



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. DAHMANI Khadidja

M^{elle}. BAH Fatima Zahra

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux

Sujet :

Synthèse et caractérisation d'un matériau composite : argile-amidon

Soutenu le : 26/06/2018

Devant le jury:

Mr. L. BOUHADJAR	Président (M.C.B)	UNIV -Tiaret
Mme H. MABRAK	Examinatrice (M.A.A)	UNIV -Tiaret
Mme. I. ABDELMALEK	Examinatrice (M.C.B)	UNIV -Tiaret
Mme. T. BOUMETHRED	Encadreur (M.C.B)	UNIV -Tiaret

Remerciements

*Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le
tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force
Et la patience pour accomplir ce Modeste travail.
En second lieu, nous tenons à remercier notre encadreure
M^{me}. T. BOUMETHRED, pour ses précieux
Conseils et son aide durant toute la période du travail.*

*Nos vifs remerciements vont également à l'égard
des membres du jury*

*Mr : A. BOUHADJAR, M^{me} : H. MABRAK, M^{me} :
I. ABDELMALEK*

*Pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant
D'examiner et d'évaluer notre travail.*

*Nos remerciements vont aux membres de laboratoire de
recherche «Synthèse et catalyse»*

Mr : H. BELARBI, et Mr : A. HAOUZI

Nos remerciements vont aux

Mr: A. LARBI, Mr: A. HADIDI

M^{me}: F. BABOU, M^{lle}: N. SAHNOUNE, M^{lle}: S. KOUADRIA

Techniciens du Laboratoire de graduation pour leur aide

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes les
personnes*

Qui ont participé de près ou de loin

À la réalisation de ce travail

Dédicace

Je remercie **Allah** de m'avoir donné le courage, la patience et par-dessus de tout la sante de mener à réaliser ce modeste travail

Je dédie ce mémoire

A ma chers: « **Mère** ».

Qui à œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

A ma mère: « **Zohra** ».

A mon oncle: « **Miloud** ».

A mes sœurs et A mes frères

A ma sœur et ma collègue: « **Khadidja** ».

A mon neveu: « **Diae abdeldjalil** ».

A toute la famille « **DAHMANI, BELABID** ».

A mon encadreur: « **T.BOUMETHRED** ».

A ma tente: « **Houaria, Amra** ».

A tous ce qui m'ont chers.

Je dédie ce travaille mon enseignant dans l'école primaire:

« **M.SEDOUK** ».

A mes chères amies et mes camarades: « **Lalia, Houaria, Nouara, Aicha ...** ».

A toute la promontion « **chimie des matériaux** ».

A tous les professeurs qui m'ont enseigné.

BAH Fatima Zahra

Dédicace

Je remercie Allah de m'avoir donné le courage, la patience et par-dessus de tout la sante de mener à réaliser ce modeste travail

Je dédie ce mémoire

*A mes chers parents: **Ma mère et Mon père***

Qui m'ont toujours encouragé durant les années d'études et pour leurs Sacrifices.

A ma tente : khadidja

A mes sœurs: « Mokhtaria, Amel, Fatima, Imane ».

A ma sœur et ma collègue: « Fatima Zahra ».

A mes frères: « Abdelouahab, Ibrahim, Omar, Mohamed ».

A mon nouveau: « Dhiae abdeljalil ».

A toute la famille: « DAHMANI ».

A tous ce qui m'ont chers.

A mes chères amies et mes camarades: « Lalia ,Houaria...».

A toute la promotion « chimie des matériaux ».

A tous les professeurs qui m'ont enseigné.

DAHMANI Khadidja

Liste des figures

Figure I.1	Constituants d'un composite	4
Figure I.2	Types de matrice	4
Figure I.3	Types de renfort	5
Figure I.4	Représente le principe d'un moulage au contact	8
Figure I.5	Représenté le principe d'un moulage par projection simultanée	8
Figure I.6	Représenté le principe d'un Moulage par injection basse pression de résine RTM	9
Figure I.7	Représente d'un moulage à la presse à froid "voie humide" basse pression	10
Figure I.8	Illustration schématique de la préparation de Nano composites nylon-6/Argile par Polymérisation in-situ	11
Figure I.9	Différentes structures de nano composites argile-polymère	13
Figure II.1	Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une smectite)	18
Figure II.2	Représentation des tétraèdres de silicium et leur agencement en couche tétraédrique	18
Figure II.3	Représentation des octaèdres d'aluminium ou de magnésium et leur agencement en couche octaédrique	19
Figure II.4	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO	21
Figure II.5	Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT	22
Figure II.6	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO	22

Figure II.7	Structure des minéraux inters stratifiés	23
Figure II.8	Carte d'endroit de bentonite en Algérie	24
Figure II.9	Structure cristallographique de la montmorillonite	25
Figure II.10	Structure de la montmorillonite à différentes échelles	26
Figure II.11	Microstructure de la montmorillonite	27
Figure II.12	Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon	29
Figure II.13	Structure de l'amylose	31
Figure II.14	Structure moléculaire de l'amylopectine	32
Figure II.15	Représentation schématique de la structure d'une granule d'amidon	33
Figure II.16	Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB	34
Figure II.17	Amidon en lumière polarisée	34
Figure II.18	Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon	35
Figure II.19	Distribution de l'utilisation de l'amidon dans l'UE selon le type de produits	38
Figure II.20	Distribution de l'utilisation de l'amidon dans l'UE selon le type d'industrie	38
Figure III.1	Structure de l'amidon	39
Figure III.2	Cendre après calcination d'amidon	40
Figure III.3	Organigramme représentant l'activation de MN et KSF	43
Figure III.4	Matériaux MNH et KSFH	44
Figure III.5	Photographie de coulage des films	45
Figure III.6	Cinétique de gonflement pour le matériau MN-A	46
Figure III.7	Histogramme de taux de gonflement par les quatre matériaux utilisés	47
Figure III.8	L'effet de la température sur la dégradation du matériau MN-A	48
Figure III.9	Histogramme de dégradations matériaux utilisés lors du test thermique	49
Figure III.10	Aspect des matériaux lors du test thermique	50

Figure III.11	Spectre Infrarouge de MNA, MNH-A et KSF-A, KSFH-A	51
Figure III.12	Les spectres IR de MN-A, MNH-A et KSF-A, KSFH-A	51
Figure III.13	Spectre DRX de MN, MNH et KSF, KSFH	53
Figure III.14	Spectre DRX de MNA, MNH-A et KSF-A, KSFH-A	54
Figure III.15	Superposé des spectres DRX	55

Liste des tableaux

Tableau I.1	Représentation de quelques exemples des matériaux composites et leur application	15
Tableau II.1	Classification des minéraux argileux selon la proportion et la composition des couches T et O	20
Tableau II.2	Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources	30
Tableau II.3	Composition des différents types d'amidon et leurs caractéristiques physico-chimiques	31
Tableau II.4	Degré de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine dans différents amidons	32
Tableau III.1	Représentation les propriétés du glycérol utilise	41
Tableau III.2	Composition chimique de la montmorillonite de Maghnia compositions(%)	42
Tableau III.3	Composition chimique de la montmorillonite KSF	42
Tableau III.4	Taux de gonflement de film MN-A en fonction du temps	46
Tableau III.5	Taux de gonflement par les quatre matériaux utilisés après une heure de contact	47
Tableau III.6	Masse de film MN-A en fonction du temps en augmentant la T	48
Tableau III.7	Perte de masse avec leurs aspes des différents matériaux utilisés	49
Tableau III.8	Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR des matériaux obtenus	52

Liste des abréviations

ASTM	American scanning tenning microscopy
ATG	Analyse thermogravimétrique
AGU	Unités D-anhydroglucopyranose
AIPEA	Association Internationale pour l'Etude des Argiles.
CEC	Capacité d'échange cationique.
CMO	Composite à matrice organique
CMM	Composite à matrice métallique.
CMC	Composite à matrice céramique.
Cmol.kg⁻¹	Centi moles par kg
COV	Composant organique volatile
CMP	Composites à matrice polymérique
DP	Degré de polymérisation
DRX	Diffraction des rayons X
IRTF	Infra rouge à transformée de Fourier
KSF	Montmorillonite commerciale
KSFH	Montmorillonite commerciale activée
MEB	Microscopie électronique à balayage
Meq	Milliéquivalent.
MN	Montmorillonite naturelle.
MNH	Montmorillonite naturelle activée.
nm	Nanomètre
µm	Micromètre
λ	Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).
O	Octaédrique



Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Matériaux composites

I.1 Introduction.....	3
I.2 Définition.....	3
I.3 Constituants des matériaux composites.....	3
I.3.1 La matrice.....	4
I.3.1.1 Matrices organiques.....	4
I.3.1.2 Matrices métalliques.....	5
I.3.1.3 Matrices minérales.....	5
I.3.2 Le renfort.....	5
I.3.3 Charges et additifs.....	6
I.3.3.1 Les charges.....	6
I.3.3.2 Les adjuvants.....	6
I.4 Technologies de fabrication des composites.....	7
I.4.1 Procédés en moule ouvert.....	7
I.4.1.1 Moulage au contact.....	7
I.4.1.2 Moulage par projection simultanée.....	8
I.4.2 Procédés en moule fermé.....	9
I.4.2.1 Moulage sous vide.....	9
I.4.2.2 Moulage par injection basse pression de résine RTM.....	9
I.4.2.3 Moulage à la presse à froid "voie humide" basse pression.....	10
I.5 Les composites argiles-polymères.....	10
I.6 Préparation des composites argiles-polymères.....	11
I.6.1 Polymérisation in-situ.....	11
I.6.2 Intercalation en solution.....	11
I.6.3 Mélanges à l'état fondu.....	12
I.7 Structure des composites.....	12
I.8 Les propriétés des composites.....	13
I.8.1 Les propriétés thermiques.....	13

I.8.2 Propriété barrière.....	13
I.8.3 Propriétés mécaniques.....	14
I.9 Applications des matériaux composites.....	14

Chapitre II : Généralités sur l'argile et l'amidon

Partie A: Argile

II.A.1 Introduction.....	16
II.A.2 Définition.....	16
II.A.3 Origines géologiques.....	16
II.A.3.1 L'héritage.....	16
II.A.3.2 La transformation.....	17
II.A.3.3 La néoformation.....	17
II.A.4 Structure des argiles.....	17
II.A.4.1 La couche tétraédrique.....	18
II.A.4.2 La couche octaédrique.....	18
II.A.5 Types d'argiles.....	19
II.A.5.1 Argiles sédimentaires.....	19
II.A.5.2 Argiles résiduelles.....	19
II.A.6 Plasticité des argiles.....	19
II.A.7 Classification des minéraux argileux.....	19
II.A.7.1 Minéraux de type TO.....	20
II.A.7.2 Minéraux de type TOT.....	21
II.A.7.3 Minéraux type TOTO.....	22
II.A.7.4 Minéraux inter stratifiés.....	23
II.A.8 La Montmorillonite.....	24
II.A.8.1 Origine de la montmorillonite.....	24
II.A.8.2 Définition.....	24
II.A.8.3 Microstructure de la montmorillonite.....	25
II.A.8.3.1 Le feuillet.....	26
II.A.8.3.2 La particule primaire.....	26
II.A.8.3.3 L'agrégat.....	26
II.A.8.4 Propriétés de la montmorillonite.....	27
II.A.8.4.1 La capacité d'échange cationique.....	27
II.A.8.4.2. La surface spécifique.....	27

II.A.8.4.3 La densité de charge spécifique.....	27
II.A.8.4.4 Acidité.....	28
II.A.9 Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur.....	28

Partie B: Amidon

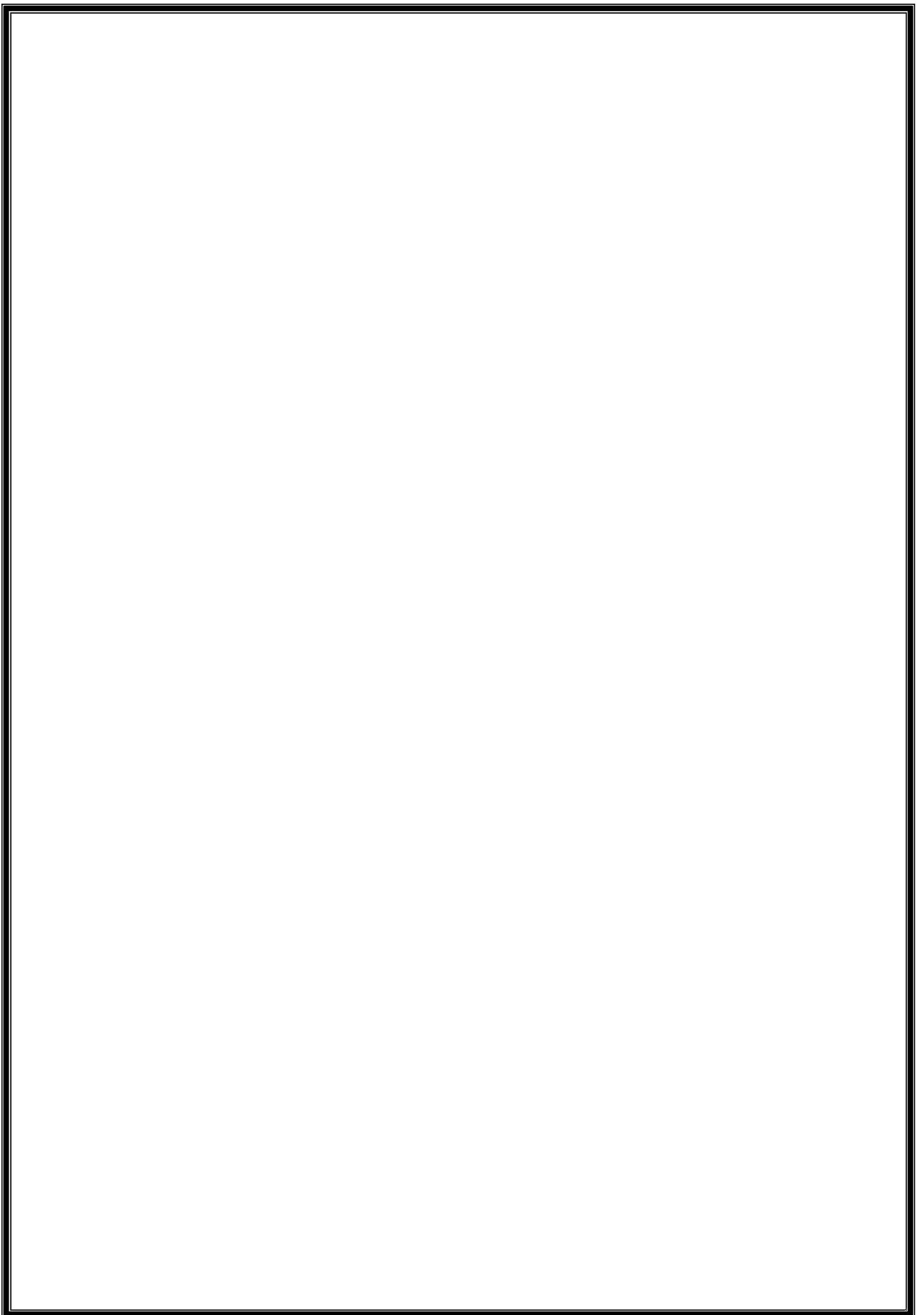
II.B.1 Introduction.....	28
II.B.2 Définition.....	29
II.B.3 Structure physique et chimique.....	29
II.B.3.1 Amylose.....	31
II.B.3.2 Amylopectine.....	32
II.B.4 Structure morphologique.....	33
II.B.5 Structure semi-cristalline des grains d'amidon.....	35
II.B.6 Différents types de l'amidon.....	36
II.B.6.1 L'amidon natif.....	36
II.B.6.2 L'amidon modifié.....	36
II.B.7 Propriétés de l'amidon.....	36
II.B.7.1 Propriétés physiques.....	36
II.B.7.2 Propriétés chimiques.....	36
II.B.7.3 Propriétés mécaniques.....	37
II.B.8 Les applications.....	37

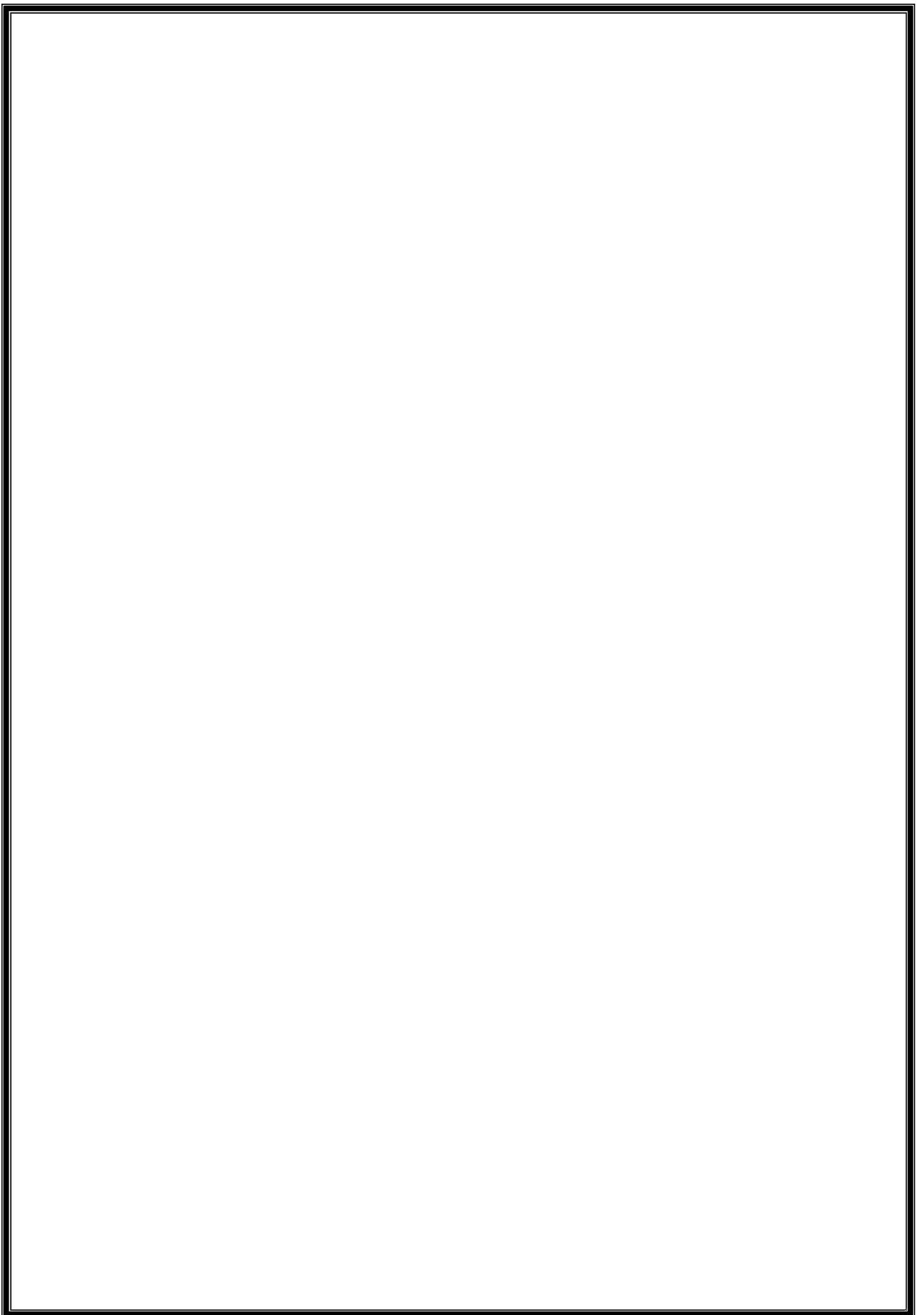
Chapitre III : Matériaux et méthodes

III.1 Introduction.....	39
III.2 Matériau.....	39
III.2.1 Amidon.....	39
III.2.1.1 Mesure de l'acidité.....	39
III.2.1.2 Teneur en eau.....	39
III.2.1.3 Teneur en matière minérale.....	40
III.2.2 Le glycérol.....	40
III.2.3 Argile.....	41
III.2.4 Préparation des renforts.....	41
III.2.4.1 A base d'argile locale.....	41
III.2.4.2 A base argile commerciale KSF.....	42
III.2.5 Activation de l'argile locale.....	43
III.2.6 Préparation des composites.....	44

III.2.7 Les tests.....	46
III.2.7.1 Test de gonflement.....	46
III.2.7.2 Test thermique.....	48
III.3 Caractérisation par FT-IR et DRX.....	50
III.3.1 Spectroscopie FT-IR.....	50
III.3.2 Caractérisation par DRX.....	53
Conclusion générale.....	56
Références bibliographiques.....	57

Résumé







*Introduction
générale*

Introduction générale

L'idée d'associer deux composants différents pour l'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés améliorées n'est pas nouvelle. En effet, les besoins de plus en plus pressants et grandissants en matériaux plus performants ont contraint l'homme à la recherche continue de combinaisons intéressantes renfermant des constituants aux propriétés complémentaires, qui associés, engendrent des caractéristiques attrayantes et indispensables. Ces matériaux, désignés par le vocable composites, constituent actuellement une classe des plus privilégiées aussi bien du point de vue applications industrielles que de celui des recherches académiques et scientifiques.

Dans le domaine des polymères, les recherches se sont accentuées sur le développement de l'industrie plastique est directement lié à son adaptation face aux nouvelles préoccupations écologiques. De nouveaux polymères, les bioplastiques, sont apparus sur le marché et se développent très rapidement. Ils regroupent les polymères bio sources et / ou biodégradables, Parmi ces polymères, l'amidon présente des caractéristiques très intéressantes. Il peut être obtenu à partir de multiples ressources et se dégrade naturellement dans l'environnement. L'amidon peut être plastifié, on le nomme alors amidon thermoplastique (TPS) [1].

Aujourd'hui, les argiles apparaissent être de bons candidats du fait des dimensions micro ou nanométriques de leurs plaquettes [2-3]. Ces dernières peuvent être convenablement dispersées au sein de la matrice polymérique. Les argiles de type 2 :1 comme la montmorillonite, que l'on retrouve dans des domaines tels que la pharmacie, les céramiques, la cosmétique sont également utilisées depuis peu comme renforts dans les polymères pour former des composites argile-polymère permettant l'amélioration des propriétés du polymère.

L'objectif de notre travail est la synthèse et la caractérisation d'un matériau composite à base d'amidon renforcé par deux type d'argile, l'une locale « Maghnia » et l'autre commerciale KSF.

Notre travail est devisé en trois chapitre;

➤ Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les composites, une description de ces matériaux a été visualisée (définition, méthodes d'obtention, application).

Introduction générale

- Le deuxième chapitre comporte deux parties:

La partie A; est consacré à des notions de bases sur les argiles à savoir, définition, structure, classification suivi d'une présentation détaillée sur la montmorillonite argile qui a été retenu dans le cadre de ce travail.

La partie B; résume des généralités sur l'amidon (définition, structure, propriétés,...etc.).

- Le troisième chapitre est une étude expérimentale qui présente la procédure de préparation des films composites qui sont soumis aux différents tests tels que: test de gonflement et test thermique puis ils sont caractérisés par des techniques de caractérisations comme DRX et IR.

- A la fin, nous avons clôturé notre travail par une conclusion générale et perspective.



Partie
Bibliographique

Chapitre I
Matériaux
composites

I.1.Introduction

La science des matériaux a pour objectif d'étudier les relations entre les structures et les propriétés, la morphologie structurelle et la mise en œuvre des matériaux qui constituent les objets qui nous entourons (métaux, polymères, semi-conducteurs, céramiques, composites...etc.).

D'où les composites, plusieurs de ses dernières ont été synthétisé par combinaison de plusieurs matériaux. C'est quoi un composite?

Un matériau est dit composite lorsqu'il est constitué d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses constituants pris indépendamment tout en minimisant leurs inconvénients [4-5]. Cette définition très générale permet de regrouper des matériaux aussi différents que le bois, les os, les mélanges non miscibles de polymères. Les composites sont constitués de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparés par une interface clairement définie.

Le principe des matériaux composites est d'associer des matériaux ayant des propriétés complémentaires afin de sommer leur performance et d'obtenir ainsi un matériau avec des propriétés originales [6].

I.2.Definition

Les matériaux composites sont des matériaux solides hétérogènes et anisotropes, constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possèdent [7].

I.3.Constituants des matériaux composites

Ils sont constitués d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase continue est appelée matrice et la phase discontinue, qui présente usuellement des propriétés mécaniques (rigidités et résistances) supérieures à celle de la matrice, est nommée renfort (Figure I.1).

Dans cette section, les différents matériaux utilisés pour les matrices et les renforts sont présentés dans les ouvrages [8-9]. Il convient de noter que tous les types de matériaux ne peuvent être associés et que la qualité de l'adhésion entre la matrice et les renforts est un point essentiel dans le choix des constituants.

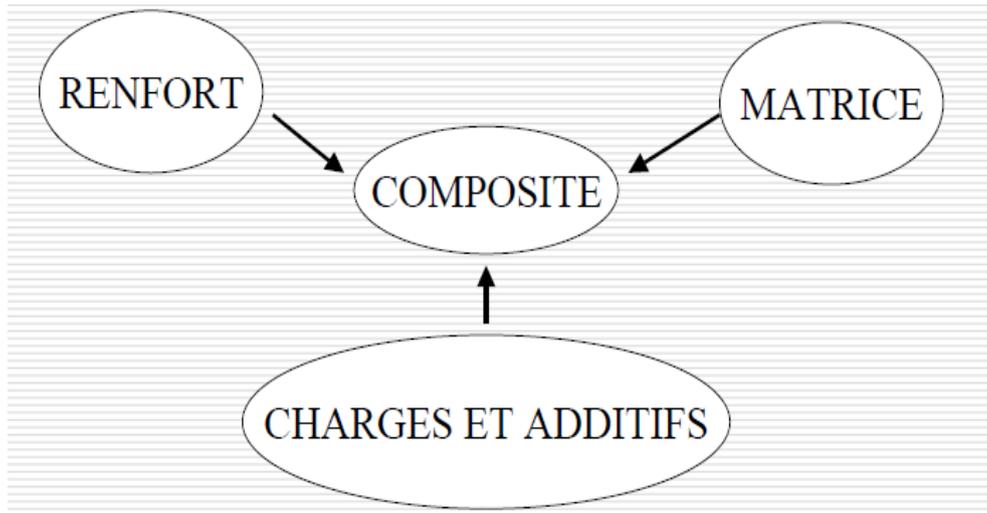


Figure.I.1: Constituants d'un composite.

I.3.1.La matrice

Les matrices ont essentiellement pour rôle de lier les fibres, de transférer les contraintes imposées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et de donner la forme finale du matériau. La matrice doit posséder une bonne affinité aux fibres et une masse volumique faible.

Il existe plusieurs types de matrices (résines), qui peuvent être classées en matrices organiques (thermoplastiques ou thermodurcissables), minérales et métalliques [10]. Représentée par cette figure I.2.

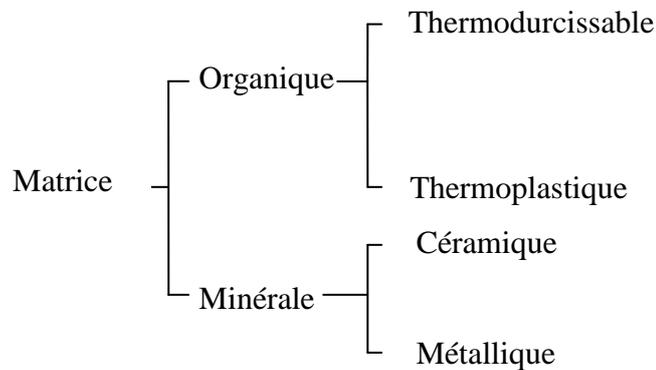


Figure.I.2: Types de matrice.

I.3.1.1.Matrices organiques

Les composites à matrice organique (CMO), ou composites à matrice polymérique (CMP), offrent de hautes propriétés mécaniques, une grande résistance à la corrosion et à l'oxydation, de bonnes propriétés électriques et diélectriques. L'inconvénient de ces matrices est leur tenue limitée en température et au feu. Leur vieillissement est également un inconvénient [11].

Parmi les matrices organiques on peut citer:

➤ **les thermoplastiques:** ce sont des polymères recyclables qui peuvent se ramollir sous l'effet de la température.

➤ **les thermodurcissables:** dont le polyester, les mélamines, la silicone, le polyuréthane et les résines époxy, sont difficilement recyclables, du fait de leur processus de réticulation irréversible. Leur mise en œuvre aisée permet notamment la réalisation de pièces de grandes tailles. C'est la raison pour laquelle elles sont principalement utilisées comme matrice pour la fabrication d'une grande quantité de pièces en composites [10].

I.3.1.2. Matrices métalliques

Les composites à matrice métallique (CMM) possèdent une bonne tenue en température ainsi que de bonnes propriétés électrique et thermique. Par rapport aux métaux, ils ont une meilleure stabilité dimensionnelle, ainsi qu'une meilleure résistance à l'usure [11].

I.3.1.3. Matrices minérales

Les composites à matrice céramique (CMC) sont réalisés dans le but de remédier au caractère fragile de la céramique et d'améliorer ainsi la ténacité du matériau [11]. Elles permettent d'atteindre de hautes températures et sont sur tout utilisées dans le domaine du spatial et des systèmes de freinage.

I.3.2. Le renfort

Le renfort qui joue le rôle de squelette ou d'armature, assure la bonne tenue mécanique de ces matériaux. Il se présente généralement sous la forme de fibres, dont la conception de l'orientation au sein du composite dépend principalement de la direction du chargement mécanique à supporter. Les caractéristiques recherchées pour les fibres sont: la rigidité et la résistance mécanique élevée [10].

La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la figure I.3.

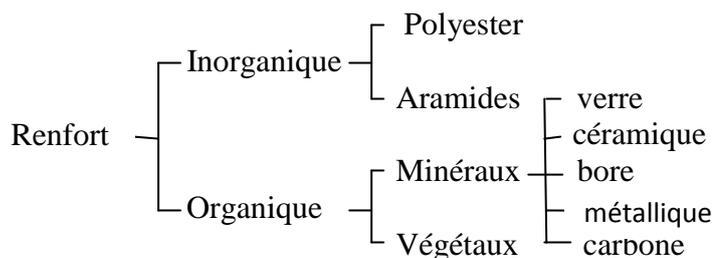


Figure.I.3: Types de renfort.

Il existe deux types de renforts: les particules, principalement utilisées dans les matrices métalliques, et les fibres. Ces renforts peuvent être:

- ✓ Inorganiques: verre, silice, carbone, céramiques.
- ✓ organiques: aramide, polyester, polyamide, fibres végétales, fibres animales.

En fonction des propriétés mécaniques recherchées, on rencontre plusieurs architectures de renforcement:

- unidimensionnelle: les fibres sont orientées dans la même direction;
- bidimensionnelle: les surfaces sont tissées ou non tissées;
- tridimensionnelle: il existe des volumes préformés ou non, constitués par des fibres orientées suivant plusieurs directions de l'espace;
- multidirectionnelle aléatoire: il s'agit soit de fibres coupées et broyées sans arrangement particulier, soit de feutres de fibres agglomérées par un liant.

I.3.3.Charges et additifs

I.3.3.1.Les charges

Les composites peuvent être renforcés par un autre matériau se présentant sous forme microbille ou des fines particules (poudre), ce sont les charges.

On appelle charge tous composé pulvérulent ou fibreux, non miscible avec le polymère et qui est ajouté en quantité importante. Les charges peuvent apporter des avantages tels que l'inertie thermique, la réduction de la contraction volumique sans négliger la réduction du prix de revient [12].

Elles ont pour but de modifier les caractéristiques du produit: dureté superficielle, résistance à la contrainte en flexion ou en choc ou encore diminution du pouvoir calorifique, amélioration du comportement au feu et souvent baisse de prix de revient. Les plus employées sont le carbone de calcium pulvérulent (craie broyée), le kaolin, la silice, le mica, l'hydrate d'alumine et les microbilles de verre.

I.3.3.2.Les adjuvants

Un des additifs de grande importance est l'agent d'interface qui assure la cohésion et l'adhérence entre les différents constituants. Cet agent est en générale déposé sur les fibres de renfort (ensimage du verre) ou sur les charges (carbonate de calcium enrobé). D'autres adjuvants primordiaux sont, dans le cas des matrices thermodurcissables, les catalyseurs et accélérateurs de durcissement.

Dans cette gamme, on trouve également des lubrifiants et démolant internes facilitant la mise en œuvre, des stabilisateurs thermiques et des anti-oxygènes, des

inhibiteurs de l'action des rayonnements ultraviolets, des dérivés halogénés améliorant le comportement au feu et enfin des pigments et colorants.

I.4. Technologies de fabrication des composites

Une forte liaison entre les procédés de fabrication et les matériaux composites existent. On dit que le procédé de fabrication s'impose dès la sélection d'un matériau.

Effectivement, le développement de ces matériaux s'est réalisé de manière conjointe avec le développement d'un procédé associé. Dans l'industrie on retrouve souvent des variantes d'un même procédé de fabrication. Des techniques mixtes ont été également développées. Les principales caractéristiques des procédés de mise en forme de matériaux composites qui les différencient des procédés de fabrication des matériaux métalliques [13] sont, selon:

- La forme finale du produit ainsi que la géométrie des constituants moulés sont obtenues quasiment en même temps.
- Une variété de matériaux caractérisés par des propriétés différentes, des conditions opératoires et des coûts sont utilisés.
- Le déroulement opératoire a un rôle prédominant sur les caractéristiques mécaniques, la géométrie et les coûts de fabrication.

Une autre classification des techniques de fabrication des produits composites peut se faire selon la mise en forme des matières premières. Deux grandes catégories peuvent être identifiées [14]. Elles sont communément appelées:

I.4.1. Procédés en moule ouvert

Ces techniques sont caractérisées par le fait que lors de la mise en forme de la résine celle-ci reste toujours en contact avec l'air ambiant. Ces procédés sont caractérisés ainsi par des taux élevés d'émission de composants organiques volatiles (COV) comme le styrène. On peut citer dans cette catégorie les techniques suivantes: moulage au contact, projection simultanée etc.

I.4.1.1. Moulage au contact

Principe: Procédé manuel pour la réalisation de pièces à partir de résines therm durcissables, à température ambiante et sans pression. Les renforts sont déposés sur le moule et imprégnés de résine liquide, accélérée et catalysée. Après durcissement de la résine, la pièce est démoulée et détournée.

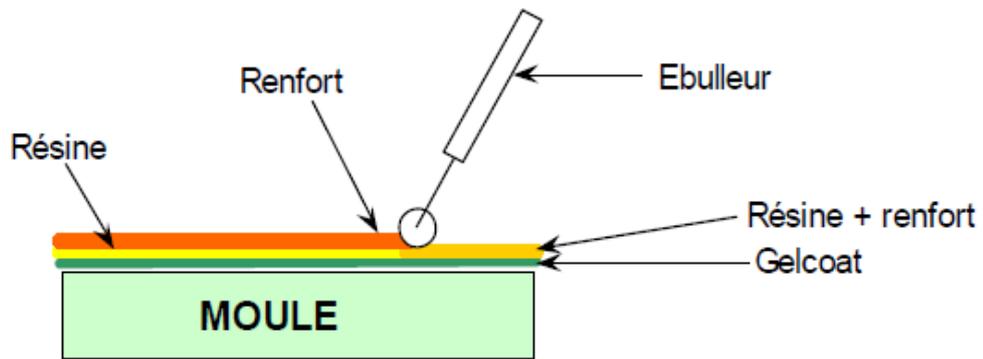


Figure.I.4: représente le principe d'un moulage au contact.

I.4.1.2. Moulage par projection simultanée

Principe: Procédé manuel ou robotisé permettant la réalisation de pièces à partir de résines thermodurcissables à température ambiante et sans pression. Les matières premières sont mises en œuvre à l'aide d'une machine dite "de projection" comprenant:

- un dispositif de coupe. - projection du renfort (roving).
- un ou deux pistolets projetant simultanément la résine.

Les fils coupés et la résine sont projetés sur la surface du moule puis compactés et éboulés à l'aide de rouleaux et d'éboueurs. La résine pré accélérée est catalysée en continu lors de sa projection [15].

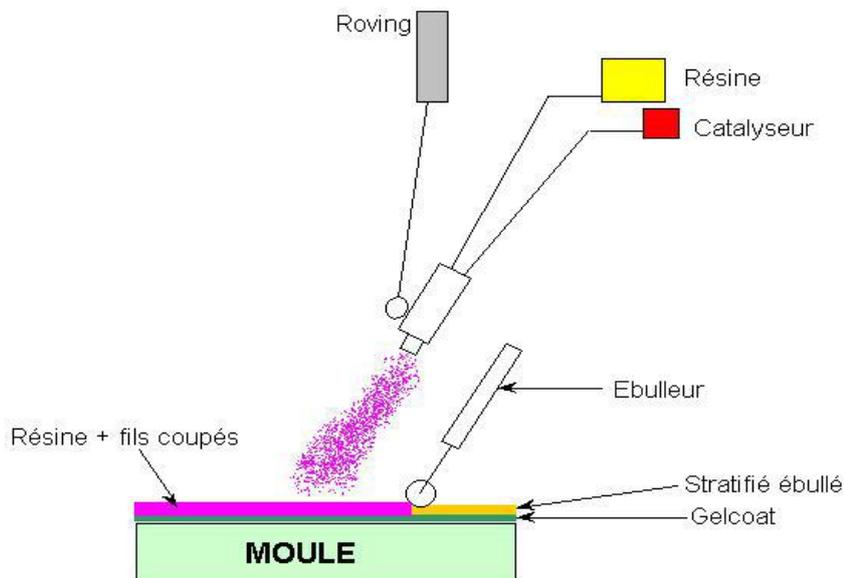


Figure.I.5: représenté le principe d'un moulage par projection simultanée.

I.4.2. Procédés en moule fermé

À l'opposé des techniques en moule ouvert, les techniques en moule fermé consistent à mettre en œuvre la résine uniquement après la fermeture du moule. Cette fermeture peut se faire en employant différentes solutions: bâches à vide, contre-moules souples ou contre-moules rigides. Dans tous les cas le moule est fermé et il reste étanche dès l'introduction de la matrice et jusqu'à la solidification de la pièce.

De cette manière les COV libérés pendant la fabrication peuvent être récupérés augmentant ainsi la sécurité du travail. Les exemples les plus cités sont les procédés d'infusion, de moulage par transfert de résine etc.

I.4.2.1. Moulage sous vide

Principe: Le moulage sous vide s'effectue entre moule et contre-moule rigide, semi-rigide ou souple suivant la technologie de mise en œuvre.

Le renfort (mat, tissu, préforme) est placé à l'intérieur du moule; la résine catalysée est versée sur le renfort. On utilise la pression qui s'exerce sur le moule lors de la mise sous vide pour répartir la résine et imprégner le renfort.

La résine peut également être injectée par l'aspiration consécutive au vide.

I.4.2.2. Moulage par injection basse pression de résine RTM

Principe: Le moulage par injection de résine liquide RTM (Résine Transfert Molding) s'effectue entre moule et contre-moule rigides. Le renfort (mats, préforme, éventuellement tissus) est disposé dans l'entrefer du moule.

Une fois celui-ci solidement fermé, la résine, accélérée et catalysée, est injectée sous faible pression (1.5 à 4 bars) à travers le renfort jusqu'au remplissage complet de l'empreinte. Après durcissement de la résine, le moule est ouvert et la pièce démoulée.

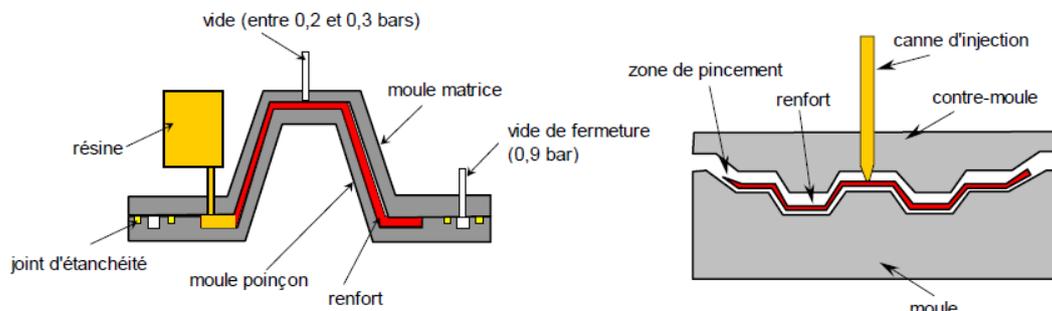


Figure.I.6: représenté le principe d'un moulage par injection basse pression de résine RTM.

I.4.2.3. Moulage à la presse à froid "voie humide" basse pression

Principe: Moulage à l'aide d'une presse à compression entre moule et contre-moule rigides en composite, initialement sans apport thermique extérieur.

Moule ouvert, le renfort (mat) est posé sur la partie inférieure du moule et la résine, dotée d'un système catalytique très réactif, est versé en vrac sur le renfort.

La fermeture du moule sous pression (2 à 4 bars) entraîne la répartition de la résine dans l'empreinte et l'imprégnation du renfort. Le durcissement de la résine est accéléré progressivement par l'élévation de température du moule due à l'exotherme de la réaction, ce qui permet un démoulage rapide.

Les performances du procédé peuvent être considérablement améliorées par l'usage de moules métalloplastiques, voire métalliques, et d'un système de régulation thermique basse température [15].

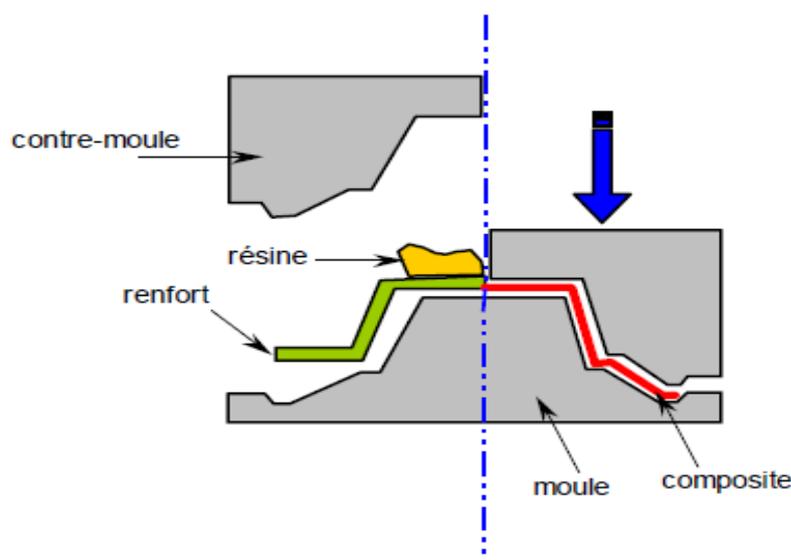


Figure.I.7: représente d'un moulage à la presse à froid "voie humide" basse pression.

I.5. Les composites argile-polymère

Le mélange de polymère à l'état fondu et d'argile solide ne peut pas former spontanément un nano-composite [16]. Dans ces systèmes immiscibles, la faible interaction physique entre les composants organique et inorganique donne de faibles propriétés mécaniques et thermiques. En revanche, de fortes interactions entre le polymère et l'argile dans les composites argile-polymère permettent la dispersion des deux phases à l'échelle nanométrique, conférant aux composites des propriétés améliorées et parfois nouvelles par rapport au polymère de départ. Cette interaction peut être augmentée en modifiant l'état de surface d'un des deux composants de départ ou les deux.

I.6. Préparation des composites argile-polymère

I.6.1. Polymérisation in-situ

Historiquement, cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nano-composites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota, par la polymérisation d' ϵ -caprolactame (monomère du nylon-6) en présence de montmorillonite. Cependant, on peut relever dans la littérature des travaux plus anciens sur la polymérisation de monomère entre feuillets d'argile et ce dès 1965 notamment les travaux de Blumstein.

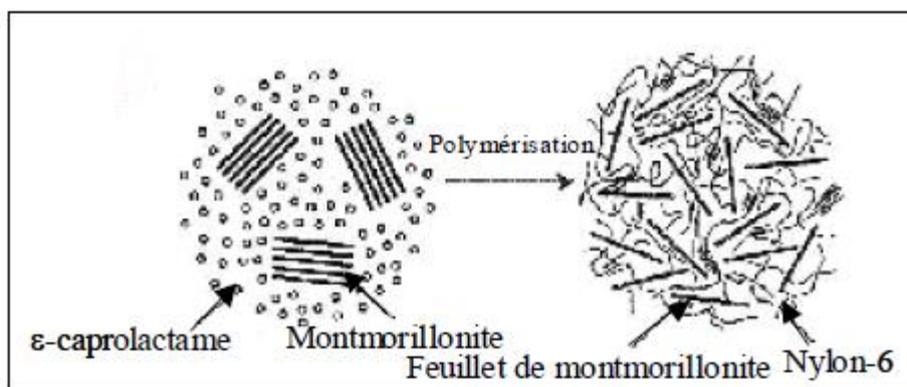


Figure.I.8: Illustration schématique de la préparation de Nano-composites nylon-6/Argile par Polymérisation in-situ [17].

Ce mode de préparation consiste à faire « gonfler » une argile lamellaire avec un monomère liquide ou en solution et à initier la polymérisation entre les feuillets thermiquement ou chimiquement (Figure I.8).

Il est généralement utilisé des montmorillonite organophiles modifiées grâce à l'échange cationique et notamment pour la fabrication des composites.

Dans les cas les plus favorables une totale exfoliation a été observée, la polymérisation elle-même semble être une force conduisant à l'exfoliation. Lan et montrent dans le cas d'époxydes qu'il est nécessaire de contrôler la balance entre la vitesse de polymérisation inter lamellaire et extra lamellaire pour obtenir au final des composites à structure exfoliée [17].

I.6.2. Intercalation en solution

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer. Afin d'optimiser cette méthode il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant pour le polymère. D'un point de vue thermodynamique, la perte

d'entropie due à l'intercalation des chaînes et donc à leur confinement est compensée par le gain provenant de la désorption de nombreuses molécules de solvant, ce qui favorise la formation du nano composite [17].

I.6.3. Mélanges à l'état fondu

Contrairement au cas précédent ce mode de synthèse présente de nombreux avantages que le monde industriel ne cesse d'exploiter et développer. L'intercalation en phase fondue de *via et al.* Est sans aucun doute à l'origine des nombreux travaux existants. De plus, ils notent que l'utilisation d'une extrudeuse permet de diminuer le temps de formation du composite, en effet cela permet de « casser » l'agrégat primaire dans lequel les chaînes de polymère ne pourraient pas diffuser [17].

I.7. Structure des composites

Il y a deux types de structures différentes

1) Les micro-composites formés par démixion des deux phases polymère et argile correspondent à une incompatibilité ou à une très faible compatibilité entre les deux constituants; cette catégorie ne présente pas de propriétés intéressantes par rapport à celles du polymère de départ.

2) 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.

3) Une structure exfoliée est obtenue par dispersion complète et homogène des feuillets élémentaires (ou de particules constituées de quelques feuillets) de l'argile dans la masse du polymère. Dans cette structure, l'arrangement ordonné des feuillets est perdu.

Dans beaucoup de cas, des structures intercalée et exfoliée coexistent dans la matrice polymère, elles sont dites « structures mixtes » [18].

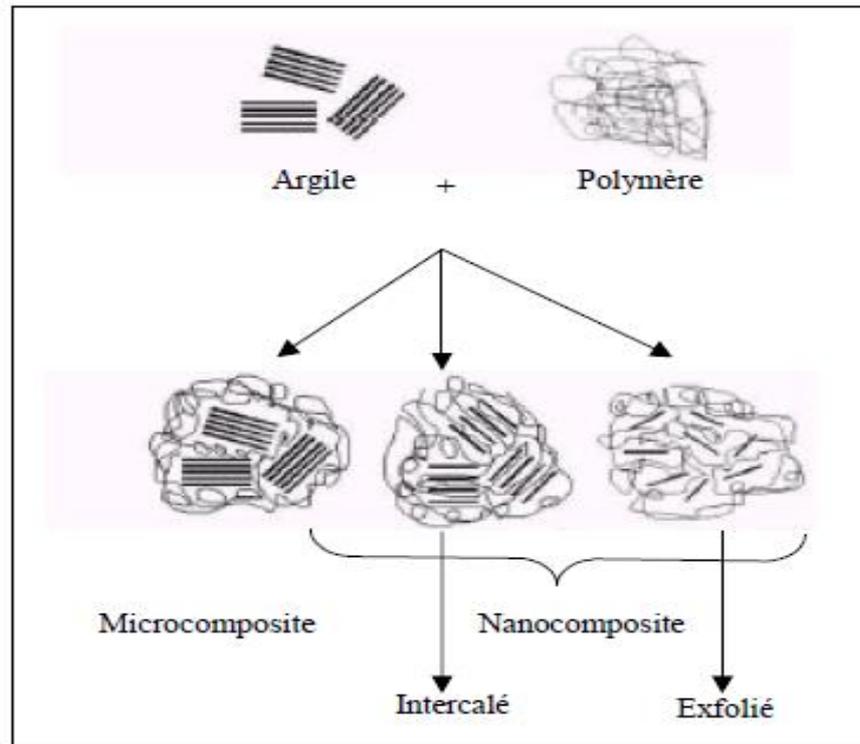


Figure.I.9: Différentes structures de nano-composites argile-polymère [18].

I.8. Les propriétés des composites

I.8.1. Les propriétés thermiques

La stabilité thermique d'un polymère est souvent étudiée par analyses thermogravimétriques (ATG). La perte de poids due à la formation de produits volatils après dégradation est suivie en fonction de la température.

Quand la montée en température se fait sous le débit d'un gaz inerte, une dégradation non oxydative a lieu, tandis que l'utilisation de l'air ou de l'oxygène induit une oxydation de l'échantillon. Généralement, l'incorporation d'argile dans une matrice polymère permet d'améliorer la stabilité thermique, celle-ci joue le rôle d'un isolant et d'une barrière pour les produits volatils générés durant la décomposition [18].

I.8.2. Propriété barrière [19]

En général, les polymères composites sont caractérisés par de très fortes améliorations de leurs propriétés barrière (réduction de l'absorption de l'humidité et de la perméabilité à l'eau et au gaz). Cette propriété est d'un grand intérêt pour l'industrie de l'emballage.

L'ajout de taux de charges faibles en argile à des polymères allant des résines époxydes, des mastiques (comme les siloxanes), des polymères semi perméables (par exemple polyuréés) aux polymères très hydrophiles (par exemple PVA) permet une amélioration jusqu'à un ordre de grandeur par rapport aux polymères vierges [20].

I.8.3. Propriétés mécaniques

Une des caractéristiques des mélanges polymères-argiles est de présenter un bon compromis entre les propriétés mécaniques et la ténacité. L'augmentation des propriétés mécaniques des composites a attiré l'attention de nombreux chercheurs sur cette nouvelle classe de matériaux [21]. Les renforts constituent des charges rigides naturellement résistantes à la déformation en raison de leur fort module. Par conséquent, lorsqu'une matrice relativement plus souple telle qu'un polymère est renforcée par de telles charges, elle devient très résistante mécaniquement et ce du fait qu'une partie importante de la charge appliquée sera portée par le renfort, en supposant, que la liaison entre les deux phases et que la surface de la charge en contact avec le polymère soient suffisantes [22].

I.9. Applications des matériaux composites

Les matériaux composites disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels: légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et au feu. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique.

Les matériaux composites offrent aux industriels des possibilités nouvelles d'associer fonction, forme et matériaux, au sein de réalisations des matériaux et systèmes de plus en plus performants et de mieux satisfaire des besoins parfois contradictoires (poids, fonctions...) auxquels les matériaux homogènes classiques répondent difficilement [23].

Le tableau résume quelques exemples des matériaux composites et leurs domaines d'applications.

Tableau I.1: représentation de quelques exemples des matériaux composites et leurs applications.

Exemples des matériaux composites	Exemples des constituants	Exemples d'applications
A matrice métallique	Fibre de bore, matrice aluminium, fibre de carbone, matrice aluminium ...etc.	Aérobalistique
A matrice minérale Béton Composite céramique/céramique	Cément, graviers, sable Fibre de céramique, matrice céramique	Bâtiment, génie civil Pièces thermomécanique
A matrice organique Papier et carton Panneaux des particules Panneaux des fibres Contreplaqués Composites de glissement Toile enduites Non tissés	Fibre cellulosique, charge Copeaux de bois, résine Fibre de bois, résine Feuillets de bois, colle Téflon, carbone, tissu Tissus, résine soule Fibre de synthèse, latex	Emballage, imprimerie Menuiserie, ébénisterie Bâtiment Pièces mécanique Bâtiment, sport, plein air Lingerie, travaux publics

Chapitre II

Généralités sur

l'argile et

l'amidon

Partie A: Argile

II.A.1.Introduction

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeable des cations inter-foliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles [24]. Nous aborderons au cours de ce chapitre la description structurale de ces matériaux, leur classification ainsi que leurs principales propriétés, suivies d'une présentation détaillée de la montmorillonite l'argile qui nous s'intéresse dans ce travail.

II.A.2.Définition

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie Humaine [25]. Dans la littérature, on trouve fréquemment les deux termes argiles et minéraux argileux (en anglais Clay and Clay Minéral) qui ne sont pas synonymes. Le mot argile provient du mot grec "Argos" ou de latin "argilo" qui veut dire blanc [25].

C'est la couleur du matériau utilisé Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses [26].

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2 \mu\text{m}$) [27].

II.A.3.Origines géologiques

II.A.3.1.L'héritage

Le minéral argileux est directement issu de la roche mère sans modification de ses caractéristiques cristallographiques. C'est un minéral argileux primaire (micas et illite de plusieurs dizaines de microns; chlorite tri octaédrique...) [28].

II.A.3.2.La transformation

Les conditions de surface entraînent une modification des caractéristiques cristallographiques du minéral argileux, néanmoins sa structure de base originelle reste conservée [28].

II.A.3.3.La néoformation

Les conditions de surface entraînent la dissolution des minéraux primaires contenus dans la roche mère (argileux et/ou non argileux). Les cations et anions issus de cette dissolution passent dans la solution du sol. Si les conditions de nucléation et de croissance d'un minéral argileux sont réunies, un nouveau minéral argileux est formé dans le sol. Le minéral argileux est dans ce cas un minéral argileux secondaire néoformé (kaolinite des sols latéritiques, smectite des verts sols en bas de topo séquence) [29].

II.A.4.Structure des argiles

La cellule de base des minéraux argileux est appelée cristallite. Elle est constituée d'un feuillet et d'un inter feuillet appelé aussi espace inter foliaire. Chaque feuillet est lui-même formé de la superposition de deux ou trois.

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates en feuillets (phyllo silicates) plus ou moins hydratés sous forme de particules finement divisées dont la taille est de l'ordre du micromètre.

Le terme « argile » ou « fraction argileuse » désigne une classe de matières minérales, dont les particules sont plus petites que 2 μm en équivalent diamètre sphérique [30]. Pas tous les minéraux argileux ne peuvent être phyllo silicates, ou même cristallin [31]. Contrairement à l'argile, l'argile minérale peut être synthétique.

En raison de la nature fine des minéraux argileux, leur caractérisation et l'identification appellent à une combinaison de diverses techniques: diffraction RX, analyses thermiques chimiques, microscopie électronique, (IRTF), (RMN), l'absorption des rayons X et spectroscopie de photoélectrons X [32-33-34].

Les phyllo silicates sont composés d'une succession de feuillets composés eux-mêmes d'un empilement de couches tétraédriques (T) principalement siliceuses, de couches octaédriques (O) principalement alumineuses et d'un espace inter-foliaire. (Figure II.1).

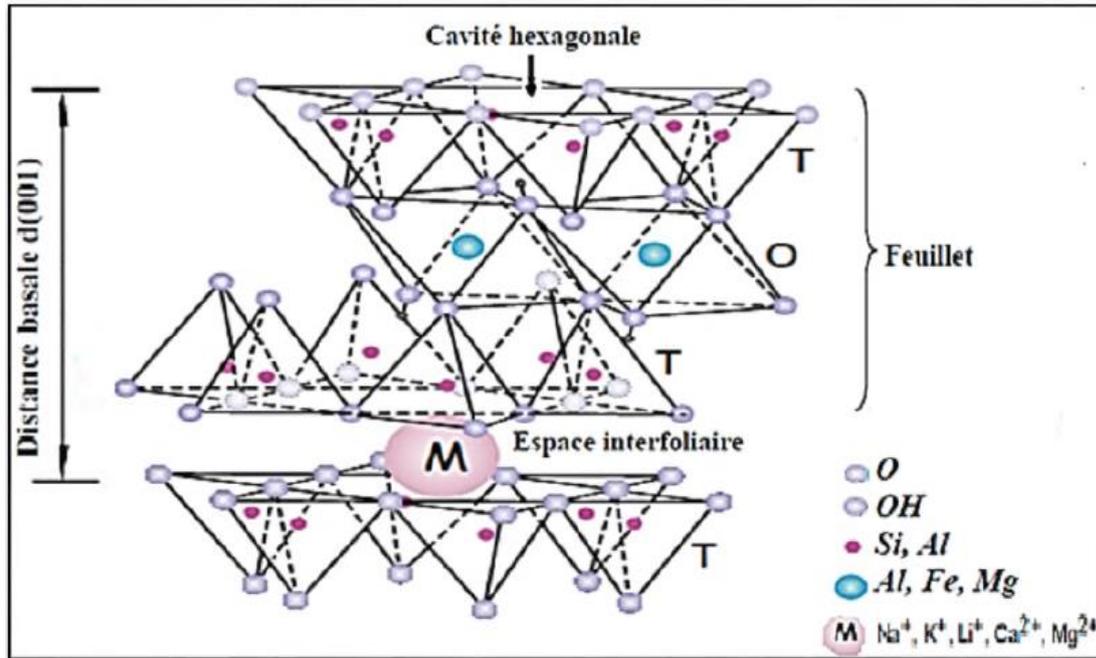


Figure.II.1: Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une smectite).

II.A.4.1.La couche tétraédrique

Elle est formée par des tétraèdres composés de quatre oxygènes et d'un cation central Si^{+4} (SiO_4^{-4} , dominant) et/ou Al^{+3} (AlO_4^{-5} , fréquent) et/ou Fe^{+3} (FeO_4^{-5}), occasionnel. Les tétraèdres sont liés par la mise en commun de trois sommets sur quatre (oxygène basaux, le quatrième étant l'oxygène apical) [29]. Grâce au partage d'atomes d'oxygène, les tétraèdres sont liés l'un à l'autre pour former une maille hexagonale et forment une couche composée de 6 tétraèdres [35]. (Figure .II.2).

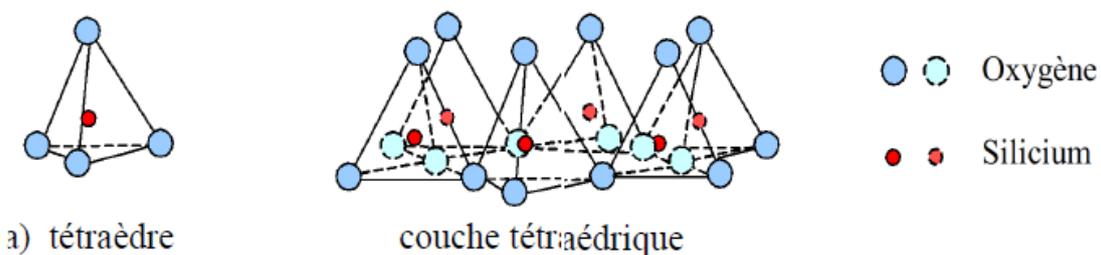


Figure.II.2: Représentation des tétraèdres de silicium et leur agencement en couche tétraédrique [36].

II.A.4.2.La couche octaédrique

Elle est formée par un cation métallique (aluminium Al^{+3} ou magnésium Mg^{+2}) entouré de six groupements hydroxyles OH^- . Les octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs et forment une couche plane. (Figure II.3).

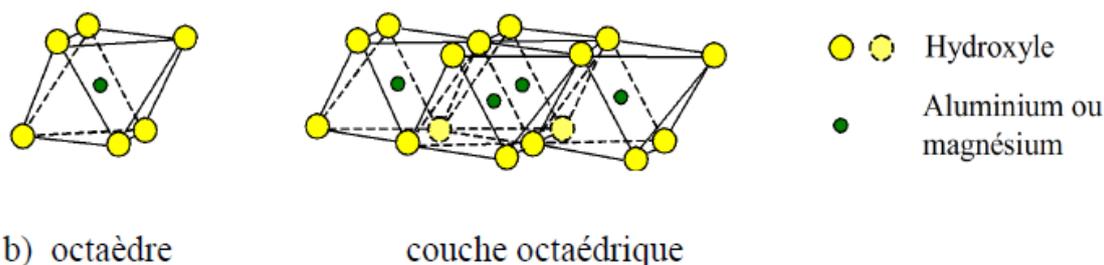


Figure.II.3: Représentation des octaèdres d'aluminium ou de magnésium et leur agencement en couche octaédrique [36].

II.A.5.Types d'argiles

En géologie on distingue les argiles sédimentaires et les argiles résiduelles [37].

II.A.5.1.Argiles sédimentaires

Proviennent des boues qui se sont déposées dans des bassins marins, ou plus rarement lacustres. Elles peuvent être associées à des gypses, du sel, du calcaire, etc.... L'argile issue de la sédimentation après avoir été transportée loin de son lieu d'origine est dite secondaire. Elle est plus fine et renferme souvent des minéraux (fer, manganèse...) ou autre matière organique qui en change la couleur [38].

II.A.5.2.Argiles résiduelles

Formées sans déplacement par la décomposition de certaines roches et en particulier chargée de gaz carbonique [38].

II.A.6.Plasticité des argiles

Sa structure faite de feuillets, confère à l'argile une propriété particulière qui est la plasticité. C'est l'eau qui permet à ces feuillets de glisser les uns sur les autres. Les argiles présentent une plasticité excessive qui résulte de deux propriétés principales:

- la malléabilité: facilité de transformation par pétrissage ou moulage.
- la récite: permet à l'argile de garder la forme qui lui a été donnée.

La plasticité des argiles dépend:

- de la finesse et de la forme lamellaire des particules d'argile qui peuvent glisser les unes sur les autres sans se séparer.
- des propriétés colloïdales des argiles [39].

II.A.7.Classification des minéraux argileux

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimiques et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA)

varie avec les données structurales. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux:

- Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites.
- Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique).

Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1 (T-O-T-O) [40].

Tableau II.1: Classification des minéraux argileux [41].

<i>Groupe de Minéraux argileux</i>	<i>Structure</i>	
	<i>Espèce Minérale</i>	<i>T = Couche de tétraèdre O = Couche d'octaèdre</i>
Kaolinites	Kaolinite	Minéraux à 2 couche T-O T-O
	Halloysite	
	Dickite	
Smectites Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite	Minéraux à 3 couche T-O-T T-O-T
	Saponite	
	Beidellite	
	Nontronite	
	Illite	
	Vermiculite	
Chlorites	Muscovite	Minéraux à 4 couche T-O T-O T-O T-O
	Chlorite	

II.A.7.1. Minéraux de type TO

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se

trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes inter feuillets stabilisent alors l'empilement (Figure II.4). Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral [43].

L'ensemble des charges est reparti de telle sorte que le feuillet est électriquement neutre. La cohésion des feuillets est assurée par des ponts hydrogènes.

Dans ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (la kaolinite, la dickite et la nacrite) et l'halloysite [40]. L'équidistance caractéristique est environ 7.1 \AA [44].

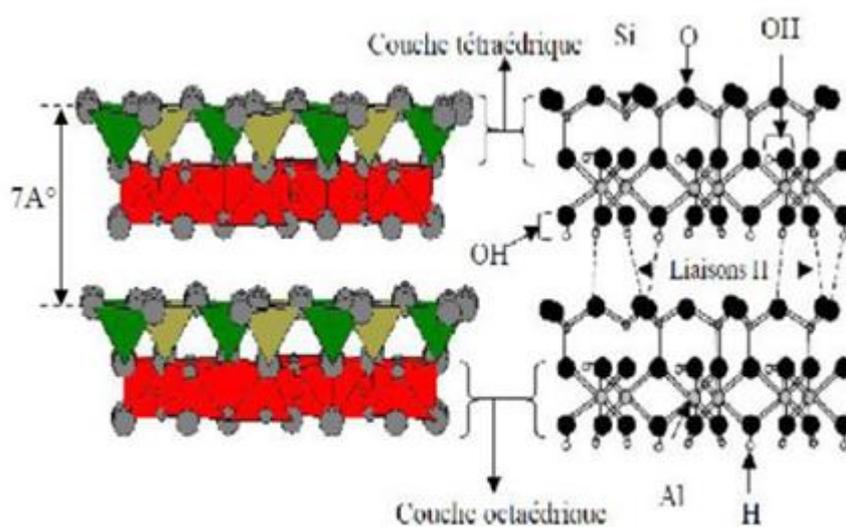


Figure.II.4: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO [43].

II.A.7.2. Minéraux de type TOT

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique (Figure II.5). Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relient, multiplie les espèces chimiques et modifie les propriétés physicochimiques des minéraux [43].

L'équidistance caractéristique varie de 9.4 à 15Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspond les groupes du talc, des smictites, des vermiculites et des micas [44].

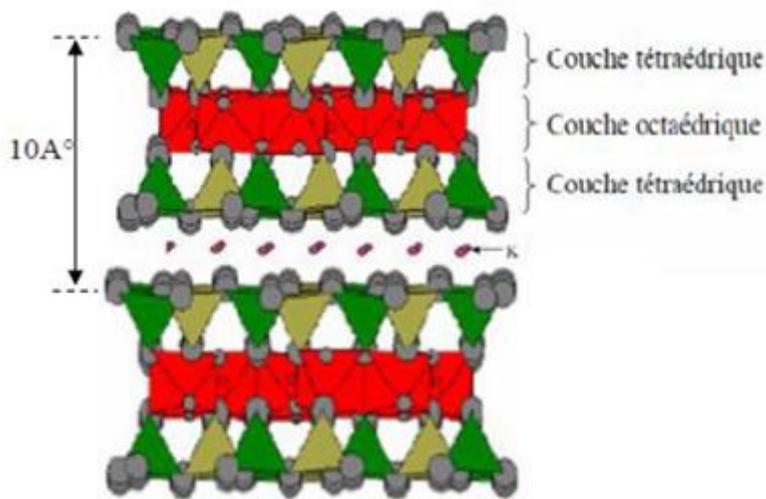


Figure.II.5: Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT [43].

II.A.7.3. Minéraux type TOTO

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (Figure II.6) [43].

L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite [44].

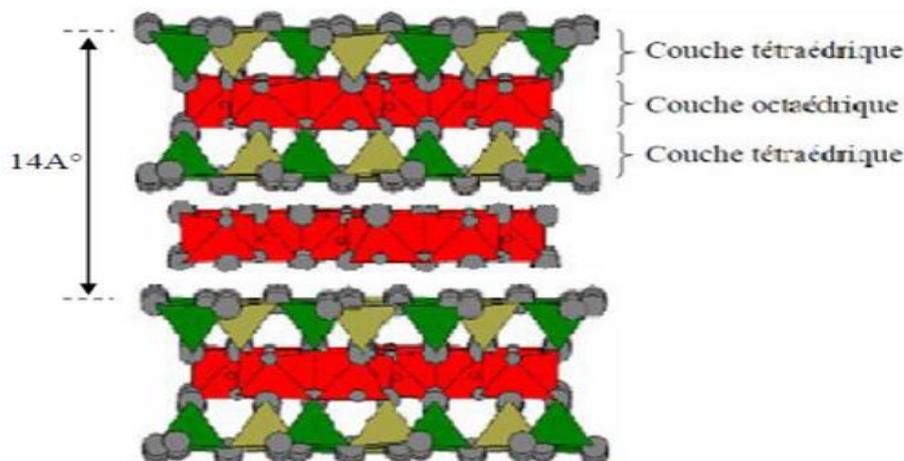


Figure.II.6: Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre salumineux d'un minéral de type TOTO [43].

II.A.7.4. Minéraux inter stratifiés

Les similitudes dimensionnelles, à micro échelle, des différentes argiles, permettent l'inter stratification de plusieurs types de feuillets. Parmi l'inter stratifiés les plus fréquents, citons: illite-smictite, entre argiles T-O-T, mais aussi inter stratifiés entre argiles T-O-T et argiles T-O, tel que smectite-kaolinite. Ces inters stratifiés peuvent présenter tous les degrés d'ordre, entre distribution parfaitement régulière et distribution totalement aléatoire des différents types de feuillets [42].

Un minéral inter stratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillet de minéraux argileux élémentaires de nature différente, en proportion variées.

Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillet se fait selon des séquences répétitives (exemple A-B-A-B-A-B).

Un inter stratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive ne se dessine (Figure II.7) [45].

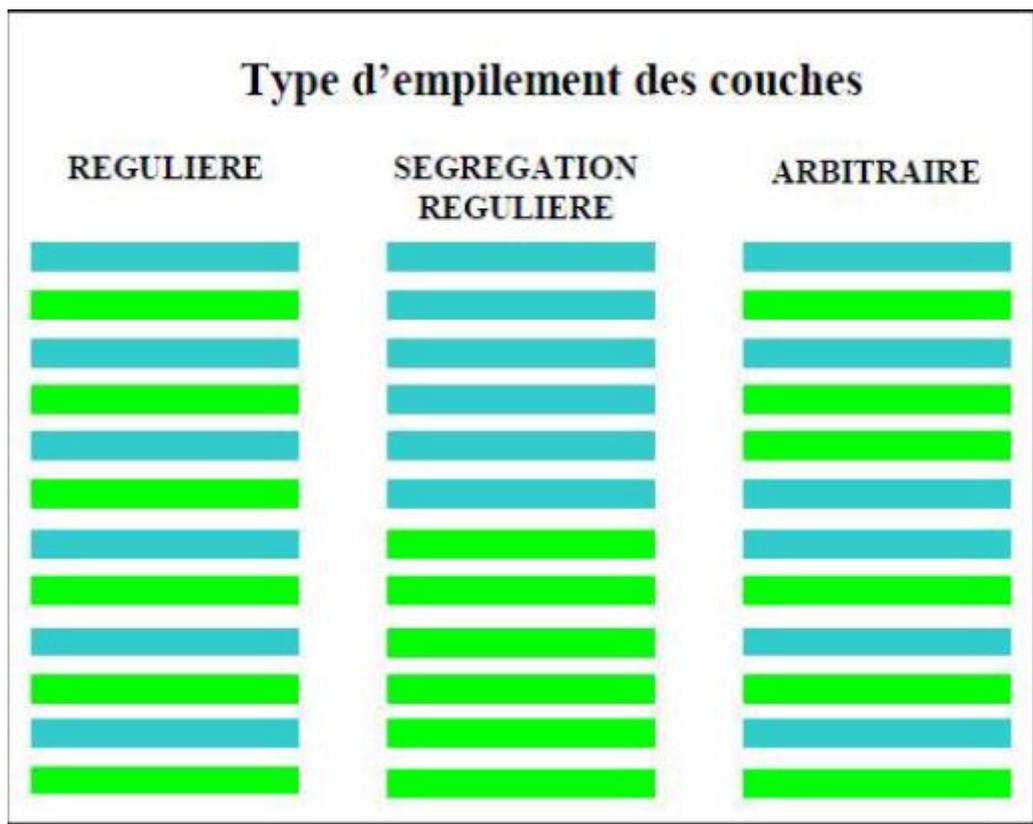


Figure.II.7: Structure des minéraux inters stratifiés [43].

II.A.8.La Montmorillonite

II.A.8.1.Origine de la montmorillonite

La montmorillonite a été découverte en 1847 par Damour et Sevetat dans les montages de Montmorillon près de Vienne en France.

La bentonite est due à l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînant la formation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [46]. (Figure II.8).

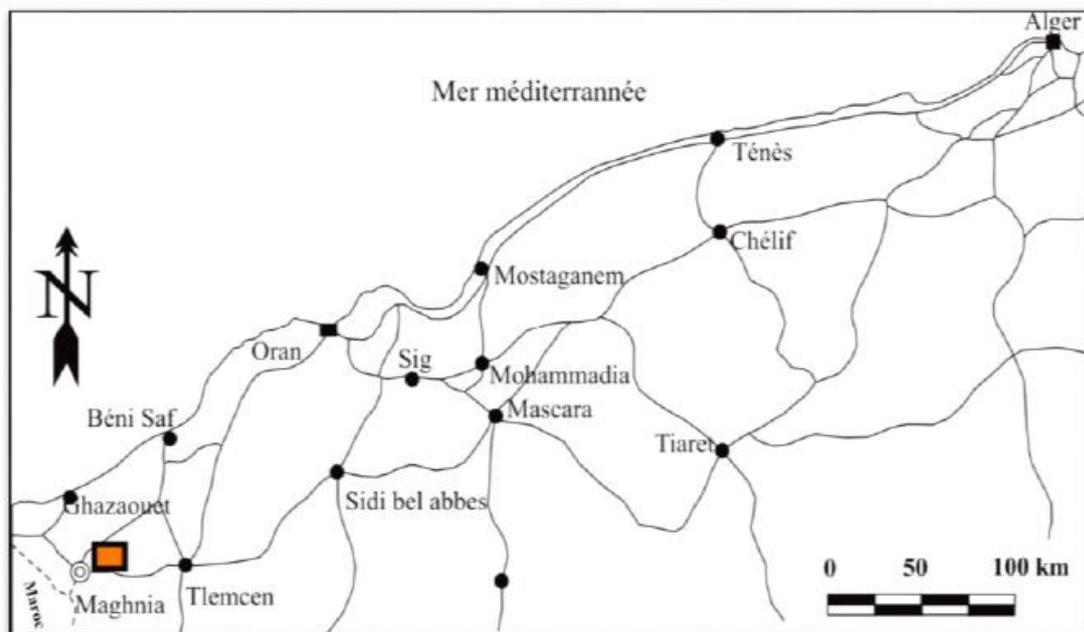


Figure.II.8: Carte d'endroit de bentonite en Algérie

II.A.8.2.Définition

La montmorillonite, décrite pour la première fois par Mauduyt (1847), dans la localité de montmorillon (dans la vienne en France) [47], fait partie de la classe des phyllo silicates. Les feuillets sont composés essentiellement d'atomes de silicium, oxygène, aluminium et magnésium. Les substitutions peuvent se produire aléatoirement dans les feuillets par remplacement des atomes d'aluminiums par des

atomes de charge inférieure. De ce fait, un déficit de charge du feuillet apparaît. Les montmorillonites sont des smectites d'octaédriques dont les substitutions isomorphiques sont localisées principalement en couche octaédrique et minoritairement en couche tétraédrique. Ces substitutions créent un déficit de charges positives compensé par l'addition d'une couche cationique (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...) en position inter foliaire. (Figure II.9).

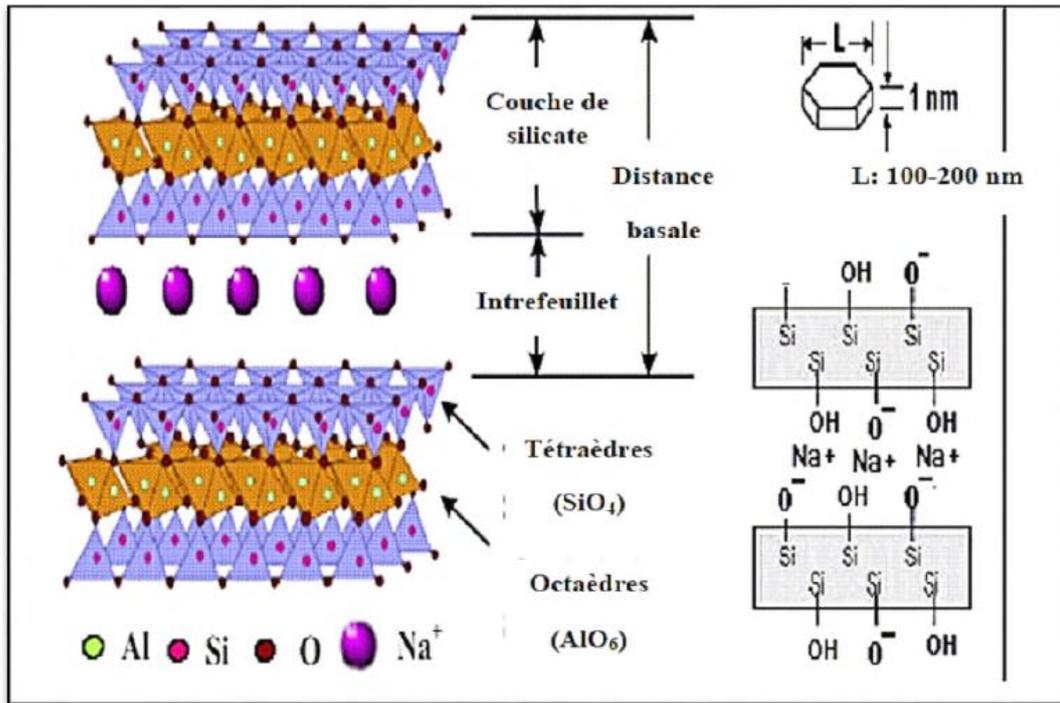


Figure.II.9: Structure cristallographique de la montmorillonite. [48-49].

II.A.8.3.Microstructure de la montmorillonite

Elle se présente sous la forme d'une poudre de granulométrie micrométrique. Ce sont en fait des grains formés par agrégation de particules élémentaires (Figure II.10). Ces particules sont elles-mêmes constituées par l'empilement régulier de feuillets élémentaires séparés par l'espace inter-foliaire ou galerie.

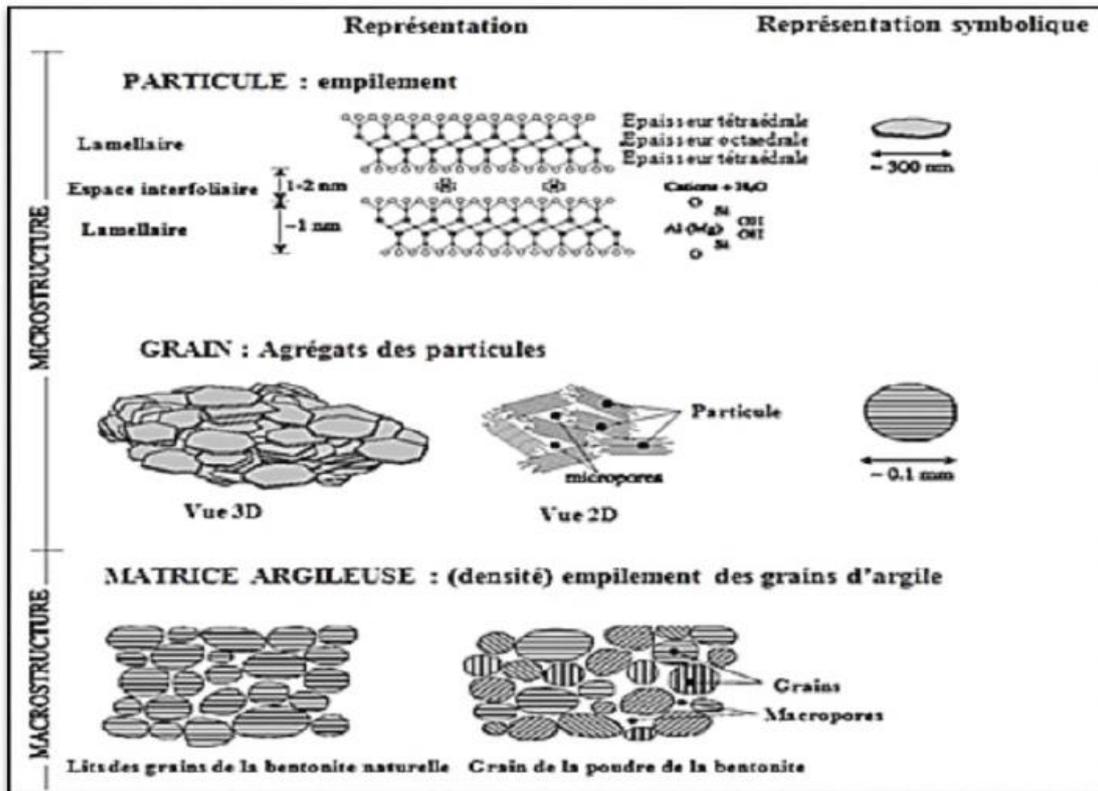


Figure.II.10: Structure de la montmorillonite à différentes échelles.

II.A.8.3.1. Le feuillet

Le feuillet consiste en la répétition de la maille cristalline dans les directions x et y. Sa forme est assimilable à une plaquette ou à un disque, il possède des dimensions latérales variables entre 200 et 500 nm et son épaisseur est proche du nanomètre. Ces dimensions confèrent aux feuillets une surface spécifique de l'ordre de 600 à 800 m²/g. (Figure II.11).

II.A.8.3.2. La particule primaire

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus entre eux par des forces électrostatiques attractives entre les ions échangeables et les feuillets. La taille de cette particule primaire est généralement comprise entre 8 et 10 nm et reste constante quelle que soit la distance inter foliaire [50-51]. (Figure II.11).

II.A.8.3.3. L'agrégat

L'agrégat est un groupement des particules primaires orientées dans toutes les directions; sa taille est d'environ (0,1 à 10 μm) [52]. (Figure II.11).

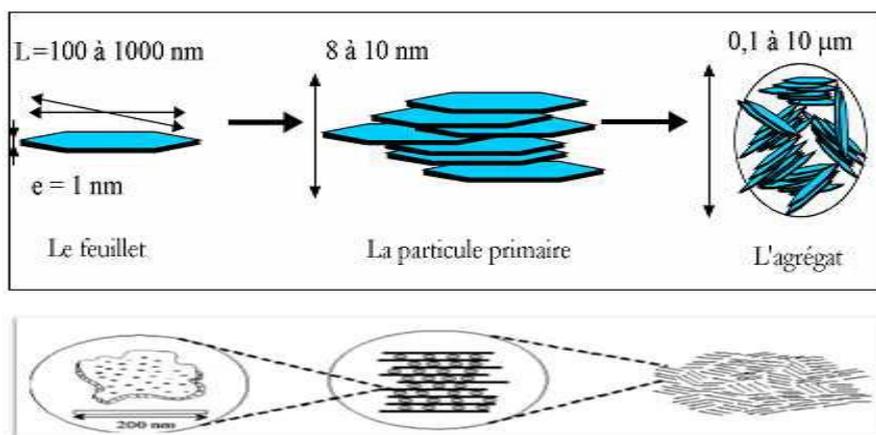


Figure.II.11: Microstructure de la montmorillonite [3].

II.A.8.4. propriétés de la montmorillonite

II.A.8.4.1. La capacité d'échange cationique

Les montmorillonites ont la propriété de fixer de façon réversible des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptibles de fixer ces cations. Elle s'exprime en centi moles par kg (cmol.kg^{-1}) qui est une traduction dans le système d'unités internationales des milliéquivalents pour 100g (meq) traditionnellement utilisés. Pour les montmorillonites, elle est généralement comprise entre 80 et 120 cmol.kg^{-1} . La CEC reflète le déficit de charge des feuillets. Dans le cas des smectites, elle dépend donc des charges permanentes du matériau argileux. On pourrait croire que la CEC est d'autant plus élevée que les charges structurales sont fortes

II.A.8.4.2. La surface spécifique

La surface spécifique est égale au rapport des volumes sur la surface des phyllo silicates. Pour cette raison les méthodes les plus utilisées pour déterminer la surface spécifique des phyllo silicates sont basées sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à sa saturation. Pareillement on mesure le volume qui est additionné jusqu'à la saturation du phyllo silicate. Le réactif sélectif est nécessaire, il peut se développer depuis l'interaction spécifique avec le phyllo silicate étudié jusqu'à couvrir toute sa surface [46].

II.A.8.4.3. La densité de charge spécifique

Parmi les caractéristiques les plus intéressantes, nous avons la densité de charge spécifique qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique

(CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse. L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux [47].

II.A.8.4.4. Acidité

Une source importante d'acidité dans les argiles est la génération de protons à partir de l'ionisation des molécules d'eau coordonnées à des actions échangeables.

Cela se produit en raison de l'espace inter-lamellaire. Le proton ainsi généré se fixe à un atome d'oxygène de la surface. L'acidité est donc cruciale, elle dépend de la nature et de la concentration des cations échangeables. Certains de ces cations peuvent être des protons ou des cations de polarisation (ex. Al^{3+}) qui donnent lieu à une forte acidité de Bronsted [48].

II.A.9. Propriétés de gonflement et le rôle du cation compensateur

Le gonflement est une séparation des feuillets de montmorillonite jusqu'à l'équilibre inter foliaire et sous une pression donnée, presque toute la surface inter-foliaire est occupée par les anions, donc les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophilique; ce qui est évident car il existe des cations compensateurs dans les galeries inter foliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement ne concernent que le greffage des cations inorganiques dans les galeries, ce qui n'est pas valable pour tous les phyllosilicates.

Le gonflement de l'argile sera plus important lorsque les cations compensateurs seront de petites tailles et faiblement chargés. Selon le type de cation compensateur, on classe le gonflement des feuillets de façon décroissante: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{K}^+$ [53].

Partie B: Amidon

II.B.1. Introduction

L'amidon est un polymère naturel le plus abondant sur terre, c'est un matériau renouvelable le plus utilisé dans l'industrie. De grandes quantités d'amidon chimiquement ou physiquement sont modifiées pour obtenir les propriétés désirées pour différentes applications. En conséquence l'application de l'amidon et des dérivés a augmenté considérablement dans l'industrie alimentaire de papier, les produits de beauté et les pharmaceutiques [54] et cela est basé sur sa basse toxicité, sa forte biodégradabilité et sa bonne stabilité [55].

L'amidon peut être considéré comme un ingrédient multifonctionnel dans l'industrie alimentaire. A l'état natif ou modifié, il est surtout employé comme agent épaississant, gélifiant ou stabilisant, comme rétenteur d'eau ou encore comme agent d'encapsulation [56].

Donc comprendre la composition et la structure de l'amidon est un élément fondamental permettant de maîtriser les interactions qui peuvent interférer lors d'un traitement, et aussi de déterminer son comportement général et ses propriétés avant son utilisation.

II.B.2. Définition

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale. C'est la principale substance glucidique de réserve des végétaux supérieurs. Il est la source d'énergie principale utilisée dans l'alimentation humaine. L'amidon est également utilisé dans Les nombreux secteurs industriels non-alimentaires: la production papetière, les industries pharmaceutique, cosmétique et textile, etc. [57-58].

L'amidon est la substance organique de réserve énergétique principale des végétaux [59]. L'amidon est également une substance indispensable à l'alimentation de l'homme et des animaux.

II.B.3. Structure physique et chimique

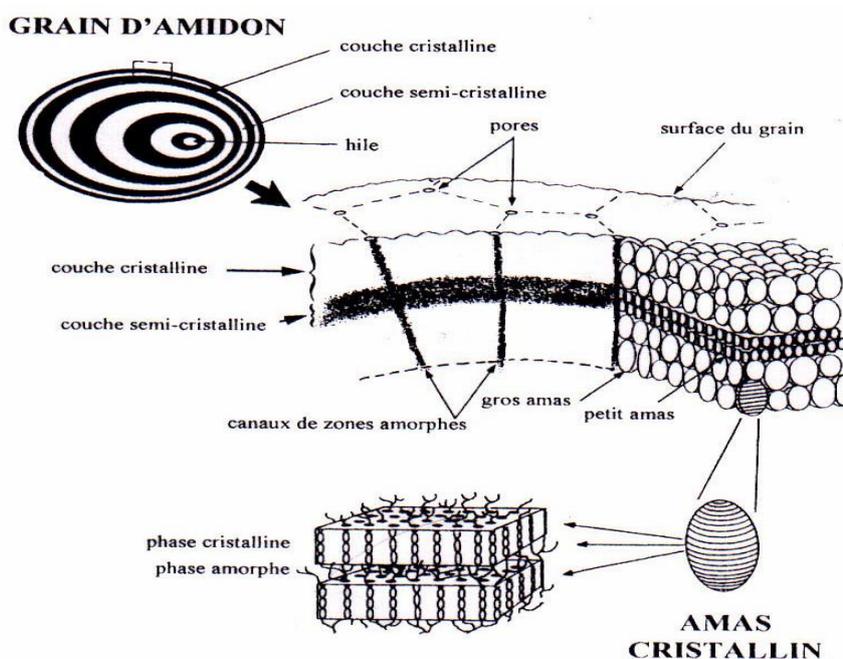
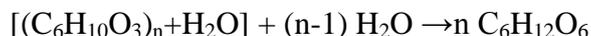


Figure.II.12: Structure et ultrastructure d'un grain d'amidon [60].

L'amidon est une molécule de poids moléculaire élevé. Son hydrolyse montre que celui-ci est formé de molécules de glucose, liées entre elles par élimination de molécules d'eau. La formule brute est la suivante: $(C_6H_{12}O_5)_n$. La réaction d'hydrolyse peut alors se résumer par l'équation bilan suivante:



L'amidon consiste en deux glucanes structurellement différents: l'amylose, polymère linéaire (c.-à-d. non branche) et l'amylopectine, polymère fortement branche. L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons [61]. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (Tableau II.2).

Tableau II.2: Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources [62].

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux (1)	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

La teneur en amylose varie entre 0 % (amidon de maïs cireux) et 70-80 % (amidon de pois ridé et maïs riche en amylose). Ces valeurs extrêmes sont obtenues pour des génotypes mutés, alors que la teneur en amylose des espèces sauvages telles que la pomme de terre, le blé et le pois lisse varie entre 18 et 35 %. L'amidon est constitué d'entités granulaires semi cristallines qui résultent d'une organisation de ses deux constituants [62].

A ces deux macromolécules s'ajoutent d'autres composés (Tableau II.3) tels que les lipides, les protéines et les matières minérales, dont les teneurs et les

localisations par rapport au grain, dépendent de l'origine botanique, des conditions de biosynthèse et de son histoire technologique (séparation, séchage).

Tableau II.3: Composition des différents types d'amidon et leurs caractéristiques physico-chimiques.

Amidon	Amylose (%)	Amylopectine (%)	Lipides (%)	Protéines (%)	Minéraux (%)	Teneur en eau (%)
Blé	26-27	67-68	0,63	0,3	0,1	13
Maïs	26-28	71-74	0,63	0,3	0,1	12-13
Maïs cireux	<1	99	0,23	0,1	0,1	-
Amylomaïs	52-80	18-46	1,11	0,5	0,2	-
Pomme de terre	20-24	65-85	0,03	0,05	0,3	18-19

II.B.3.1.Amylose

L'amylose est un polymère, macromolécule quasiment linéaire constituée de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons α -1,4 (liaison avec l'oxygène-glucosidique en position axiale) (Figure II.13). Il est l'analogue α de la cellulose, qui, lui, est un polymère linéaire de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons β -1,4 (liaison avec l'oxygène-glucosidique en position équatoriale)[63].

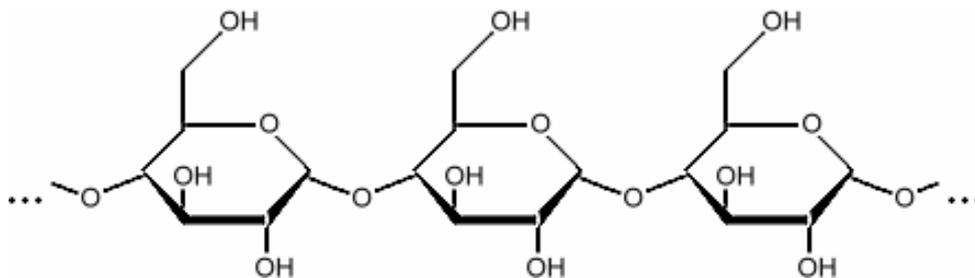


Figure.II.13: Structure de l'amylose [64].

L'amylose se compose de chaînes présentant des degrés de polymérisation compris entre 500 et 6000 unités de glucose. La masse molaire de l'amylose varie de 105 à 106 g/mol. Les molécules d'amylose peuvent être faiblement ramifiées et ces ramifications sont d'autant plus nombreuses que la masse molaire est grande.

II.B.3.2. Amylopectine

L'amylopectine est un polymère, macromolécule très hautement ramifié constitué de centaines de chaînes d'unité de glucose, reliées principalement par des liaisons $\alpha(1,4)$ et par 5 à 6 % de liaisons $\alpha(1,6)$, responsables des ramifications. Il est le constituant principal de la plupart des amidons (70 à 100 %).

Les liaisons glucosidiques sont 1,4 sauf aux points de branchement où elles sont (Figure II.14), 5 à 6 % des liaisons glucosidiques sont α [65].

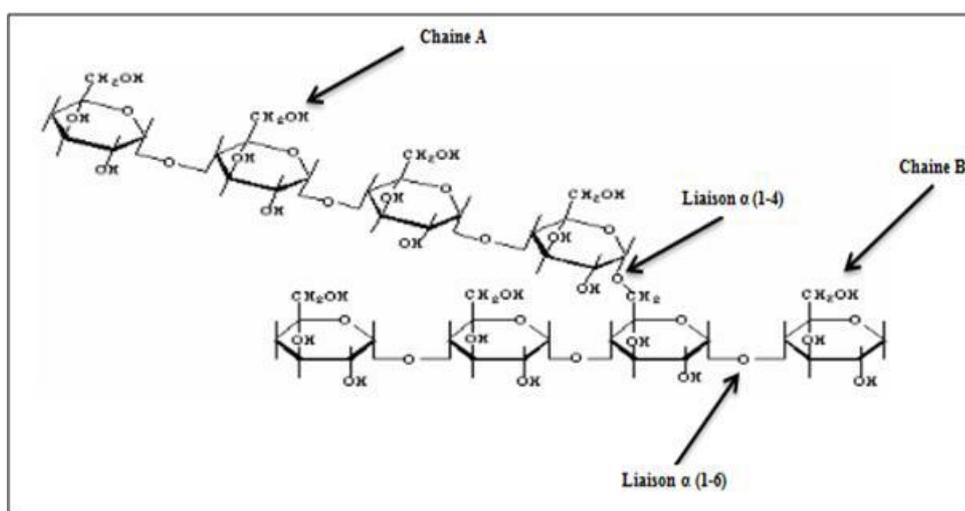


Figure.II.14: Structure moléculaire de l'amylopectine [63].

Les masses moléculaires se situent entre 107 et 108 g/mol.

Physiquement, la plupart des amidons natifs sont constitués d'entités granulaires semi cristallines. Ils ont une cristallinité d'environ 20-45% [58- 66].

Les degrés de polymérisations (DP) de l'amylose et de l'amylopectine pour certains amidons sont repris dans le Tableau II.4 :

Tableau II.4: Degré de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine dans différents amidons [59].

Céréale ou tubercule	Amylose	Amylopectine
Riz	1100	13000
Maïs	990	7200
Pomme de terre	4920	9800
Blé	1180	-
Amylomaïs	690	-

Dans l'amylopectine, on distingue trois types de chaînes:

- les chaînes de type A (Degrés de Polymérisation (DP) \approx 15) qui forment des arborescences terminales,
- les chaînes de type B (DP \approx 45) qui forment l'ossature de la molécule,
- les chaînes de type C (DP \approx 60) qui sont les chaînes initialement bio-synthétisées et portent une extrémité réductrice.

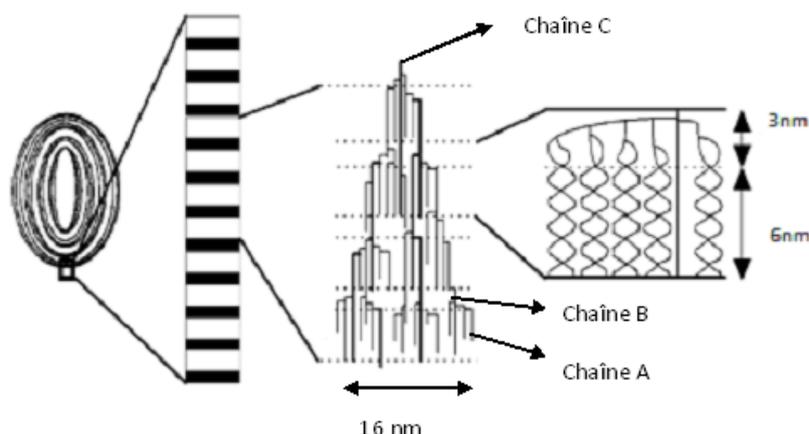


Figure.II.15: Représentation schématique de la structure d'une granule d'amidon [67].

L'amylopectine est constituée d'un ensemble de grappes de chaînes généralement classifiées A, B ou C. Les chaînes A, portées par les chaînes B, sont liées à la structure par des liaisons $\alpha(1,6)$ et sont les plus courtes avec un degré de polymérisation compris entre 12 et 20. Les chaînes B, sont reliées à l'unique chaîne C d'une macromolécule d'amylopectine qui porte l'unique extrémité réductrice, par des liaisons $\alpha(1,6)$. Les chaînes B portent une ou plusieurs chaînes A et/ou B. Le degré de polymérisation moyen des chaînes B et C varie de 30 à 45 [68-69-70-71].

II.B.4.Structure morphologique

À l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire...), la composition (amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (Figure II.16). Les granules d'amidon présentent en lumière polarisée, entre analyseur et polariseur croisé, une extinction en forme de croix de malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile. La croix de malte en lumière polarisée est caractéristique d'une organisation des cristallites de chaînes de polymères sous forme de structure appelée sphérolite.

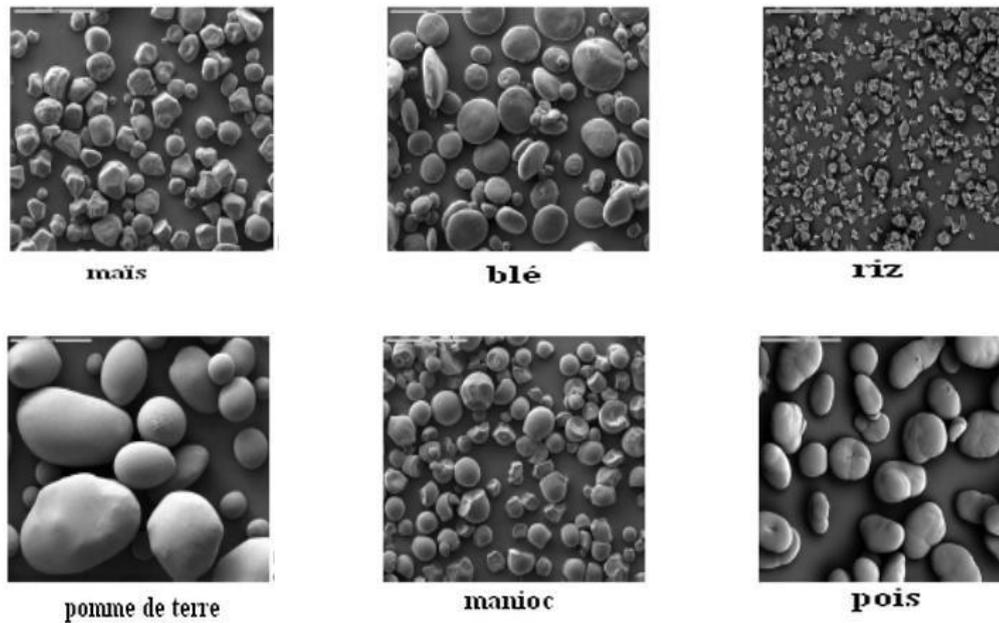


Figure.II.16: Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (grossissement×280) [71].

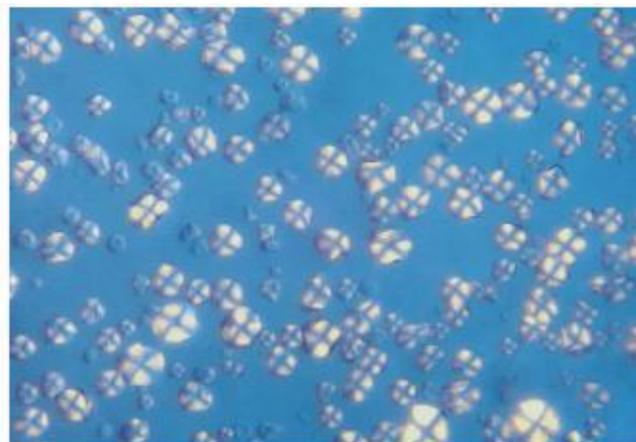


Figure.II.17: Amidon en lumière polarisée.

Les grains d'amidon montrent une organisation de type « oignon » formée de couches concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines [61-72].

Ces couches correspondent aux anneaux de croissance du grain d'épaisseur variant entre 120 et 400 nm. La taille et le nombre de ces anneaux dépendent de l'origine botanique de l'amidon. Ces anneaux correspondent eux-mêmes à une alternance de lamelles amorphes et cristallines dont l'épaisseur varie de 120 à 400 nm.

II.B.5. Structure semi-cristalline des grains d'amidon

Les grains d'amidon sont des entités semi-cristallines, 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 II-18). 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 [73-74].

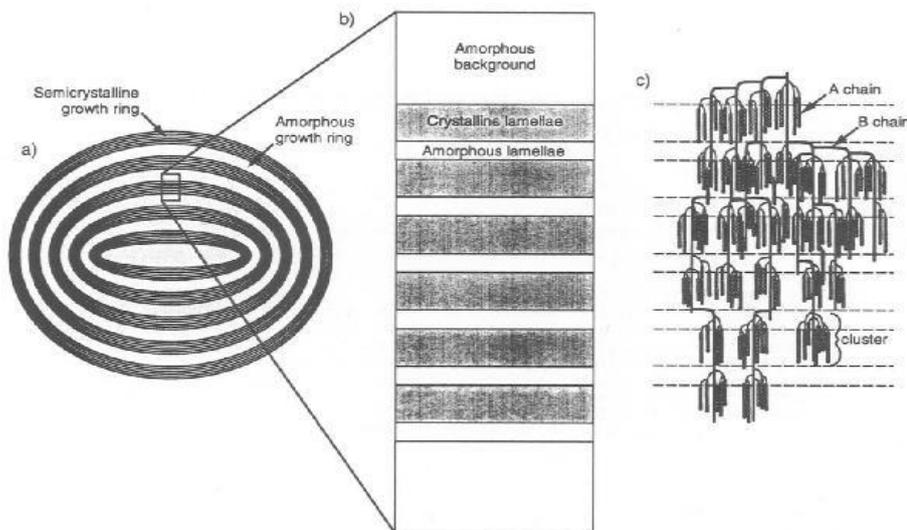


Figure.II.18: Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon. (a) le granule, formé d'anneaux semi-cristallins et amorphes (b) Zoom sur la structure interne : l'anneau semi-cristallin se compose d'arrangements de lamelles cristallines et de lamelles amorphes (c) Structure en grappe de l'amylopectine dans l'anneau semi-cristallin [74].

II.B.6. Différents types de l'amidon

II.B.6.1. L'amidon natif

L'amidon natif correspond au produit brut, extrait sans modification de la molécule.

Il a des propriétés alimentaires et technologiques. L'amidon est toujours d'origine végétale. On le retrouve dans les graines (de céréales et de légumineuses) ainsi que dans les tubercules, les racines, les bulbes et les fruits [75].

II.B.6.2. L'amidon modifié [76]

Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base d'une molécule d'amidon.

Les amidons modifiés sont des substances obtenues au moyen d'un ou plusieurs traitements chimiques d'amidon alimentaire. Ils peuvent avoir été soumis à un traitement physique ou enzymatique, et peuvent être blanchis ou fluidifiés par traitement acide ou alcalin.

II.B.7. Propriétés de l'amidon

II.B.7.1. Propriétés physiques

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui sont influencées par plusieurs facteurs entrent en jeu:

➤ **Influence de la température:** l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.

➤ **Température de gélification:** la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.

➤ **Effet stabilisant:** l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [77].

II.B.7.2. Propriétés chimiques

Les amidons sont influencés par trois types d'action: thermique, chimique, enzymatique.

➤ **Action thermique:** elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.

➤ **Action chimique et enzymatique:** les acides entraînent une hydrolyse partielle de l'amidon qui conduit à la formation de dextrans. Le gel formé est moins épais.

Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes.

On constate que les amidons natifs ont déjà beaucoup d'influence sur la texture cependant leur fragilité face à certains paramètres comme la température ont conduit à l'utilisation d'amidons modifiés.

Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base d'une molécule d'amidon [77].

II.B.7.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des matériaux à base d'amidon peuvent être influencées par plusieurs facteurs comme:

➤ **L'origine botanique de l'amidon:** En fonction du taux d'amylose et d'amylopectine, les matériaux à base d'amidon ont des propriétés différentes à la rupture. Les matériaux amylopectinés comme le blé, le maïs et la pomme de terre qui contiennent 25% d'amylose, montrent des contraintes à la rupture supérieures à celles d'un matériau comme le maïs cireux qui contient 1% d'amylose [78].

➤ **La plastification de l'amidon:** En fonction du taux de plastifiant et des conditions du procédé, les propriétés mécaniques de l'amidon thermoplastique changent. La présence de l'amidon granulaire partiellement ou complètement déstructuré, provoque une diminution des propriétés mécaniques comme par exemple la réduction de la résistance à la rupture et de l'élongation à la rupture en raison d'une interaction limitée entre l'amylose et l'amylopectine [78].

II.B.8. Les applications

Actuellement, l'amidon est utilisé dans l'industrie sous la forme d'amidon natif (production mondiale: 10-12 10⁶ t/a), amidon modifié (7 10⁶ t/a) ou amidon partiellement ou totalement dégradé (16-17 10⁶ t/a) [79].

Au niveau européen l'application principale est également sous forme d'hydrolysats (4.0 10⁶ t/a), suivie de l'amidon natif (1.8 10⁶ t/a) et de l'amidon modifié (1.1 10⁶ t/a). Dans les figures II.19 et II.20 on peut voir la distribution de l'utilisation de l'amidon au niveau européen par type de produits et marché d'utilisation

respectivement. Les principaux marchés d'utilisation dans l'union européenne sont l'alimentaire (3.9 10⁶), l'industrie du papier et carton (1.9 10⁶ t/a), la pharmacie et la chimie (1.6 10⁶ t/a) et l'alimentation animale (0.14 10⁶ t/a). Parmi les grands producteurs d'amidon et dérivés, nous citerons : Amylum, AVEBE, Béghin- Say Cerestar, Cargill, National Starch, Novo Nordisk et Roquette [80-81].

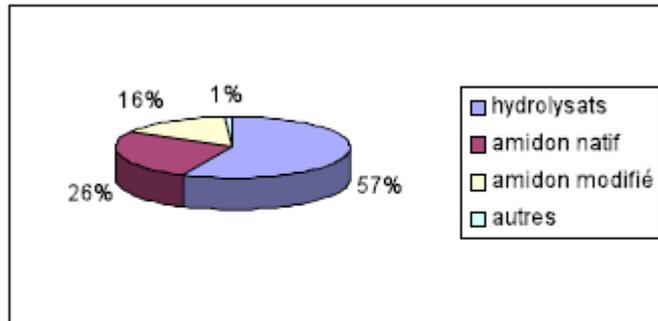


Figure.II.19: Distribution de l'utilisation de l'amidon dans l'UE selon le type de produits pour l'année 1997 [82].

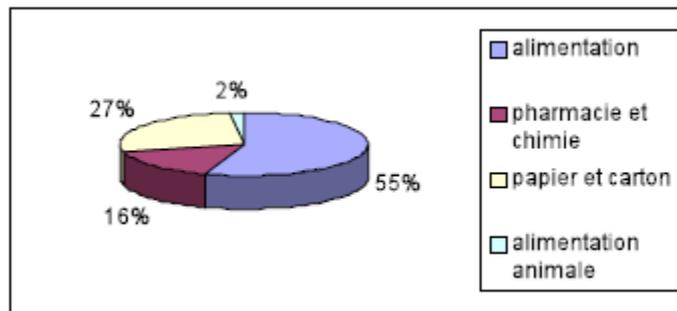


Figure.II.20: Distribution de l'utilisation de l'amidon dans l'UE selon le type d'industrie pour l'année 1997 [82].



*Partie
expérimentale*

Chapitre III
Matériaux
et méthodes

III.1.Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les matériaux utilisés et les procédures de préparation pour l'élaboration des films composites dont la matrice à base d'amidon, l'un sera renforcé par une argile locale et l'autre par une argile commerciale, les deux types d'argiles utilisées sont à l'état naturelle et activée, les composites obtenus sont soumis aux différents tests tels que: test de gonflement et test thermique, puis ils sont caractérisés par des techniques de caractérisations physiques comme DRX et IR pour identifier leur structures.

III.2.Matériau

III.2.1.Amidon

L'amidon est un mélange de deux homopolymères, l'amylose et l'amylopectine composés d'unités D-anhydroglucopyranose (AGU) qui appartiennent à la famille des polysaccharides (ou polyosides) de formule chimique générale $(C_6H_{10}O_5)_n$ La chaîne totale peut faire entre 10 000 et 100 000 unités glucose.

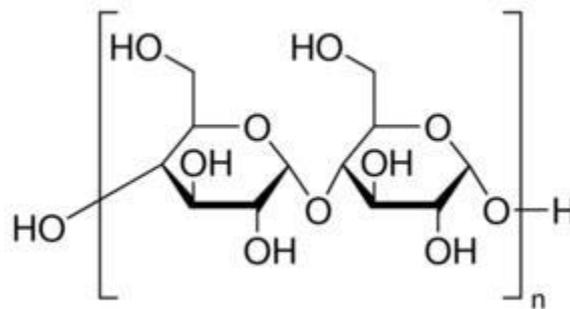


Figure.III.1: Structure de l'amidon.

III.2.1.1.Mesure de l'acidité

Le pH de l'amidon a été mesuré pour une suspension à 2 % d'amidon. Nous obtenons un pH de 5.5, la mesure est faite par papier pH.

III.2.1.2.Teneur en eau

Trois prises d'amidon, d'une masse proche de 5 g, sont mises à sécher à 120°C dans une étuve. La moyenne des variations de masse obtenue, est utilisée pour calculer la teneur en eau, définie comme le pourcentage d'eau par rapport à la masse de l'échantillon avant séchage.

$$Te = \frac{m(\text{eau})}{m_i} = 5.6\%$$

Nous obtenons une teneur moyenne $Te = 5.6 \%$.

III.2.1.3. Teneur en matière minérale

Pour évaluer la teneur en matière minérale, l'amidon est calciné à 550 °C dans un four à moufle (Heraeus). L'échantillon de 5 g pesé est placé dans un creuset sec puis on le met dans le four pour calcination pendant quatre heures. Le creuset et son contenu sont ensuite retirés du four puis séchés et pesés. Le pourcentage des cendres est calculé comme indiqué ci-dessous:

Pourcentage des cendres égale la masse des cendres (mc) fois 100 divisée par la masse d'échantillon d'amidon (me), nous obtenons pour notre amidon une teneur en cendres minérales de (2.4%).

$$\% = \frac{mc \times 100}{me} = 2.4\%$$

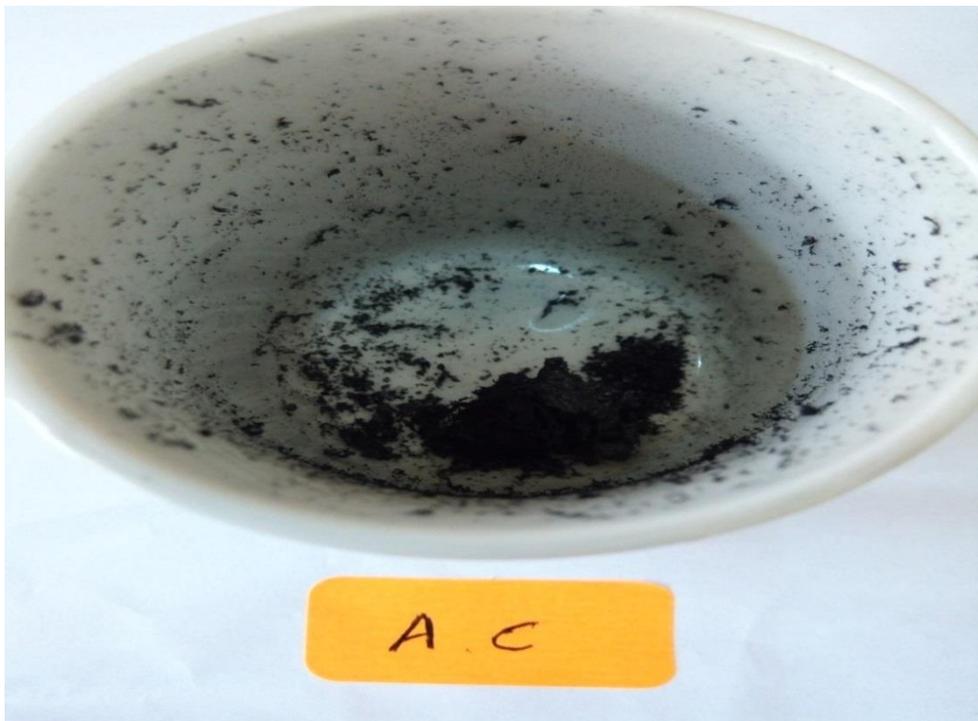


Figure.III.2: Cendre après calcination d'amidon.

III.2.2. Le glycérol

Dans cette étude, le glycérol est utilisé comme plastifiant, en plus de l'eau. C'est un liquide visqueux transparent et soluble dans l'eau.

Tableau III.1: Représentation les propriétés du glycérol utilise.

Produits	Propriétés
Glycérol	Formule chimique $C_3H_8O_3$ M: 92.09 g/mol Densite: 1.25 g/mL (at 25°C) P.eb: 182°C P.f: 20°C Point d'éclair. 160°C

III.2.3.Argile

Deux types de montmorillonites ont été utilisés, une montmorillonite naturelle provenant du gisement de Maghnia dans l'ouest d'Algérie fournie par la société des bentonites algériennes BENTAL. La deuxième est une montmorillonite commerciale c'est la KSF.

III.2.4.Préparation des renforts

Elle est basée sur l'activation de deux types d'argiles l'une locale MN et l'autre commerciale KSF par l'acide sulfurique, cette activation se fait à chaud.

III.2.4.1.A base d'argile locale

Toutes les expériences dans cette partie du travail ont été réalisées sur un même lot de montmorillonite provient de gisement de Roussel, région de Maghnia, c'est une montmorillonite riche en sodium, de couleur grise, elle est référenciée par (MN) a l'état naturel et qui a été caractérisé dans des travaux ultérieurs [83].

Les pourcentages massiques des oxydes des éléments entrant dans la constitution de cette argile sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Composition chimique de la montmorillonite de Maghnia compositions (%).

Symbole	Composition (%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	BaO
Montmorillonite Naturelle	45.45	14.5	3.4	3.03	7.77	0.22	0.72	0.28	0.06	0.10

- **Mesure de l'acidité**

Le pH de notre suspension argileuse a été mesuré par papier pH. L'opération consiste à mettre en suspension 10 g d'argile dans 100 ml d'eau distillée sous agitation pendant 3 heures, le temps de permettre aux ions de passer en solution. Lors de la mesure du pH, la solution est homogénéisée par un agitateur magnétique, notre argile à un caractère basique, son pH est de 9.

III.2.4.2.A base argile commerciale KSF

Les expériences cette fois ci ont été réalisées sur une montmorillonite KSF fournie par Aldrich, c'est une montmorillonite commerciale, riche en calcium, sous forme de poudre de couleur grise. Les pourcentages massiques des oxydes des éléments entrant dans la constitution de cette argile sont regroupés dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Composition chimique de la montmorillonite KSF [84].

Oxyde	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
(%)	14.93	69.31	0.14	2.19	0.09	1.17	2.08	0.44	0.01	3.97

- **Mesure de l'acidité**

Le pH de notre suspension argileuse a été mesuré toujours par papier pH. La KSF à un caractère acide, son pH est de 2.

III.2.5. Activation de l'argile locale

L'activation de l'argile se réalise de la manière suivante; on met 10 g d'argile broyée dans un ballon de 200 ml puis on ajoute 100ml d'une solution d'acide sulfurique de concentration 0.25M, le mélange soumis sous agitation pendant 3h à température ($T = 70^{\circ}\text{C}$) suivi d'une centrifugation (3000 tr/min), ensuite on récupère l'argile activée. On fait un rinçage (lavage) 3 fois avec l'eau distillée pour éliminer les traces d'acide sulfurique jusqu'à la disparition des traces de sulfates SO_4^{2-} (Test au BaCl_2). Le précipité argileux est récupéré par filtration puis séché dans l'étuve à 105°C pendant 48h.

L'argile activée est ensuite broyée et tamisée, elle est référenciée par MNH.

On utilise le même mode opératoire avec le KSF et à la fin on récupère argile commerciale activée référenciée par KSFH.

Les deux matériaux obtenus tels que MNH et KSH sont conservés dans des flacons en verre comme l'indique la figure III.4.

L'organigramme suivant regroupe les différentes étapes de l'activation de l'argile par l'acide sulfurique.

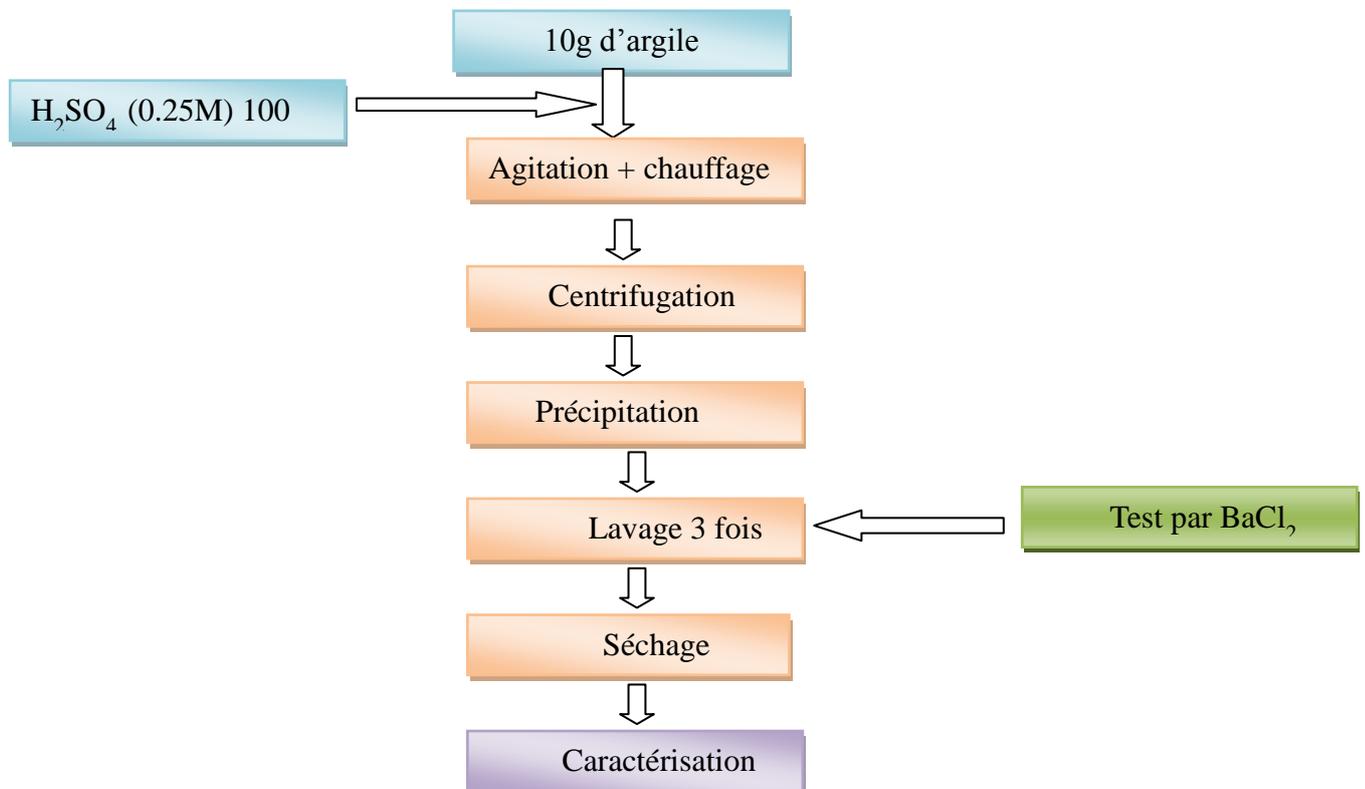


Figure.III.3: Organigramme représentant l'activation de MN et KSF.



Figure.III.4: Matériaux MNH et KSFH.

III.2.6.Préparation des composites

On met 45g de l'eau distillée dans un bécher puis on ajoute 2.5 g d'amidon, 0.75 g glycérol et 0.125 g d'argile locale MN. Le mélange soumis à une agitation de 25 à 30 minutes à température ($T=90\text{ C}^\circ$), puis couler dans des boites pétri comme l'indique la figure III.5, ensuite sécher dans l'étuve à $60\text{ }^\circ\text{C}$.

On utilise la même procédure de préparation avec la KSF, KSFH, MNH, les films obtenus sont référenciés par KSF-A, KSFH-A, MNH-A et MN-A, puis ils sont soumis aux tests de gonflement et thermique; et par la suite, ils sont broyés et conservés dans des flacons pour la caractérisation.

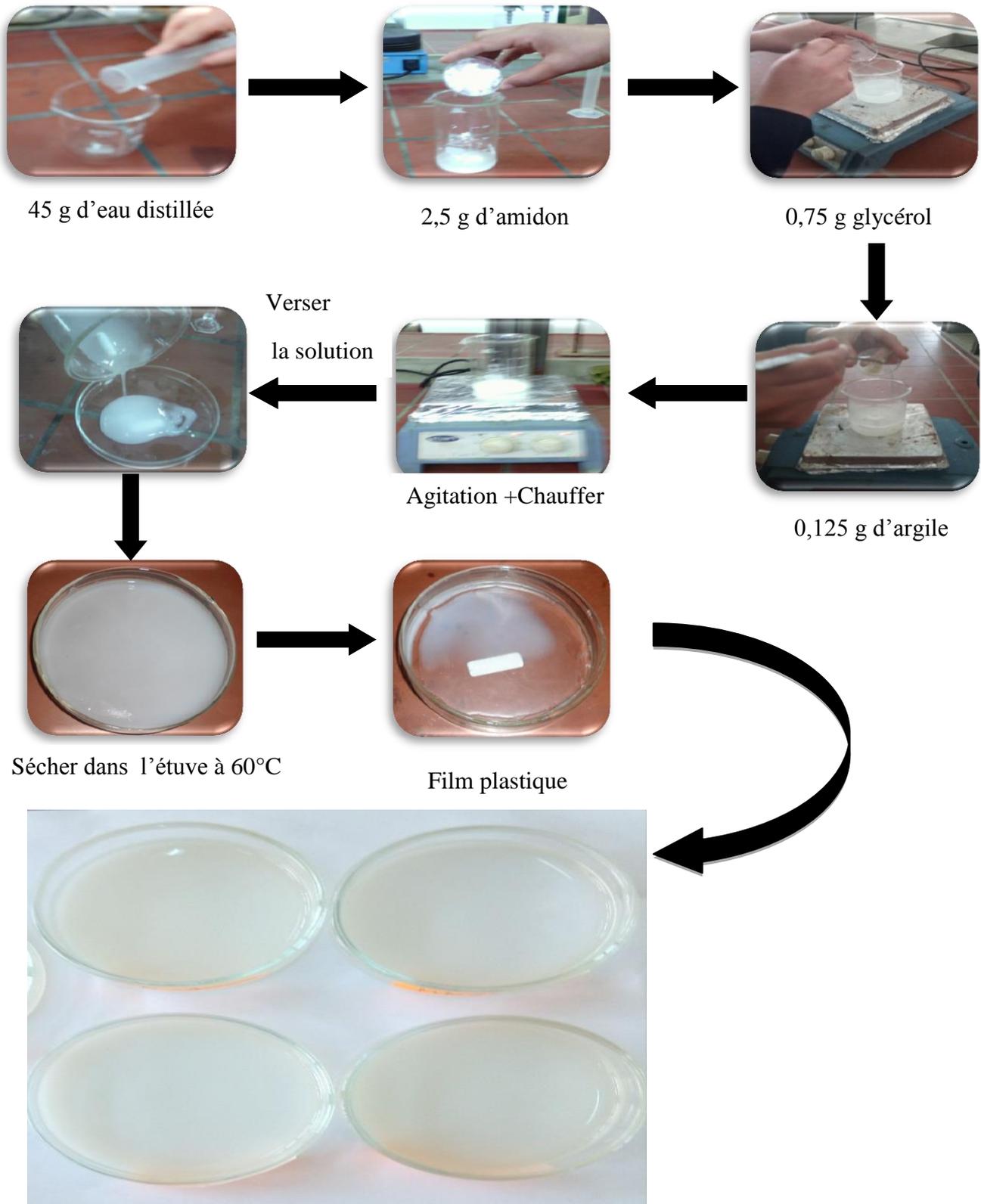


Figure.III.5: photographie d'écoulage des films.

On note que les différents matériaux obtenus présentent une surface homogène et prennent la forme de moule.

III.2.7.Les tests

III.2.7.1.Test de gonflement

Ce test se fait de la manière suivante: un film de MN-A initialement sa masse est de 0,075g est immergé dans l'eau distillée froide contenue dans un bécher, à des instants choisis allant de 5 mn jusqu'à ce que la masse se stabilise, on pèse la masse de film, les résultats sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Taux de gonflement de film MN-A en fonction du temps.

Temps (min)	0	5	10	15	30	60	90	120
Masse(g)	0,075	0,102	0,106	0,108	0,118	0,119	0,119	0,119

La courbe caractéristique de cinétique de gonflement pour le matériau MN-A est présentée dans la figure.III.6.

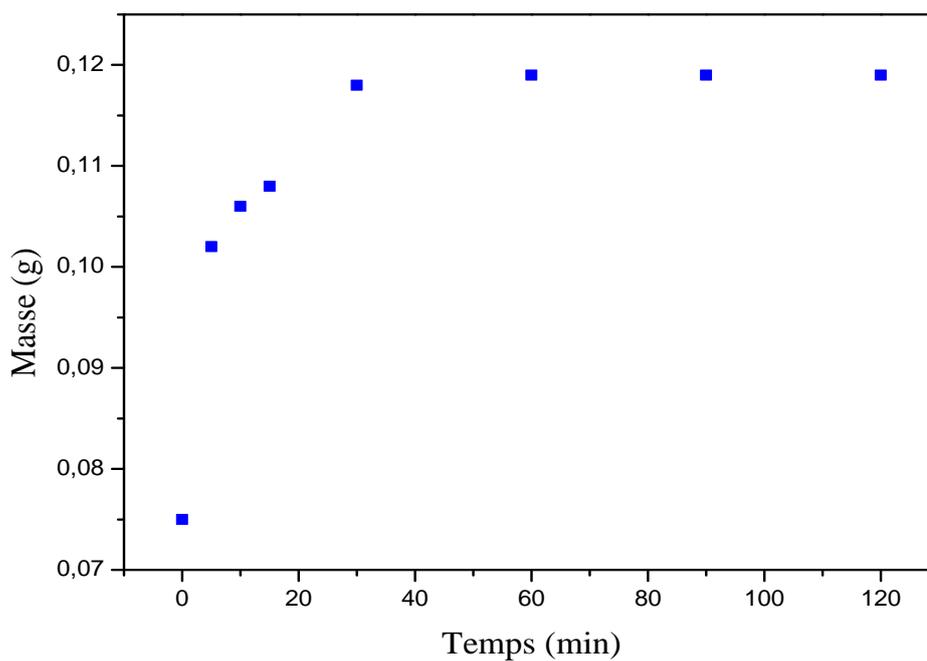


Figure.III.6: Cinétique de gonflement pour le matériau MN-A.

➤ **Discussions**

D'après l'allure de la courbe présentée ci-dessus, nous constatons une augmentation de la quantité d'eau fixée en premier temps, puis elle devient faible suivi d'un maximum au bout d'une heure de contact. Pour les autres matériaux nous avons fixé le temps de contact et faire la pesée de ces matériaux dans le but de les comparer, les résultats sont regroupés dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Taux de gonflement par les quatre matériaux utilisés après une heure de contact.

Matériau	Masse(g)
MN-A	0.1192
MNH-A	0.0981
KSF-A	0.1453
KSFH-A	0.1155

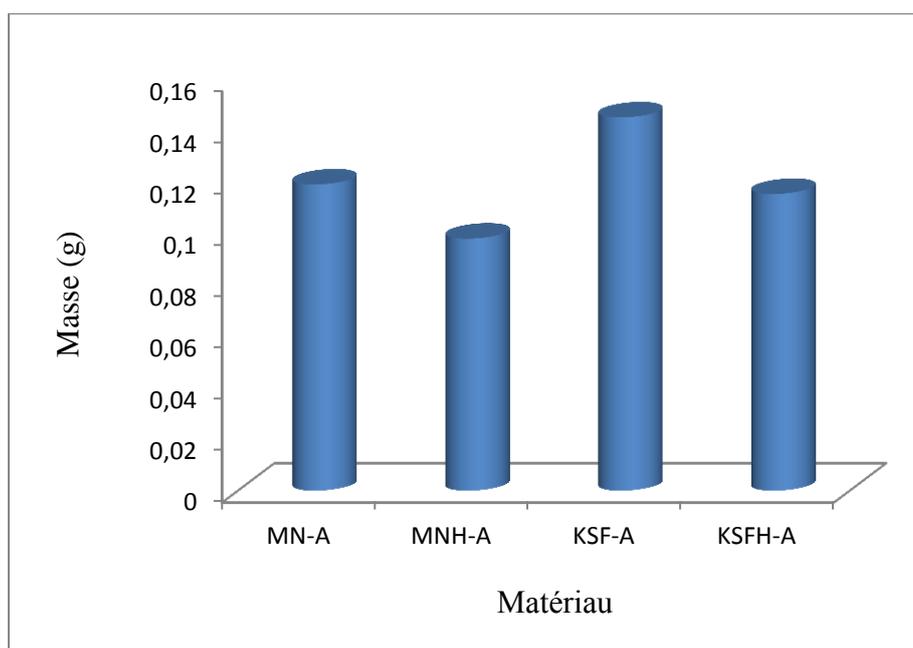


Figure III.7: Histogramme de taux de gonflement par les quatre matériaux utilisés.

Les résultats obtenus ci-dessus, montrent que le matériau KSF-A donne un taux de gonflement important si l'on compare avec les autres matériaux, après un temps de contact de 1 h.

III.2.7.2. Test thermique

Nous avons mis un morceau de film de MN-A d'une masse de 0.0468g dans une étuve et à chaque instant choisi, nous avons augmenté la température avec un saut de 10°C et voir la dégradation du matériau.

Les valeurs de perte de masse au cours du temps sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.6: Masse de film MN-A en fonction du temps en augmentant la T °C.

Température(c°)	0	80	90	100	110	120	130	140	150
Temps (min)	0	5	10	20	30	60	90	150	210
Masse(g)	0.046	0.042	0.041	0.040	0.039	0.037	0.036	0.036	0.036

La courbe caractéristique de ce test thermique est présentée dans la figure suivante:

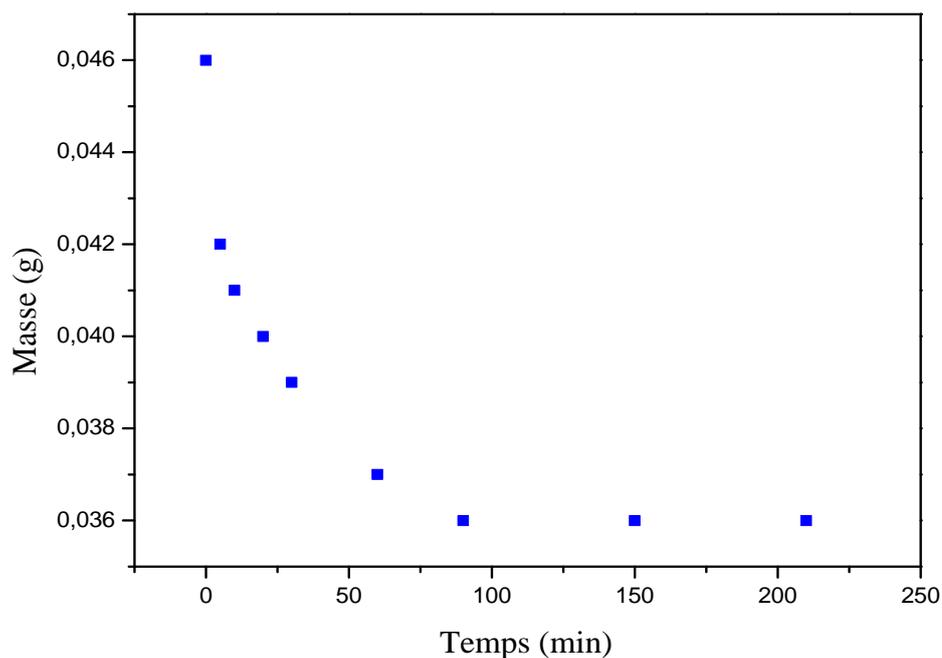


Figure.III.8: L'effet de la température sur la dégradation du matériau MN-A.

➤ Discussions

Nous avons remarqué de ce test que la masse de morceau de film MN-A est diminuée; au cours du temps et après 3h:30 min et à partir d'une température de 130°C, elle se dégrade totalement.

Nous avons ensuite mis des morceaux de film des autres matériaux avec les mêmes conditions de travail tels que: masse de film, temps et température dans le but de comparer leurs dégradations, les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Perte de masse avec leurs aspes des différents matériaux utilisés.

matériau	Masses	Couleurs
MN-A	0.036	Marron Foncé
MNH-A	0.0388	Marron clair
KSF-A	0.0336	Noir
KSFH-A	0.0399	Marron clair

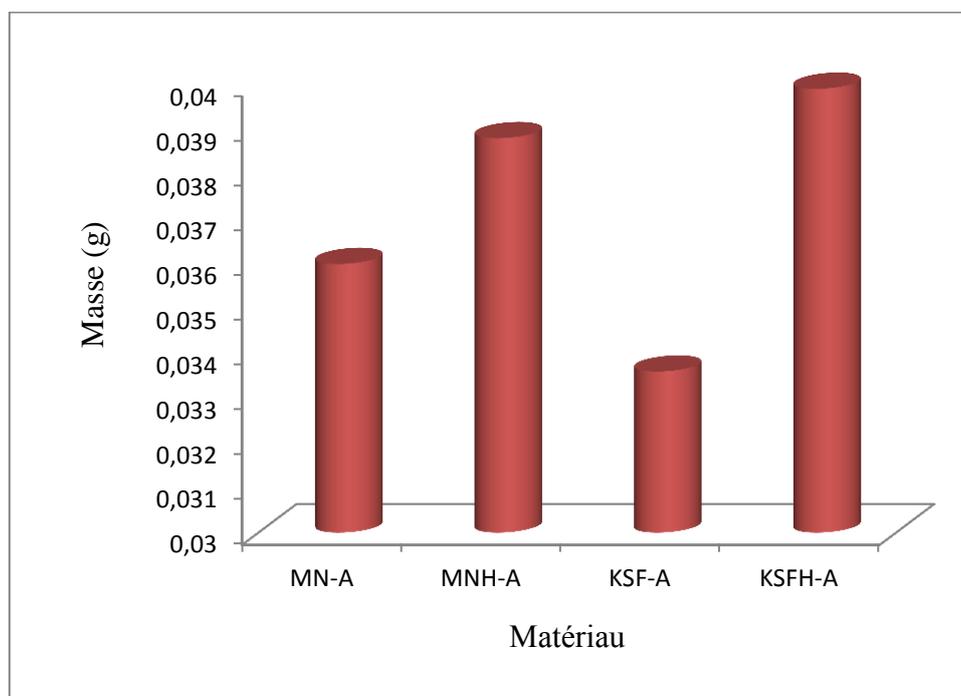


Figure III.9: Histogramme de dégradations matériaux utilisés lors du test thermique.

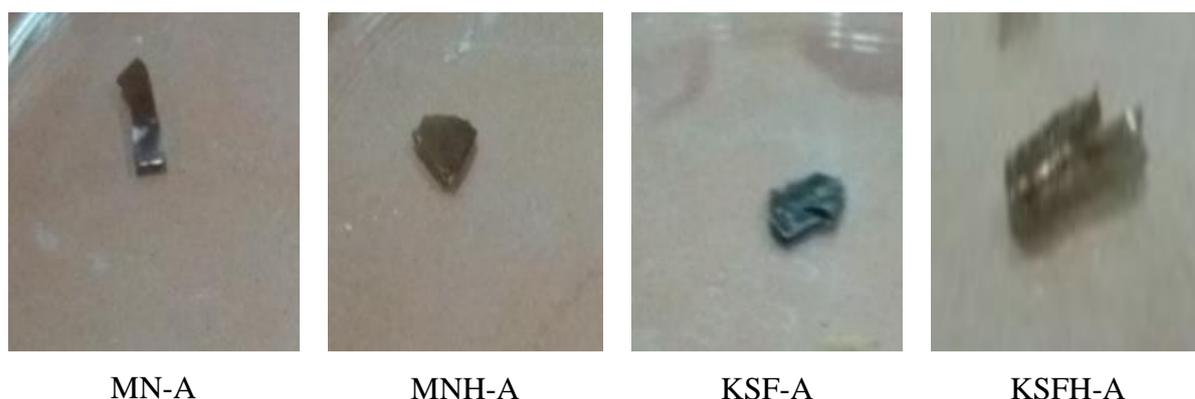


Figure.III.10: Aspect des matériaux lors du test thermique.

III.3.Caractérisation par FT-IR et DRX

III.3.1.Spectroscopie FT-IR

La spectroscopie FT-IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité, c'est une technique largement utilisée pour la détermination de la structure moléculaire des matériaux. Dans cette étude les échantillons ont été analysés à l'aide d'un spectromètre Infrarouge de type « FTIR-8400 » sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} , les échantillons étudiés sont dilués dans du bromure de potassium; 0.002 g de matériaux dans 0.2 g de KBr. Le mélange est ensuite pastillé puis analysé. La figure III.11 présente les principales bandes caractéristiques des différents matériaux préparés tels que MNA, MNH-A et KSF-A, KSFH-A, les résultats sont rassemblés dans le tableau III.8.

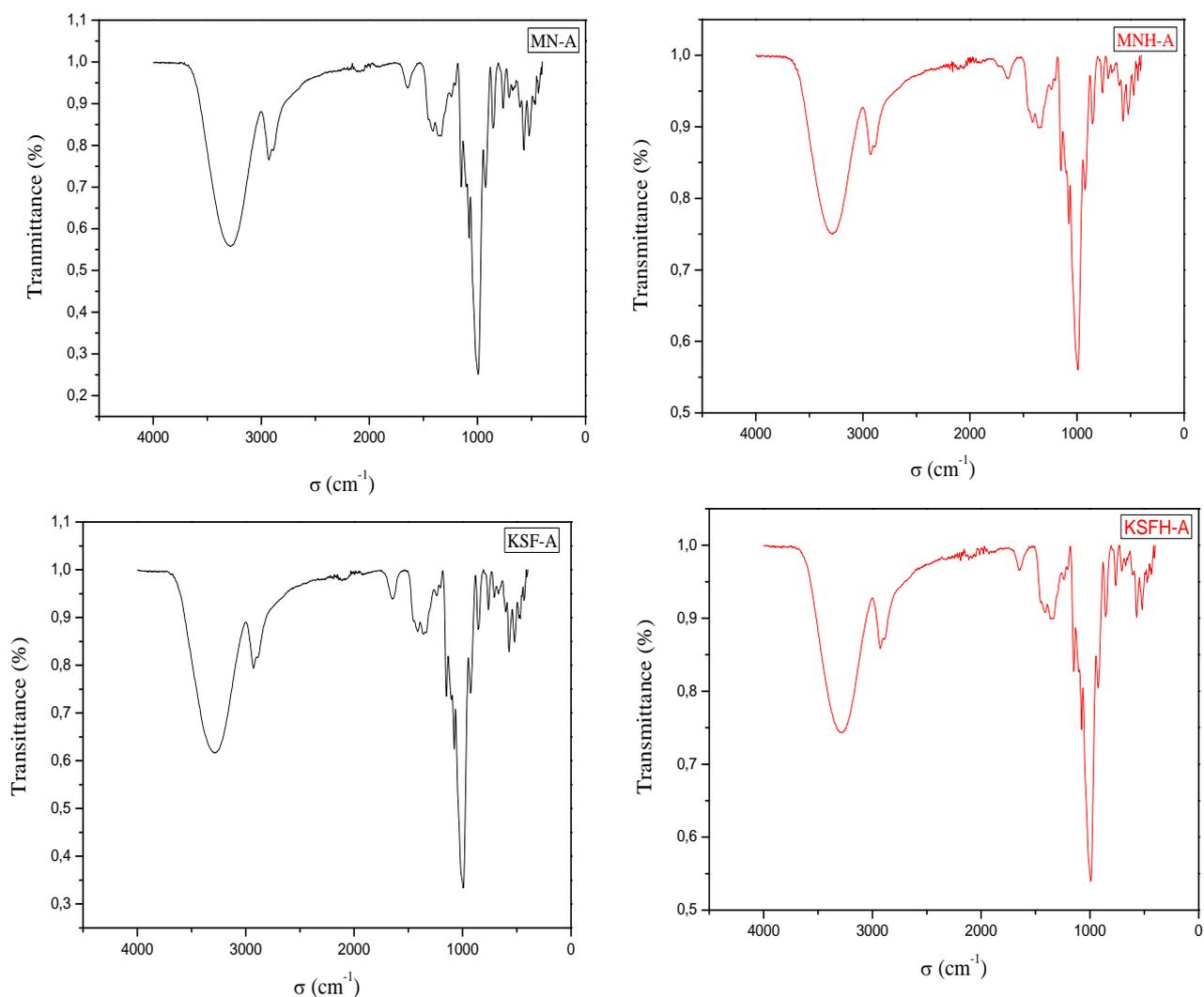


Figure.III.11: Spectre Infrarouge de MNA, MNH-A et KSF-A, KSFH-A.

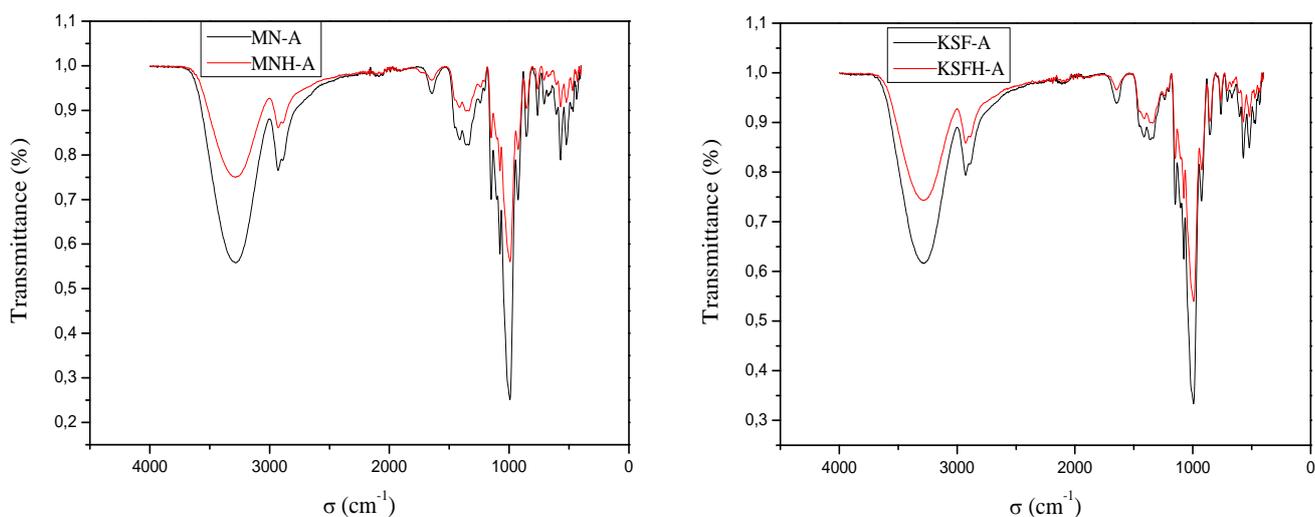


Figure III.12: Les spectres IR de MN-A, MNH-A et KSF-A, KSFH-A.

Tableau III.8: Attribution des principales bandes observées sur le spectre IR des matériaux obtenus.

Vibration	Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Elongation	OH	3285.27
Elongation	CH ₂	2928.08
Déformation	OH	1643.34
Déformation	CH ₂ , CH	1412.68
Déformation	Al-OH	924.47
Elongation	C-C	762.73-885.11
Déformation	Si-O-Mg	466.53

➤ **L'interprétation des spectres FT-IR**

Les spectres IR superposés du film composite renforcé par la montmorillonite naturelle et activée et ceux de la KSF avant et après l'activation sont rassemblés dans la figure III.12.

Les spectres IR ont été établis entre 400 et 4000 cm⁻¹. Les spectres montrent des bandes de transmission des modes de vibration des différents groupements fonctionnels. Il apparaît sur le spectre la plupart des bandes caractéristiques de montmorillonite la bande à 3285.27 cm⁻¹ est attribuée à la liaison (OH). La bande à 2928.08 cm⁻¹ correspond à l'élongation des CH₂. La bande de vibration de déformation [Al-OH] de valence à 924.47 cm⁻¹. La vibration de déformation de [Si-O-Mg] de valence à 466.53cm⁻¹. Aussi, on peut observer une bande de vibration intense dans l'intervalle de longueur d'onde de 900 à 1100 cm⁻¹ correspond à la liaison [Si-O]. En effet ce résultat confirme l'établissement de réticulation entre les atomes de Silicium à la surface de l'argile (le renfort) avec les oxygènes des groupements OH de l'amidon de la matrice.

III.3.2. Caractérisation par DRX

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériel et d'être diffractées par les atomes. La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons X sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par rayonnement X permet de connaître sa nature cristallographique. Le degré de diffraction dépend de l'énergie du rayonnement incident et de la distribution spatiale des atomes (structure cristalline).

Les analyses par diffractométrie des rayons X (DRX) ont eu pour objet de déterminer les minéraux argileux et minéraux associés. Les diffractogrammes des échantillons analysés ont été réalisés à l'aide de diffractomètre RIGAKU (Logiciel d'acquisition Mini Flex) Cu K α rayonnement ($\lambda = 1,5412 \text{ \AA}$).

Les analyses nous a permis de déterminer les phases cristallines des échantillons étudiés par comparaison avec celles obtenues sur les fiches ASTM de la base de donnés.

Les spectres DRX des différents renforts sont présentés ci-dessous:

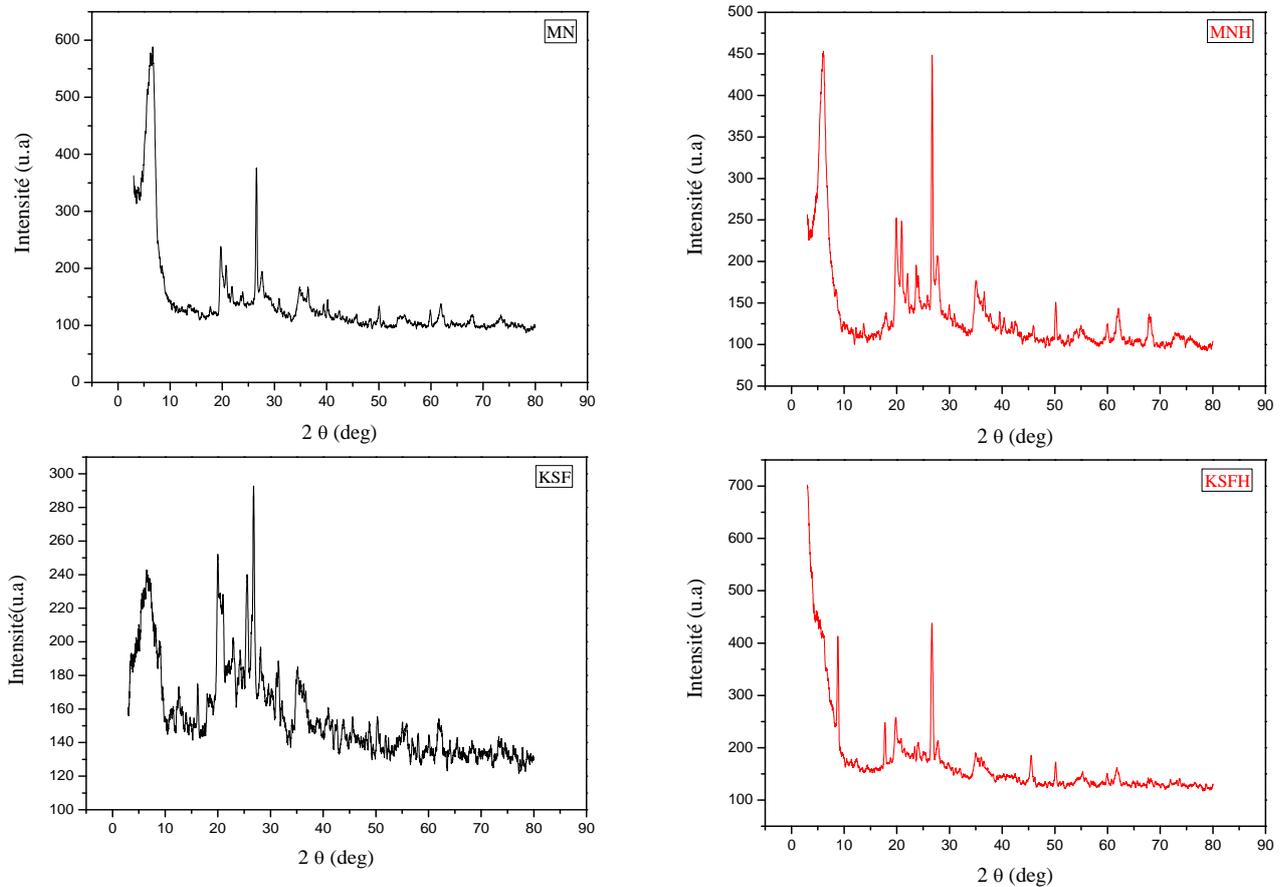


Figure.III.13: Spectre DRX de MN, MNH et KSF, KSFH.

➤ **Interprétation des spectres des différents renforts**

D'après les résultats donnés ci-dessus L'examen de ces diffractogrammes enregistrés montrent que la structure de base des aluminosilicates est maintenue et que les valeurs de l'angle sont toutes proches de ceux qu'on rencontre dans la littérature concernant la montmorillonite. Il semble clairement que la distance d_{001} de la montmorillonite naturelle et commerciale a subit d'une légère évolution après l'activation avec une apparition des autres pics, ce qui confirme que l'acide occupe d'autres endroits ainsi que l'espace inter-folliaire.

Les spectres de DRX des différents films composites correspondants aux différents renforts donnés précédemment sont présentés ci –dessous:

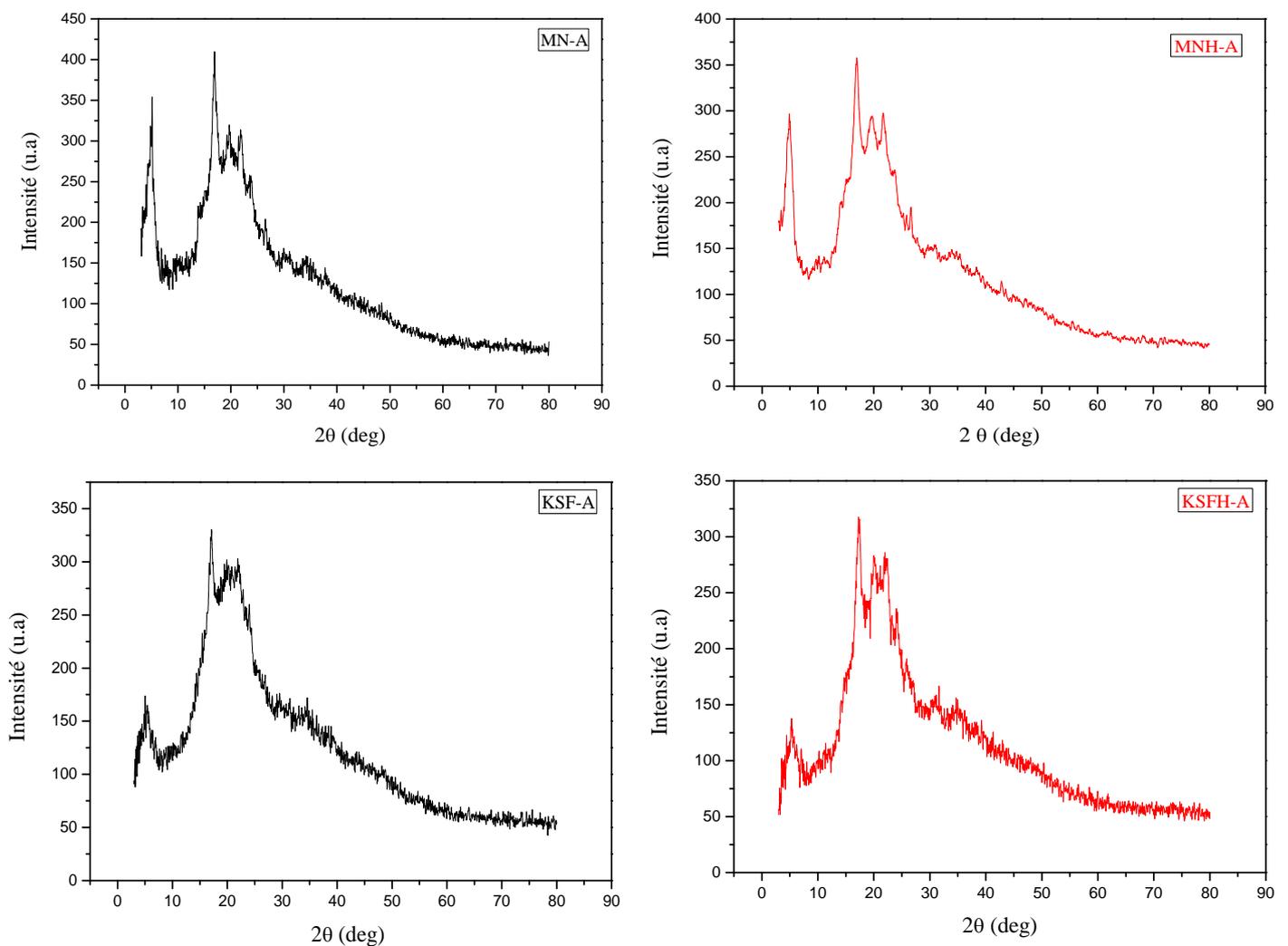


Figure.III.14: Spectre DRX de MNA, MNH-A et KSF-A, KSFH-A.

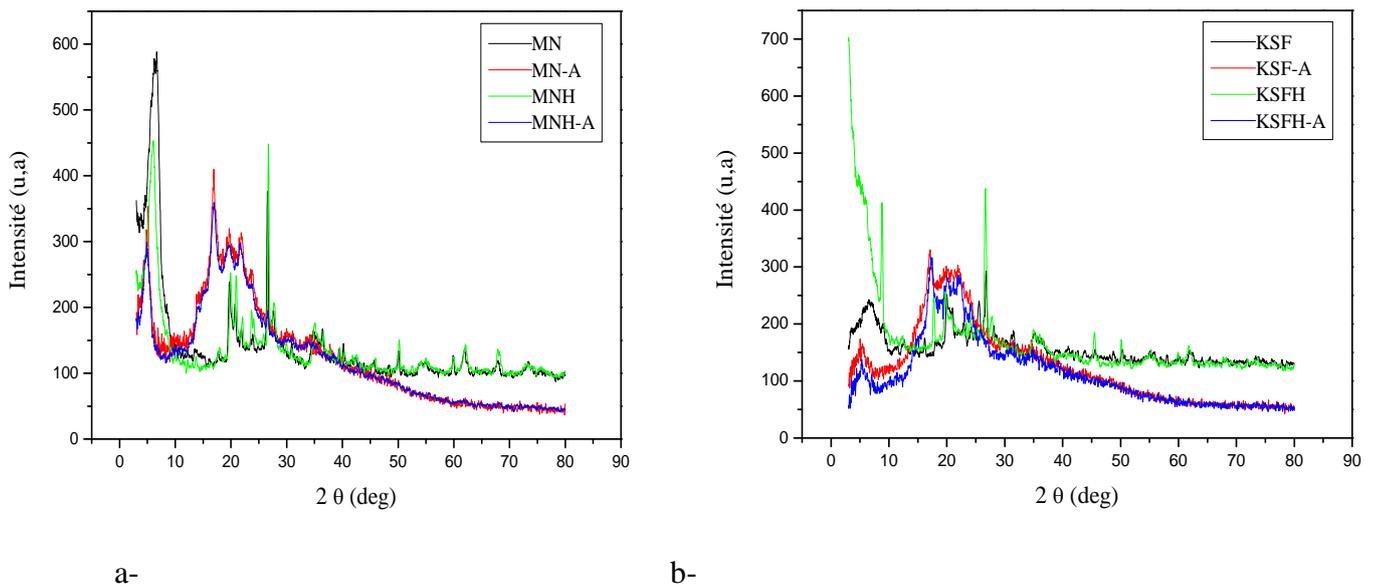
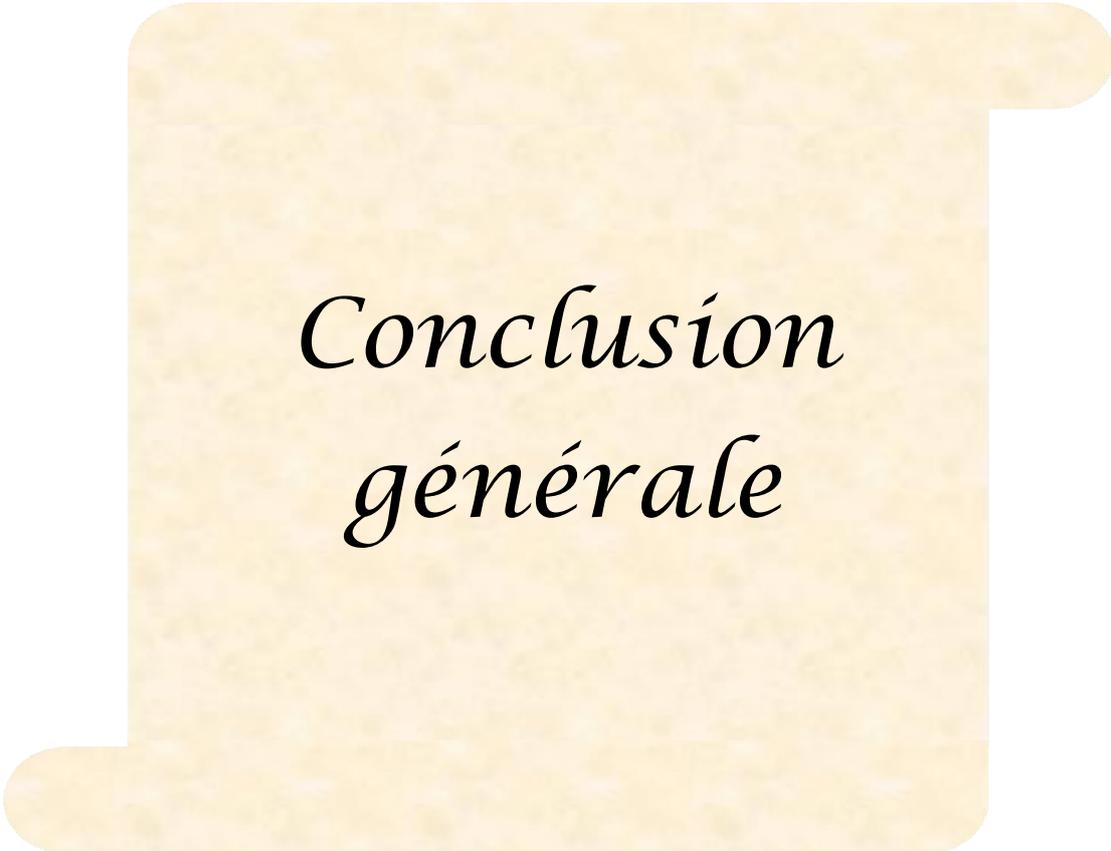


Figure.III.15: Superposés des spectres DRX a- MN, MN-A, MNH et MNH-A
b- KSF, KSF-A, KSFH et KSFH-A.

➤ **Interprétions des spectre DRX**

La figure III.14, illustrant les diffractogrammes DRX des films composites à base d'amidon renforcée respectivement par MN, MNH, KSF et KSFH montrent des réflexions de l'amidon correspondants aux pics caractéristiques des polymorphes A les valeurs de $2\theta=15.2^\circ$, 17° , 22.2° comme il a été déjà rapporté dans des travaux précédents [85].

Les distances inter-foliaires des matériaux (MN, MN-A, MNH et MNH-A) ont été obtenus à partir de la position maximale du diagramme XRD. La MN montre le pic caractéristique de la montmorillonite à $2\theta \approx 6.60^\circ$, correspondant à d_{001} -espacement de 13.37 Å. Pour le MNH, le pic de la montmorillonite se trouve à $2\theta = 6.09^\circ$, correspondant à la distance d_{001} -espacement de 14.49 Å. Le pic d_{001} pour l'argile MN-A s'est déplacé vers une région inférieure ($2\theta \approx 5.01$), indiquant l'augmentation de l'espacement d_{001} (= 17.62 Å) dans l'argile modifiée. La même constatation a été enregistrée avec MNH-A, avec un décalage vers les petites angles [86]. Ce résultat conduit sans ambiguïté à supposer le remplacement des ions présents dans l'espace inter-foliaire qui sont très petits plus par des molécules volumineuses du polymère, ce qui entraîne un écartement des couches et augmentation de l'espace inter-foliaire. Nous avons noté la même remarque pour les films renforcés par la KSF.



*Conclusion
générale*

Conclusion Générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude pratique d'élaboration des films composites à base d'amidon renforcé par l'argile. Notre choix s'est porté sur deux types de montmorillonites l'une commerciale KSF et l'autre locale provient des gisements de Maghnia (Ouest de l'Algérie) référenciée par MN.

Les deux types d'argiles utilisées sont à l'état naturelle et activée, les composites obtenus sont soumis aux différents tests tels que: test de gonflement et test thermique. Nous avons noté que les différents matériaux obtenus présentent une surface homogène et prennent la forme de moule ils ont été facilement démoulés des plaques de verre. Ils sont transparents un peu ductiles.

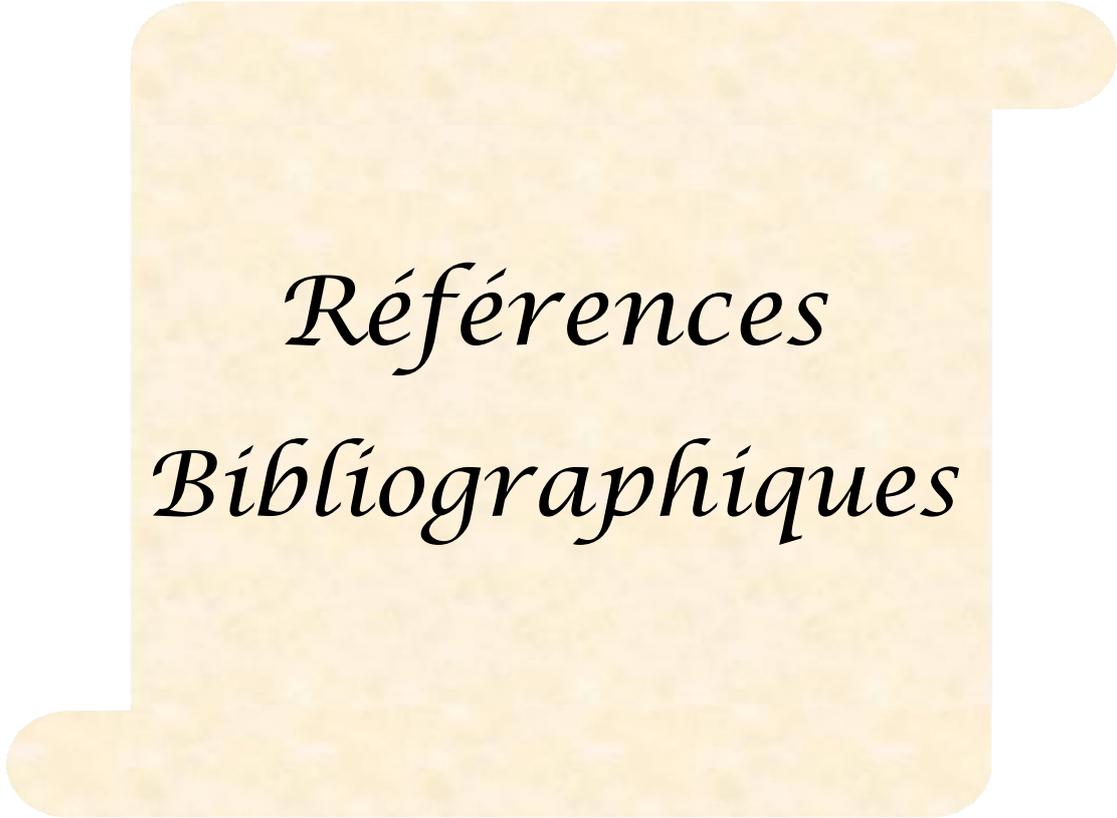
Différentes analyses ont été réalisées sur les échantillons pour l'évaluation des propriétés obtenus:

D'abord les analyses par infrarouge transformé de fourrier ont été effectuée pour voir les différents bandes d'absorption cet analyse prouve surtout l'établissement de la réticulation entre la matrice et le renfort à travers l'apparition du pic caractéristique au groupement Si-O qui apparait entre 900 à 1100 cm^{-1} .

L'analyse par diffraction des rayons X, l'analyse par diffraction complète les analyses précédentes, elle montre l'augmentation de la distance inter-folliaire qui provient du remplacement des ions présents dans l'espace inter-folliaire par des molécules volumineuses du polymère.

Perspectives

- Cette étude est prometteuse mais un certain nombre d'informations et de caractérisations reste à compléter essentiellement microscopie à balayage électronique.
- Les études menées dans le cadre de cette recherche ont montré l'intérêt que présentent les argiles d'une manière générale.
- Il serait intéressant de valoriser les argiles des différentes localités algériennes pour une exploitation ou utilisation industrielle.



*Références
Bibliographiques*

Références bibliographiques

- [1].Boubekri.K, Propriétés Mécaniques des nano-composites à base de Polypropylène, Thèse de Doctorat, Génie Chimique, Université Laval Québec, 2006.
- [2].Trystan.D, Structure et propriétés et de nano-composites polypropylène argile lamellaire préparés par mélange a l'état fondu, Mémoire de Doctorat, 2012.
- [3].LePluart.L, nano-composites époxyde /amine /montmorillonite, Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, France, 2002.
- [4].Callister.W.D, Materials science and engineering an introduction, chapter 16, Wiley, 2003.
- [5].Federica.D, Lionel.G, Quelques procédés de mise en forme des composite, 2011.
- [6].Gay.D, "Matériaux composites", Edition Hermès, Paris, p. 30-38, 1987.
- [7].Berthelot.D, "Matériaux composites", Masson 1996.
- [8].Bathias.C. Matériaux composites, 2^{ème} édition. Edition Dunod l'usine nouvelle, Paris, 2009.
- [9]. Jean-Marie B, Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures 4^{ème} édition, Ed TEC&DOC, Lavoisier, 2005.
- [10].Malha.M, mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites: polymères thermoplastique renforce par des fibres de doum, thèse de doctorat, université Mohamed V- Agdal, p. 08, 2013.
- [11].Agnès .S, Claire. P, Caractérisation des interactions physico-chimiques dans un matériau composite à base de phyllosilicates, de chaux et de fibres cellulosiques, Université de Limoges, Faculté des Sciences et Techniques, p. 23-24, 2009.
- [12].Fantanielle.M, Gananon.Y, "Chimie et Physico-Chimie des Polymères". Ed. Dound, Paris, 2002.
- [13].Rudd.C.D, Long.A.C, Kendall.K.N, Mangin.C.G.E, Liquid moulding technologies. Resin transfer moulding, structural reaction injection moulding and related processing techniques, Woodhead Publishing Limited, ISBN 1855732424, 1997.
- [14].<https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00635873>Submitted on 26 Oct 20.
- [15].http://www.materiatech-carma.net/html/pdf/GlossaireMateriauxComposites_CARMA.pdf.

Références bibliographiques

- [16].Vaia.R.A, Ishii.H, Giannelis.E.P, Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates Chem. Mater, 1694-1696, p.5, 1993.
- [17].Bourbigot.S, Devaux.E, and X. Flambard. Flammability of polyamide6 /clay hybrid Nano-composite textiles, Polymer Degradation and Stability, 75(2), pp. 397–402, 2002.
- [18].Célini.N , Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nano-composites argile-polymère, Université du Maine Faculté des Sciences, p. 32-33-34-37, 2004.
- [19].Pavlidou.S, Papaspyrides,C.D, Progress in Polymer Science, 33 1119–1198, 2008.
- [20].Manias.E, Journal European Physical 12 159-165, 2003.
- [21].Panwar.A,Choudhary.V,Sharma.D.K, Journal of Reinforced Plastics and Composites 30446–459, 2011.
- [22].Fornes.T.D, Paul.D.R, Polymer 44 4993–5013, 2003.
- [23].Achour.T, étude des techniques réparations des structures composites endommagées, thèse de magister, Université Mentouri Constantine, p. 14-15, 2011.
- [24].Bouziane.N, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Université Mentouri de Constantine. p. 3-13-20-24-73, 2007.
- [25].Bendou.S, Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, thèse de magistère.
- [26].Bouktah.H, Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant mémoire de magister en chimie, 2008.
- [27].Belaib.F, Etude expérimentale de l'effet du l'enrobage de supports solides par des polymères conducteur, 2006.
- [28].Choufa.N, Epuration des eaux usées: l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux, thèse de magister, Université Mohammed Cherif Messaadia Souk Ahras, p.3, 2013.
- [29].Hubert.F, Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols climat tempère. Implications minéralogique et pédologique. Université de Poitiers, 2008.
- [30].Grim.R.E, Clay Mineralogy, 2nd edition. McGraw-Hill, New York, 1968.

Références bibliographiques

- [31].Theng.B.K.G, Yuan.G, Nanoparticles in the soil environment, Elements 4,395–399, 2008.
- [32].Bergaya.F, Lagaly.G, General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: Bergaya, F, Theng, B.K.G. Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam, p. 1-18, 2006.
- [33].Wilson.M.J, (Ed.), Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods. Chapman & Hall, London, 1994.
- [34].Dixon J.B, Schulze, D.G. (Eds.), Soil Mineralogy with Environmental Applications. Soil Science Society of America, Madison, WI, 2002.
- [35].Brahim khalilbenazzouz ; étude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite, thèse de doctorat de l'université lille1, 2010.
- [36].M. Gautier, Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes, 2008.
- [37].Dictionnaire encyclopédique quillet. Édition 1981.
- [38].Djeffal.L, élimination par adsorption sur l'argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba, Thèse de magister, Université badji- mokhtar –annaba, 2008.
- [39].Alviset.L, Berbesson.H, techniques de l'ingénieur. Matériaux de terre cuite.
- [40].Charradi.K, Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires, Université de GRENOBLE. P.5- 6,2010.
- [41].Sylvain.D. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrologène. Université D'ORLEANS. P. 24-25-26, 2007.
- [42].Konan.K.L, « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse doctorat, université de Limoges » 2006.
- [43].Boudchicha.M.R, Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite, Université El-Hadj Lakhder –BATNA .p. 3-4-5-8-9-10-12-13-14, 2010.
- [44].Amirouche.L, Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-onde. Université de Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou .p. 3-5, 2011.

Références bibliographiques

- [45].Chichouche.H.M, Influence de l'ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimique des ciments, Université de Mohamed Boudiaf de M'SILA. p. 14 -16-17-18, 2006.
- [46].Bergya.F, Organisation des molécules polaires par la montmorillonite, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Boumerdes, 1978.
- [47].Marshall.C.E, layer lattices and the base-exchange clays, Zeitschriftfürkristallographie, 91, 433-449, 1935.
- [48].Mohanty.A, in: Proc. Pira Int. Conf. Miami, FL, February, p. 22–24, 2005.
- [49].Kato.M, Usuki.A, in: T.J.Pinnavaia, G.W.Beall (Eds), Polymer–Clay Nanocomposites, John Wiley & Sons Ltd, New York, p. 97, 2000.
- [50].judithhenao valencia.L, Etude des bases moléculaires de l'agrégation des sols par des exo-polysaccharides bactériens, thèse de doctorat de l'université de joseph fourier-grenoble1, 2008.
- [51]. Boulechfar.C, synthèse et caractérisation des nano-composites polyéthylène haute densité-montmorillonite à différent pourcentages en montmorillonite, thèse de magistère, Université de mentouri Constantine, 2007.
- [52].Stéphaniesorieul, Etude des effets d'irradiation dans les montmorillonites. application au stockage des déchets radioactifs, thèse de doctorat, Université de paris vi, 2003.
- [53].Luo.P, Zhao.Y, Zhang.B, Liu.J, Yang.Y, Junfang Liu, Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes Water Research, p. 44,1489-1497, 2010.
- [54].Stawski.D, Jantas.R, carbohydr. Polymers, p. 3, 2003.
- [55].Rinaudo.M, Food Hydrocolloids, p. 15, 433-440, 2001.
- [56].Denks.J, Nos.G, TranslChem.E, p. 81, 2003.
- [57].Hosni.T, Effet du traitement thermique et du cisaillement dans un échangeur tubulaire sur les propriétés rhéologiques d'un système à base d'amidon, Master, Université de Nantes – Site de Gavy, 2006.
- [58].David.L, Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques, Thèse de doctorat, Université de Nantes.
- [59].Guiibot.L,Mercier.C, Gerald.O,Aspinallediteur Academic Press inc, Orlando, p. 3, 1985.

Références bibliographiques

[60].Leveque.E, Haye.B, Belarbi.A, L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, p. 14, 2000.

[61].Lafargue.D, Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2007 dans

[http://www.inra.fr/les_partenariats/collaborations et partenaires/entreprises/en direct des labos/des gélules pharmaceutiques végétales.](http://www.inra.fr/les_partenariats/collaborations_et_partenaires/entreprises/en_direct_des_labos/des_gelules_pharmaceutiques_vegetales)

[62].Monnet.D, Etude de l'évolution des propriétés mécaniques des matériaux amylicés par sélection et/ou modifications structurales dirigées, Université de Reims Champagne-Ardenne,2008

[http://ebureau.univreims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/exldoc/GED00000984.pdf.](http://ebureau.univreims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/exldoc/GED00000984.pdf)

[63].Derafa.G, Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques, Mémoire de Magister, Génie Chimique, Université Ferhat Abbas- Sétif-1, 2014.

[64].[http://sci-toys.com/ingredients/starch.html.](http://sci-toys.com/ingredients/starch.html)

[65].Perez.S, Kouwijzer.M, Mazeau.K et Engelson.S.B. Modeling Polysaccharides: Present Status and Challenges, J. Mol. Graphics 14, 307, 1996, dans [http://glyco3d.cermav.cnrs.fr/glyco3d/lessons/modeling/index.html.](http://glyco3d.cermav.cnrs.fr/glyco3d/lessons/modeling/index.html)

[66].Hye-Ryoung Park, Sung-Hyo Chough, Yeon-Hum Yun, Soon-Do Yoon, Properties of Starch/PVA blend films containing Citric Acid as Additive; Journal of Polymers and the Environment, Vol. 13, No. 4, 375-382, 2005.

[67].Buléon.A, Colonna.P, Planchot.V, Ball S. Starch granules: Structure and biosynthesis [Revue] // International Journal of Biological Macromolecules. Vol. 23. pp. 85112, 1998.

[68].Buchard.W and Thurn.A, Heterogeneity in branching : mathematical treatment of the amylopectin structure, Macromolecules, 18(10), 2072-2082, 1985.

[69].Zobel.H.F, Molécules to granules: A comprehensive starch review, Starch/Stärke, 40(2), 44-50, 1988 b.

[70].Gallant.D.J, Bouchet.B, and Baldwin.P, Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. Carbohydrate polymers, 32, 177 191, 1997.

[71].Boursier.B, Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. Technique de l'ingénieur, F 4690, 2005.

Références bibliographiques

- [72].Angellier.H,Nanocristaux de maïs cireux pour applications composites, Université Joseph Fourier – Grenoble 1, 2005.
- [73].Imberty.A,A Revisit to the Three-Dimensional Structure of B-Type Starch. *Biopolymers*, 27, 1205-1221, 1988.
- [74].Jenkins.P.J. and Donald.A.M, The influence of amylose on starch granule structure, *International Journal of Biological Macromolecules*, 17(6), 315-321, 1995.
- [75].Dupin.H, CUP Jean-Louis, MalewiakMarie-Irène et al. Amidon. Alimentation et nutrition humaine. PARIS, p.127-135, ESF éditeur 1992.
- [76].http://julientap.free.fr/travail_fichiers/les_amidons.pdf.
- [77].Henri.D, Malwiak.J.L, Irène.M, Amidon Alimentation et nutrition humaine. PARIS, ESF editeur, 127, 1992.
- [78].Hulleman.S.H.D, Janssen, F.H.P, Feil, H. the role of water during plascization of native starches [Revue] // *Polymer*. - 10: Vol. 39. - pp. 2043-2048, 1998.
- [79].Zoebelein.H. Different. Starch, in "Dictionary of Renewable Resources", (Ed) VCH, 262, 1997.
- [80].Cargill <http://www.cargill.com>, 1999.
- [81].Roquette <http://www.roquette.fr>, 1999.
- [82].International-Starch-Institute <http://home3.inet.tele.dk/starch/index.html>, 1999.
- [83].Makhoukhi.B, « Modification de la bentonite par divers sels organiques. Application à la décoloration des huiles et l'adsorption des colorants textiles », thèse doctorat, Université Abou BekrBelkaid, Tlemcen, 2008.
- [84].Cooper.C, Jiang.J.Q, Ouki.S, Preliminary assessment of polymeric Fe-and Al-modified clays as adsorbents for heavy metal removal in Water Treatment.J, *Chem Technol Biotechnol* ,77, 546-551,2002.
- [85].Blibi.P.C, Elaboration et caractérisation des biofilm à base d'amidon de manioc renforcé par des charge minérale bi et tri-dimentionnelles, Thèse de doctorat, physique, Université yaoundé1, spécialité des matériaux, p. 156,2013.
- [86].Kalpana.S, Katti, Debashis Sikdar, Dinesh.R. Katti, Pijush Ghosh, Devendra Verma, Molecular interactions in intercalated organically modified clay and clay–polycaprolactam Nano-composites: Experiments and modeling, *Polymer* 47: 403-414 2006.

Résumé

L'objectif essentiel de notre travail est la synthèse 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 locale c'est celle de Mghnia et l'autre commerciale KSF.

Les composites obtenus sont soumis aux différents tests tels que : test de gonflement et test thermique puis ils sont caractérisés par des techniques de caractérisations physiques comme DRX et IR

La diffraction des rayons X nous a permis de voir l'évolution de la distance inter foliaire d_{001} au cours de l'échange cationique. La spectroscopie IR complète les résultats des analyses précédentes, elle permet d'identifier les différentes bandes.

Mots clés: Montmorillonite, Matériaux composites, Argile, Amidon.

Summary

The main objective of our work is the synthesis and characterization of a starch-based composite material as clay-reinforced matrix in order to improve the structural properties of this material, our choice fell on two types of clay, one local is that of Mghnia and the other commercial KSF.

The composites obtained are subjected to the various tests such as: swelling test and thermal test then they are characterized by physical characterization techniques such as DRX and IR.

X-ray diffraction allowed us to see the evolution of the foliar distance d_{001} during the cationic exchange. IR spectroscopy completes the results of previous analyzes, it allowed to identify the different bands.

Key words: Montmorillonite, Composite materials, Clay, Starch.

ملخص

الهدف الرئيسي لعملانا هو توليف وتوصيف المواد المركبة التي أساسها النشا كمصفوفة معززة بالطين من أجل تحسين الخصائص التركيبية لهذه المادة ، وقع اختيارنا على نوعين من الطين ، واحد محلي هو من مغنيا و KSF التجارية الأخرى.

تخضع المركبات التي تم الحصول عليها لمختلف الاختبارات مثل: اختبار التورم والاختبار الحراري ثم تتميز

بتقنيات توصيف فيزيائية مثل DRX و IR.

سمح لنا حيود الأشعة السينية برؤية تطور المسافة الورقية d_{001} خلال التبادل الكاتيوني. يكمل التحليل

الطيفي للأشعة تحت الحمراء نتائج التحليلات السابقة ، ويسمح بتحديد النطاقات المختلفة.

الكلمات الرئيسية: المونتموريونيتيس، المواد المركبة ، كلاي ، النشا.