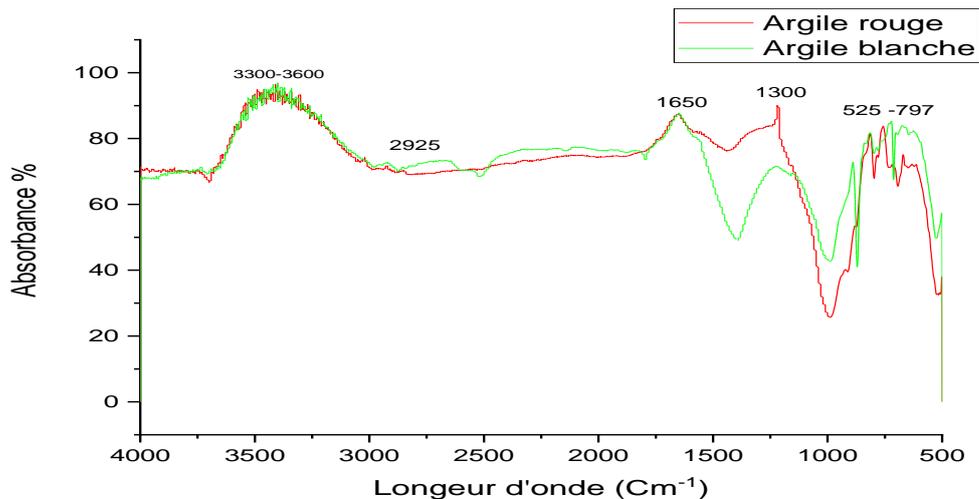
Les pourcentages massiques des oxydes des éléments entrant dans la constitution de ces argiles sont regroupés dans le (Tableau III.1)

**Tableau III.1 : La spectrométrie de fluorescence des rayons X**

<b>Echantillon</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>SO<sub>3</sub></b>
<b>Argile rouge</b>	<b>41.58</b>	<b>16.23</b>	<b>5.12</b>	<b>3.85</b>	<b>1.70</b>	<b>0.30</b>	<b>2.16</b>	<b>0.61</b>	<b>0.22</b>
<b>Argile blanche</b>	<b>13.19</b>	<b>5.54</b>	<b>1.37</b>	<b>27.09</b>	<b>0.89</b>	<b>0.37</b>	<b>0.86</b>	<b>0.14</b>	<b>0.05</b>

Cette analyse révèle que l'argile rouge est très riche en silices et en alumines (aluminosilicate) tandis que l'argile blanche est moins élevée, avec une déférence de 27.66%. Les autres composants (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>) aussi ont une teneur plus élevée en argile rouge par rapport à l'argile blanche, à l'exception de la teneur en CaO, qui est très élevée pour l'argile blanche et faible pour l'argile rouge. Donc, il est probable que la bentonite soit la plus proche de l'argile rouge [36], cependant le kymel est similaire de l'argile blanche [37].

### III.1.2. Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FT-IR)



**Figure III.1:**Spectre FT-IR d'argile blanche et rouge.

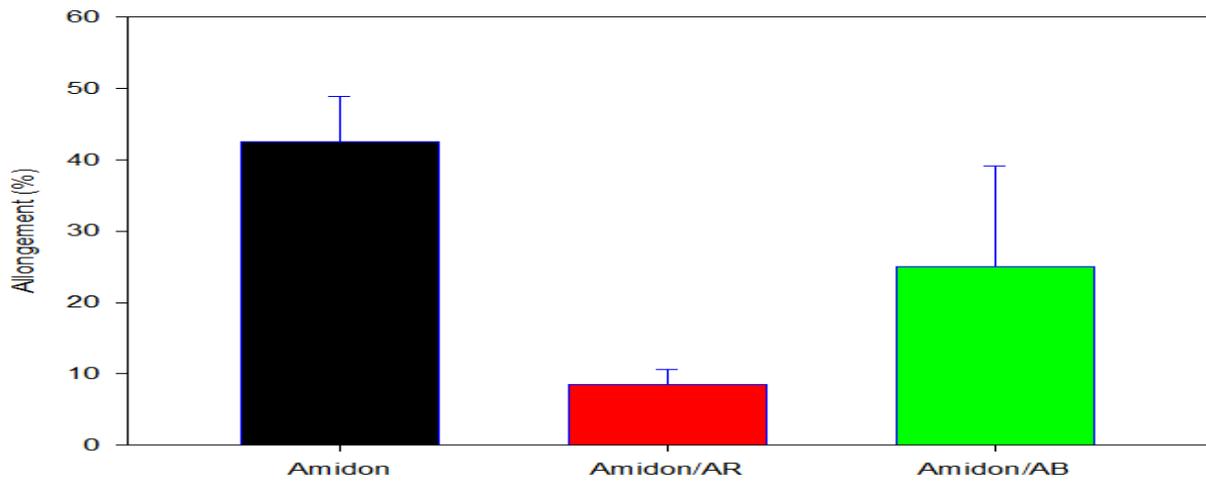
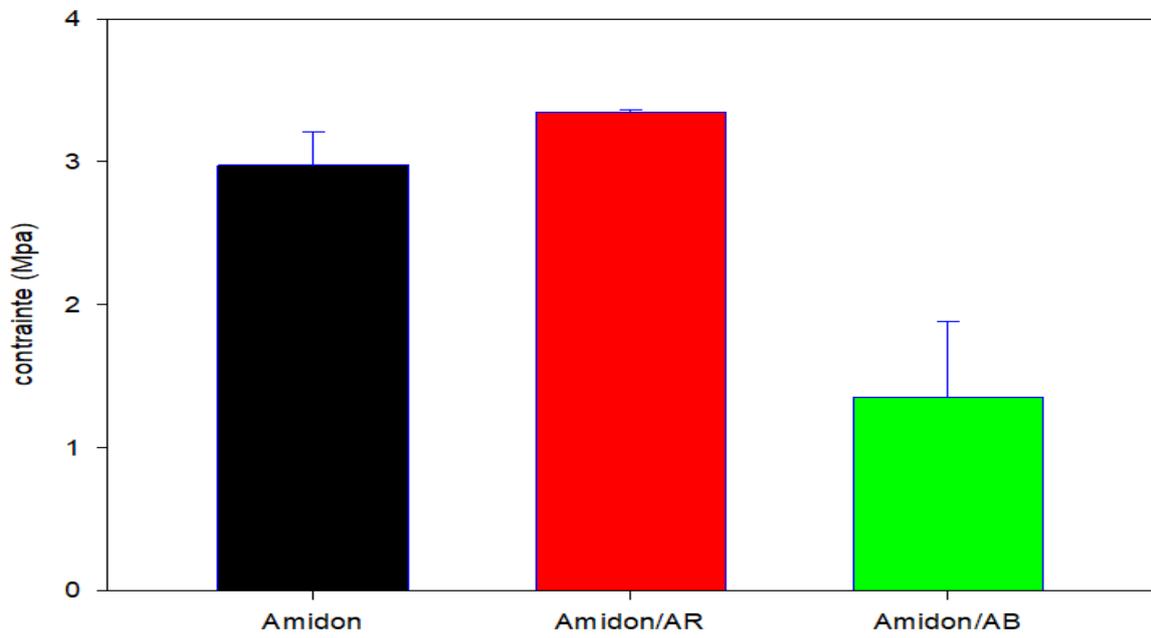
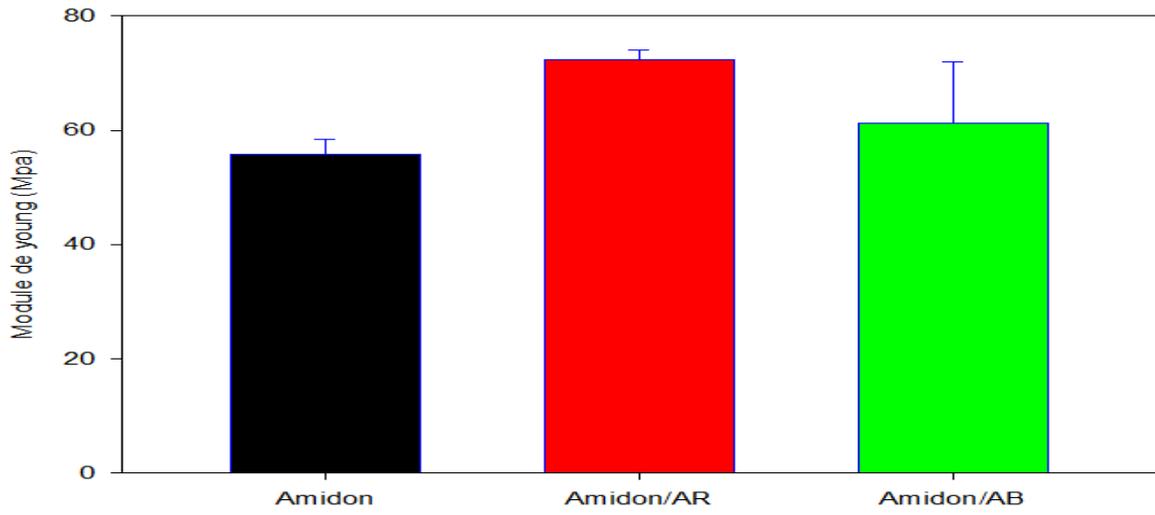
La **Figure III.1** présente les spectres infrarouges de l'argile rouge et l'argile blanche avec les bandes larges correspondantes aux groupements fonctionnels (OH) vers une longueur d'onde entre 3300 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic aux environs de 2925  $\text{cm}^{-1}$  est associé aux vibrations d'élongation de la liaison  $\text{CH}_2$  de l'argile blanche, les bandes localisées dans la région 1650  $\text{cm}^{-1}$  sont désignées à la vibration de déformation de la liaison O-H, , Un autre pic aux environs de 1300  $\text{cm}^{-1}$  plus intense pour l'argile blanche correspondant à la présence de CaO, et les bandes autour de 525 à 797  $\text{cm}^{-1}$  associé à la liaison Si-O-Al [38]. La différence dans l'intensité des pics confirme bien les résultats de la composition chimique.

## III.2. Caractérisation des nanocomposites

### III.2.1. Propriétés mécanique (essai de traction)

Il apparaît évident que le module de Young, la contrainte à la rupture et l'allongement à la rupture sont fortement influencés par les deux types d'argile. (**Figure III.2**)

## CHAPITRE III : Résultat Et Discussion



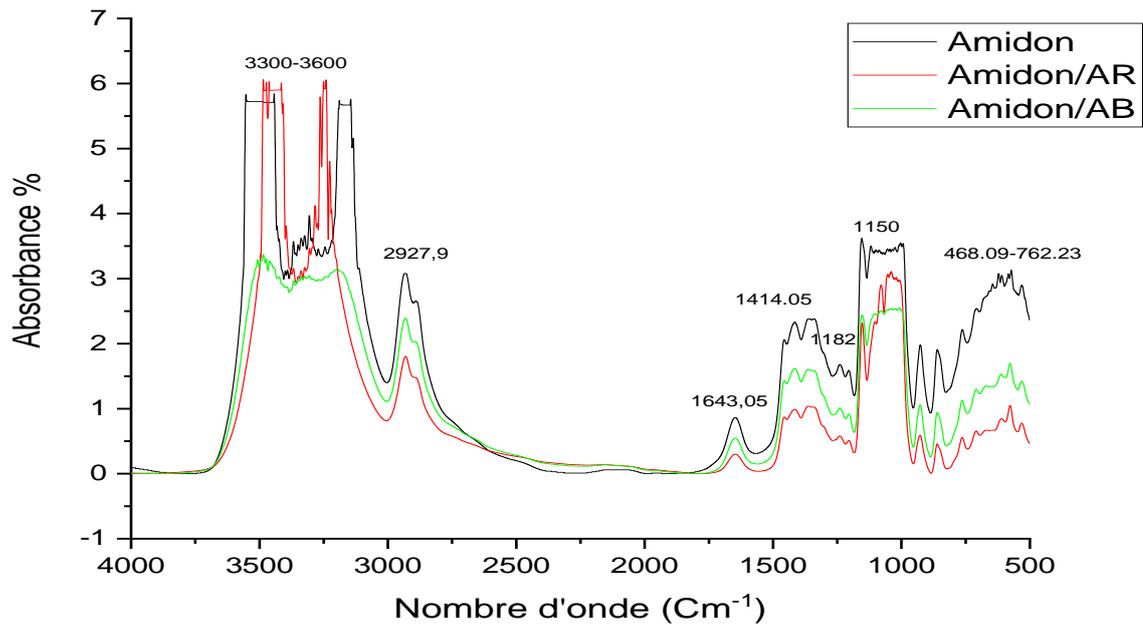
**Figure III.2:** Histogrammes d'essai de traction (module de Young, contrainte et l'allongement)

Les valeurs du module et de la contrainte à la rupture sont plus élevées pour les films renforcés par l'argile rouge à 3%, tandis que la déformation diminue. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans la littérature [39, 40, 41, 42]. L'argile agit donc bien comme un renfort mécanique réduisant la flexibilité des chaînes macromolécules du fait des liaisons interfaciales entre le polymère (amidon) et l'argile rouge [41], tandis que les films d'amidon renforcé par l'argile blanche ont une contrainte et un module de Young moins élevés alors ces derniers ont une déformation à la rupture plus élevée que ceux renforcés par l'argile rouge, cela est dû à la faible dispersion de l'argile dans notre matrice ce qui donne des propriétés mécaniques plus faibles.

La déformation et la contrainte à rupture sont élevées dans le film d'amidon plastifié par le glycérol, tandis que le module de Young diminue, La proportion de plastifiant et sa nature chimique influencent fortement les propriétés de l'amidon transformé telles que le module. D'autres auteurs [43, 44, 45, 46] ont la même conclusion à savoir que le glycérol cause une diminution en rigidité et une augmentation en déformation.

On peut conclure que la présence d'argile améliore les propriétés mécaniques de l'amidon

### III.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR)

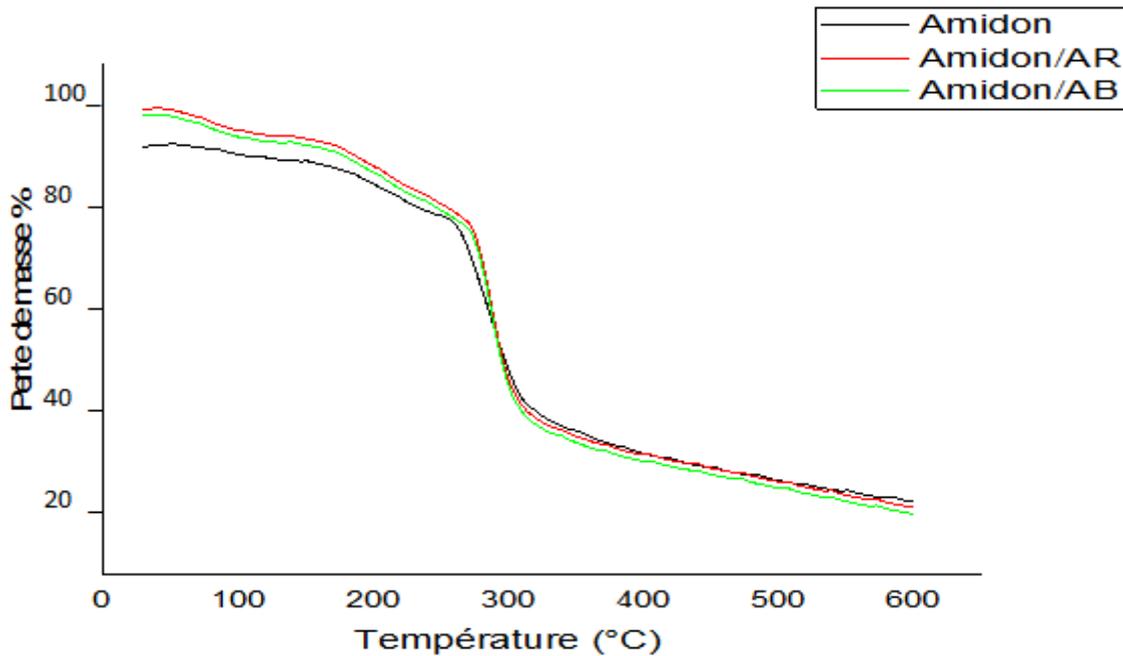


**Figure III.3** : Spectre FT-IR de différents échantillons.

La **Figure III.3** présente les spectres infrarouges des films à base d'amidon et les films renforcés par l'argile rouge et l'argile blanche. On observe les bandes larges correspondantes aux groupements OH vers les nombres d'onde entre 3300 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Le pic aux environs de 2927,9  $\text{cm}^{-1}$  est associé aux vibrations d'élongation de  $\text{CH}_2$ , et les bandes localisées dans la région 1643,05  $\text{cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations d'élongation de  $\text{C}=\text{C}$ . Ces pics caractéristiques de l'amidon situés approximativement autour de 1150  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à l'étirement de la liaison C-O du groupe C-O-H dans l'amidon, le pic d'absorbance prononcé dans les longueurs d'ondes 1182  $\text{cm}^{-1}$  sont attribués à l'étirement de la liaison C-O du groupe C-O-C dans le cycle anhydroglucose appartenant toujours à l'amidon [47]. Le pic à 1414,05  $\text{cm}^{-1}$  est associé aux vibrations de C-O, et une large bande située à 468,09 et 762,23  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la déformation des liaisons C-H.

Tenant compte de l'intensité des pics vers 3300-3600  $\text{cm}^{-1}$  des liaisons hydrogène OH, on peut dire que l'argile rouge est mieux dispersée dans la matrice par rapport à l'argile blanche confirmant ainsi les résultats mécaniques.

III.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)



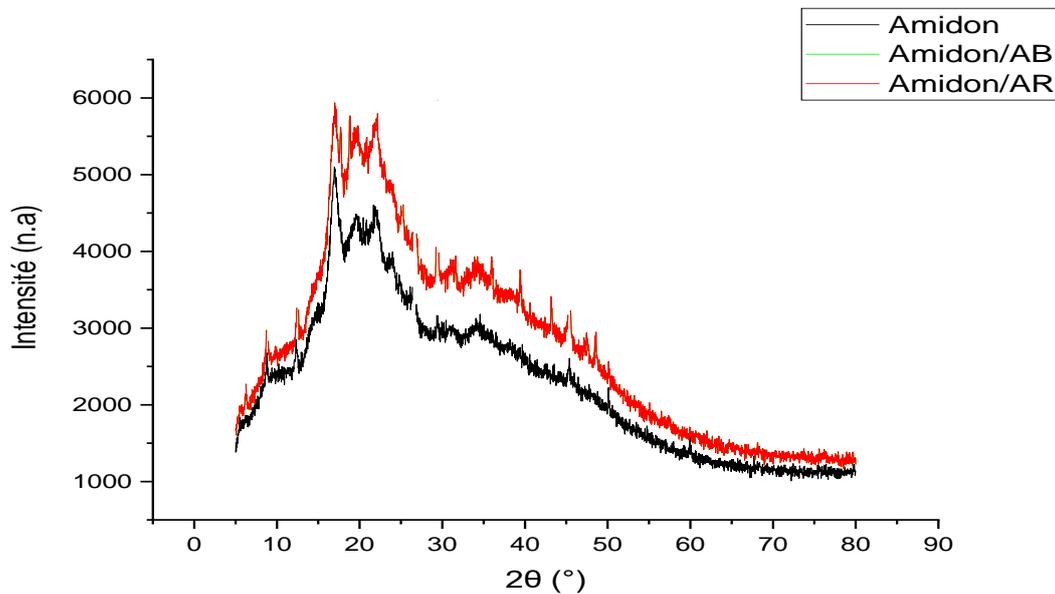
**Figure III.4:** Thermogrammes ATG d'amidon et des biocomposites (amidon/AB) et (amidon/AR).

La **Figure III.4**, représente le comportement thermogravimétrique ATG de la matrice amidon et des composites amidon/argile pour une teneur de (3%). Sur les thermogrammes TG, on remarque que tous les échantillons ont presque le même profil de dégradation, caractérisé par la présence de trois plages de température, l'allure généralement est similaire pour tous les échantillons. La première entre 100 à 200°C où les échantillons sont stables thermiquement avec une légère perte de masse de 5% dû à l'évaporation d'eau des groupements hydroxyles (O-H). La deuxième entre 250 à 390 °C correspond à une perte de masse drastique attribuée à la dépolymérisation et la dégradation structurales de tous les matériaux. D'autre part, dans la littérature [48-52], la décomposition de l'amidon (hors élimination d'eau) se fait en une seule étape dont le début se situe entre 250 et 300°C selon les auteurs. Le biocomposite (amidon/AB) présentent une décomposition similaire à celle d'amidon mais différent pour le cas du biocomposite (amidon/AR) sa décomposition un peu plus lente que les précédents. Au-delà de 400°C jusqu'à 600°C, la troisième plage de stabilité est enregistrée et elle correspond à la formation du résidu qui varie en fonction du type d'échantillons 15% pour le biocomposite (amidon/AR) et 10% pour l'amidon et le biocomposite (amidon/AB).

**Tableau III.2 :** Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons.

Echantillons	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	Taux de résidu (%) à 600 °C
Amidon	212	291.51	5
Amidon/AB	230	292.89	10
Amidon/AR	238	293.06	15

### III.2.4. Diffraction des rayons X des nanocomposites amidon/argile

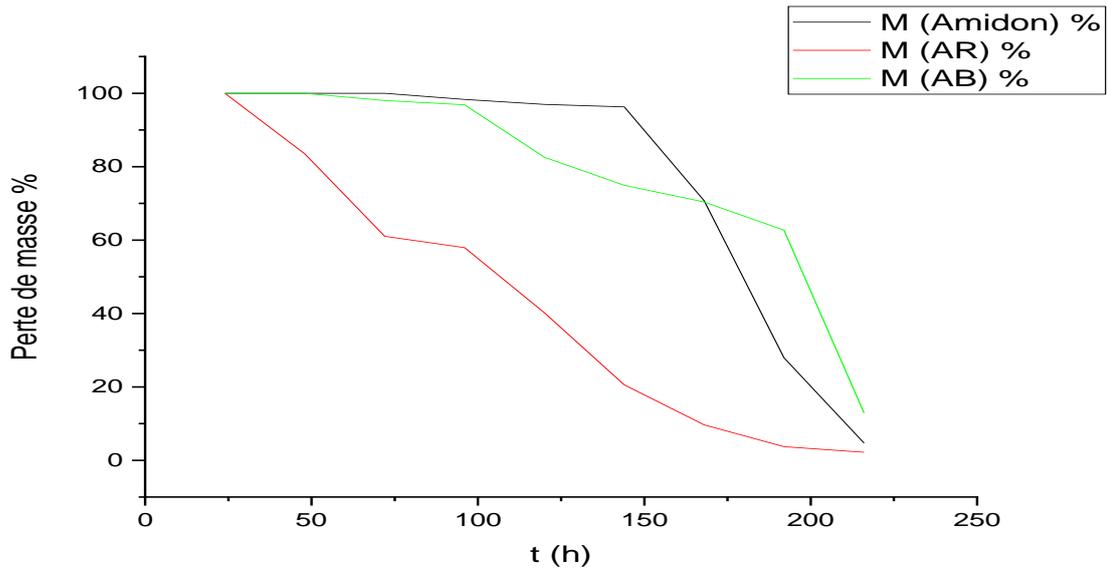


**Figure III.5 :** Diffractogramme DRX de différents échantillons.

La **Figure III.5**, illustrant les Diffractogrammes DRX des biocomposites à base d'amidon renforcé respectivement par l'argile rouge et l'argile blanche. La présence d'un pic de grande intensité est observée vers ( $2\theta=20.8^\circ$ ) qui correspond à l'amidon et aux deux biocomposites (amidon/AR) et (amidon/AB) qui se distinguent par leur structure cristalline. Effectivement, on constate l'augmentation de l'intensité des pics des biocomposites par rapport à l'amidon seul. On peut dire alors que l'argile contribue à l'augmentation de la cristallinité de la matrice.

### III.2.5. Test Absorption d'eau

Les résultats du test d'absorption d'amidon et des biocomposites (amidon/AB) et (amidon/AR) sont représentés dans la **Figure III.6**.



**Figure III.6:** La perte de masse on fonction de temps des films.

La **Figure III.6** montre que le pourcentage d'augmentation de la masse au cours de la période de l'immersion était plus élevé pour les films à base d'amidon par rapport aux films renforcés par l'argile blanche et l'argile rouge. Selon **AlirézaShakeri 2009 [53]**, généralement l'absorption d'eau croît avec le temps d'immersion jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. Cette amélioration est expliquée par le fait que l'argile joue deux rôles différents : les propriétés de barrière, et la résistance d'eau. Les pertes de masse qu'on a vécu dû à la solubilité des échantillons. On conclut que les films à base d'amidon présentent une faible résistance à la diffusion de l'eau.

On peut dire que la présence d'argile ralenti la pénétration de l'eau dû au taux de cristallinité des biocomposites élevée tel que c'est constaté dans les résultats de la DRX.



# **CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION

L'étude réalisée dans ce travail avait pour objectif l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau biocomposite à base d'amidon renforcé par deux types d'argiles : une argile blanche (AB) et l'autre argile rouge (AR).

Nous avons étudié l'évolution des propriétés mécaniques (test de traction), l'effet d'absorption d'eau, l'analyse thermogravimétrique (ATG), la caractérisation Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR) et Diffraction des rayons X des nanocomposites de la matrice d'amidon et des deux biocomposites (amidon/AB) et (amidon/AR) respectivement.

Au regard des résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

Dans le test mécanique, on a l'augmentation de la déformation et la contrainte à rupture suivie de la décroissance du module d'Young est expliquée par l'action plastifiée avec le glycérol dans la matrice amidon, et l'amélioration de ces derniers est liée à la dispersion d'argile, car il augmente les interactions physiques ou chimiques entre le biocomposite (amidon/ argile) par rapport aux autres formules, donc on peut dire que la présence d'argile rouge améliore les propriétés mécaniques de l'amidon.

Par la suite, un test d'absorption d'eau a été réalisé. La perte de masse de l'amidon augmentera jusqu'à atteindre l'état d'équilibre, tandis que les nanocharges argileuses, en raison de leur structure cristalline et de leur imperméabilité ralentissent la dégradation et la pénétration de l'eau.

Après avoir effectué l'analyse spectroscopie FT-IR, nous avons pu d'identifier les diverses liaisons présentes dans nos échantillons grâce à l'apparition de plusieurs bandes larges caractéristiques des groupements hydroxyles O-H qui réticulent entre la matrice et le renfort. Ensuite, les bandes des biocomposites (amidon/AB) et (amidon/AR) ont diminué de manière significative par rapport à TPS traité.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre l'augmentation de la partie cristalline avec les types de renforts : la nanoargile (rouge et blanche).

L'analyse thermogravimétrique (ATG), a montré clairement qu'il y a eu augmentation de la température de dégradation avec le type de renfort.

## CONCLUSION

Les résultats obtenus ouvrent de nombreuses perspectives et compléments d'expérimentation. En effet, pour la poursuite de ce travail, nous avons formulé les perspectives suivantes :

- Effectuer d'autres tests tel que : test de biodégradation.
- Faire une étude morphologique par microscopie électronique à transmittance (MET).
- Viser une application pour nos films et de faire les tests correspondants à cette application.

# Référence bibliographique

- [1] HAMADOUCHE HANANE, B. N., (2017), « fabrication et caractérisation thermique d'un film biodégradable à base d'amidon de maïs renforcé par une organoargile », université de boumerdes.
- [2] Jean Aimé MBEY, (2013), « COMPOSITES AMIDON DE MANIOC-KAOLINITE : Influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films », Docteur de l'Université de Lorraine.
- [3] M. PAUL, J. SEBASTIEN, D. CLAUDE, M. THADDEE, B. FRANCOIS ; « Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique », Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement. Vol 15(2), pp 315-326 (2011).
- [4] El ACHABY MOUNIR, (2012), « nanocomposites graphène-polymère thermoplastique : fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques », université mohammed v-agdal, faculté des sciences de rabat, maroc.
- [5] H. Roghani-Mamaqani, V. Haddadi-Asl, M. Najafi, M. Salami-Kalajahi. J, (2011), « Applied Polymer Science ». 120, 1431–1438.
- [6] BENBAYER Chahinez, (2014), « nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) synthèse et propriétés », thèse de doctorat, université d'Oran es-senia.
- [7] A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, R. D. Sanderson, (2007), « Polymère », 48, 1490-1499.
- [8] Dr. Radja MEGHERBI, POLYCOPIE DE COURS SUR LES BIOPOLYMERES, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran « Mohamed BOUDIAF »
- [9] BELIBI Pierre Célestin, (2013), « ELABORATION ET CARACTERISATION BIOFILMS A BASE D'A D'AMIDON DE MANIOC PAR DES CHARGES Minérales BI ET TRI-DIMENSIONNELLES », thèse doctorat, UNIVERSITE DE YAOUNDE I.
- [10] ISSAADI Kahina, (2015), « Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de polyacide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge » Thèse doctorat en cotutelle, de l'université de A.MIRA-Bejaia (Algérie) et de l'université Bretagne Sud (France).
- [11] Melle ABDOUNE Katiba & Melle MOUSSOUNI Lynda, (2022), « Vieillissement d'un blend à base d'un biopolymère en milieu marin (PHBV/PP) », Mémoire Master, Université a. Mira de Bejaia.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [12] CHENIKHAR Nabil, (2016), « Etude des propriétés mécaniques d'un matériau à base d'Amidon, polymère et argile préparé par mélange à l'état fondu », Université Mohamed Khider – Biskra.
- [13] Imène AROUN, (2012), « mise en forme du biopolymère amidon, corrélation structure, propriétés et application dans l'élimination du cadmium présent dans l'eau », UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA.
- [14] I. M. THAKORE, S. DESAI, B.D. SARAWADE, S. DEDI ; studies on biodegradability, morphology and thermomechanical properties of lDpe/modified starch blends, european polymer journal. vol 37, pp 151-160 (2001).
- [15] Rahmoun Imene, M. M. (2021), Analyse de cycle de vie d'un produit, cas de l'amidon. ,Université Abdelhamid Ibn.
- [16] P. Cheviron. Nanostructuration de films nanocomposites amidon / argent et amidon / argent / montmorillonites par procède de " chimie verte " : influence des voies de génération des nanoparticules métalliques sur la structure et les propriétés de transport. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015.
- [17] M. L. Sanyang, S. M. Sapuan, M. Jawaid, M. R. Ishak, J. Sahari, Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (Arengapinnata) Starch, Polymers 2015.
- [18] Leila, M. I. (2019). Préparation et caractérisation de films à base d'amidon renforcés par la montmorillonite : Effet de de l'ajout de la polyvinylpyrrolidone et du formaldéhyde . UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN.
- [19] BIZET Stéphane, (2004),«Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS<sub>tm</sub>) avec des monomères méthacrylates», Thèse de Doctorat, Institut National des sciences appliquées, Lyon.
- [20] HATTAB Youcef, « Etude d'évaluation des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères-Argiles en milieux agressifs», Thèse de Doctorat, Université M. Boudiaf d'Oran.
- [21] BENKEBICHE MOKHTARIA, G. Z. (2019). Élaboration et caractérisation d'un matériau composite à base d'amidon renforcé par la montmorillonite. Université Ibn Khaldoun – TIARET.
- [22] YAICH GHIZLANE, C. J. (2019). «Rapport à propos les composites et nanocomposites». Université Hassan II.
- [23] MADAOUY Yemouna, «Synthèse et caractérisations des polymères conducteurs composites Polypyrole/Maghnite», Mémoire de magister, Université Es-Seina Oran.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [24]Harrache Rabia,(2015), «Elaboration et caractérisation des composites à matrice polymère et à renfort végétal et nanométrique lamellaire», Mémoire Magister, Université Ferhat Abbas Sétif-1-.
- [25]Melle ASSASSI Fatima. (2010). synthèses et caractérisations des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifiée à stabilité thermique améliorée. ,université d'oran<mohammed boudiaf.
- [26] BENBAYER Chahinez ,(2014),«Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers) : Synthèse et propriétés », Thèse de Doctorat, Université Es-Senia d'Oran.
- [27] MOUMEN Abdelhak, (2014), «Contribution à l'étude de l'effet du traitement thermique sur les diverses propriétés d'un nanocomposite à matrice polypropylène» Magister, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF.1.
- [28] IMZI Sonia, Z. S. (2018). « Elaboration et Caractérisation d'un Nanocomposites à Matrice Chitosane (CS) ». Mémoire master, Université BEJAIA.
- [29] IDIR Fahem, (2015),« Etude de la biodégradation des mélanges PBAT/PLA et de leurs nano composites ternaires PBAT/PLA/Argiles», Diplôme Master, Université A. Mira-Bejaia
- [30] Ouahab Hadjir,(2020), « Synthèse et caractérisation d'un nanobiocomposite à base d'amidon thermoplastique et d'un renfort hydrophile et organophile », Université Mohamed Khider de Biskra .
- [31] Fekhar Nacereddine. (2017). Etude spectrométrique de la matière argileuse de la région de Hammam Boughrara,. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM.
- [32] Sadia, G. N. (2017). Activation de la Bentonite de Maghnia pour usae Pharmaceutique. UNIVERCITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
- 33 ENKEBICHE MOKHTARIA, G. Z. (2019). Élaboration et caractérisation d'un matériau composite à base d'amidon renforcé par la montmorillonite. Université Ibn Khaldoun – TIARET.
- [36] Abir AZARA, K. R. (2016). Adsorption de l'oxytétracycline sur bentonites modifiées. Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles.
- [37] Dounia, S. (2022). Elaboration d'un ciment à faible teneur en sulfure pour les bétons. Université Mohamed Khider de Biskra.
- [38] DERAFA Garmia, (2014) Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, MAGISTER, UNIVERSITE FERHAT ABBAS, SETIF. 34. M. Gourouza., A. Zanguina., I. Natatou., A. Boos. (2013)Rev. CAMES – Sciences Struct. Mat. 1, Déc. 29.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [39] Dipa Ray, Suparna Sengupta, Siba P. Sengupta, Amar K. Mohanty, Manjusri Misra, 2007; A Study of the Mechanical and Fracture Behavior of Jute-Fabric-Reinforced Clay-Modified Thermoplastic Starch-Matrix Composites; *Macromol. Mater. Eng.* 292, 1075-1084.
- [40] Ming-Fu Huang, Jiu-Gao Yu, Xiao-Fei Ma, 2004; Studies on the properties of Montmorillonite-reinforced thermoplastic starch composites; *Polymer* 45, 7017-7023.
- [41] Stefan Gartiser, Mathis Wallrabenstein, Gabi Stiene, 1998; Assessment of several test methods for the determination of the anaerobic biodegradability of polymers; *Journal of Environmental Polymer Degradation*, Vol. 6, No. 3, 159-173.
- [42] Viviana P. Cyras, Liliana B. Manfredi, Minh-Tan Ton-That, Analia Vazquez, 2008; Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films; *Carbohydrate Polymers* 73, 55-63. tel-00652477, version 1 - 15 Dec 2011 180
- [43] Hwan-Man Park, Xiucuo Li, Chang-Zhu Jin, Chan-Young Park, Won-Jei Cho, Chang-Sik Ha, 2002; Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids Dedicated to Prof. Won-Jei Cho on the occasion of his retirement; *Macromol. Mater. Eng.* 287, 553-558.
- [44] Maolin Zhai, Fumio Yoshii, Tamikazu Kume, 2003; Radiation modification of starch-based plastic sheets; *Carbohydrate Polymers* 52, 311-317.
- [45] Maria Rodriguez, Javier Oses, Khalid Ziani, Juan I. Mate, 2006; Combined effect of plasticizers and surfactants on the physical properties of starch based edible films; *Food Research International* 39, 840-846.
- [46] Soon-Do Yoon, Sung-Hyo Chough, Hye-Ryoung Park, 2006; Properties of Starch-Based Blend Films Using Citric Acid as Additive. II; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 2554-2560.
- [47] Soon-Do Yoon, Sung-Hyo Chough, Hye-Ryoung Park, 2007; Preparation of Resistant Starch/Poly(vinyl alcohol) Blend Films with Added Plasticizer and Crosslinking Agents; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 2485-2493.
- [48] Qiu L, Hub F, Peng Y; Structural and mechanical characteristics of film using modified Corn starch by the same two chemical processes used in different sequences. *Carbohydr Polym*; 91 :590-6 (2013).
- [49] Luciana S. Guinesi, Alessandra L. da Roz, Elisangela Corradini, Luiz Henrique C. Mattoso, Eliangela de M. Teixeira, Antonio A. da S. Curvelo, 2006; Kinetics of thermal degradation applied to starches from different botanical origins by non-isothermal procedures; *Thermochimica Acta* 447, 190-196.

## REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [50] Wenbo Jiang, Xiuying Qiao, Kang Sun, 2006; Mechanical and thermal properties of thermoplastic acetylated starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends; Carbohydrate Polymers 65, 139-143. tel-00652472001; Composite films based o7, version 1 - 15 Dec 2011 181
- [51] Emo Chiellini, Patrizia Cinelli, Andrea Corti, El Refaye Kenawy, n waste gelatin: thermal–mechanical properties and biodegradation testing; Polymer Degradation and Stability 73, 549-555.
- [52] Poonam Aggarwal, David Dollimore, 1998; The effect of chemical modification on starch studied using thermal analysis; Thermochimica Acta 324, 1-8.
- [53] Aliréza Shakeri, Ali Ghasemiam: « water absorption and thikness swelling behavior of polypropylene reinforced with hybrid recycled newspaper and glass fiber ».Appl. compos. Mater, 2009

### Résumé

L'objectif essentiel de ce contexte est l'élaboration et la caractérisation d'un matériau composite à base d'amidon comme matrice renforcé par argile afin d'améliorer les propriétés structurales de ce matériau, notre choix s'est porté sur deux types d'argile, l'une blanche et l'autre rouge. Le but étant de pallier l'utilisation des polymères traditionnels qui polluent l'environnement.

Les biocomposites obtenus sont soumis aux différents tests tels que : test de traction qui confirme la rigidité mécanique de notre matrice amidon et les nanocharges argileuses et test d'absorption d'eau pour montrer les solubilités des échantillons (amidon et les nanoargiles). Puis ils sont caractérisés par des techniques de caractérisations physiques comme ATG qui confirme que la dépolymérisation des biofilms par l'effet de température. Grâce à la diffraction des rayons X (DRX) nous avons vu l'évolution de la cristallinité des biopolymères. De plus, la spectroscopie IR apporte une complémentarité aux résultats des analyses précédentes, elle a permis d'identifier les différentes bandes.

**Mot clé :** Amidon, argiles, nanocomposite, biodégradable.

### Abstract

The essential objective of this context is the development and characterization of a composite material based on starch as a matrix reinforced by clay in order to improve the structural properties of this material, our choice fell on two types of clay, one white and the other red. The aim is to compensate for the use of traditional polymers which pollute the environment.

The biocomposites obtained are subjected to various tests such as: traction test which confirms the mechanical rigidity of our starch matrix and the clay nanoclays and water absorption test to show the solubilities of the samples (starch and nanoclays). Then they are characterized by physical characterization techniques such as ATG which confirms that the depolymerization of biofilms by the effect of temperature. Thanks to X-ray diffraction (XRD) we were able to see the evolution of the crystallinity of the biopolymers. In addition, IR spectroscopy provides complementarity to the results of previous analyses, it made it possible to identify the different bands.

**Keyword:** Starch, clays, anocomposite, biodegradable.

## Résumé