

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ibn Khaldoun – TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :
M^{elle}. GUEROU Zohra
M^{elle}. HABRI Fouzia

Master
Filière : Chimie
Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

Étude comparative d'un matériau composite à base de deux types d'argiles l'une naturelle et l'autre activée

Soutenu le : 29 Septembre 2020
Devant le jury:

Mr KADARIA (PROFESSEUR)	Président	UNIV .Tiaret
Mme MABRAK. H (M.A.A)	Examinatrice	UNIV .Tiaret
Mme BOUMETHRED. T (M.C.B)	Promotrice	UNIV .Tiaret

REMERCIEMENT

Avant toute chose, nous remercions le bon Dieu le tout puissant, pour le courage qu'il nous a donnée de force pour mener ce travail jusqu'à la fin.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre encadreur Mme . T.BOUMETHRED pour sa disponibilité, son dévouement et de ses conseils judicieux qui nous'ont été d'un grand soutien moral et qui nous 'ont amené à réaliser ce travail.

Nous adressons nos vifs remerciements aux membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'évaluer ce travail :

M^{er} Kadari .A et M^{me} Mabrak .H

Nous remercions également les membres de laboratoire de graduation « tronc commun » ainsi que les membres de laboratoire de recherche « Synthèse et Catalyse » de l'université de Tiaret Ibn Khaldoun

Finalement nous remercions toute personne qui, de près ou de loin a contribué au bon déroulement et à la réalisation de cette mémoire.



Dédicaces

Je tiens à dédier modeste travail :

A dieu, qui m'a donné la force, la santé de réaliser ce travail

A mes très chère parents, à qui je dois mon existence et ma réussite, je les souhaite une longue et heureuse vie pleine de santé, que Dieu la garde pour moi

A mes frères : HOUARI.

A mes sœurs : Leïla, Souad et Fatima.

A toute ma famille

A mes amis : Mohamed, Bilal et Lamia pour notre amitié et tous les bons moments passés ensemble, et ceux encore à venir.

A ma très chère copine : Fouzia, pour sa présence, ses conseils, et nos fous rires partagés.

GUEROU Zohra



Dédicaces

Je tiens à dédier modeste travail :

A dieu, qui m'a donné la force, la santé de réaliser ce travail

A mes très chère parents, à qui je dois mon existence et ma

Réussite , je les souhaite une longue et heureuse vie pleine

de santé , que Dieu la garde pour moi

A mes frères : Amine et Aziz.

A mes sœurs : Fatima et Houria

A toute ma famille

A mes amis : Hicham et Lamia pour notre amitié et tous les

bons moments passés collectivement, et ceux encore à venir.

A ma très chère copine : Zohra, pour sa présence, ses conseils,

et nos fous rires partagés.

HABRI Fouzia

Liste des figures

Figure I.1 : Composition d'un matériau composite.....	2
Figure I.2 : Différente famille d'une matrice.....	3
Figure I.3 : composite thermodurcissable.....	4
Figure I.4 : composite thermoplastiques.....	5
Figure I.5: Structures moléculaires : (a) d'un polymère thermoplastique, (b) d'un polymère thermodurcissable.....	5
Figure I.6: Exemples d'applications des composites à matrice métallique.....	6
Figure I.7 : Quelques applications des CMC : (a) la tuyère d'un moteur spatial, (b) le disque à aubes d'une turbine, (c) un disque de frein haut de gamme.....	7
Figure I.8: Exemples de tissus de renforts utilisés pour les CMO haute performance :(a) verre, (b) carbone, (c) aramide.....	8
Figure I.9: Types de renfort.....	8
Figure I.10: Exemples de charges utilisées dans les CMO :(a) microbilles de verre, (b) noir de carbone, (c) silice.....	9
Figure I.11: Moulage au contact.....	11
Figure I.12 : Machine de projection simultanée.....	11
Figure I.13: Mise sous vide pour un thermoplastique.....	13
Figure I.14: Nano-composite produit par polymérisation d'un monomère in-situ.....	13
Figure I.15: Elaboration d'un nano-composite en solution.....	14
Figure I.16: Exemple d'élaboration de nano-composites en masse.....	14
Figure I.17: micro-composite(1); nano-composite intercalé(2); et nano-composite exfolié(3)	15
Figure II.1: Argile naturelle.....	19
Figure II.2: Altération des silicates.....	19
Figure II.3: Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1.....	20
Figure II.4: Eléments structuraux : les tétraèdres.....	20
Figure II.5: Eléments structuraux : les octaèdres.....	21
Figure II.6: Structure de la montmorillonite.....	23
Figure II.7: Structure multi-échelle de la montmorillonite.....	23
Figure II.8: Nano-feuillet de montmorillonite.....	24
Figure II.9: Structure de l'amylose.....	28
Figure II.10: Structure moléculaire de l'amylopectine.....	29
Figure II.11: Structure et ultra - structure d'un grain d'amidon Source : l'amidon et ces dérivés.....	30

Liste des figures

Figure II.12: Granules de l'amidon de maïs observés au microscope optique sous lumière polarisée (a) et non polarisée (b) sont respectivement.....	31
Figure III.1 : Image de l'amidon de maïs.....	36
Figure III.2 : Structure de l'amidon.....	36
Figure III.3 : la formule développée de Polyéthylène glycol.....	37
Figure III.4 : Image de polyéthylène glycol.....	37
Figure III.5 : Activation de l'argile locale (MN).....	39
Figure.III.6 : Organigramme représentant l'activation de l'argile.....	39
Figure III.7 : coulage des films.....	40
Figure III.8 : Aspect physique des différents composés après séchage.....	41
Figure III.9 : Cinétique de gonflement en masse.....	41
Figure III.10 : Photographie du test de dégradation thermique.....	42
Figure III.11 : Histogramme comparatif entre F_1 et FA_1	43
Figure III.12 : les étapes de détermination de la densité.....	44
Figure III.13 : Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont Constructrices.....	45
Figure III.14 : Spectre DRX de MN, MNH.....	46
Figure III.15 : Image de la montmorillonite naturelle et activée.....	46
Figure III.16 : Spectre DRX de F_1 et FA_1	48
Figure III.17 : Spectre IR de composite à base d'argile naturelle ' F_1 '.....	49
Figure III.18 : Spectre IR de composite à base d'argile activée ' FA_1 '.....	50

Liste des tableaux

Tableau I.1: exemples des composites.....	17
Tableau II.1: Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources Botaniques.....	28
Tableau II.2: Degré de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine dans différents amidon.....	29
Tableau III.1: Représentation les propriétés de l'amidon.....	36
Tableau III.2: Composition chimique de la bentonite naturelle de Maghnia (% en poids).....	38
Tableau III.3: Quantités utilisées pour la préparation « composite à base d'argile naturelle...»	40
Tableau III.4: Quantités utilisées pour la préparation «composite à base d'argile Activée»...	40
Tableau III.5: Suivie de masse de F ₁ et FA ₁ lors de test de gonflement.....	41
Tableau III.6: Suivie de perte de masse des F ₁ et FA ₁ lors de test thermique.....	42
Tableau III.7: Caractéristique de MN et MNH.....	47
Tableau III.8: Les tailles moyennes des particules relatives à la raie (001) des échantillons MN, MNH, F ₁ et FA ₁	47
Tableau III.9: Assignement des bandes IR de F ₁	49
Tableau III.10: Assignement des bandes IR de FA ₁	50

Liste des abréviations

ATG	Analyse thermogravimétrique.
CMO	Composites à matrices organiques.
CMM	Composites à matrice métalliques.
CMC	Composites à matrice céramiques.
COV	Composants organiques volatiles.
CEC	Capacité d'échange cationique.
DP	Degré de polymérisation.
DRX	Diffraction des rayons X.
F₁	Composite à base d'argile naturelle.
FA₁	Composite à base d'argile activée.
IRTF	Infra rouge à transformée de Fourier.
PEG	polyéthylène glycol.
PS	Projection simultanée.
pH	Potentiel d'hydrogène.
T-O	Tétraèdres-octaèdres.
T-O-T	Tétraèdres-octaèdres-tétraèdres.
T-O-T-O	Tétraèdres- octaèdres-tétraèdres- octaèdres.
MN	Montmorillonite naturelle.
MNH	Montmorillonite naturelle activée.

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale..... 1

Chapitre I: Matériaux composites

I. Introduction..... 2

I.1 Définition d'un matériau composite..... 2

I.2 Les constituants des matériaux composites..... 3

I.2.1 Les matrices..... 3

I.2.2 Les renforts 7

I.2.3 Charges et additifs 9

I.3 Technologies de fabrication des composites..... 9

I.3.1 Procédés en moule ouvert 10

I.3.1.1 moulage au contact 10

I.3.1.2 Moulage par projection simultanée (PS)..... 11

I.3.2 Procédés en moule fermé 12

I.3.2.1 Le moulage par compression à froid voie humide..... 12

I.3.2.2 Le moulage au sac..... 12

I.4 Les composites argiles- polymères 13

I.4.1 Préparations des composites argile- polymère..... 13

I.4.1.1 La polymérisation in situ..... 13

I.4.1.2 Polymérisation en présence des solvants polaires 14

I.4.1.3 Intercalation par mélange en masse..... 14

I.5 Type des nano-composites 15

I.5.1 Micro-composite..... 15

I.5.2 Nano-composite intercalé..... 15

I.5.3 Nano-composite exfolié..... 15

I.6 Propriétés des nano- composites..... 16

I.6.1 Propriétés thermiques..... 16

I.6.2 Propriétés barrières..... 16

I.6.3 Propriétés mécaniques..... 16

I.7 Les applications des nano- composites..... 16

Chapitre II: Généralité sur la montmorillonite et l'amidon

Partie II.A : Les montmorillonites

Sommaire

II.I	Introduction.....	18
II.A.1	Définition des argiles.....	18
II.A.2	Origines.....	19
II.A.3	Structure cristalline des phyllosilicates.....	20
II.A.3.1	Couches tétraédriques	20
II.A.3.2	Couches octaédriques	21
II.A.4	Les types de minéraux argileux.....	21
II.A.4.1	Les minéraux de type 1 :1 (ou T-O).....	21
II.A.4.2	Les minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T).....	21
II.A.4.3	Les minéraux de type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O).....	21
II.A.5	Généralités sur les montmorillonites.....	22
II.A.5.1	Définition.....	22
II.A.5.2	Structure de la montmorillonite.....	22
II.A.5.2.1	Structure multi-échelle.....	23
➤	Feuillet	24
➤	La particule primaire.....	24
➤	L'agrégat	24
II.A.5.3	Caractéristiques physiques des montmorillonites	25
➤	La capacité d'échange cationique	25
➤	La surface spécifique	25
➤	Le gonflement.....	25
II.A.5.4	Activation des argiles.....	26
Partie II.B : L'amidon		
II.II	Introduction	27
II.B.1	Définition.....	27
II.B.2	Composition de l'amidon.....	27
➤	Amylose	28
➤	L'amylopectine.....	29
II.B.3	Structure de l'amidon.....	30
II.B.3.1	Structure physique et chimique	30
II.B.3.2	Structure morphologique.....	30
II.B.4	Différents types de l'amidon	31
II.B.4.1	amidon natif	31
II.B.4.2	les amidons modifiant.....	31

Sommaire

II.B.5 Propriétés de l'amidon	32
II.B.5.1 Propriétés physiques	32
II.B.5.2 Propriétés chimiques	32
II.B.5.3 Propriétés hydrothermiques	32
➤ La gélatinisation -L'empesage.....	33
➤ La rétrogradation.....	33
II.B.6 Applications	33
Chapitre III : Matériaux et méthodes	
III. Introduction	35
III.1 Matériau	36
III.1.1 Amidon	36
III.1.2 Le polyéthylène glycol(PEG)	37
III.1.3 Argile	37
III.1.3.1 composition chimique de la montmorillonite	37
III.1.3.2 Mesure de l'acidité	38
III.2 Préparation des matériaux composites	38
III.2.1 Préparation de renfort (activation de l'argile)	38
III.2.2 Composite à base d'une argile à l'état naturelle et activée	40
III.3 Les tests	41
III.3.1 Test de gonflement	41
III.3.2 Test thermique	42
III.4 Détermination de la densité par la méthode au pycnomètre	43
III.5 Les méthodes de caractérisations	44
III.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)	44
➤ Spectres DRX des deux renforts MN et MNH.....	46
➤ Spectre DRX des deux composants F ₁ et FA ₁	48
III.6 Spectroscopie Infrarouge	48
➤ Spectre IR de composite à base d'argile naturelle 'F ₁ '.....	49
➤ Spectre IR de composite à base d'argile activée 'FA ₁ '.....	50
Conclusion Générale	51
Références bibliographiques	52

Résumé

*Introduction
générale*

Introduction générale

Le principe des matériaux composites est d'associer des matériaux ayant des propriétés complémentaires afin de sommer leurs performances et d'obtenir ainsi un matériau avec des propriétés originales [1].

Dans le domaine des polymères, les recherches s'intéressent au 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, parmi ces polymères, l'amidon présente des caractéristiques très intéressantes c'est polymère naturel le plus abondant sur terre. En vertu de sa potentialité chimique bien connue, l'amidon demeure malgré l'essor considérable des polymères synthétiques, le matériau renouvelable le plus utilisé dans l'industrie [2].

Historiquement, les premières études sur l'utilisation des argiles dans les polymères se sont portées sur la montmorillonite, ces dernières peuvent être convenablement dispersées au sein de la matrice polymérique pour l'élaboration des composites [3].

L'objectif de notre travail est une étude théorique sur l'élaboration d'un matériau composite à base d'amidon renforcé par deux type d'argile, l'une naturelle « Maghnia » et l'autre activée.

Notre travail est devisé en Trois chapitres :

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

Partie
Bibliographique

Chapitre I
Matériaux
composites

I. Introduction

Il existe différentes familles des matériaux : les métaux, les plastiques, les Composites, les matériaux sandwiches, les matériaux intelligents, etc.... Le développement et les changements rapides des produits, des pratiques technologiques et industrielles sont accompagnés par de nouvelles générations de matériaux.

Parmi ces matériaux, les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit le moins coûteux possible, soit le plus performant, ou bien les deux à la fois. De plus, dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique.

I.1 Définition d'un matériau composite

Un matériau composite est constitué de deux ou plusieurs matériaux dont les propriétés individuelles se combinent pour former un matériau hétérogène ayant des performances globales fortement améliorées. (Source Action Composite).

Bien qu'il existe différentes sortes de matériaux composites (comme par exemple, le béton, la boue, le contreplaqué...), ce terme s'adresse plus particulièrement aux pièces plastiques [4] constituées d'une matrice polymère et d'un élément renforçant de type fibreux tel que défini dans (la figure I.1).

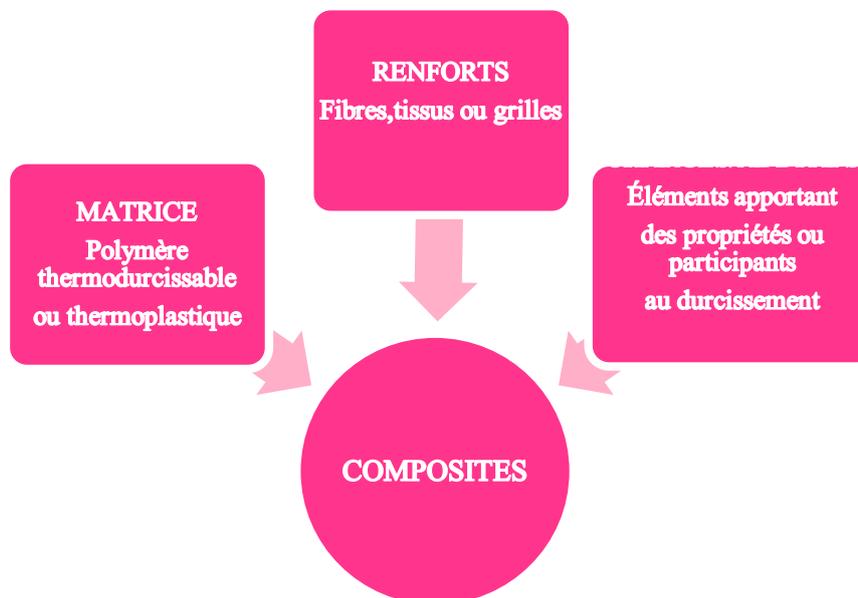


Figure I.1 : Composition d'un matériau composite.

I.2 Les constituants des matériaux composites

Le matériau composite est constitué d'un renfort, qui contribue aux propriétés mécaniques de la pièce, et d'un liant, appelé matrice.

Le rôle de la matrice est d'assurer la cohésion entre les éléments du renfort, mais aussi de transférer les flux d'efforts entre les plis, de garantir la tenue à l'environnement (corrosion, vieillissement humide) et la tenue en température.

I.2.1 Les matrices

La matrice a pour rôle de lier les fibres renforts, répartir les contraintes sollicitées (résistance à la compression ou à la flexion), la tenue chimique de la structure et de donner la forme désirée au produit. Par définition, c'est un polymère ou une résine organique. L'élaboration de matériaux composites nécessite la connaissance des propriétés individuelles des constituants de base des matériaux.

La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique.

Les différentes familles des matrices sont présentées dans l'organigramme ci-dessous: (Figure I.2).

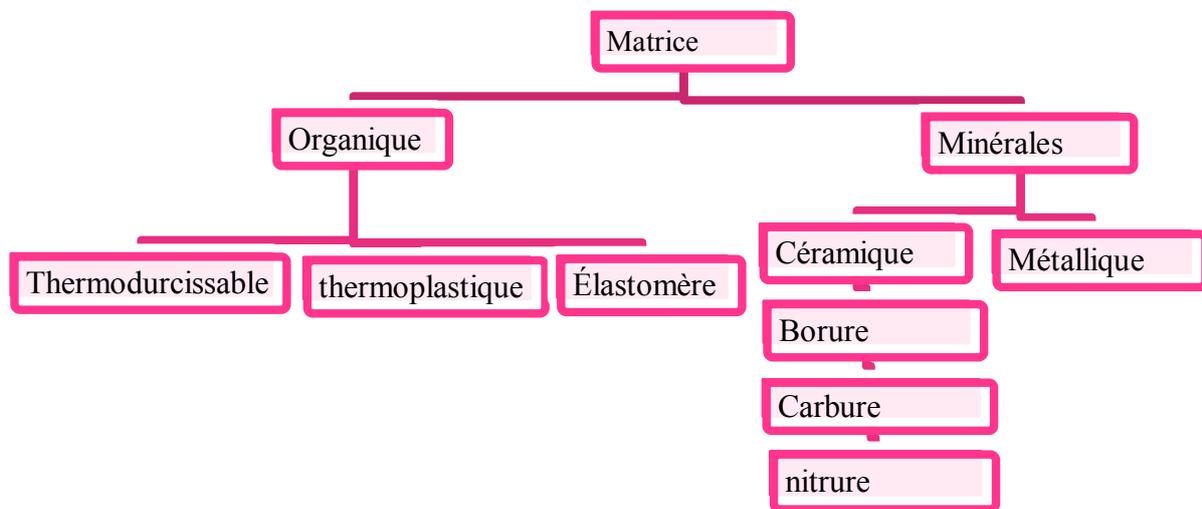


Figure I.2 : Différente famille d'une matrice.

➤ Composites à matrices organiques(CMO)

Il en existe deux types, qui possèdent des propriétés foncièrement différentes et sont employées dans des filières distinctes :

A) Les thermodurcissables

Les matrices thermodurcissables sont les plus couramment utilisées pour la fabrication de pièces en matériaux composites (Figure I.3).



Figure I.3 : composite thermodurcissable.

B) Les thermoplastiques

Les matrices thermoplastiques occupent une place de plus en plus importante dans la fabrication des matériaux composites [5] (Figure I.4).

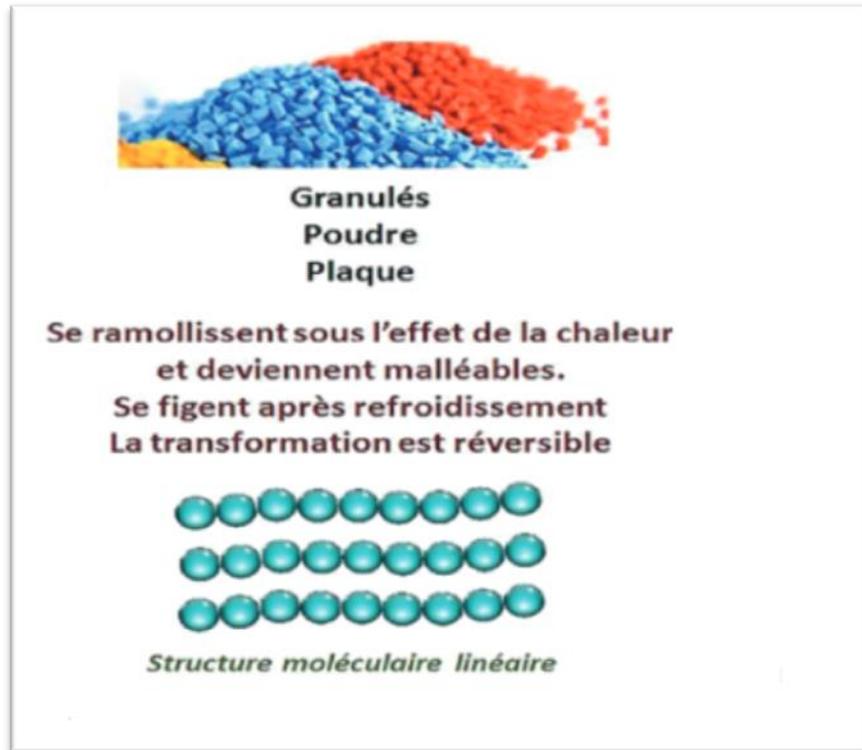


Figure I.4 : composite thermoplastiques.

La différence essentielle entre ces deux types de polymères est la nature des phénomènes physiques assurant leur cohésion. Les thermoplastiques sont constitués de longues molécules linéaires, maintenues entre elles par des liaisons physiques de faible énergie (liaisons hydrogène ou de Vander Waals) (figure I.5) ; ces liaisons se cassent lorsque l'on chauffe le polymère et se rétablissent lorsqu'on le refroidit, de façon réversible. A l'inverse, les thermodurcissables sont des molécules en forme de réseaux tridimensionnels, maintenus par des liaisons chimiques de forte énergie (liaisons covalentes, figure I.5.b) établies de manière irréversible lors de la polymérisation.

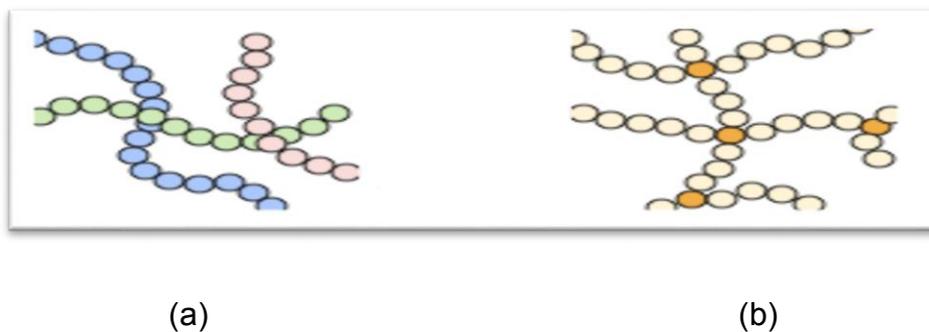


Figure I.5: Structures moléculaires : (a) d'un polymère thermoplastique,
(b) d'un polymère thermodurcissable.

C) Les élastomères

Les élastomères constituent une grande famille sous laquelle se regroupent les caoutchoucs naturels, les néoprènes, les nitriles, etc. mais aussi et plus particulièrement les matériaux composites, les polyuréthanes et les silicones. Tous ces élastomères peuvent être renforcés par des fibres de toutes natures sans exception particulière. Notre étude portera principalement sur deux catégories d'élastomères:

- Les polyuréthanes
- Les silicones

➤ Composites à matrice métallique (CMM)

Par définition, un composite à matrice métallique est constitué d'une matrice métallique et d'un renfort métallique ou céramique.

La matrice métallique peut être :

- Monophasée (métal pur ou solution solide : magnésium, titane...).
- Multiphasée (alliage durci par précipitation : aluminium et ses alliages, acier ...).

Les composites à matrice métallique ont été élaborés pour tenter de concilier les qualités des métaux (ductilité, bonne tenue face au vieillissement et au feu...) avec la légèreté et les bonnes caractéristiques mécaniques propres aux structures composites. Ce sont des matériaux performants, mais pénalisés par un coût de revient encore élevé et réservés à des applications relativement exigeantes, dans divers domaines (figure I.6).



Figure I.6 : Exemples d'applications des composites à matrice métallique [6].

➤ Composites à matrice céramique (CMC)

Beaucoup moins répandus que leurs homologues à matrice organique en raison d'un coût élevé, les CMC s'adressent aux applications à très haute température. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie spatiale et l'aéronautique militaire, ainsi que pour la conception d'organes haut de gamme comme des disques ou plaquettes de freins (figure I.7).

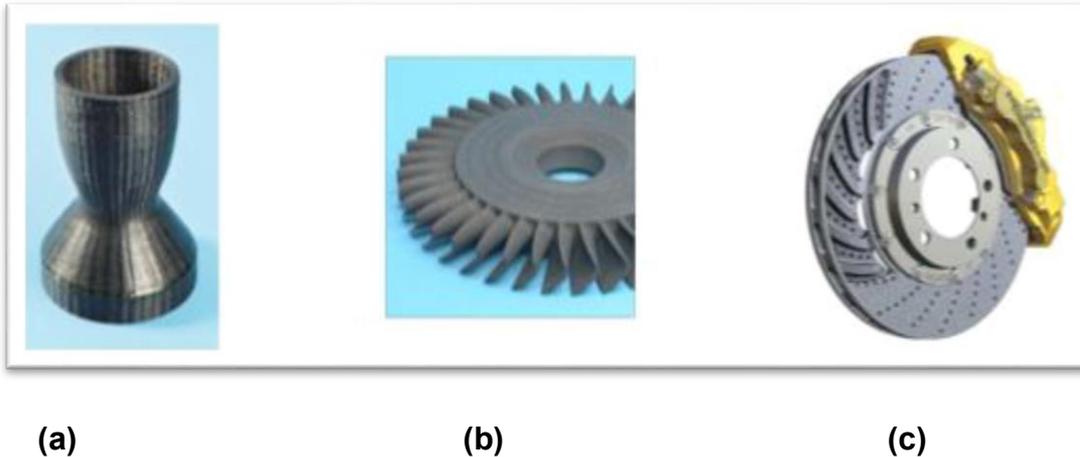


Figure I.7 : Quelques applications des CMC : (a) la tuyère d'un moteur spatial, (b) le disque à aubes d'une turbine, (c) un disque de frein haut de gamme [7].

I.2.2 Les renforts

Le renfort du matériau composite est le constituant qui va supporter la plus grosse partie des efforts mécaniques. Il peut se présenter sous différentes formes :[8]

- particulaire, charges sous forme de microbilles, de fibres broyées, d'écailles ou de poudre micro ou nano particulaire.
- fibres courtes, pour les renforts surfaciques non texturés tel que le mat.
- fibres continues pour les renforts texturés tels que les tissus (taffetas, sergé et satin,...), ou les renforts unidirectionnels tels que les nappes.

Parmi les fibres les plus employées, on peut citer (figure I.8) :

- Les fibres de verre, peu coûteuses et ultra-répandues (95% des renforts !), utilisées dans pratiquement toutes les applications « grande diffusion » et certaines applications « Hautes performances ».

- Les fibres de carbone, plus onéreuses mais très performantes d'un point de vue mécanique, utilisées notamment en aéronautique, en construction industrielle et dans les sports et loisirs.
- Les fibres d'aramide ou de polypropylène, plus résistantes aux chocs et plus tenaces que le carbone, d'où leur utilisation, entre autres, dans les gilets pare-balles et autres protections balistiques.
- Les fibres végétales comme le chanvre ou le lin, assez peu coûteuses et renouvelables, qui commencent à faire leur apparition sur certaines pièces peu sollicitées mécaniquement.

Certains composites d'entrée de gamme, plus anciens, emploient des fibres de papier ou de coton ; les matériaux obtenus, généralement appelés micarta (du nom de la compagnie les ayant commercialisés), sont de bons isolants thermiques et électriques.



(a)

(b)

(c)

Figure I.8 : Exemples de tissus de renforts utilisés pour les CMO haute performance :

(a) verre, (b) carbone, (c) aramide [9].

La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la (figure I.9).

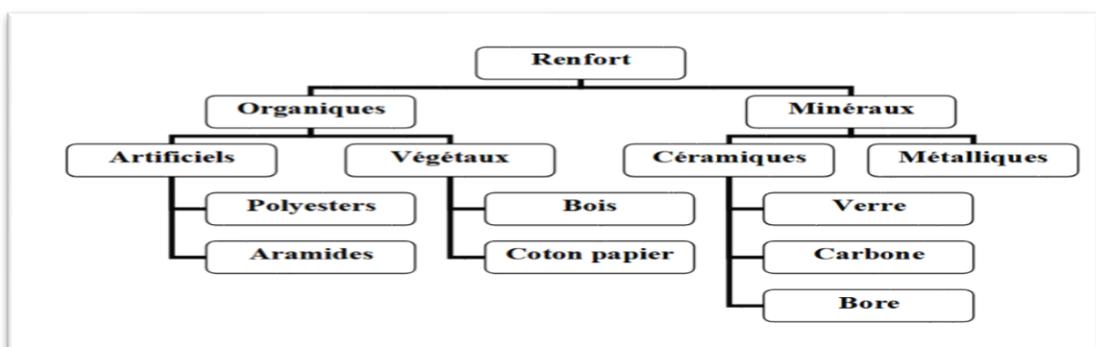


Figure I.9: Types de renfort.

I.2.3 Charges et additifs

Enfin, des charges et additifs sont ajoutés au composite afin de lui conférer de nouvelles propriétés et, ainsi, de lui permettre de remplir davantage de fonctions techniques.

De manière générale, les charges et additifs jouent un rôle essentiel dans l'obtention des propriétés des polymères, qu'ils soient utilisés seuls ou comme matrices de composites ; il en existe de très nombreux types. Les charges sont des particules solides que l'on disperse au sein de la matrice. Elles peuvent être minérales, organiques (végétales ou synthétiques) ou métalliques.

On peut par exemple rencontrer (figure I.10) :

- Des microbilles de verre creuses, ajoutées en plus des renforts principaux, qui améliorent la tenue en compression tout en allégeant la matrice.
- Du noir de carbone utilisé à la fois comme pigment noir, comme barrière anti-UV et comme antioxydant.
- Des particules de silice pour rendre la matrice plus isolante (thermiquement, électriquement et acoustiquement), diminuer son retrait au moulage... .



(a)

(b)

(c)

Figure I.10 : Exemples de charges utilisées dans les CMO :

(a) microbilles de verre, (b) noir de carbone, (c) silice.

I.3 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.

Les principales caractéristiques des procédés de mise en forme de matériaux composites qui les différencient des procédés de fabrication des matériaux métalliques sont, selon [10]:

- 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.

I.3.1 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.3.1.1 moulage au contact

Ce procédé entièrement manuel permet la réalisation de pièces de toutes dimensions aux formes simples ou complexes. Parfaitement adapté pour la réalisation de moules, de prototypes et pour la réparation, il nécessite peu de moyen, et permet la réalisation de petites à moyennes séries (de 500 à 800 pièces/moule/an environ).

Les pièces sont fabriquées à température ambiante et sans pression, à partir d'un moule ouvert tel que défini à la (figure I.11). Elles possèdent une seule face d'aspect et des propriétés mécaniques intéressantes.

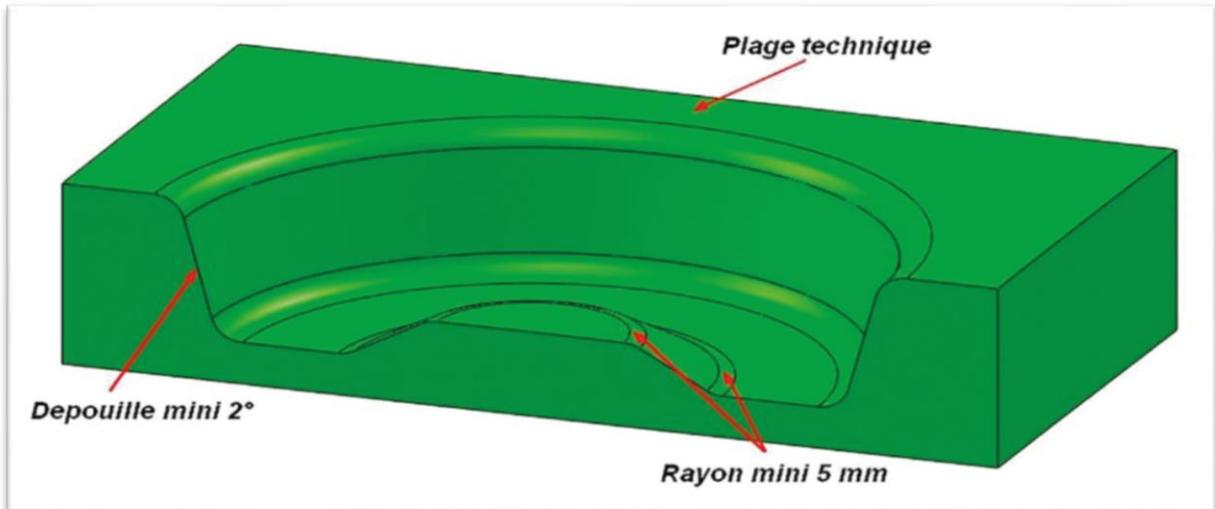


Figure I.11: Moulage au contact

I.3.1.2 Moulage par projection simultanée (PS)

La projection simultanée est un procédé semi-mécanisé qui permet la réalisation de pièces de grandes dimensions aux formes simples ou complexes.

Rapide et facile à mettre en œuvre, il nécessite l'utilisation d'une machine de projection (voir figure I.12) assurant la découpe du fil, l'imprégnation et sa projection sur le moule.



Figure I.12: Machine de projection simultanée.

Les phases de préparation et de dosage de résine, de découpe des renforts et d'imprégnation sont ainsi réduites à une seule opération, générant un gain de temps et de productivité conséquent [11].

I.3.2 Procédés en moule fermé

A 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.3.2.1 Le moulage par compression à froid voie humide

Le moulage par compression à froid voie humide consiste à déposer dans un moule préalablement gelcoaté ou non, différentes couches de renforts qui, après dépose de la quantité de résine nécessaire et suffisante, seront imprégnées par compression des renforts. Le durcissement peut se faire avec ou sans apport de chaleur.

I.3.2.2 Le moulage au sac

Le principe du moulage au sac des composites thermoplastiques est identique à celui utilisé pour les thermodurcissables à la différence que les composants utilisés pour la mise sous-vide doivent résister aux températures de transformation des polymères thermoplastiques qui se situent généralement entre 200 et 300°C [12].

Le fluage des thermoplastiques n'occasionnant que peu de remontée de matière, le montage de mise sous-vide peut se réduire à l'utilisation d'un « Vacpac » non perforé, d'un « Bidim » et d'une bâche à vide comme le montre la (figure I.13).



Figure I.13: Mise sous vide pour un thermoplastique.

I.4 Les composites argiles- polymères

Depuis une vingtaine d'années, des nano-composites polymères /argile connaissent un fort développement suite à une équipe de recherche du laboratoire Toyota a montré pour la première fois l'intérêt de disperser la montmorillonite dans le polyamide-6, en présentant des améliorations par rapport à la matrice vierge, et ce pour un faible taux d'incorporation de ces charges [13].

Depuis les études se sont multipliées avec des matrices aussi bien thermoplastiques que thermodurcissables. L'utilisation de la montmorillonite pour valoriser ces polymères se fait de plus en plus courante.

I.4.1 Préparation des composites argile-polymère

I.4.1.1 La polymérisation in situ

Le monomère liquide ou en solution migre vers la «*gallery*» entre les couches de silicate, la réaction de polymérisation peut être déclenchée par chauffage, rayonnement ou en utilisant un initiateur intercalé également entre les couches. [14] (figure I.14)

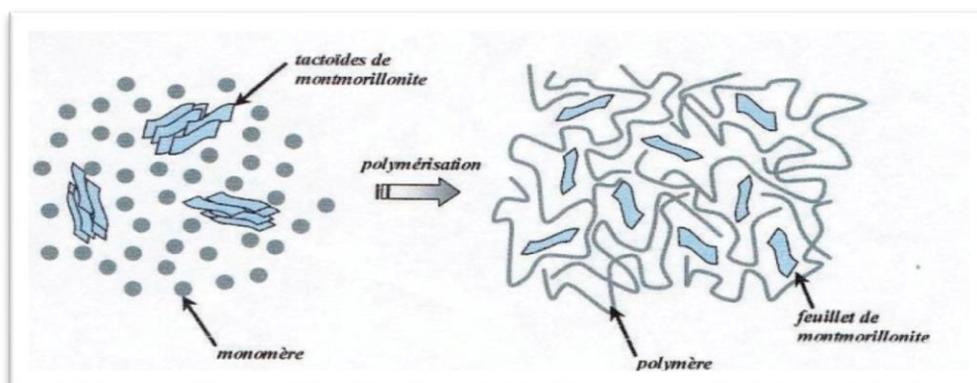


Figure I.14: Nano-composite produit par polymérisation d'un monomère in-situ.

I.4.1.2 Polymérisation en présence des solvants polaires

L'argile est mélangée à un solvant, puis on ajoute ensuite à la solution le polymère qui va s'insérer entre les lamelles d'argile.

Cette méthode est utilisée pour des polymères sans ou avec une faible polarité. L'inconvénient de cette méthode est l'utilisation de grandes quantités de solvants (Figure I.15).

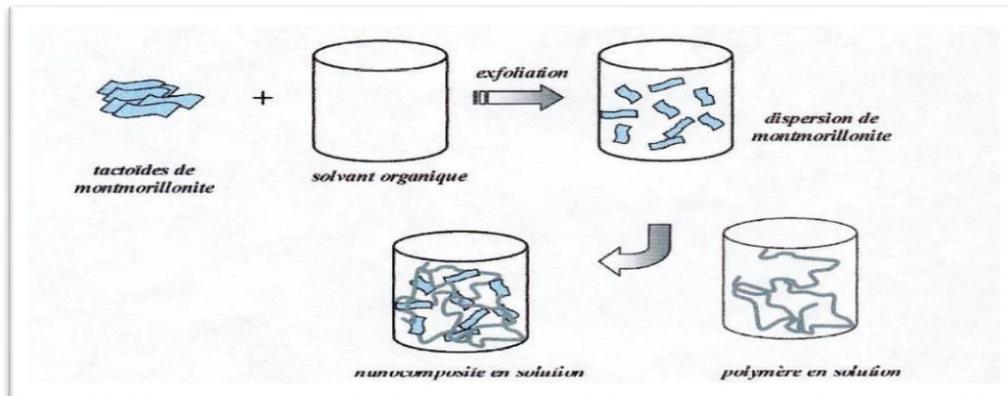


Figure I.15 : Elaboration d'un nano-composite en solution.

I.4.1.3 Intercalation par mélange en masse

Le principe est de mélanger, à l'état fondu, l'argile et le polymère (thermoplastique) (figure I.16).

L'intercalation à l'état fondu est plus rapide que l'auto diffusion [15].

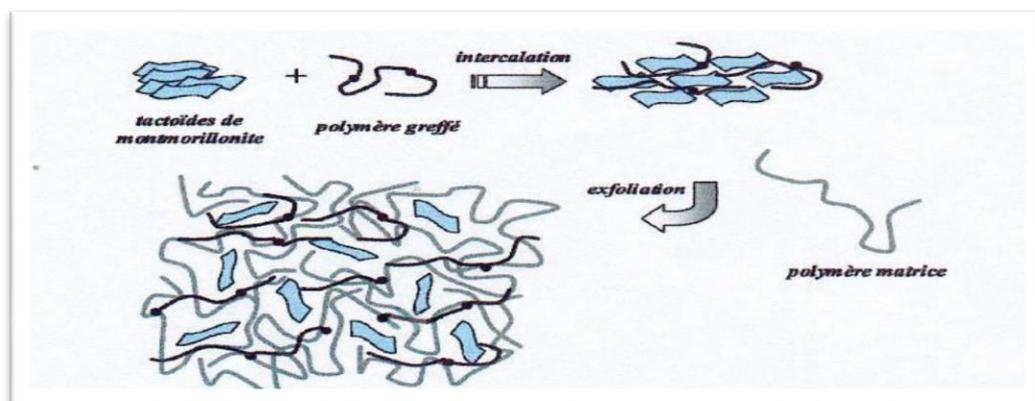


Figure I.16: Exemple d'élaboration de nano-composites en masse.

I.5 Type des nano-composites

Trois types de nano-composites (figure I.17) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés, y compris la matrice, les cations inorganiques et l'argile:

I.5.1 Micro-composite

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice. Les phases sont séparées et on retrouve les propriétés des micro-composites (figure I.17.a).

I.5.2 Nano-composite intercalé

Une (ou parfois plusieurs) chaîne polymère est intercalée entre les couches de silice. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance de couches polymères et inorganique (figure I.17.b).

I.5.3 Nano-composite exfolié

Ce sont des structures délaminiées où les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques (figure I.17.c).

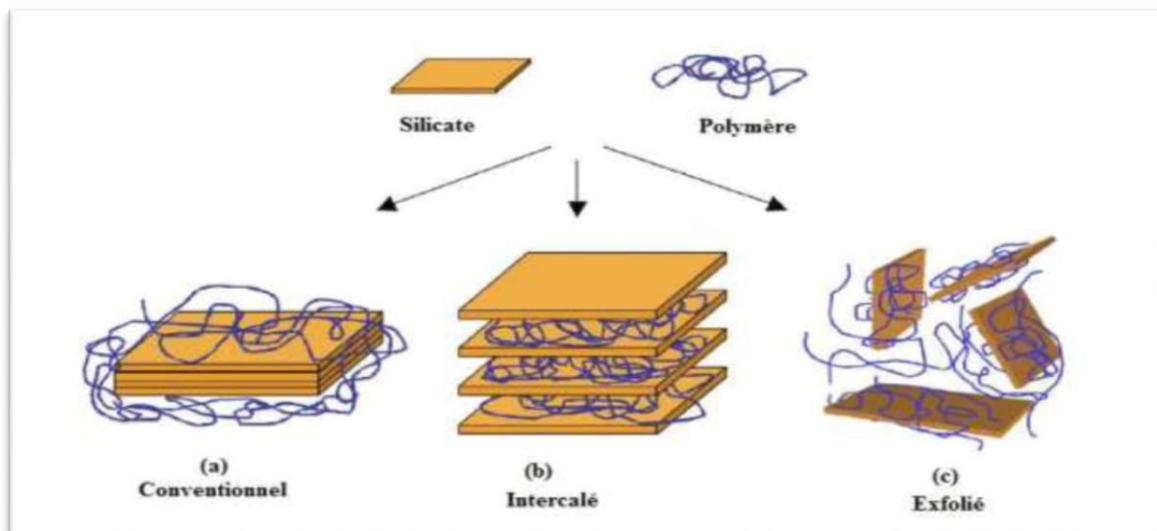


Figure I.17: Différentes structures des composites résultants de l'interaction des feuillets de silicate et du polymère [16].

I.6 Propriétés des nano- composites

I.6.1 Propriétés thermiques

Les principales améliorations recherchées par l'incorporation de charges inorganiques, telles que les argiles ou les oxydes, à des polymères sont la stabilité thermiques et la tenue au feu.

La stabilité thermique est généralement évaluée par analyse thermo gravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte ou oxydante.

De manière générale, la température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliée [17-18], ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus hautes températures.

I.6.2 Propriétés barrières

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides.

Les premières études montrant l'intérêt de réaliser des nano-composites afin d'augmenter les propriétés barrières ont été réalisées par [19-20].

L'introduction de quelque pourcent en poids de nano-charges lamellaires dans une matrice polyamide a diminué fortement la perméabilité à l'oxygène, à l'hydrogène et la vapeur d'eau.

I.6.3 Propriétés mécaniques

Les nano-composites ont montré un intérêt particulier dans l'amélioration des propriétés mécaniques face aux composites traditionnels.

Le principal avantage est l'obtention de résultats comparables pour des concentrations plus faibles permettant de diminuer considérablement le poids total.

On observe principalement en présence de charges lamellaires une augmentation du module d'Young et de la limite élastique.

Les travaux montrent qu'il est préférable d'avoir un système exfolié, ce qui permet d'avoir une plus grande interface et d'optimiser l'effet du facteur de forme [21].

I.7 Les applications des nano- composites

Même si les nano-composites sont très présents au niveau de la recherche, peu sont viables commercialement.

Cependant, certaines applications accélèrent la transition notamment dans l'automobile, le

conditionnement (packaging) ou la tenue au feu.

La plupart de ces applications concernent les matériaux à matrice polymère car les procédés de fabrication sont largement maîtrisés et à faible coût [22].

Ils sont aussi très utilisés dans le domaine de l'électricité et de l'électronique (composantes électriques et cartes de circuits imprimés).

Tableau I.1 : Exemples des composites [23].

Type de composite	Constituants	Domaines d'application
1-Composites à matrice Organique Papier, carton Panneaux de particules Panneaux de fibres Toiles enduites Matériaux d'étanchéité Pneumatiques, Stratifiés	Résine/charges/fibres cellulosiques Résine/copeaux de bois Résine/fibre de bois Résines souples/tissus Elastomères/bitume/textiles Caoutchouc/toile/acier Résine/charge/fibres de verre, de carbone, etc. Résines/microsphères	Imprimerie, emballage, Menuiserie, Bâtiment Sports, bâtiments Toiture, terrasse, etc. Automobile Domaines multiples
2-Composites à matrice métallique	Aluminium/fibres de bore Aluminium/fibres de carbone	Espace
3- Composite à matrice minérale Composite carbone-carbone Composite Céramique	Ciment/sable/granulats Carbone/fibres de carbone Céramique/fibre Céramiques	Génie civil Aviation, espace, sports, biomédecine, etc. Pièces thermomécaniques

Chapitre II
Généralités sur la
montmorillonite
et L'amidon

Partie II.A : Les montmorillonites

II.I Introduction

Les argiles comptent parmi les constituants les plus importants de la croûte terrestre et leur rôle dans le biotope est considérable en raison d'un ensemble de propriétés très particulières :

- capacité de dispersion/floculation et de formation de colloïdes.
- capacité d'échange cationique (et anionique) pouvant être importante.
- adsorption aisée de nombreux composés organiques et minéraux.
- gonflement parfois très important.

Ainsi, dans la nature, les argiles jouent-elles un rôle fondamental dans divers domaines de l'environnement que ce soit en géologie, pédologie, ou encore en dépollution de l'eau.

II.A.1 Définition des argiles

Les argiles sont définies comme des minéraux à grains fins, qui peuvent être de nature plastique, les argiles peuvent être durcies lorsqu'ils sont déchargés ou cuits et qu'ils contiennent des teneurs en eau appropriées.

Les argiles contiennent généralement phyllo silicates, cependant l'autre contenu présent peut soit se plastifier soit se durcir quand frits ou séchés [24].

Les argiles peuvent être différenciées des autres sols à grains fins par leur différence minéralogie et taille [25].

Ont rapporté montmorillonite-sematic, kaolinite, Illite, bentonite et chlorite les principales classes d'argiles.

Le groupe de la kaolinite comprend la kaolinite minérale, dickite, halloysite et nacrite.

Le groupe des smectites comprend la pyrophyllite, le talc, la vermiculite, la sauconite, la saponite, la Montmorillonite.

Le groupe illite comprend les micas d'argile (figure II.1).



Figure II.1 : Argile naturelle.

II.A.2 Origines

"Argile" vient du latin *argilla* (prononcer dur), emprunt probable au grec *argillos*, de même racine que *argentum* (*arguus* : éclat, blancheur), *argillos* est probablement apparenté à *argos* "d'une blancheur éclatante", et au latin *argentum* (argent), *arguus* vient du verbe *arguere*, "faire briller, éclairer", au figuré : démontrer, convaincre [26].

Ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets. Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ».

Ce mot englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie [27] (figure II.2).

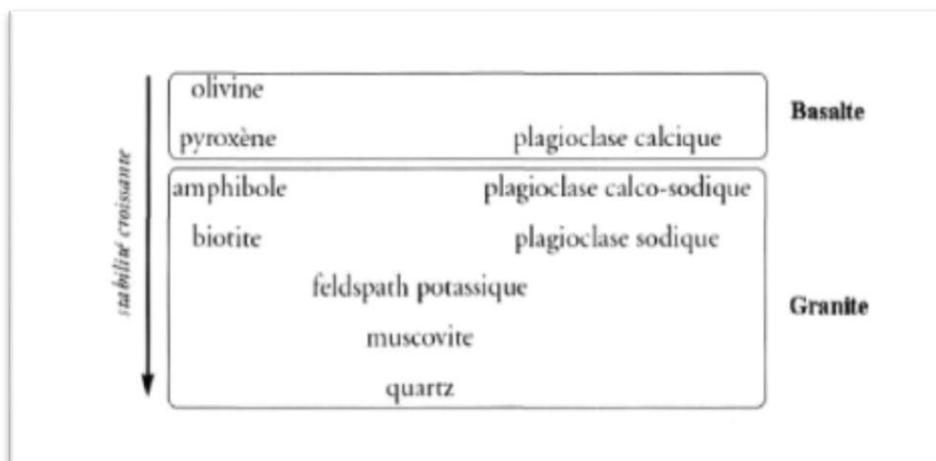


Figure II.2: Altération des silicates [28].

II.A.3 Structure cristalline des phyllosilicates

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [29].

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représenté sur (La figure II.3).

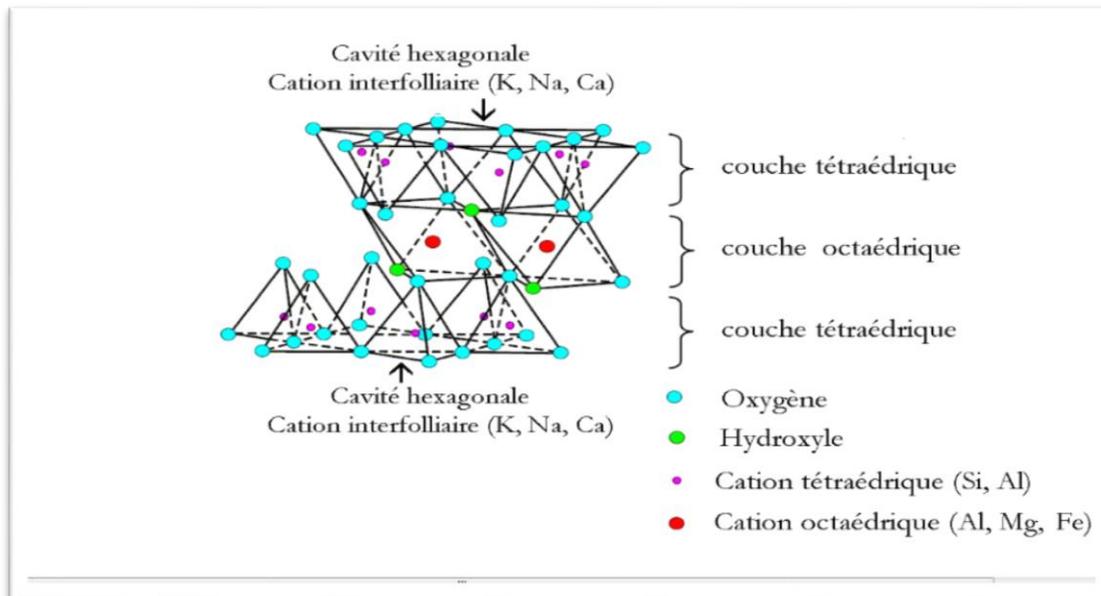


Figure II.3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [30].

II.A.3.1 Couches tétraédriques :

Sont constituées par un enchaînement de tétraèdres dont les centres sont occupés par des ions de silicium et les sommets par des oxygènes, et par des atomes de Si^{4+} , Al^{3+} , et Fe^{3+} (figure II.4).

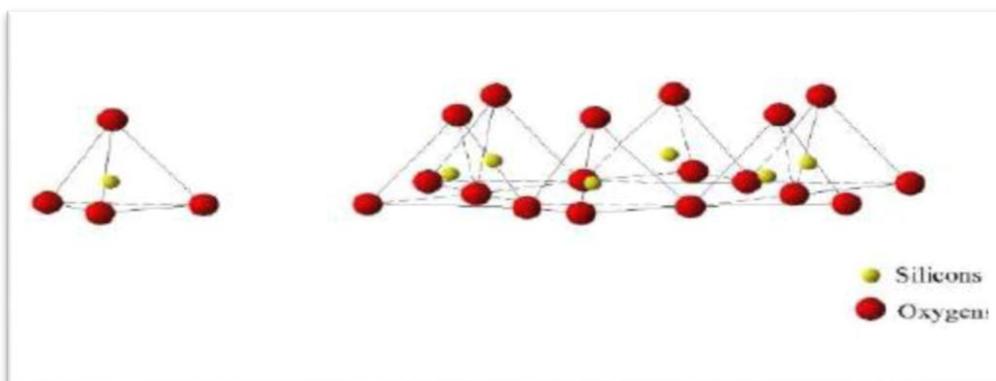


Figure II.4 : Eléments structuraux : les tétraèdres [31].

II.A.3.2 Couches octaédriques :

Elle est constituée par un enchainement octaédrique, dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, les centres sont occupés par les atomes Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} (Figure II.5).

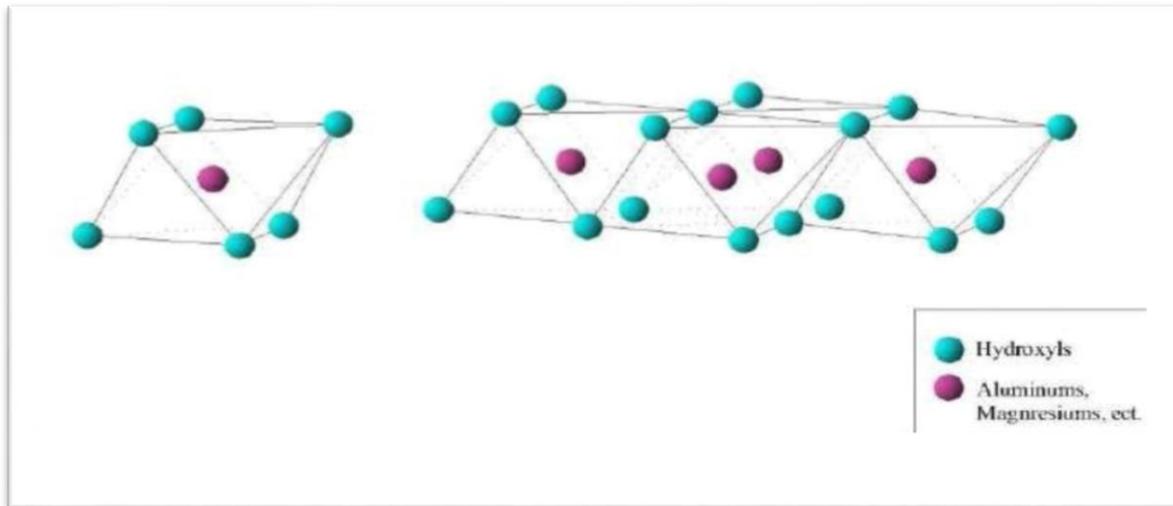


Figure II.5: Eléments structuraux : les octaèdres [31].

II.A.4 Les types de minéraux argileux

D'après la structure du feuillet, on distingue principalement les argiles selon :

II.A.4.1 Les minéraux de type 1 :1 (ou T-O)

Ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite.

II.A.4.2 Les minéraux de type 2 :1 (ou T-O-T)

Ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, et cela est selon le contenu de l'inter feuillet.

Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas.

II.A.4.3 Les minéraux de type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O)

Ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å; à ce type correspond le groupe du chlorite.

II.A.5 Généralités sur les montmorillonites

C'est un minéral phyllosilicate très doux qui appartient à la smectite. Montmorillonite (membre de la famille de smectite) a 2: 1 treillis cristallin en expansion.

Le groupe smectite fait référence à une famille de non métalliques les argiles composées principalement de silicate hydraté de calcium et d'aluminium, un groupe de minéraux de type argileux monocliniques de formule générale :

$(Ca, Na, H) (Al, Mg, Fe, Zn)_2 (Si, Al)_4 O_{10} (OH)_2 \cdot nH_2O$ [32-33].

Chimiquement, il est hydraté sodium calcium aluminium l'hydroxyde de silicate de magnésium $(Na, Ca)_x (Al, Mg)_2 (Si_4O_{10}) (OH)_2 \cdot nH_2O$.

Potassium, fer et les autres cations sont des substituts communs et le rapport exact des cations varie selon la source [34].

L'unité structurale de base est une couche composée de deux feuilles tétraédriques pointant vers l'intérieur avec une feuille d'alumine centrale octaédrique.

II.A.5.1 Définition

Les montmorillonites sont des phyllosilicates de type smectite formés de particules dont les unités de base sont des feuillet bidimensionnels, d'où l'appellation de silicates lamellaires.

Ces feuillet ou lamelles sont constitués par l'association de couches tétraédriques d'oxygène comportant un atome de silicium ou de magnésium au centre et de couches octaédriques composées d'oxygène et d'hydroxyde comportant le plus souvent des atomes d'aluminium ou de magnésium au centre.

II.A.5.2 Structure de la montmorillonite

Plusieurs études ont été faites sur la structure de la montmorillonite [35]. Ont proposé un modèle constitué par une couche octaédrique de Al, Fe, Mg, Ni, présente dans tous les minéraux argileux entre deux couches d'acides siliciques hydratés (couche tétraédrique ou feuillet Silice-oxygène) (Figure II.6).

La montmorillonite appartient à la famille des smectites dont les cations compensateurs interfoliaires sont toujours hydratés et facilement échangeables.

La CEC (capacité d'échange cationique) est de l'ordre de 80 à 100 méq/100 g [36]. L'équidistance est de 12 à 15 Å pour une smectite séchée à l'air.

La montmorillonite répond à la formule générale : $(M_{2y} nH_2O) (Al_{2-y} Mg_y) Si_4 O_{10} (OH)_2$

La Maghnite, qui fait l'objet de travail de cette thèse, est de type montmorillonite [36-37].

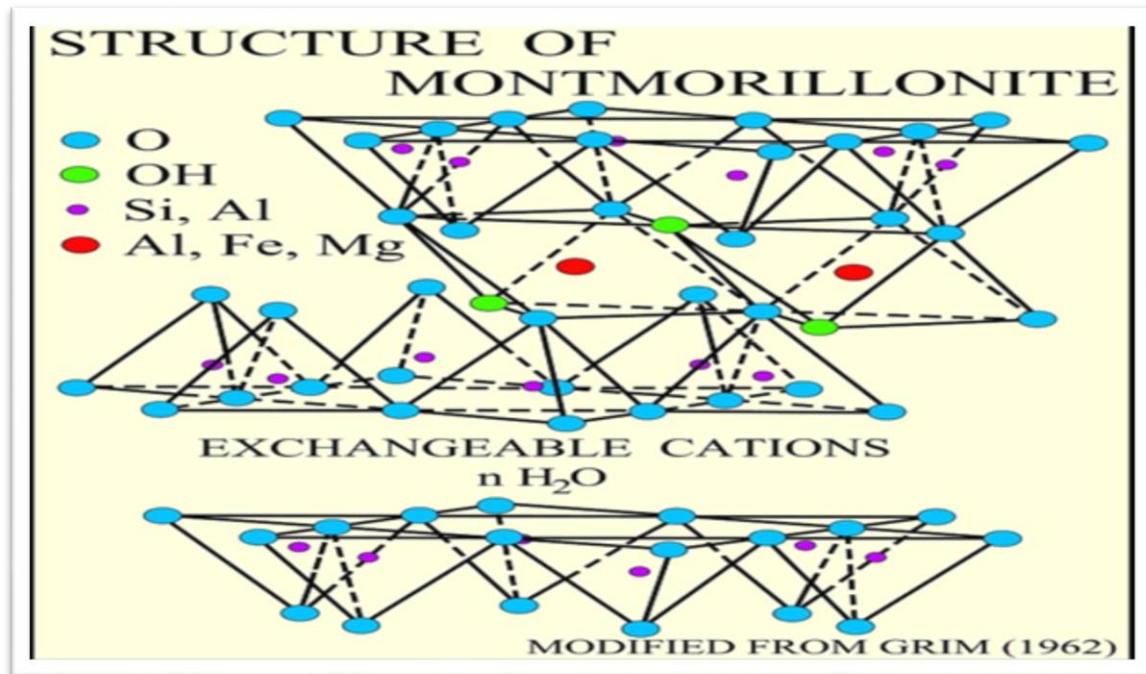


Figure II.6: Structure de la montmorillonite [38].

II.A.5.2.1 Structure multi-échelle

Les montmorillonites ont particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Ces différentes unités structurales sont représentées schématiquement sur (la figure II.7).

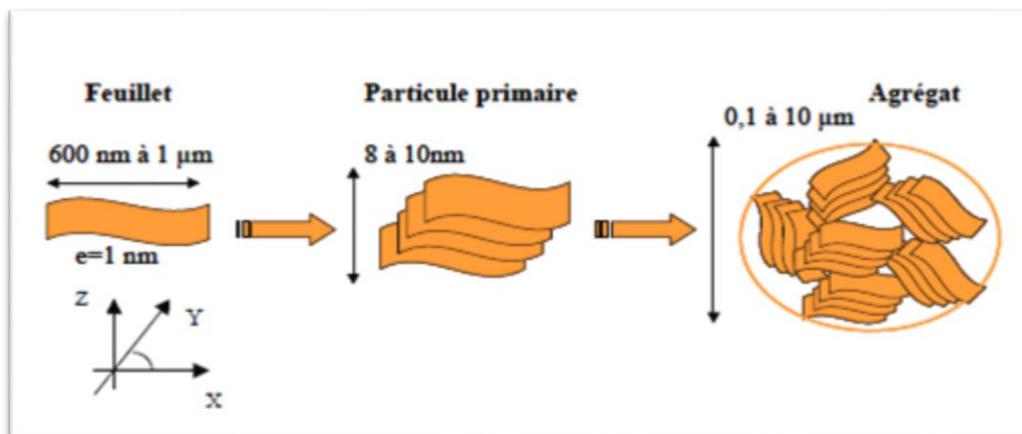


Figure II.7: Structure multi-échelle de la montmorillonite [39].

➤ Feuillet

C'est la répétition horizontale de la demi-maille dans les directions x et y. Il est assimilable à un disque ou à une plaquette, possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron, et faisant à peu près un nanomètre d'épaisseur. Ces plaquettes sont considérées comme souples et relativement déformables.

La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium [40] (Figure II.8)

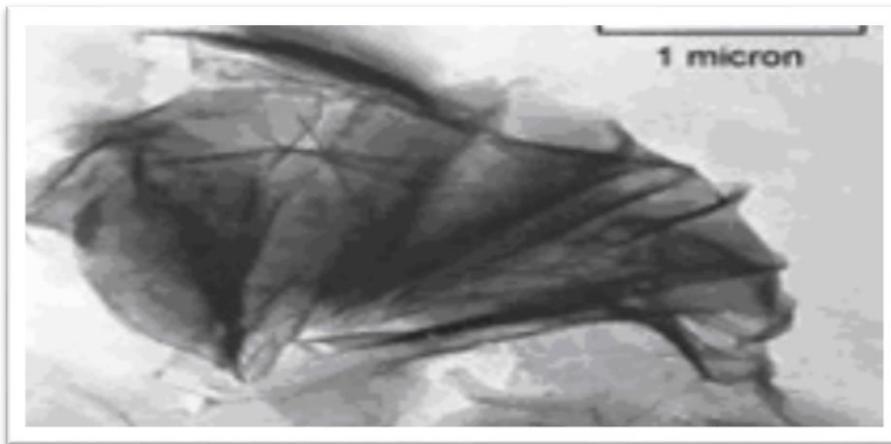


Figure II.8: Nano-feuillet de montmorillonite [41].

➤ La particule primaire

Elle est constituée de 5 à 10 feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets.

Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule [40].

➤ L'agrégat

Enfin, l'assemblage des particules primaires orientées dans toutes les directions, d'épaisseur moyenne 10 nm, forme des amas de taille micrométrique (1 à 30 μm), encore appelés agrégats.

L'argile, qui va être utilisée entre autres pour élaborer des nanocomposites, se présente alors sous la forme de ces agrégats, plus ou moins agglomérés, en poudre fine [42- 43].

II.A.5.3 Caractéristiques physiques des montmorillonites

➤ La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 grammes (meq/100g).

Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En générale, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution.

Cette mesure se fait généralement avec NH_4^+ , ou Ba^{2+} . Le dosage par microanalyse élémentaire des ions présents dans l'argile après substitution permet de déterminer la CEC.

La CEC de la montmorillonite se situe généralement ente 80 et 150 meq/100g [40].

➤ La surface spécifique

La montmorillonite possède une surface spécifique élevée ($700\text{-}800 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), et également un facteur de forme (longueur/épaisseur) qui varie de 200 à 1000. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation des composites. Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le volume introduit à la saturation est lié à la surface spécifique du phyllosilicate [44- 45].

➤ Le gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance inter foliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries inter foliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries [40].

II.A.5.4 Activation des argiles

L'activation acide comprend le traitement de l'argile avec une solution d'acide minéral (HCl, H₂SO₄), pour augmenter la surface spécifique, la porosité et l'acidité de la surface. L'augmentation de la surface spécifique de l'argile se fait par la décomposition des particules de l'argile, l'élimination des impuretés minérales, et l'extraction des Cations de la couche octaédrique [46].

L'attaque acide est une méthode utile pour le comportement des matériaux argileux en tant que catalyseurs, il commence par l'adsorption de l'acide sur la surface de solide pour conduire à la substitution des ions échangeables par des protons qui sont diffusés ensuite vers les sites actifs du solide activé où les réactions chimiques se produisent (remplacement des cations structuraux Al⁺³, Mg⁺², Fe⁺³ par les H⁺). Ce traitement crée une méso porosité avec d'importants changements de texture et de structure [47].

Partie II.B : L'amidon

II.II Introduction

L'amidon est une molécule de réserve présente dans la majeure partie des végétaux, notamment dans les organismes botaniques tels que les céréales, les tubercules ou les légumineuses. L'amidon est une matière première abondante, bio-renouvelable et biodégradable. Il est disponible commercialement sous forme de poudre micrométrique. De plus, extrait généralement du maïs, matière première abondante et abordable, l'amidon est peu coûteux.

Dans le domaine des composites à base des polymères, il est souvent utilisé comme une matrice.

II.B.1 Définition

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose $C_6H_{12}O_6$. Il représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales (30-70% de la matière sèche), les tubercules (60-90 %) et les légumineuses (25 à 50 %) [48].

C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme :

- ✓ épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire.
- ✓ matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est utilisé sous forme hydrolysé.

L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels non-alimentaires :

- ✓ La production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc... [49].

II.B.2 Composition de l'amidon

L'amidon contient deux glucanes structurellement différents :

- ✓ l'amylose, polymère linéaire (c.-à-d. non branché)
- ✓ l'amylopectine, polymère fortement branché. L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons [50].

La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (Tableau II.1).

Chapitre II Généralités sur la montmorillonite et L'amidon

Tableau II.1 Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques [51].

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

(1) « cireux » s'applique aux variétés donnant un amidon exempt d'amylose.

La teneur en amylose varie entre 0 % (amidon de maïs cireux) et 70-80 % (amidon de pois ridé et maïs riche en amylose) [49]. 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.

➤ Amylose

L'amylose est un polymère essentiellement constitué d'unités de D-glucose liées par des liaisons de types α : (1→4).

Les variations dans la morphologie des cristaux de l'amylose dépendent non seulement de l'origine botanique mais aussi des conditions d'extraction.

L'amylose natif contient en moyenne 500 à 6000 unités glucosyl en plusieurs chaînes (1 à 20) et d'un degré de polymérisation (DP) moyen de 500. Son poids moléculaire varie entre 200 000 et 800 000 Daltons (Figure II.9).

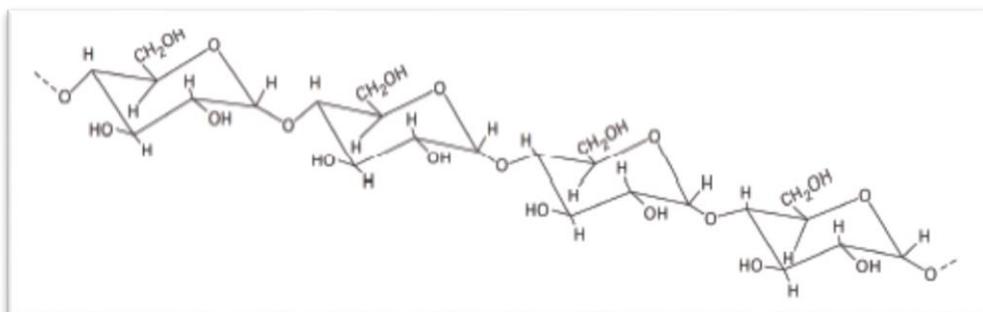


Figure II.9: Structure de l'amylose [52].

➤ L'amylopectine

L'amylopectine est un polymère fortement branché constitué de résidus D glucopyranose liés par des liaisons α . Les liaisons glucosidiques sont 1,4 sauf aux points de branchement où elles sont 1,6 (Figure II.10). 5 à 6 % des liaisons glucosidiques sont α 1,6.

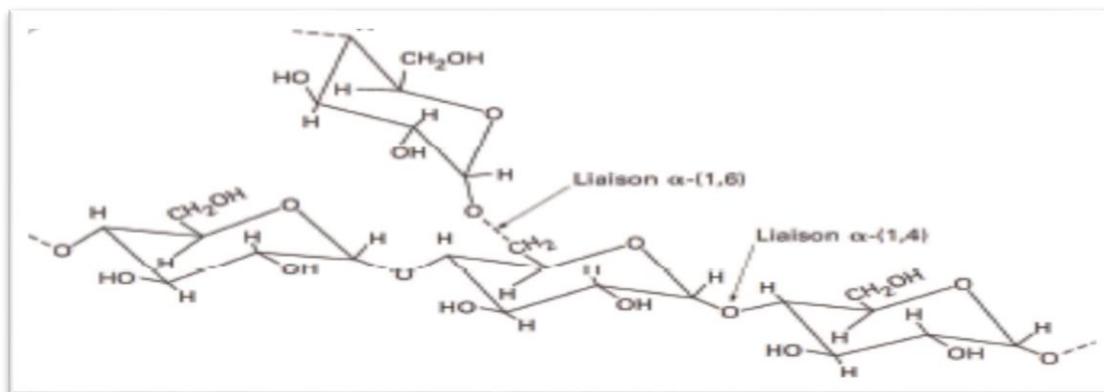


Figure II.10 : structure moléculaire de l'amylopectine [52].

Les masses moléculaires se situent entre 10^7 et 10^8 g/mol.

Les degrés de polymérisation (DP) de l'amylose et de l'amylopectine pour certains amidons sont repris au (Tableau II.2).

Tableau II.2 Degré de polymérisation de l'amylose et de l'amylopectine dans différents amidon [53].

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 :

- des chaînes courtes (S, short ou A) de DP 12 à 20.
- des chaînes longues (L, long ou B) de DP 30 à 45.
- des chaînes de DP > 60 (chaînes C).

Les chaînes de DP > 60 sont beaucoup moins nombreuses que les deux autres.

II.B.3 Structure de l'amidon

II.B.3.1 Structure physique et chimique

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 :

$[(C_6H_{10}O_3)_n + H_2O] + (n-1) H_2O \rightarrow n C_6H_{12}O_6$. (Figure II.11).

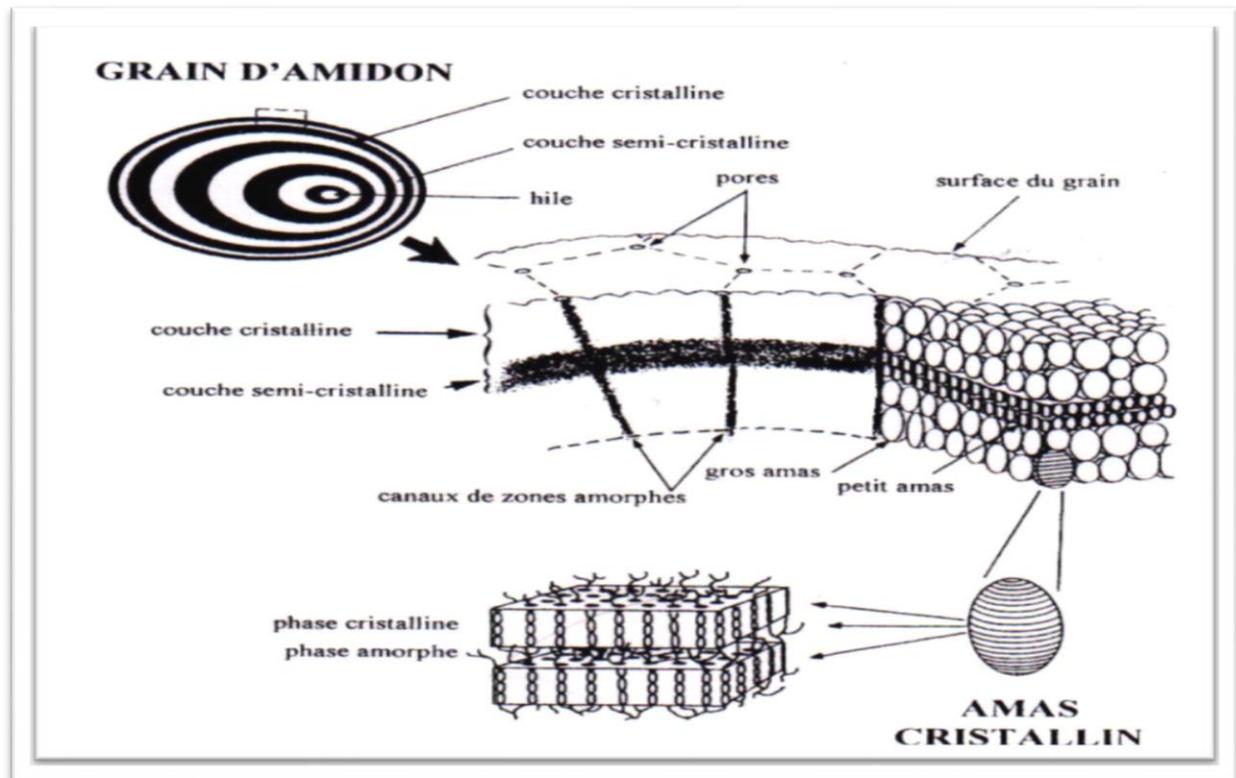


Figure II.11: Structure et ultra structure d'un grain d'amidon Source : l'amidon et ses dérivés [54].

II.B.3.2 Structure morphologique

A l'état natif, l'amylose et l'amylopectine sont associées au niveau d'entités granulaires semi-cristallines appelées grains d'amidon, dont la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire ou polyédrique...), la composition, la position du hile (point de départ de la croissance du grain) sont dépendantes de l'origine botanique [49].

En lumière polarisée, les grains d'amidon sont biréfringents en croix de Malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile (Figure II.12). La biréfringence est positive ce qui indique une organisation radiale des chaînes à l'intérieur du grain.

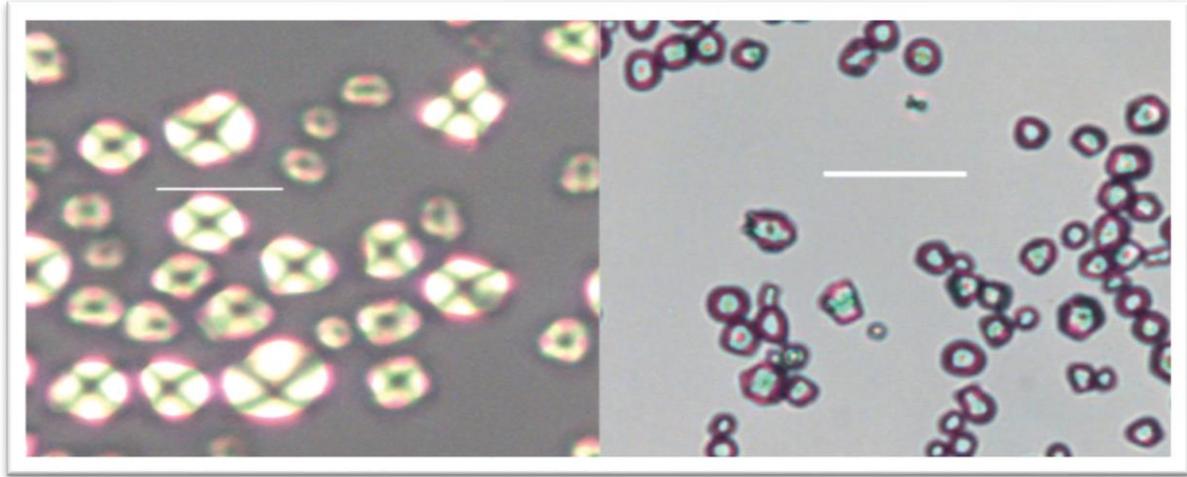


Figure II.12: Granules de l'amidon de maïs observés au microscope optique sous lumière polarisée (a) et non polarisée (b) sont respectivement [55].

Les grains d'amidon montrent une organisation de type « oignon » formée de couches concentriques alternativement amorphes et semi-cristallines. [56-49] 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 cristallines dont l'épaisseur varie de 120 à 400 nm.

II.B.4 Différents types de l'amidon

II.B.4.1 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 [57].

II.B.4.2 Les amidons modifiés

Il existe différentes technologies qui permettent d'obtenir des amidons modifiés en changeant la structure de base d'une molécule d'amidon, ils 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.5 Propriétés de l'amidon

II.B.5.1 Propriétés physiques

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres. 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.

II.B.5.2 Propriétés chimiques

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

II.B.5.3 Propriétés hydrothermiques

L'amidon natif ne trouverait que peu d'applications dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermo-mécaniques permettant de détruire sa structure granulaire [58].

A température ambiante, l'amidon est insoluble dans l'eau et l'humidité relative de l'air influence sa cristallinité.

A une température supérieure à ~60 °C, le phénomène d'empesage intervient.

Enfin, en revenant à température ambiante, il y a gélification par rétrogradation de l'amidon.

➤ La gélatinisation – L'empesage

Lorsque les grains d'amidon sont chauffés à une température suffisante en présence d'un excès d'eau, l'eau pénètre dans les grains et entraîne un gonflement de ceux-ci (il s'agit de la gélatinisation) [49-50]. Lorsque le chauffage atteint une température de 90°C, une perte de cristallinité se produit au sein du grain, appelée empesage. L'état final est appelé empois d'amidon, son obtention est donc une déstructuration irréversible du grain conduisant à une solution comprenant des granules gonflés et des macromolécules solubilisées.

➤ La rétrogradation

La gélatinisation correspond au passage d'un état cinétiquement métastable à un état instable, où les chaînes se réorganisent [50]. Lorsque la température diminue, l'amidon gélatinisé se réorganise pour atteindre un état énergétiquement plus stable. Les chaînes, après être sorties du grain, se recombinent sous forme de double hélice mais de manière aléatoire, la recristallisation se produit de proche en proche.

Cette recristallisation porte le nom de rétrogradation. Au cours de ce phénomène, la solubilité de l'empois diminue pour finalement donner un gel blanc et opaque, mélange d'amylose et d'amylopectine. Dans le gel d'amidon, l'amylose recristallise plus vite que l'amylopectine.

La température de fusion dans une zone riche en amylose sera de ~120 °C tandis qu'elle n'est que de 45 °C pour une zone riche en amylopectine.

II.B.6 Applications

Les débouchés industriels de l'amidon sont essentiellement : [59]

- L'agroalimentaire à travers l'industrie des boissons, confiseries et boulangeries.
- L'industrie chimique qui l'utilise dans les procédés de fermentation pour la production de bioéthanol, les traitements de surface, la formulation de colles, l'encapsulation de produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la papeterie et les matières plastiques biodégradables.

L'amidon peut subir différentes modifications afin de lui conférer de nouvelles propriétés ou de limiter les problèmes qu'il occasionne : [60]

- ✓ Modifications physiques : pré-cuisson sur cylindre, en extrusion ou en tour d'atomisation.
- ✓ modifications physico-chimiques : dextrination (hydrolyse de l'amidon en carbohydrates plus simples) à haute température et à pH extrêmes.

Chapitre II Généralités sur la montmorillonite et L'amidon

- ✓ Modifications chimiques : réticulation et substitution.
- ✓ Modifications biologiques : hydrolyse contrôlée par des systèmes enzymatiques.

*Partie
expérimentale*

Chapitre III
Matériaux et
méthodes

III. Introduction

Dans cette partie pratique nous présentons les matériaux utilisés et le protocole expérimental pour l'élaboration des matériaux composites à base d'amidon de maïs comme matrice renforcée par deux types d'argile l'une à l'état naturelle et l'autre activée qui seront référenciées respectivement par MN et MNH , c'est une montmorillonite de Maghnia.

Les deux 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 d'identifier les structures et la spectroscopie IR complète les résultats des analyses précédentes, elle permet d'identifier les différentes bandes.

III. 1 Matériau

III.1.1 Amidon

L'amidon est le principal polysaccharide de réserve des végétaux supérieurs [61]. L'amidon est un polymère qui est composé d'amylose et d'amylopectine. Ces deux composants peuvent être séparés en raison de leurs différents degrés de solubilité. [62] Dans notre étude nous avons utilisé l'amidon de maïs qui est un hydrate de carbone que les plantes synthétisent par polymérisation du glucose. Il contient environ 27% d'amylose et 73% d'amylopectine [63].



Figure III.1 : Image de l'amidon de maïs.

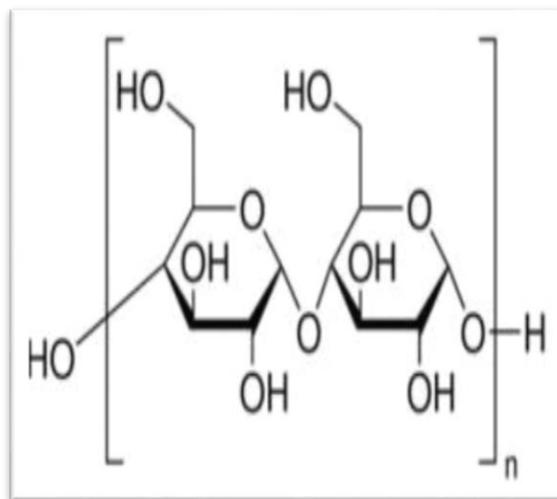


Figure III.2 : Structure de l'amidon.

Tableau III.1:Représentation les propriétés de l'amidon [64].

Produit	Propriétés
Amidon	<p>Formule chimique générale $(C_6H_{10}O_5)_n$</p> <p>T° fusion 200 °C (décomposition)</p> <p>Solubilité 50 g·L⁻¹ (eau, 90 °C)</p> <p>T° fusion 200 °C (décomposition)</p>

III.1.2 Le polyéthylène glycol(PEG)

On appelle PEG (Poly Ethylène Glycol) des polyéthers linéaires de masse moléculaire $< 20\ 000$ g. de formule chimique générale $H-(CH_2-CH_2-O)_n-OH$ mol-1 synthétisés à partir de monomère d'oxyde d'éthylène [65].

Ce sont des polymères où n représente le nombre moyen de groupes oxyéthyléniques ($n \geq 4$).

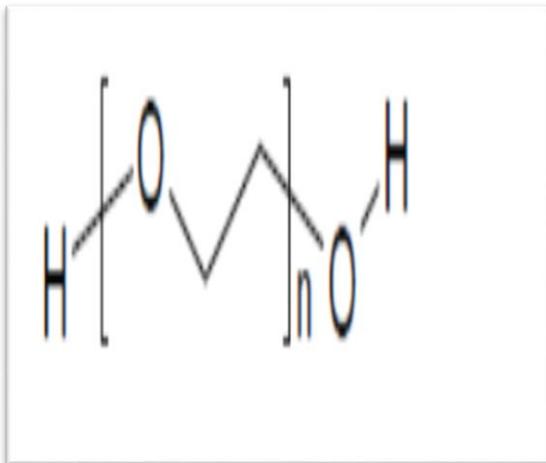


Figure III.3 : la formule développée de Polyéthylène glycol.

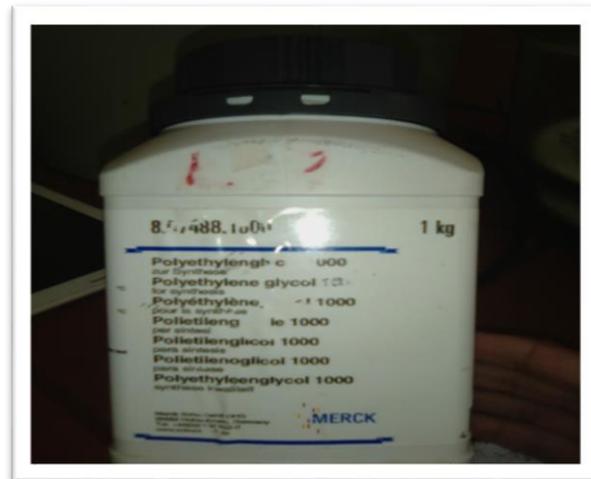


Figure III.4 : Image de polyéthylène glycol.

III.1.3 Argile

Les argiles constituent souvent des mélanges naturels complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables [66].

Chaque minéral argileux a été formé dans un environnement chimique et climatique précis, avec lequel il se trouve en équilibre. Ainsi s'explique la variété des minéraux argileux [67].

Dans notre étude, nous avons utilisé une montmorillonite naturelle provenant du gisement de Maghnia dans l'ouest d'Algérie fournie par la société des bentonites algériennes BENTAL.

III.1.3.1 composition chimique de la montmorillonite

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

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 bentonite naturelle de Maghnia (% en poids).

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	MnO	BaO
%massique	45.45	14.5	3.4	7.77	0.72	3.03	0.28	0.22	0.06	0.10

III.1.3.2 Mesure de l'acidité

Le pH de notre suspension argileuse a été mesuré par papier pH. L'opération consiste à mettre en suspension 10g d'argile dans 100ml d'eau distillée sous agitation pendant 3heures, 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 neutre (pH=7).

III.2 Préparation des matériaux composites

Pour l'élaboration de ces matériaux composites on a été utilisé l'amidon de Maïs comme matrice et la montmorillonite de Maghnia « naturelle et activée » comme renfort à titre de comparaison et le PEG comme plastifiant.

III.2.1 Préparation de renfort (activation de l'argile)

L'argile locale est activée par une solution d'acide sulfurique 2,5M à 80°C, de la manière suivante :

On met 10 g d'argile broyée dans un ballon puis on ajoute 100 ml d'une solution acide sulfurique de concentration (2.5M), le mélange soumis sous agitation pendant 3 h à température(T=80°C), suivi d'une centrifugation (3000 tr/min), ensuite on récupère l'argile activée. Le précipité argileux est rincé (2 fois) avec l'eau distillée pour éliminer les traces de l'acide sulfurique jusqu'à la disparition de SO₄²⁻ (test au BaCl₂) puis il est séché dans l'étuve. Après le séchage, l'argile activée est broyée et tamisée, elle est référenciée par MNH. Elle est conservée dans un flacon en verre.



Figure III.5 : Activation de l'argile locale (MN).

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

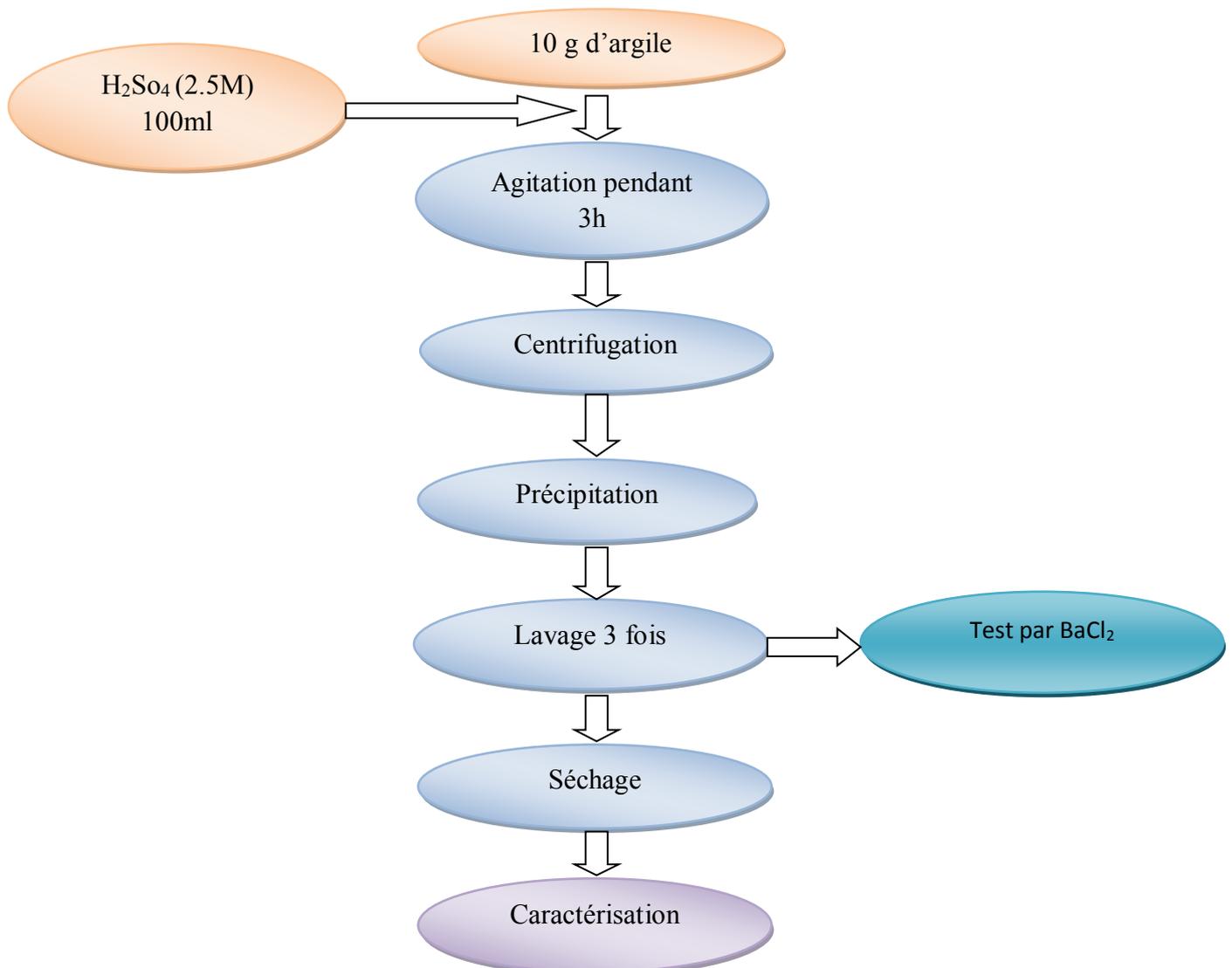


Figure.III.6: Organigramme représentant l'activation de l'argile.

III.2.2 Composite à base d'une argile à l'état naturelle et activée

La procédure de préparation ces matériaux se fait de la manière suivante :
 On mélange dans un bécher de 500 ml des quantités désirées de l'amidon de maïs, de plastifiant, l'argile et 20 ml d'eau. Le chauffage et l'agitation sont toujours maintenues, jusqu'à ce que le mélange devient translucide, on verse la solution dans une boîte pétri en verre contenant l'huile pour éviter le collage du matériau sur la boîte voir (la figure III.7). Laisser le produit se refroidie à l'air libre.

Les différentes quantités utilisées pour la préparation des films à base d'une argile naturelle et activée sont regroupées respectivement dans les deux tableaux suivants :

Tableau III.3 : Quantités utilisées pour la préparation « composite à base d'argile naturelle ».

Code	Amidon (maïs) (g)	L'eau (ml)	Argile (g)	F [PEG(g) +5ml H ₂ O]	La température (°c)	Aspect Physique
F ₁	2.5	20	0.125	0.1+5	60	Rigide
F ₂	2.5	20	0.125	0.5+5	60	Fragile
F ₃	2.5	20	0.125	1.5+5	53	Cassant

Tableau.III.4 : Quantités utilisées pour la préparation « composite à base d'argile activée ».

Code	Amidon (maïs) (g)	L'eau (ml)	Argile activée(g)	F [PET(g) +5ml H ₂ O]	La température (°c)	Aspect physique
FA ₁	2.5	20	0.125	0.1+5	45	Rigide
FA ₃	2.5	20	0.125	1.5+5	50	Cassant

Sur la base de ces résultats, il est clair que la préparation des composites F₁etFA₁est meilleure par rapport aux autres, ensuite les deux matériaux obtenus sont soumis aux différents tests tels que : le gonflement et thermique pour les compare.



Figure III.7: coulage des films.



(A) : Cassant

(B) : Rigide

(C) : Fragile

Figure III.8: Aspect physique des différents composites après séchage.

III.3 Les tests

III.3.1 Test de gonflement

Ce test se fait de la manière suivante: un film de F_1 et FA_1 initialement d'une masse de 0,166g est mis en contact avec l'eau distillée froide contenue dans un bécher à des instants choisis allant de 4 jours jusqu'à ce que la masse se stabilise, on pèse la masse de chacun des films pour voir leur évolution au cours du temps, les résultats sont regroupés dans le tableau (III.5).

Tableau III.5 : Suivi de masse de F_1 et FA_1 lors de Test de gonflement.

Temps (jrs)	0	4	5	6	7	8
F_1 (MN) (g)	0.166	0.416	0.390	0.380	0.370	0.370
FA_1 (MNH) (g)	0.166	0.339	0.466	0.401	0.380	0.380

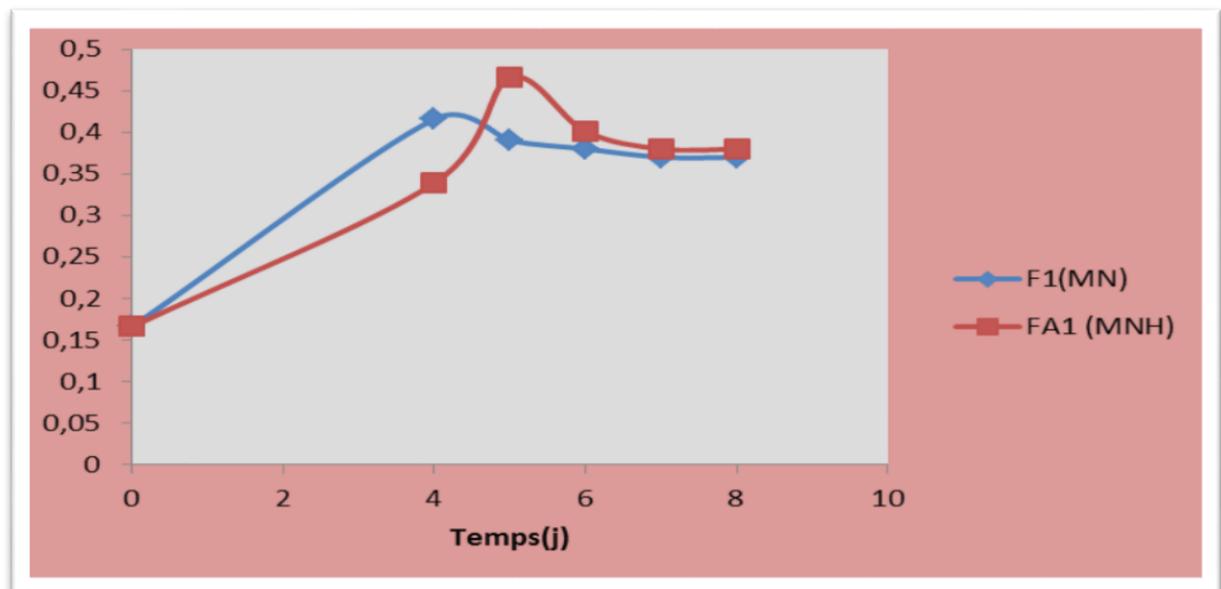


Figure III.9 : Cinétique de gonflement de F_1 et FA_1 .

D'après l'allure de la courbe présentée ci-dessus, le gonflement d'une manière générale se fait lentement, ce comportement peut être traduit que les composants ne sont pas vraiment hydrophiles, nous constatons que F_1 atteint une valeur maximale de 0.416 g au bout de 4 jours et pour FA_1 la valeur maximale est de 0.466 g après 5 jours de contact, en suite l'hydrolyse des chaînes macromoléculaire qui s'est réalisé en présence d'eau en petites molécules provoque une dégradation des deux films, est par conséquent une perte de masse lors de Diffusion des molécules hydrolysés vers le milieu extérieur .

III.3.2 Test thermique

L'objectif de ce test consiste à connaître l'influence de la chaleur sur les matériaux préparés, cette étude s'effectue de la manière suivante :

On prépare un échantillon de chaque film (F_1 et FA_1) d'une masse de 0.105g et on les met séparément dans des boites de pétri en verre. Les deux échantillons sont soumis à un chauffage dans l'étuve « température fixée à 150 °C » et à chaque instant choisi, on note la perte de masse par pesée comme l'indique la Figure (III.10).

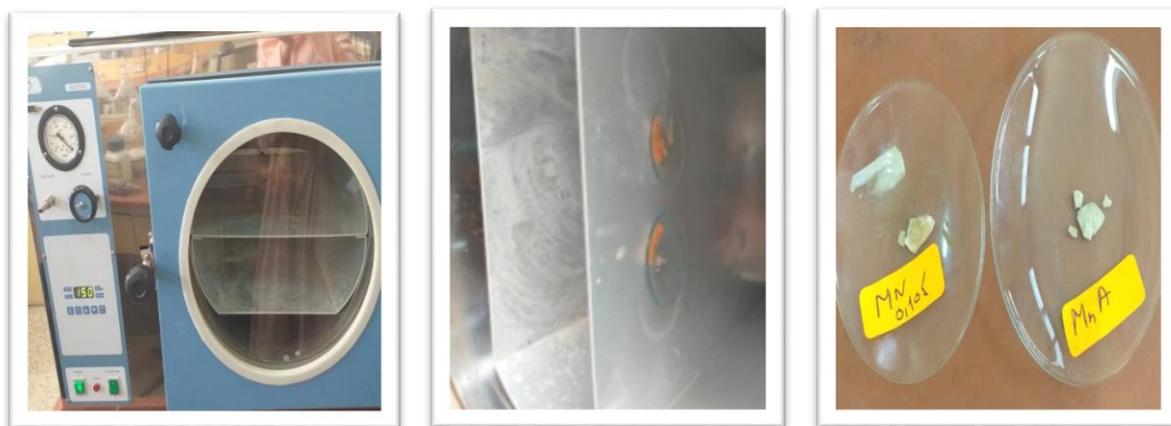


Figure III.10: Photographie du test de dégradation thermique.

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

Tableau III.6 : Suivie de perte de masse des F_1 et FA_1 lors de test thermique.

Temps(h)	0	4	8	10	12	14
F_1 (MN) (g)	0.105	0.097	0.091	0.087	0.087	0.087
FA_1 (MNH) (g)	0.105	0.092	0.092	0.092	0.092	0.092

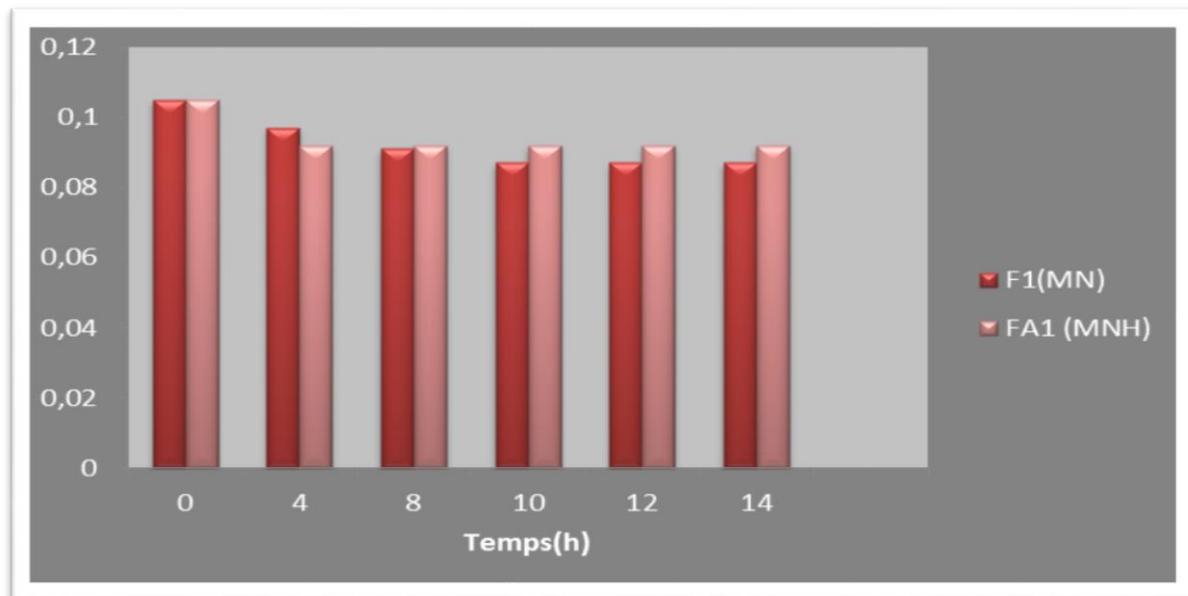


Figure III.11: Histogramme comparatif entre F_1 et FA_1 .

D'après les résultats donnés ci-dessous, il semble évident que la masse des films diminue légèrement lorsque la température augmente.

La perte de masse des films est liée principalement avec la composition et la masse moléculaire du constituant de film.

Le film FA_1 se dégrade plus lentement que le F_1 , ce qui nous mène à dire que le film FA_1 a une résistance thermique plus élevée que F_1 .

On peut conclure que la résistance du film dans la température élevée est favorisée par le traitement acide du renfort.

III.4 Détermination de la densité par la méthode au pycnomètre

➤ Mode opératoire

- 1- le pycnomètre est rempli de l'eau jusqu'au repère r sa pesée est notée m_1 .
- 2- le pycnomètre est rempli avec du solvant est pesé avec une masse de matériau m_c cette masse on l'a notera m_2 .
- 3- le pycnomètre contenant la solution avec le matériau immergé, est pesé cette masse est notée m_3 , selon le schéma ci-dessous.

Dans toutes les manipulations le pycnomètre doit être rempli avec soin en évitant les bulles d'air.

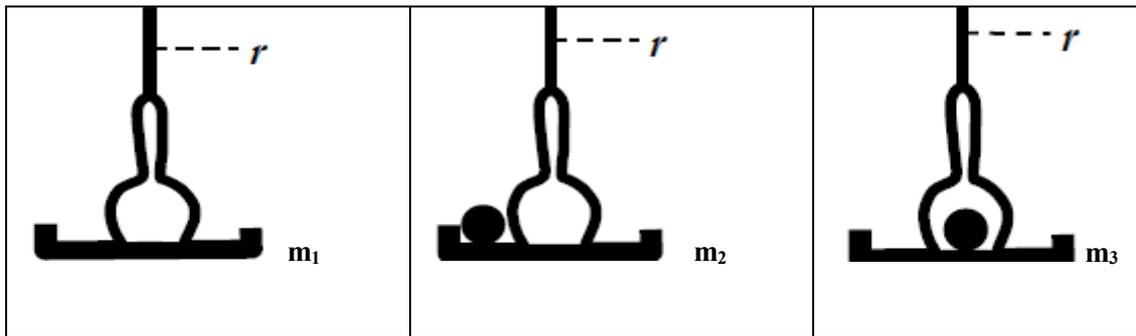


Figure III.12 : Les étapes de détermination de la densité.

➤ Calcul de la densité

La densité de composite est calculée selon la formule suivante :

$$\rho_{\text{Comp}} = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} \rho_{\text{solvant}}$$

- ✓ La densité de la composite à base d'argile naturelle ($\rho_{\text{FI}} = 3$).
- ✓ La densité de la composite à base d'argile activée ($\rho_{\text{FAI}} = 2$).

D'après ces résultats, on peut dire que la composite à base d'argile activée est plus léger que le composite renforcé par l'argile naturelle.

III.5 Les méthodes de caractérisations

III.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon matériau orienté. Le rayonnement pénètre le cristal [68], il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions des radiations dans les toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg :

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

Où :

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction.

λ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm).

d : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l (Å).

θ : Angle de diffraction ($^{\circ}$).

La valeur de d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau Sp.

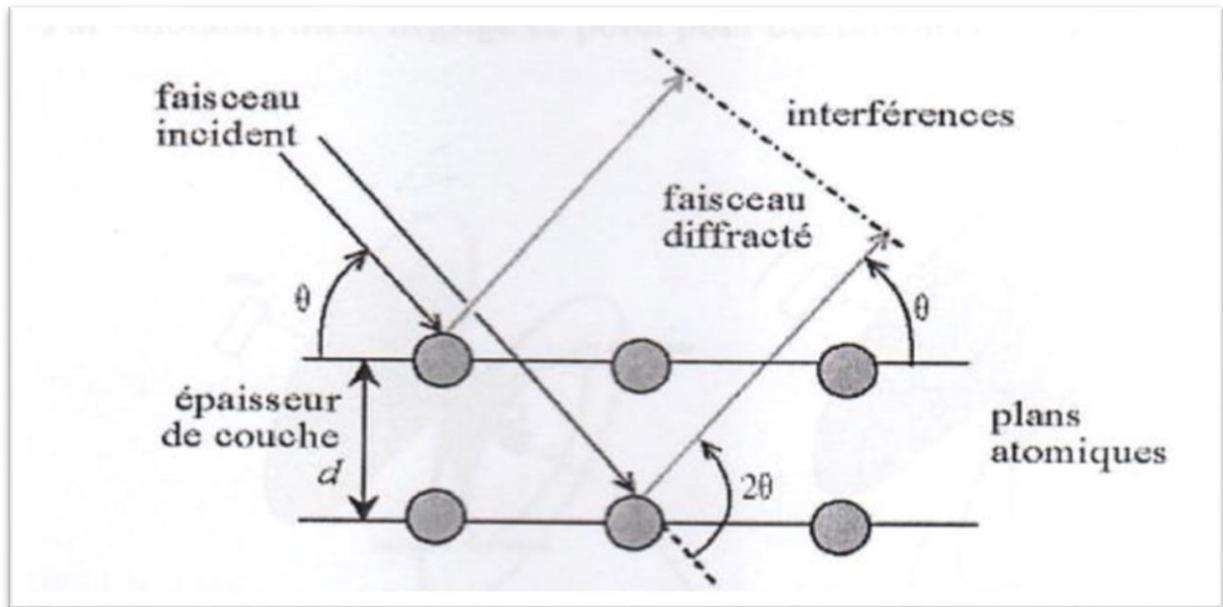


Figure III.13: Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont Constructrices.

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

Les diffractogrammes des échantillons analysés ont été réalisés à l'aide de diffractomètre RIGAKU (Logiciel d'acquisition Mini Flex) Cu Ka rayonnement ($\lambda=1,5412$ Å). Les analyses nous a permis de déterminer les phases cristallines des échantillons étudiés, les enregistrements ont été effectués pour des valeurs de 2θ compris entre 0 et 80 degrés.

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

➤ **Spectres DRX des deux renforts MN et MNH**

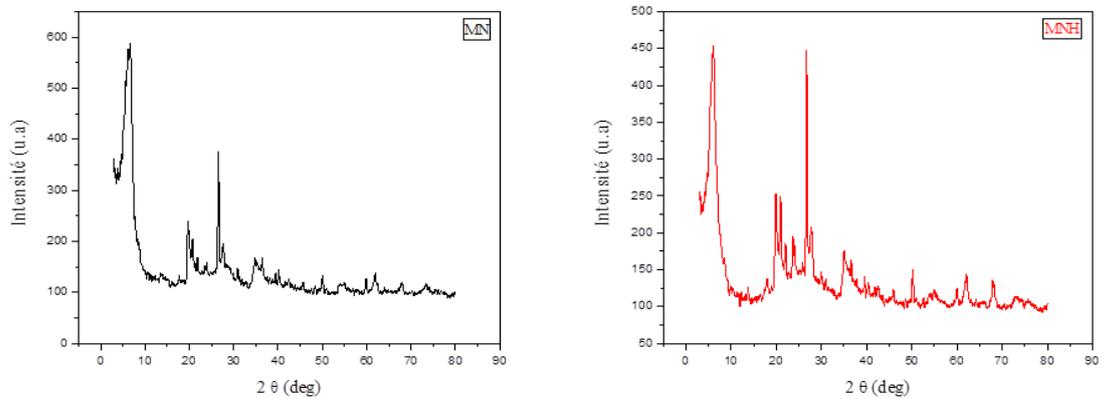


Figure III.14 : Spectre DRX de MN, MNH.



Figure III.15 : Image de la montmorillonite naturelle et activée.

➤ **Interprétions des spectres DRX de MN et MNH**

D'après les résultats donnés ci-dessus L'examen de ces diffractogrammes enregistrés montre 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 a subi 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 interfoliaire.

Les distances inter-foliaires d_{001} sont rassemblées dans le tableau (III.7) :

Tableau III.7 : Caractéristique de MN et MNH.

Echantillon	$d_{hkl}(A^\circ)$	Hkl	Nature de l'échantillon
Montmorillonite naturelle (MN)	13.24	001	Montmorillonite
Montmorillonite échangé (MNH)	14.89	001	Montmorillonite

➤ **Calcul de la taille des particules**

La taille moyenne des particules est calculée à l'aide de la loi de Debye-Scherrer, cette méthode permet d'estimer la taille moyenne des grains dans le domaine 2-100nm .Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les matériaux de plus elle est simple et rapide à mettre en œuvre.

La formule de Scherrer s'écrit :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

Avec :

$\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ (raie $K\alpha$ du cuivre).

θ = angle de diffraction de la raie 001.

k = constante ($k = 0,9$).

β = largeur à la mi-hauteur de la raie (001) en radians.

Tableau III.8 : Les tailles moyennes des particules relatives à la raie (001) des échantillons MN, MNH.

Composé	β (°)	θ (°)	D (A°)
MN	0.029	3.335	46.66
MNH	0.023	2.965	60.52

D'après ces valeurs, on constate que pour les deux renforts, les particules sont des tailles nanométriques malgré qu'il y'a une augmentation par rapport au matériau à l'état naturelle. Cette augmentation peut être liée aux ions H^+ pendant l'activation et qui conduit à l'obtention d'un solide plus poreux bien cristallisé pour le cas de MNH.

➤ **Spectre DRX des deux composants F₁ et FA₁**

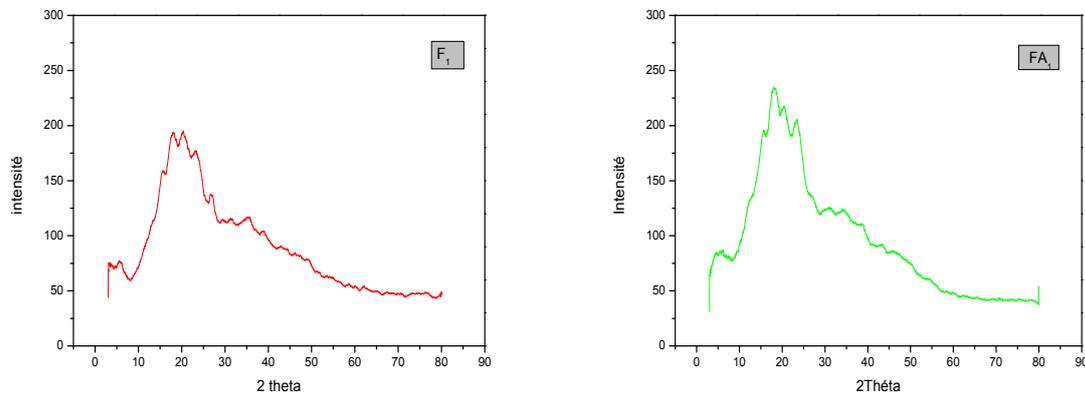


Figure III. 16 : Spectre DRX de F₁ et FA₁.

➤ **Interprétation de deux spectres DRX de F₁ et FA₁**

Illustrant les diffractogrammes DRX des films composites à base d'amidon de maïs renforcée respectivement par MN et MNH montrent des réflexions de l'amidon correspondants aux pics caractéristiques des polymorphes A et B les valeurs de ($2\theta=15,40^\circ$, $17,98^\circ$) comme il a été déjà rapporté dans des travaux précédents [69].

Sur les diffractogrammes des deux films composites, on observe l'apparition d'un pic de faible intensité vers ($2\theta=3,66^\circ$) avec une distance inter foliaire d'environ $24,17\text{Å}$, qui est caractéristique à la structure cristalline de l'argile.

Les deux premiers pics ($2\theta=5,03^\circ$) sont attribués à la recristallisation de l'amylopectine, alors que les deux derniers ($2\theta=20,49^\circ$) correspondent au processus induisant la cristallisation de l'amylose en structure hélicoïdale simple [69].

III.6 Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est une spectroscopie moléculaire d'absorption : la substance étudiée reçoit un rayonnement électromagnétique. Certaines radiations sont absorbées par la molécule. L'examen des radiations absorbées permet d'en déduire des informations sur la Structure de la molécule. 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, $0,002\text{g}$ de matériaux dans $0,2\text{g}$ de KBr. Le mélange est ensuite

pastillé puis analysé. Les deux Figure (III.17-III.18) présentent les principales bandes caractéristiques des différents matériaux préparés tels que F₁, FA₁, les résultats sont rassemblés dans les tableaux (III.9-III.10)

➤ **Spectre IR de composite à base d'argile naturelle 'F₁'**

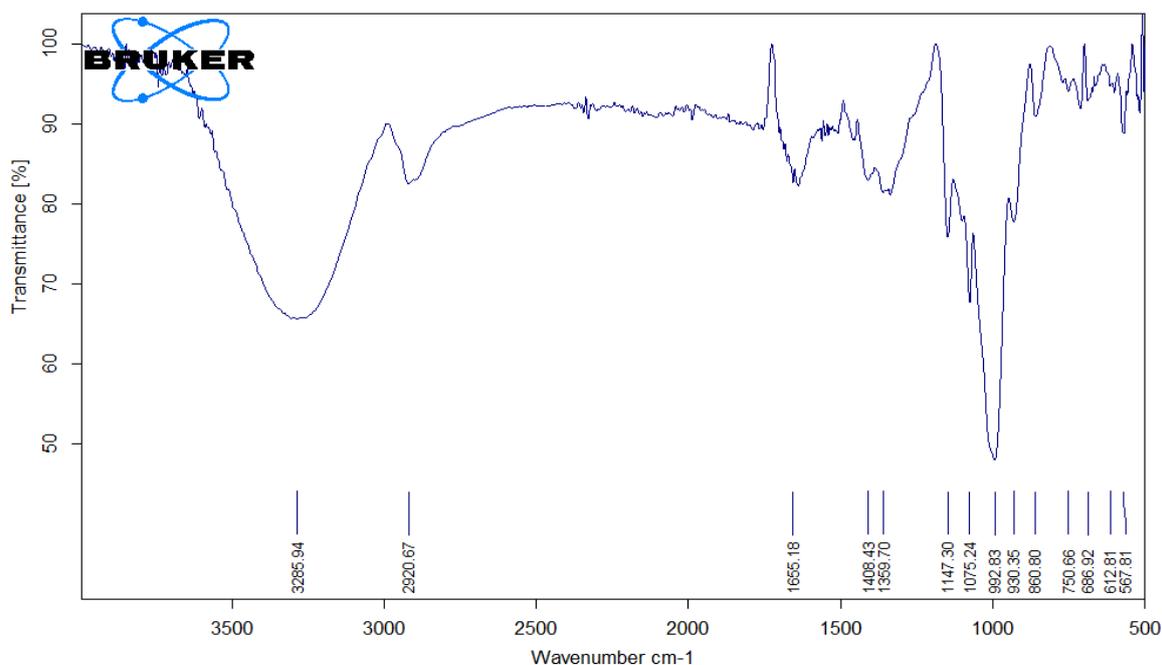


Figure III. 17 : Spectre IR de composite à base d'argile naturelle 'F₁'

Tableau III.9 : Assignement des bandes IR de F₁

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Vibration
3285.94	OH	Elongation
2920.67	CH ₂	Elongation
1655.18	OH	Déformation
1408.43	CH ₂ , CH	Déformation
992.83	Al – OH ou C-O	Déformation
900	Si – O	Déformation

➤ **Spectre IR de composite à base d'argile activée 'FA₁'**

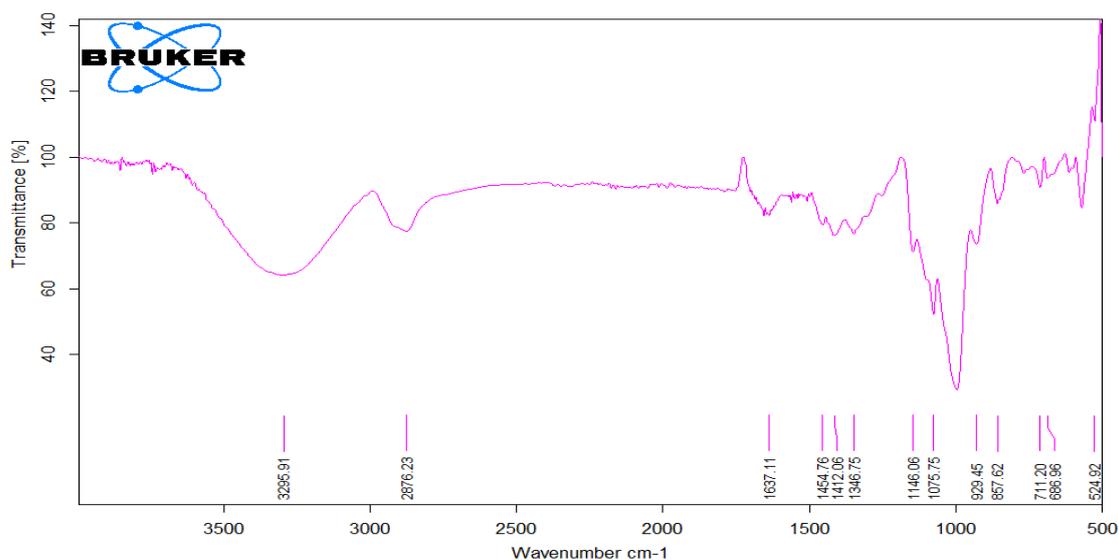


Figure III. 18 : Spectre IR de composite à base d'argile activée 'FA₁'.

Tableau III.10: Assignement des bandes IR de FA₁.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution	Vibration
3295.91	OH	Elongation
2876.23	CH ₂	Elongation
1637.11	OH	Déformation
1412.06	CH ₂ , CH	Déformation
929.45	Al – OH	Déformation
1100	Si – O	Déformation

➤ **L'interprétation de deux spectres IR de F₁ et FA₁**

Les spectres IR ont été établis entre 500 et 4000 cm⁻¹.

Il apparaît sur les deux spectres la plupart des bandes caractéristiques de Montmorillonite La bande à [3285.94 - 3295.91] cm⁻¹ respectivement des deux composites F₁ et FA₁ sont attribuées à la liaison (OH). La bande à [2920.67 - 2876.23] cm⁻¹ correspondent à l'élongation des CH₂. La bande de vibration de déformation [Al - OH] de valence à [992.83 - 929.45] cm⁻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.

*Conclusion
générale*

Conclusion générale

Ce travail de recherche représente une étude pratique d'élaboration des films composites à base d'amidon de maïs renforcé par l'argile. Notre choix s'est porté sur une montmorillonite provient des gisements de Maghnia (Ouest de l'Algérie) à deux formes, l'une naturelle et l'autre activée.

Au début nous avons activé la montmorillonite à chaud avec l'acide sulfurique, ensuite nous avons effectué la préparation de deux sortes de composites, l'un renforcé avec une argile naturelle et l'autre avec une argile activée, dans le but de les comparer, le plastifiant utilisé pour les deux cas c'est le PEG. Les composites obtenus sont soumis aux différents tests tels que: test de gonflement et test thermique.

Le gonflement d'une manière générale se fait lentement pour les deux composites, ce comportement peut être traduit que les composites ne sont pas vraiment hydrophiles, ensuite l'hydrolyse des chaînes macromoléculaires qui s'est réalisée en présence d'eau provoque une dégradation des deux composites.

Lors de traitement thermique nous avons noté que le composite « FA₁ » qui est renforcé par une argile activée se dégrade plus lentement que celui renforcé par une argile naturelle « F₁ », ce qui nous a mené à dire que le FA₁ a une résistance thermique plus élevée que F₁, cette résistance est favorisée par le traitement acide du renfort.

La détermination de la densité a été réalisée à l'aide d'un pycnomètre et les résultats sont les suivants : $\rho_{F1} = 3$ et $\rho_{FA1} = 2$. Ce qui signifie que le composite à base d'argile activée est plus léger que celui renforcé par l'argile naturelle.

Les techniques de caractérisation tels que : DRX et IR des deux composites étudiés, nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Nous remarquons la présence de tous les pics caractéristiques de la montmorillonite.
- L'activation de la montmorillonite provoque une légère augmentation de la d001.
- Nous notons une exfoliation de la montmorillonite conduisant à la naissance d'un composite pour les deux cas, argile à l'état naturel et activé.
- La spectroscopie IR complète les résultats des analyses précédentes, elle permet d'identifier les différentes bandes d'absorption.

Références
Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1]:GAY, D., "Matériaux composites". Edition Hermès, Paris, pp 30-38 ,1987.
- [2]:THUC, C.-N.H., ET AL., Séparation and purification of montmorillonite and polyethylene oxidemodified montmorillonite from Vietnamese bentonites. Applied Clay Science. 49(3): p 229-238,2010.
- [3]:KOJIMA, Y., ET AL., Synthesis of nylon 6–clay hybrid by montmorillonite intercalated with caprolactam. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 31(4): p 983-986,1993.
- [4]:WEISS, J., ET BORD C., Les matériaux composites. Tomes 1 et 2. Edition du Cetim,1983.
- [5]:MARZANO, M., CELLE P., Les composites à matrices thermoplastiques TPFL. Shappe Techniques, 2001.
- [6]:BANARD, E., LICHTER, J ET HAGER, E., Kevin MC comber 3.082-MMC Hammer dans <http://web.mit.edu/3.082/www/team1/notebook.html>, february 12,2004.
- [7]:Airbus defense and space "Advanced-Packaging-Materials" dans [http://cs.astrium.eads.net/sp/launcher propulsion/manufacturing/ceramic-matrix-composites](http://cs.astrium.eads.net/sp/launcher_propulsion/manufacturing/ceramic-matrix-composites) octobre,2014.
- [8]:CHRÉTIEN, G., 'Matériaux composites', Edition Technique et Documentation (Lavoisier), ISBN 2 85206 325 5, 1986.
- [9]: <http://www.sur-stock-usine.fr/carbone.php>.
- [10]: 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, 242 4, 1997.
- [11]:ZANELLA, G., Transformation des matériaux composites. Procédés industriels grande série, « Transformation du SMC ». Publication Vetrotex,1994.
- [12]:ZANELLA, G., Transformation des matériaux composites. Procédés industriels grande série, « Injection des BMC et ZMC ».Publication Vetrotex,1994.
- [13]:KADA, A. KAWASUMI, M. USUKI, A. KOJIMA, Y. KURAUCHI, T. KAMIGATO, O., Nylon6-clay hybrid Master. Res. Soc. Proc vol. 171,p45-50 ,1990.
- [14]:HARRANE, A., Thèse de Doctorat en Science, Université d'Oran, 2005.
- [15]:ZHQISHEN, G. P. SIMON, Y. B. CHEN., the effect of processing parameters on melt intercalation of polymer silicate nanocomposite. Journal of Australian Ceramic Society, 34, 2, 1-6, 1998.
- [16]: SCHUBEL, P. J, JOHNSON. M. S. WARRIOR, N.A. RUDD, C .D."characterization of thermos and laminates for cosmetic automotive applications:

Références Bibliographiques

Part III Shrinkage control via nanoscale reinforcement". Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 37, 2006, pp. 1757-1772.

[17]: ZHU, Z.K., YANG, Y., YIN, J., WANG, X.Y., KE, Y.C., QI, Z.N., Preparation and properties of organ soluble montmorillonite /polyimide hybrid materials; J. Appl. Polym. Sci; vol. 73, p 2063-2068,1999.

[18]: YANG, Y., ZHU, Z.K., YIN, J., WANG, X.Y., QI, Z.E., Preparation and properties of organ soluble montmorillonite/polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods; Polymer; vol. 40, p 4407-4414,1999.

[19]: YANO, K., USUKI, A., OKADA, A., KURAUCHI, T., KAMIGAITO, O., Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem. vol. 31, p. 2493-2498, 1993.

[20]: YANO, K., USUKI, A., OKADA, A., Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid Films; J. Polymer. Sci. Part A: Pol. Chem. ; vol. 35, p 2289-2294,1997.

[21]: FERAS, W. et KHENNACHE, M. étude des composites binaires PBAT /PLA/ NANOCOMPOSITES : Élaboration et caractérisation, mémoire de mastère II, université de BEJAIA,2013.

[22]: HAY, J.N AND SHAW, S.J. "A review of Nano-composites", 2000.

[23]: RENARD J., "Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère", collection Lavoisier, Paris ,2005.

[24]: MURRAY, H. H., Applied Clay Mineralogy: Occurrences. Processing and Application of Kaolin, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite and Common Clays, Elsevier's Science & Technology Right Department in Oxford, UK,2007.

[25]: ADEYEMO, A. A., ADEOYE, I. O., & BELLO, O. S., Adsorption of dyes using different types of clay: a review. Applied Water Science, 7(2), 543-568,2017.

[26]: ALLEGRE, J., « des silicates d'alumine (argiles) en thérapeutique ; une pratique coutumière ancienne relayée dans la médecine moderne ». Thèse de doctorat en médecine de l'université de Paris XIII, 19/12/2012.

[27]: HARRAT, M., « contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique étude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt ». Mémoire magister de l'université de Kasdi Merbahde Ouargla ,31/01/2007.

[28]: VALENCIA. F., Caractérisations des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. Rapport GCT-2008-0, Département de génie civil faculté des sciences et de génie, Université LAVAL (Canada), 2008.

Références Bibliographiques

- [29]: Nano-composites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux." Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquée de Lyon.
- [30]: LUCKHAM, P. F., and ROSSI S., "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions." *Advances in Colloid and Interface Science* **82**(1): 43-92, 1999.
- [31]: HAVAS H.E, et HUTCHINSON T.C. International Conference on Heavy Metals in the Environments. Volume II, pp 430-432,1987.
- [32]: ADEYEMO A.A., ADEOYE I.O., BELLO O.S., Adsorption of dyes using different types of clay: a review, *Applied Water Science*, 7, 543-568,2017.
- [33]: OGATA, F., UETA, E., & KAWASAKI, N., Adsorption Capability of Ionic Dyes onto Pristine and Calcined Activated Clay. *E-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, 14, 209-215,2016.
- [34]: JAAFAR, S. N. S., Adsorption study-dye removal using clay(Doctoral dissertation, KUKTEM),2006.
- [35]: EDELMAN, C. H., and FAVEJEE, J. C. L., "On the Cristal structure of montmorillonite and hallo site. *Krist*,"102, pp417-431,1940.
- [36]:MAKHLOUFIA, M., thèse de magister, université d'Oran ,1999.
- [37]:MOKHTARI, F., « Synthèse et Caractérisation d'argiles pontées à l'aluminium et au titane», Thèse de magister, Université d'Oran ,1991.
- [38]:FATOME, E., Formulations de nano composites hautes performances pour revêtements coilcoating, optimisation des interactions nano charges matrice, thèse de doctorat, université de LYON, 2007.
- [39]:KHALED, B., intercalation du liquide ionique dans les argiles, mémoire de magister, université de CONSTANTINE, 2010.
- [40]:SAMIRA, B., mémoire de magistère : Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, Boumer des : Université M'Hamed Bou gara , P 82, 2009.
- [41]:AGASSANT, F.,AVENAS, P., SERGENT, J.P., VERGNES, B., et VINCENT,M., *La Mise en forme des matières plastiques*. 3ème édition. Paris : Technique et Documentation - Lavoisier, 1996.
- [42]:JEROME, M., Synthèse et Caractérisation de Silicates de Calcium hydratés hybrides; Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, 2003.

Références Bibliographiques

- [43]: GABOUNE, A., Utilisation de la technique de compound Age par polymérisation pour la préparation de nano-composite de polyéthylène/montmorillonite. Mémoire de maîtres sciences. Québec : Université Laval, 2006.
- [44]: TRIAKI, M., Influence du taux d'argile sur la stabilité thermique et le comportement des mélanges polyéthylène haute densité /polystyrène. Mémoire de Magister. BOUMERDES: Université M'Hamed BOUGARA, 2012.
- [45]: GUPTA,R.K.,BHATTACHARYA,S.N. Polymer-clay Nano-composites: Current status and challenges. Indian chemical engineer copyright, Vol 50, n°3,pp 242–267,2008.
- [46]: ZIG, C. THOMANN, R .MULHAUPT, R . FINTER. J Advanced Material. Vol 11, p 49-52, 1999.
- [47]: DUDLEY W. THOMPSON et JAMES T. BUTTERWORTH, Journal of Colloid and Interface Science, 15 I, I, June 1992.
- [48]:BOURSIER, B., Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires, Techniques de l'Ingénieur dans <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agroth2/agroalimentaire-ti700/amidons-natifs-et-amidons-modifies-alimentaires-f4690/amidons-modifiesphysiquement-f4690niv10004.html> ,2005.
- [49]: LAFARGUE, D., Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques, Thèse de Doctorat, Université de Nantes, dans http://www.inra.fr/les_partenariats/collaborations_et_partenaires/entreprises/en_direct_des_labos/des_gelules_pharmaceutiques_vegetales , 2007.
- [50]: MONNET, D., Etude de l'évolution des propriétés mécaniques de matériaux amylicés par sélection et/ou modifications structurales dirigées, Université de Reims Champagne-Ardenne, dans <http://ebureau.univreims.fr/slide/files/quotas/SCD/theses/exl doc/GED00000984.pdf>,2008.
- [51]: CHENE, C., Les Amidons, Journal de l'ADRIANOR, Agro-Jonction n°34, dans http://www.adrianor.com/adrianor/les%20dossiers%20techniques%20CEAI_fichiers/Amidons%201%E8r e%20 partie.pdf, 2004.
- [52]: BULEON, A., COLONNA, P. & LELOUP, V. 1990 Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. IAA. juin 1990, 515–532.
- [53]: GUIIBOT .L, MERCIER.C, GERALD.O., Aspi all editeur Academic Press inc, Orlando, p. 3, 1985.

Références Bibliographiques

- [54]: LEVEQUE, E., HAYE, B., BELARBI. A., L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, 2000. P 14.
- [55] : MALUMBA P., JANAS S. DEROANNE C. ET AL. Biotechnol. Agron. Soc. P 318 Environ. 2011
- [56]:ANGELLIER, H., Nano-cristaux de maïs cireux pour applications composites, Université Joseph Fourier–Grenoble1, dans <http://hal.archives-ouvertes.fr/docs/00/04/86/55/PDF/tel-00010699.pdf>,2005.
- [57]:HENRI, D., Jean-Louis, C., Marie-Irène, M., et al. , Amidon. Alimentation et nutrition humaine. PARIS : ESF éditeur, p 127-135,1992.
- [58]: SCHWACH, E., Etude de systèmes multi-phases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié Relations structure – propriétés Approche de la comptabilisation, dans <http://ebureau.univreims.fr/slide/files/quotas/SCD/thèses/exl-doc/GED00000112.pdf>,2004.
- [59]: LUCWERTZ, J. Document Valbiom .L'amidon et le PLA : deux bio polymères sur le marché Gembloux agro-Bio Tech, 28janvier2011.
- [60]:CHENE, C., Les Amidons, Journal de l'Adriano, Agro-Jonction n°34, danshttp://www.adrianor.com/adrianor/les%20dossiers%20techniques%20CEAI_fichiers/Amidons%201%E8r%20partie.pdf, 2004.
- [61]: BULEON A., COLONNA P., PLANCHOT V. & BALL S. Starch granules: structure and biosynthesis. International Journal of Biological Macromolecules, BURROS, Vol 23, P 85–112,1998.
- [62]: BULÉON A., COLONNA P., PLANCHOT .V., Bali S. "Starch granules: structure and biosynthesis".Int. J. Biol. Macromol.vol.23, p 85-112, 1998.
- [63]: Technical Association of Pulp and Paper Industry, "Starch and Starch Products in Paper Coating", Tappi monograph series No.17, p 3.
- [64]:Organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail (allemand, anglais), « Starch » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la IFA (JavaScript nécessaire), accès le 27 mai 2009.
- [65]: « Polyéthylène glycol » [archive], sur Hazardous Substances Data Bank, consulté le 3 février 2010.
- [66]: BELAMRI, Z. « élaboration et caractérisation des matériaux poly-cristallins à base de kaolin DD et KT2».Mémoire de magister, université Mentouri de Constantine, 27/04/2008.

Références Bibliographiques

[67]: NEYROUD, J.A. « formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinite ». Thèse pour l'obtention du grade de docteur à l'école polytechnique fédérale, Zurich, 1972.

[68]: Jeffry, J. W. Method In X-R Crystallography et Radio graphite, 2000.

[69]: BLIBI, P. C. Elaboration et caractérisation des bio film à base d'amidon de manioc renforcé par des charges minérales bi et tri-dimentionnelles. Thèse de doctorat en physique de l'université yaoundé, spécialité des matériaux 156p.2013.

Résumé

Les matériaux composites renforcées de substances naturelles ont attiré une attention de plus en plus grande en raison de leur faible coût et leur disponibilité, leur facilité de mise en œuvre, leur abondance etc. Ces avantages présentent de l'intérêt pour des applications industrielles.

L'objectif essentiel de notre travail c'est étude pratique concernant l'élaboration d'un matériau composite à base d'amidon de maïs comme matrice renforcé par argile, notre choix s'est porté sur deux types d'argile de Maghnia, l'une naturelle et l'autre activée.

Les composites obtenus sont soumis aux différents tests tels que : test de gonflement et test thermique ainsi que la détermination de leur densité, 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 d001 au cours de l'échange cationique. La spectroscopie IR complète les résultats des analyses précédentes, elle permet d'identifier les différentes bandes.

Mots clés : Matériaux composites, montmorillonite, Argile, amidon de maïs.

Summary

Composite materials reinforced with natural substances have attracted more and more attention due to their low cost and availability, ease of processing, abundance etc. These advantages are of interest for industrial applications.

The essential objective of our work is a practical study concerning the development of a composite material based on corn starch as a matrix reinforced by clay, our choice fell on two types of Maghnia clay, the 'one natural and the other activated.

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

X-ray diffraction allowed us to see the evolution of the inter-leaf distance d001 during cation exchange. IR spectroscopy complements the results of previous analyzes, it allowed to identify the different bands.

Keywords: Composite materials, montmorillonite, Clay, corn starch.

ملخص

جذبت المواد المركبة المقواة بالمواد الطبيعية المزيد والمزيد من الاهتمام بسبب انخفاض تكلفتها وتوافرها ، وسهولة المعالجة ، والوفرة ، إلخ. هذه المزايا تهم التطبيقات الصناعية

الهدف الأساسي لعملائنا هو دراسة عملية تتعلق بتطوير مادة مركبة تعتمد على نشاء الذرة كمصفوفة معززة بالطين ، وقع اختيارنا على نوعين من طين مغنية ، 'واحد طبيعي والآخر مفعل.

تخضع المركبات التي تم الحصول عليها لاختبارات مختلفة مثل: اختبار الانتفاخ والاختبار الحراري وكذلك تحديد كثافتها ، ثم IR و DRX تتميز بتقنيات التوصيف الفيزيائية مثل

أثناء تبادل الكاتيون. يكمل التحليل الطيفي للأشعة تحت d001 سمح لنا حيود الأشعة السينية برؤية تطور المسافة بين الأوراق. الحمراء نتائج التحليلات السابقة ، ويسمح بتحديد النطاقات المختلفة

الكلمات المفتاحية: المواد المركبة ، المونتموريلونيت ، الطين ، نشا الذرة