

N° d'ordre : /FSI 2017

République Algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITEM'HAMED BOUGARA - BOUMERDES
Faculté des sciences de l'ingénieur
Département de génie des procédés



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme MASTER

Spécialité : Génie des procédés

Options : Matériaux polymère

Thème

**FABRICATION ET CARACTERISATION
THERMIQUE D'UN FILM BIODEGRADABLE A BASE
D'AMIDON DE MAIS RENFORCE PAR UNE ORGANO
ARGILE.**

Soutenu le : 04/07/2017

Réaliser par :

HAMADOUCHE Hanane
BOUARAB Nacera

Encadré par :

Dr. TIMHADJELT Lamia

Devant le jury:

Mme SERIER Aicha	Professeur	UMBB	Président
Mme BELLOUL Nabila	MCB	UMBB	Examineur
Mme BOUSSAK Hassina	MCB	UMBB	Examineur
Melle TIMHADJELT Lamia	MCB	UMBB	Encadreur

Année Universitaire 2016/2017

Remerciements

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Matériaux, Revêtement et Environnement « LRME » de l'Université M'Hamed Bougara de Boumerdes (UMBB) – Faculté des Sciences de l'Ingénieur sous la direction de **Mlle TIMHADJELT L.** et **Mme SERIER A.**

Nous remercions notre promotrice Mlle **Dr. TIMHADJELT Lamia**, maître de conférence B, à l'université (UMBB) de Boumerdes pour la confiance qu'elle nous a témoignée tout au long de ce travail et pour nous avoir éclairé par ses conseils, pour sa disponibilité, et avoir été à nos côtés pour mener à bien notre travail.

Nos remerciements vont également à **Mme SERIER A.**, Professeur à l'université UMBB de Boumerdes pour la confiance qu'elle nous a témoignée, pour son encadrement au début de ce travail.

Nous remercions **Mme GROUNI N.**, technicienne au laboratoire LRME, pour nous avoir co-encadré dans la partie expérimentale au début de ce travail.

Nous remercierons aussi le chef de département Monsieur **H. AKSAS**, maître de conférences A, qui a accepté de présider notre jury ainsi que pour toute son assistance, sa rigueur et son entière disponibilité tout au long de cette période.

Nous remercions Mme **BELLOUL N.** et, Mme **BOUSSAK H.**, maîtres de conférences B, à UMBB pour avoir accepté d'examiner notre mémoire de master.

Nous tenons aussi à remercier tous le corps enseignant du département de génie des procédés sans oublier le personnel du laboratoire LRME.

Nos remerciements vont également à nos familles respectives pour leur soutien et leurs encouragements, surtout dans les moments difficiles, pour poursuivre nos études supérieures et préparer ce mémoire.

A tous ceux que nous ne n'avons pas cités, qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.

« Dédicaces »

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents :

Ma très chère mère qui m'a encouragée et soutenu pendant mes études depuis mon enfance

Mon très cher père qui a tout fait pour m'aider dans mes

Etudes

Mon fiancé Abderrahmane et sa famille

Mes frères Noureddine et Ali

Mes sœurs Nassima , Fahima et Silya

*A ma binome BOUARAB Nacera
et sa famille.*

Enfin pour Tous les gens qui m'estiment espérant bien que je n'ai oublier Personne dans cette courte page.

Spécialement pour le groupe MPOLY15

Hanane HAMADOUCHE

« Dédicaces »

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents :

Ma très chère mère qui m'a encouragée et soutenu pendant mes études depuis mon enfance

Mon très cher père qui a tout fait pour m'aider dans mes

Etudes

Mon fiancé Atman et sa famille

Mes frères Hassan et Ibrahim

Mes sœurs Samia et Naima

*A ma binome HAMADOUCHE Hanane
et sa famille.*

*Enfin pour Tous les gens qui m'estiment espérant bien que je
n'ai oublier Personne dans cette courte page.*

Spécialement pour le groupe MPOLY15

Nacéra BOUARAB

SOMMARE

Remerciements.....	i
Dédicace.....	ii
Résumé.....	iii
Sommaire.....	iv
Liste des figures.....	v
Liste des tableaux.....	vi
Introduction générale.....	1

CHAPITRE I PARTIE THEORIQUE

I.1 Introduction.....	03
I.2 Polymères	03
I. 3 Les bioplastique et les thermoplastique.....	03
I.4Biodigradabilité.....	03
I.5 L'amidon	04
I.5.1Generalités.....	04
I.5.2Structur de l'amidon.....	04
I.5.2.1 Amylose	05
I.5.2.2 Amylopectine	05
I.5.3 Morphologie des grains d'amidon	07
I.5.4 Structure semi-cristalline des grains d'amidon	07
I.6 Amidon thermoplastique	08
I.6.1Plastifiants	09
I.6.2 Préparation et propriétés de films à base de biopolymères	10
I.6.2.1Mise en forme par voie sèche	10
I.6.2.2Mise en forme par voie humide	10

I.6.3 Facteurs influençant les propriétés des films à base d'amidon	11
I.6.3.1 Température de transition vitreuse (Tg) et teneur en eau.....	11
I.6.3.2 Nature et teneur du plastifiant.....	12
I.6.3.3 Cristallinité dans les films	12
I.7 Les composites au nanocomposite.....	13
I.7.1 La matrice	13
I.7.2 Le renfort	14
I.7.2.1 L'argile	15
I.7.2.2 La Bentonite.....	15
I.7.2.2.1 Types de la bentonite	15
I.7.2.2.2 Propriétés de la bentonite.....	16
I.7.3 Interphase renfort/matrice	16
I.7.4 Charges et additifs	17
I.7.5 Les propriétés des composites et nano composites	17

CHAPITRE II MATERIAUX ET METHODES D'ANALYSES

I.1 Introduction.....	18
II.2 Matériaux utilisés	18
II.2.1 L'amidon	18
II.2.2 Le glycérol	18
II.2.3 L'argile	19
II.2.4 Autres produits	19
II.2.5 Préparation des films d'amidon thermoplastique.....	19
II.3 Techniques de caractérisation.....	21
II.3.1 Analyse par diffractométrie des rayons X (DRX).....	21

II.3.2 La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	22
II.3.3 Analyse Thermique.....	22
II.3.3.1 Analyse Thermogravimétrique (TGA).....	22
II.3.3.2 Calorimètre différentiel à balayage (DSC)	23

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Introduction.....	24
III. 2 Obtention des films.....	24
III.3 Caractérisations des films plastiques.....	25
III.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR).....	25
III.3.2 L'analyse de diffraction des rayons X (DRX).....	27
III.3.3 Propriétés thermique.....	29
III.3.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	29
III.3.3.2 Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	32
CONCLUSION GENERALE.....	36

Résumé

Résumé

Résumé :

Les bioplastiques biodégradables constituent une alternative pour remplacer les plastiques synthétiques conventionnels. Cependant, les propriétés en général se retrouvent beaucoup plus médiocres d'où l'idée de les renforcer avec des renforts pouvant apporter les propriétés manquantes tout en préservant, en partie, le caractère biodégradable. L'objectif de ce travail est donc l'élaboration la caractérisation thermique des films plastique à base d'amidon, renforcés par l'argile. Les films obtenus au cours de ce travail sont généralement homogène ayant une bonne cohésion, mines et ductiles. Les analyses effectuées (la spectroscopie infrarouge (FT-IR), l'analyse thermogravimétrique (TGA), la diffraction des rayons x(DRX) et l'analyse calorimétrique (DSC) ont montré surtout des améliorations apportées par l'utilisation de différentstaux de l'argile sur les propriétés thermiques par l'augmentation des températures de transition vitreuse et de dégradation avec le taux de renfort. L'établissement de réticulation entre la matrice et le renfort a été confirmé par la FT-IR et la DRX a montré l'augmentation de la cristallinité avec l'incorporation de l'argile et avec son taux.

Mots clés : amidon thermoplastique, argile, composite, propriétés thermiques,

Abstract:

Biodegradable bioplastics is an alternative to conventional synthetic plastics. However, the properties in general are found much more mediocre hence the idea of reinforcing them with reinforcements that can provide the missing properties while preserving, in part, the biodegradable character.

The aim of this work is to develop the thermal characterization of starch-based plastic films, reinforced by clay.

The films obtained during this work are generally homogeneous having good cohesion, mines and ductiles. The analyzes carried out (infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) and calorimetric analysis (DSC) have shown improvements made by using different Rate of clay on thermal properties by increasing glass transition temperatures and degradation with the rate of reinforcement. The cross-linking establishment between the matrix and the reinforcement was confirmed by FT-IR and the DRX showed increased crystallinity with clay incorporation and its rate.

Résumé

ملخص

يعتبر البلاستيك الحيوي و القابل لتحلل البديل الأمثل للبلاستيك الاصطناعي. إن الخصائص عموما هي الأكثر فقرا و بتالي نقوم بإيجاد دعائم وتعزيزات جديدة لتعويض الخصائص المفقودة بما في ذلك من الحفاظ على التحلل البيولوجي وذلك باستعمال المحسنات البيولوجية لذا استعملنا في انجاز هذا العمل على الأتربة العضوية.

الهدف من هذا العمل هو تطوير الخصائص الحرارية للأشرطة البلاستيكية بناءا على النشاء و التربة

الأشرطة التي تم الحصول عليها في هذا العمل هي أشرطة متجانسة و رفيعة و شفافة. و قد أظهرت التحاليل المنجزة التحليل الطيفي و الأشعة السينية و التحليل بالأشعة تحت الحمراء التي اظهرت تحسينات في الخصائص الحرارية من خلال استخدام التربة بمعدلات مختلفة للأشرطة. و هذا الأخير اظهر التشابك الذي يتشكل بين التربة والنشاء و هذا ما يزيد في نسبة تبلور التربة و إدماجه مع النشاء.

Liste des figures

CHAPITRE I

Figure I.1 : Structure de l'amylose.....05

Figure I.2 (a) : Structure de l'amylopectine.....06

Figure I.2. (b) : Classification des chaînes et organisation en grappes de l'amylopectine...06

Figure I.3: Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (Grossissement×280).....07

Figure I.4: Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon. (a) le granule, formé d'anneaux semi-cristallins et amorphes (b) Zoom sur la structure interne : l'anneau semi-cristallin se compose d'arrangements de lamelles cristallines et de lamelles amorphes (c) Structure en grappe de l'amylopectine dans l'anneau semi-cristallin.....08

Figure I.5: Schéma représentatif de la plastification de l'amidon par un plastifiant.....09

Figure I.6 : Principaux familles de matrices.....14

Figure I.7 : Principaux types de renfort.....14

CHAPITRE II

Figure II.1:Etapes expérimentales de préparation des différents films.....20

Figure II.2 : Photographie de l'appareil FT-IR utilisée.....22

CHAPITRE III

Figure III.1: Photographies des films plastiques à base d'amidon thermoplastique renforcé ou non par l'organoargile.....24

Figure III.2: Spectre FT-IR de la matrice plastique à base d'amidon de maïs plastifié.....25

Figure III.3: Spectres FT-IR des films plastiques à base d'amidon de maïs avec différents taux d'argile.....26

Figure III.4 : Diffractogramme du film plastique à base d'amidon de maïs (matrice).....27

Figure III.5 : Diffractogramme de la matrice (à base d'amidon de maïs) et ses différents nanocomposites renforcés par (2, 4 et 6% en poids) d'argile.....27

Figure III.6 : Diffractogramme du film plastique à base d'amidon de pomme de terre (matrice).....	28
Figure III. 7 : Diffractogramme de la matrice (à base d'amidon de pomme de terre) et son nanocomposite renforcés par 2 % en poids d'argile.....	28
Figure III.8: Thermogrammes ATG et DTG des films à base d'amidon de maïs en présence de différentes teneurs en argile.....	30
Figure III.9: Thermogrammes ATG et DTG des films nanocomposites à base d'amidon de pomme de terre renforcés avec différentes teneurs en argile.....	30
Figure III.10: Thermogramme (DSC) du film plastique à base d'amidon de pomme de terre.....	32
Figure III.11: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des différents films à base d'amidon de maïs.....	33
Figure III.12 : Thermogrammes (DSC) de la matrice et ses différents films nanocomposites à base d'amidon de pomme de terre.....	34

Liste des Tableaux

CHAPITRE II

Tableau I. 1 : Propriétés de l'argile bentonite18

Tableau II.2 : Les propriétés du glycérol utilisé.....19

Tableau II.3 : Les différentes formulations réalisées.....20

CHAPITRE III

Tableau III.1: Températures maximales de décomposition des différents films F0, F2, F4 et F5 de maïs et F0', F2', F4' de pomme de terre.....31

Tableau III.2: Températures de dégradation et les pertes de masse correspondantes des différents films F0, F2, F4 et F5 de maïs et F0', F2', F4' de pomme de terre.....31

Tableau III.3: Résultats de la DSC pour les films nanocomposites à base d'amidon de pomme de terre renforcés avec différents pourcentages de l'argile bentonite.....34

Tableau III.4: Résultats de la DSC pour les films nanocomposites à base d'amidon de pomme de terre renforcés avec différents pourcentages de l'argile bentonite.....35

Introduction générale

Introduction Générale

Introduction Générale

Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté aux matériaux biodégradables. Cependant, leurs propriétés restent très au-dessous des polymères conventionnels d'origine fossile. Ainsi, pour dépasser ces limites liées à leurs propriétés médiocres, les biopolymères sont souvent renforcés pour combler les inconvénients rencontrés dans la matrice polymère. Les renforts utilisés sont généralement des particules rigides et plus récemment on s'intéresse de plus en plus aux renforts nanométriques qui donnent de meilleures propriétés. Les renforts les plus utilisés sont soit d'origine naturelle (cellulose, amidon,..), soit dérivés des produits pétroliers (noir de carbone) ou des minéraux (silice, argiles..). Ces derniers sont plus intéressants côté apport de la rigidité et la stabilité thermique. La matrice, étant biodégradable, le matériau composite ou nanocomposite final reste partiellement biodégradable. Les matrices polymères les plus utilisées sont les thermoplastiques et pour appuyer le caractère biodégradable et renouvelable, ces matrices sont généralement dérivées de biopolymères biosourcés comme l'amidon et qui entre aussi dans le contexte de valorisation de la biomasse. En effet, l'amidon est l'organe de réserve d'énergie des végétaux supérieurs et se présente sous la forme d'une poudre blanche constituée de grains micrométriques et est une matière première abondante, renouvelable, biodégradable, et bon marché. L'une des voies de valorisation est son utilisation en tant que matériau thermoplastique. L'amidon thermoplastique, obtenu par chauffage de grains natifs en présence d'un plastifiant, est un matériau biodégradable ayant des propriétés mécaniques comparables à celles du Polyéthylène basse densité.

Ainsi le but de ce travail est d'élaborer des films plastiques biodégradables à base d'un biopolymère, l'amidon, renforcé par des charges d'organoargile, connue pour ses propriétés remarquables, surtout par rapport à la stabilité thermique. Le composite final reste partiellement biodégradable pour la préservation de l'environnement tout ayant des propriétés pouvant concurrencer les plastiques conventionnels.

Le présent travail sera partagé en trois chapitres :

Le premier chapitre, qui concerne la partie bibliographique, abordera toutes les notions théoriques de base, en relation avec le thème et le travail réalisé. Ainsi, après avoir parlé des polymères, on s'intéressera à l'amidon, produit de base de notre bioplastique, sa

Introduction Générale

plastification, on parlera ensuite les renforts et plus particulièrement l'argile, et enfin, on introduira les composites/nanocomposites avec leurs propriétés.

Dans le deuxième chapitre, on expose les matériaux utilisés, le protocole expérimental suivi ainsi que les techniques d'analyse utilisées.

Le troisième chapitre sera consacré à l'illustration de tous les résultats trouvés accompagnée des discussions appropriés.

Enfin nous terminerons avec une conclusion générale où seront résumés toutes les enseignements tirés de ce travail avec les perspectives en vue.

Chapitre I :Partie Bibliographique

Chapitre I : Partie Bibliographique

I.1 Introduction :

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

I.2 Polymère :

Un polymère est une substance formée par la répétition d'un grand nombre de molécules de faible masse moléculaire (monomères). La liaison des monomères se fait lors de la réaction de polymérisation. Les polymères sont généralement classés en trois types : thermoplastiques, thermodurcissables et élastomères.

I.3 Les bioplastique et les thermoplastiques :

Les bioplastiques sont des plastiques fabriqués à partir de matières premières naturelles renouvelable le produit par modification ou par synthèse directe à partir de substances extraites du pétrole, du gaz naturel ou du charbon. Les matières thermoplastiques ou bioplastique ont des propriétés physicochimiques caractéristiques et se différencient par leur très grande diversité quant à leurs propriétés. Une de leurs caractéristiques majeures est qu'elles peuvent être moulées à la chaleur. Parmi les propriétés importantes de bioplastiques est leur caractère renouvelable et biodégradable.

I.4 Biodégradabilité :

Le traitement biologique, comme le compostage ou la digestion, est un procédé important dans la gestion des déchets plastiques biodégradables. Les organismes internationaux de normalisation ont développé et amélioré des méthodes d'essai standard pour confirmer la biodégradabilité des matériaux [03]. Les matières plastiques biodégradables répondent à des strictes afin de garantir leur biodégradabilité totale, la

Chapitre I Partie Bibliographique

qualité du compost et la sécurité du produit mais aussi afin de limiter l'emploi souvent abusif du terme biodégradable. La production et l'utilisation de matières plastiques biodégradables peuvent permettre de réduire considérablement l'accumulation de déchets solides toxiques pour l'environnement. D'après P,Feuilloley [04] un dictionnaire classique définit le terme biodégradable tel que : «*se dit d'un produit industriel qui, laisse a l'abandon, est détruit par les bactéries ou d'autres agents biologiques* ». Ceci présente le matériau biodégradable comme un matériau capable de prendre en charge sa propre élimination.

I.5L'amidon :

I.5.1Généralités :

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes supérieures. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matière première agricole telle que les céréales (30 à 70 %), les tubercules (60 à 90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon est la principale source d'énergie dans l'alimentation animale et humaine. La moitié de la production industrielle mondiale de l'amidon est destinée à l'alimentation humaine [05].

L'amidon trouve des applications dans divers secteurs industriels non alimentaires, notamment dans l'industrie du papier, l'industrie pharmaceutique, cosmétique et textile[06].

I.5.2 Structure de l'amidon :

L'amidon est un homopolymère du D-glucose. Il est formé de deux polymères de structures primaires différentes : l'amylose et l'amylopectine. L'amylose est une molécule quasi linéaire tandis que l'amylopectine est ramifiée. Il faut noter que l'amidon contient également des composants mineurs (lipides, protéines et minéraux) dont les teneurs varient avec l'origine botanique et la technologie d'extraction. La teneur en amylose varie également avec l'origine botanique de l'amidon entre 13 % et 35 %. L'amidon se présente sous forme de granules de taille variant de 1 à 100 μm qui ont une structure semi-cristalline qui résulte de l'organisation spatiale des macromolécules d'amylopectine et d'amylose.

I.5.2.1 Amylose :

L'amylose est un polymère linéaire constitué d'unités D-glucose liées par les liaisons de type $\alpha(1,4)$ (*figure I.1*). Pour un amidon donné, l'amylose se compose de chaînes présentant des degrés de polymérisation compris entre 500 et 6000 unités de glucose. La masse molaire de l'amylose varie de 105 à 106 g/mol. Les molécules d'amylose peuvent être faiblement ramifiées et ces ramifications sont d'autant plus nombreuses que la masse molaire est grande.

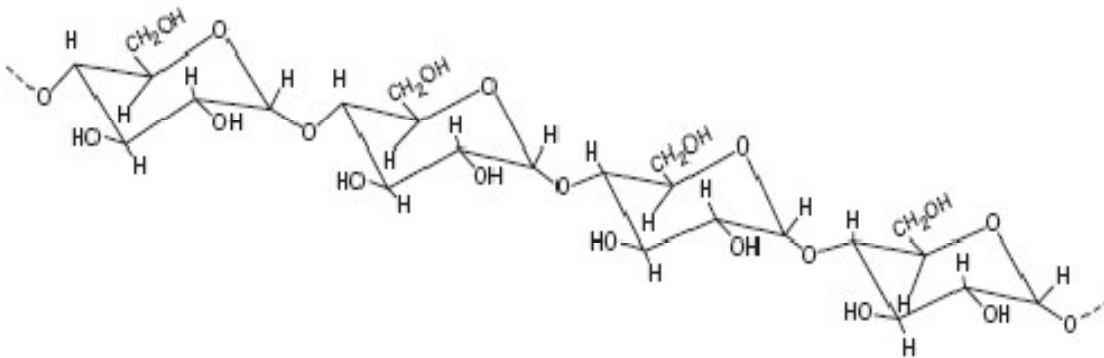


Figure I.1 : Structure de l'amylose [05]

La conformation et le mode de liaison de l'amylose lui permettent d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6, 7 ou 8 unités glucose par tour. Ces hélices forment des cavités hydrophobes qui confèrent à l'amylose sa capacité à complexer des molécules hydrophobes telles que l'iode, des acides gras ou des alcools. Cette capacité est utilisée pour la caractérisation analytique de l'amylose dans l'amidon. En effet, l'amylose a la capacité de lier 20% de sa masse à l'iode et forme un complexe présentant une coloration bleue qui est caractérisé par une longueur d'onde maximale d'absorption comprise entre 620 et 640 nm. La séparation de l'amylose se fait par fractionnement alcoolique notamment avec le butanol [07].

I.5.2.2 Amylopectine :

L'amylopectine est un polymère hautement ramifié constitué de centaines de chaînes d'unité de glucose, reliées principalement par des liaisons $\alpha(1,4)$ et par 5 à 6 % de liaisons $\alpha(1,6)$, responsables des ramifications (*figure I.2a*). Il est le constituant principal de la plupart des amidons (70 à 100 %).

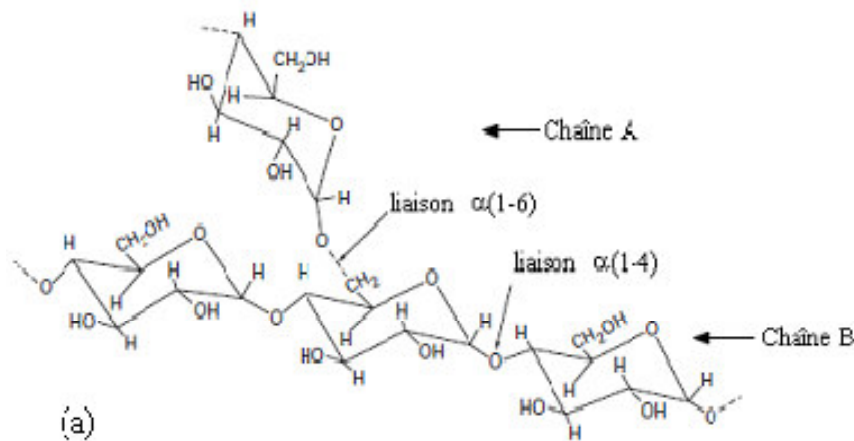


Figure I.2 (a) : Structure de l'amylopectine.

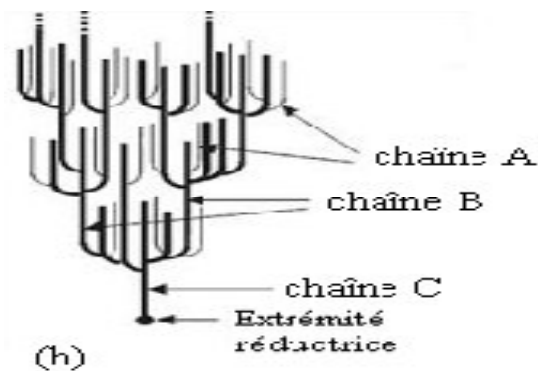


Figure I.2. (b) : Classification des chaînes et organisation en grappes de l'amylopectine [05].

L'amylopectine est constituée d'un ensemble de grappes de chaînes généralement classifiées A, B ou C. Les chaînes A, portées par les chaînes B, sont liées à la structure par des liaisons $\alpha(1,6)$ et sont les plus courtes avec un degré de polymérisation compris entre 12 et 20. Les chaînes B, sont reliées à l'unique chaîne C d'une macromolécule d'amylopectine qui porte l'unique extrémité réductrice, par des liaisons $\alpha(1,6)$. Les chaînes B portent une ou plusieurs chaînes A et/ou B (**Figure I.2.b**). Le degré de polymérisation moyen des chaînes B et C varie de 30 à 45.

Les différences structurales, liées à l'origine botanique, portent essentiellement sur le rapport chaînes longues/chaînes courtes qui serait de l'ordre de 5 pour les amylopectines de tubercules et de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales et légumineuses [05]. L'amylopectine a une masse molaire qui varie de 107 à 108 g/mol. Elle possède une faible capacité à lier l'iode (moins de 1 % en masse) ; le complexe formé de couleur brune est identifié à la longueur d'onde maximale de 540 nm.

I.5.3 Morphologie des grains d'amidon :

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire...), la composition (amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (*figure I.3*).

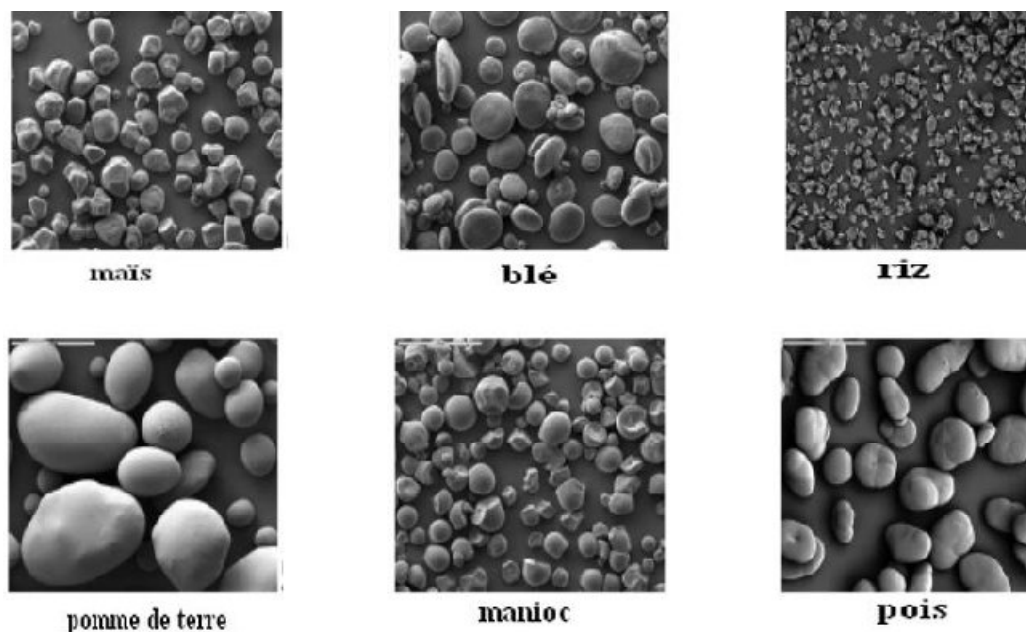


Figure I.3: Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (Grossissement $\times 280$) [05].

I.5.4 Structure semi-cristalline des grains d'amidon :

Les grains d'amidon sont des entités semi-cristallines, appelées sphérolites. Un sphérolite est un arrangement polycristallin, constitué de lamelles cristallines séparées par des lamelles amorphes. La croissance d'un sphérolite se fait à partir d'un point de nucléation central et est limitée par la croissance du sphérolite voisin ou par un obstacle tridimensionnel. La croissance du sphérolite est assurée par les branchements de la cristallite centrale. Dans le cas de l'amidon, l'amylopectine est la structure qui détermine l'organisation cristalline du granule (*Figure I-4*). Les chaînes courtes A, qui forment des doubles hélices gauches, forment les lamelles cristallines et les zones de branchements des chaînes A et B forment, avec les chaînes d'amylose, les domaines amorphes [08].

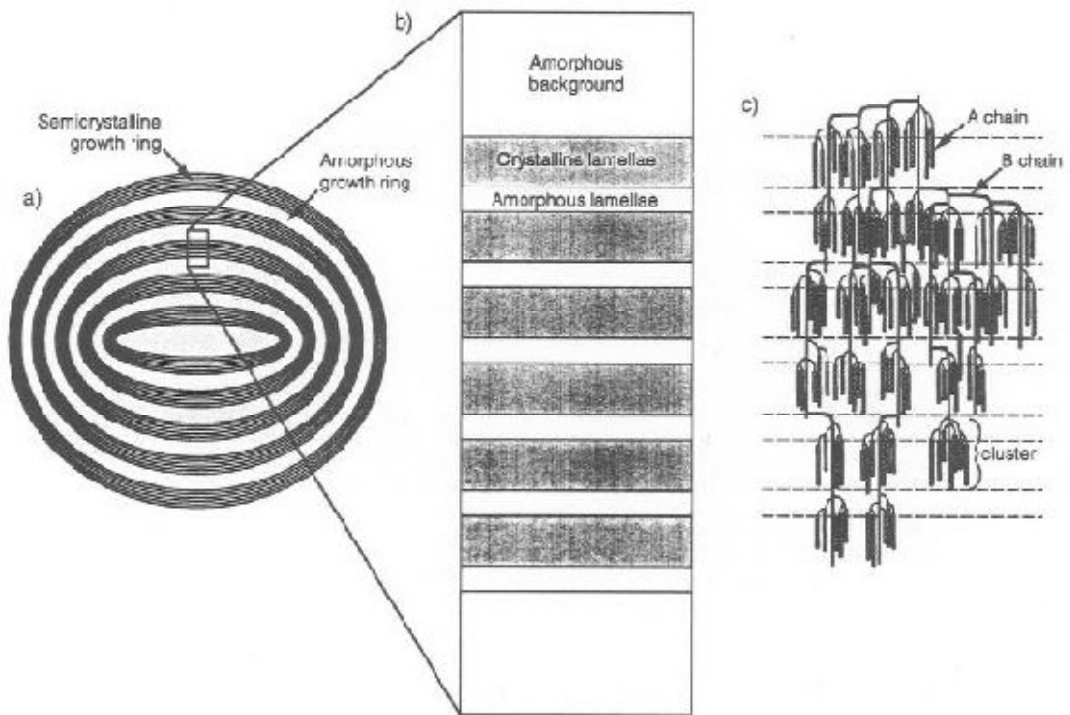


Figure 1.4: Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon. (a) le granule, formé d'anneaux semi-cristallins et amorphes (b) Zoom sur la structure interne : l'anneau semi-cristallin se compose d'arrangements de lamelles cristallines et de lamelles amorphes (c) Structure en grappe de l'amylopectine dans l'anneau semi-cristallin [09].

I.6 Amidon thermoplastique:

L'amidon sous forme de granulés, ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie. A l'état natif, Il possède une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, phénomène lié à la densité des interactions hydrogènes intermoléculaires. Il est ainsi nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique grâce à des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères. Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant et à des traitements hydro destruction de la structure cristalline de l'amidon [03] : plastification externe, ou par modification chimique : plastification interne.

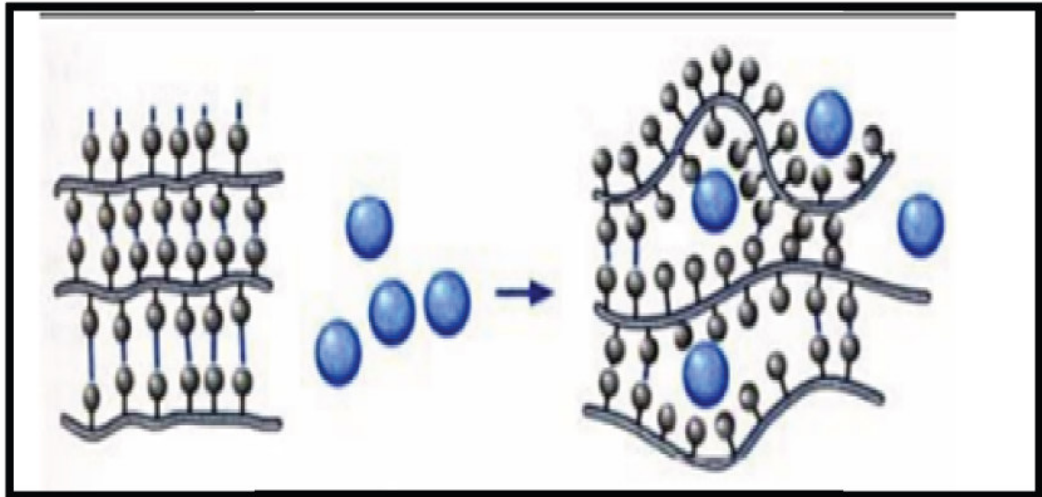


Figure I.5: Schéma représentatif de la plastification de l'amidon par un plastifiant.

Comme on peut le voir sur le schéma ci-dessous (*figure I.5*), le plastifiant (molécules bleues) va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogènes amidon/plastifiant. Cela va ainsi grandement augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) et une diminution de la température de fusion (T_f). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granulé d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise [10].

I.6.1 Plastifiants :

En général, les plastifiants sont les solvants du polymère qui permettent la fusion de la partie cristalline (destruction de la structure granulaire) et augmentent la mobilité des chaînes. Ce sont des composés de faible poids moléculaire capable de s'insérer entre les chaînes de polymères et de remplacer les interactions intermoléculaires par formation de liaisons hydrogène. Cette nouvelle interaction entre le plastifiant et le polymère donne naissance à un matériau de propriétés mécaniques et barrières (gaz et vapeur d'eau) améliorées. Parmi les plastifiants les plus courants, on peut citer : Les polyols. Dans la famille des polyols, le plastifiant le plus rencontré dans la littérature est clairement le glycérol. Le pouvoir plastifiant de ce dernier est très bon à partir de faibles températures ($\sim 60^\circ\text{C}$) dû à sa faible masse molaire et à son nombre important de groupes hydroxyles par molécule.

I.6.2 Préparation et propriétés de films à base de biopolymères:

Deux voies de préparation sont couramment utilisées pour les films plastiques: par voie sèche et par voie humide.

I.6.2.1 Mise en forme par voie sèche :

Les procédés de transformation utilisés sont les mêmes que ceux utilisés pour les polymères synthétiques. Parmi ces procédés on trouve : L'extrusion qui est un procédé de transformation en continu. Le matériau granulé est introduit dans un tube chauffé muni d'une vis sans fin. Le matériau ramolli et homogénéisé est poussé, comprimé puis passe à travers une filière à la sortie de laquelle la mise en forme est faite.

Le procédé par voie sèche requiert plus d'équipements que le procédé par voie humide et est l'approche utilisée dans les procédés industriels. Il conduit généralement à des films moins solubles car il permet la formation d'un réseau à fort enchevêtrement des chaînes polymériques [11]. Parmi les polysaccharides, l'amidon est très largement envisagé pour ce type d'utilisation. Les paramètres à prendre en compte sont ceux classiquement considérés dans les différentes techniques de transformation des matières thermoplastiques : viscosité, température de transition vitreuse, température de fusion, température de dégradation.

I.6.2.2 Mise en forme par voie humide :

Les macromolécules et autres constituants sont solubilisés dans un même solvant (eau, éthanol ou autre solvant organique) qui est ensuite évaporé pour obtenir un film solide. La solution filmogène est parfois chauffée et son pH peut être ajusté pour améliorer les propriétés du film [11]. Pour former un réseau filmogène tridimensionnel effectif, les interactions entre chaînes de biopolymères sont critiques. Ces interactions dépendent du polymère utilisé et des composants associés, de la température de séchage et de la vitesse de séchage, de l'humidité, du pH et de la concentration en plastifiant.

Pour former des films minces, le « *casting* » ou coulage est l'une des méthodes les plus utilisées. Elle consiste à étaler sur un support une solution ou un gel de polymère. L'épaisseur du film est déterminée par la concentration en polymère et par l'épaisseur initiale de la solution ou du gel qui est généralement ajusté par une barre d'étalement. Elle permet de produire de manière simple et peu coûteuse, à l'échelle du laboratoire, des films

dont la mise en œuvre et les propriétés sont assimilables à ceux produits par d'autres méthodes de voie humide, telles que le moulage par trempage ou le « spraying ». Dans le spraying, une solution de polymères est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes sur une surface et permet d'obtenir des films très fins. Dans le moulage par trempage, le moule est trempé dans la solution de la matière gélifiée à mettre en forme et se recouvre d'une couche homogène de gel de polymère. La durée du trempage détermine l'épaisseur du film.

I.6.3 Facteurs influençant les propriétés des films à base d'amidon :

En raison de leur coût faible, de leur caractère biodégradable et essources renouvelables [12]. Plusieurs travaux réalisés à ce jour mettent en évidence les propriétés des films à base d'amidon obtenus par casting [13 ; 14 ; 15]. Malgré des contraintes à la rupture tout à fait acceptables (30-60 Mpa), comparable au polyéthylène basse densité (30 Mpa), les matériaux à base d'amidon sont fragiles (Allongement à la rupture 6 %) [15]. La structure ramifiée de l'amylopectine qui gêne la formation des enchevêtrements explique renouvelable, les amidons sont des matériaux de choix pour la fabrication des films issus des valeurs médiocres de contraintes à la rupture ; l'amylose, de structure linéaire et souple, compense cette rigidité et sa teneur devient un paramètre important [15]. Les propriétés des films ainsi que les conditions de stockage et d'utilisations sont déterminées par la valeur de la température de transition vitreuse (T_g). Celle-ci peut être modifiée par l'adjonction de plastifiants. La teneur en eau qui détermine la structure semi-cristalline dans l'amidon natif, devient un paramètre d'influence des propriétés dans l'amidon amorphe car dans cet état, l'eau joue un rôle de plastifiant. La cristallinité de la matrice de polymère constitue également un paramètre et sera influencée par la masse molaire et la structure linéaire ou non des chaînes du polymère.

I.6.3.1 Température de transition vitreuse (T_g) et teneur en eau :

La transition vitreuse est un changement réversible dans un matériau amorphe ou semi-cristallin, durant lequel le matériau passe d'un état vitreux (dur voire cassant) à un état caoutchouteux (viscoélastique). Ce changement s'accompagne d'une variation importante des propriétés physiques, notamment des propriétés mécaniques (par exemple une chute du module d'élasticité) et est caractérisé par la température de transition vitreuse (T_g).

La teneur en eau influence la température de transition vitreuse et par conséquent les propriétés mécaniques. L'ajout d'eau augmente la distance intermoléculaire ou volume

Chapitre I Partie Bibliographique

libre des chaînes d'amidon et diminue la viscosité locale provoquant une augmentation de la mobilité moléculaire et ainsi un effet plastifiant [16]. La variation de Tg en présence de l'eau peut être calculée à partir des modèles de Gordon et Taylor (équation(1)) et de Couchman et Karaz (équation (2)).

$$T_g = (w_1 T_{g1} - k w_2 T_{g2}) / (w_1 + k w_2) \dots\dots\dots (1)$$

$$T_g = (w_1 \Delta C_p 1 T_{g1} + w_2 \Delta C_p 2 T_{g2}) / (w_1 \Delta C_p 1 + w_2 \Delta C_p 2) \dots\dots\dots (2)$$

w₁ et w₂ : fractions massiques respectives de polymère et d'eau.

k: constante empirique relative aux liaisons hydrogène entre le polymère et l'eau.

ΔC_p: variation de la capacité calorifique des composés purs au passage à la T_g.

I.6.3.2 Nature et teneur du plastifiant :

Les plastifiants sont des additifs qui améliorent la plasticité ou la flexibilité des polymères. Leur ajout permet de faciliter la mise en forme et a pour effet de diminuer la T_g.

En science des polymères, le mécanisme d'action du plastifiant est expliqué par la théorie du volume libre, initialement développé pour l'écoulement d'un fluide de sphères denses, et défini par le volume non occupé autour d'une sphère [17].

Des études sur l'effet de divers plastifiants (glycérol, sorbitol, diéthylène glycol, ...) sur les caractéristiques des films à base d'amidon [14] ont permis d'identifier les composés les plus efficaces. L'éthylène glycol et le diéthylène glycol sont les deux plastifiants les plus efficaces pour leur effet de diminution de la T_g de l'amidon. L'addition de 16 % (base sèche ; g/g) de plastifiant total (eau + plastifiant) permet d'abaisser la T_g en dessous de la température ambiante. Le glycérol et le sorbitol sont deux plastifiants connus de l'amidon qui sont les plus utilisés en raison de leur efficacité et de leur caractère alimentaire.

I.6.3.3 Cristallinité dans les films :

Les propriétés physiques des films de polymères sont influencées par la cristallinité du polymère. La cristallisation des polymères dépend de la masse molaire, de la température, du solvant utilisé, du degré de branchement du polymère, de l'humidité relative et de la température de séchage [18]. La cristallisation ne se produit presque pas aux températures inférieures à T_g (elle est extrêmement lente) mais se produit au-delà et est cinétiquement contrôlée par la différence T - T_g (T étant la température ambiante) [19].

Chapitre I Partie Bibliographique

La cristallisation dans les films d'amidon est influencée à la fois par la cristallisation de l'amylose (rapide) et la cristallisation de l'amylopectine (lente). Une augmentation de la cristallinité rend les films rigides en augmentant le module d'élasticité et la contrainte à la rupture mais diminue l'allongement à la rupture. Les cristaux agissent comme des noeuds de réticulation physique qui accroissent les contraintes et fragilisent ainsi le matériau.

I.7 Les composites au nanocomposite :

Le matériau hétérogène pourrait être qualifié de matériau composite [20]. Néanmoins, on donne généralement une définition plus restrictive. Un composite est un matériau constitué de deux phases (ou plus) non miscibles ayant des propriétés et des rôles différents. L'une continue est matrice et l'autre discontinue appelée le renfort. Les composants doivent être physiquement identifiés, il existe une interface distincte entre eux. Ce mélange possède des propriétés nouvelles et on recherche en les associant un ensemble de performances supérieures aux composants pris séparément. Le renfort assure souvent la tenue mécanique et la matrice, la cohésion et le transfert des efforts de renfort.

Ainsi, on peut résumer que le composite est constitué de deux phases :

- Ossature appelée **renfort**, présentant diverses architectures, qui assure la tenue mécanique,
- Protection appelée **matrice**, assurant la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le renfort, qui est généralement une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable).

I.6.1 La matrice :

La matrice est le composant essentiel d'un composite ou nanocomposite. Elle peut être de différents types (*figure I.6*). Elle a un rôle très important :

- Elle assure le lien fibre / matrice,
- Elle maintient le renfort dans sa position initiale,
- Assure la transmission des efforts.

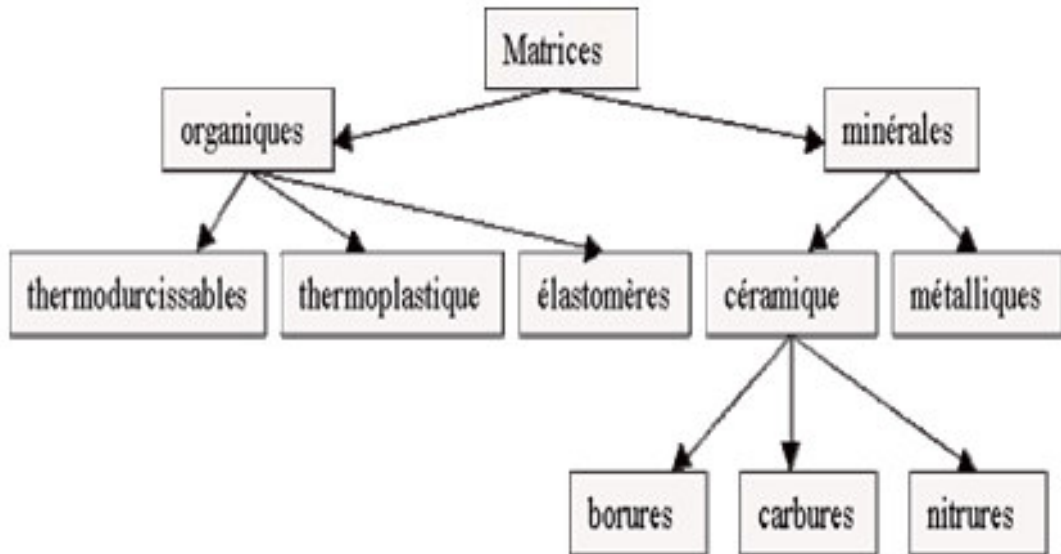


Figure I.6 : Principales familles de matrices.

Cependant, les matrices le plus utilisés dans les composites et nanocomposites sont les matrices polymères. Dans notre travail, on s'intéressera spécialement aux matrices thermoplastiques à base d'un biopolymère : l'amidon thermoplastique.

I.7.2 Le renfort :

Se présente le plus souvent sous forme fibreuse ou filamentaire assure l'essentiel des propriétés mécaniques.

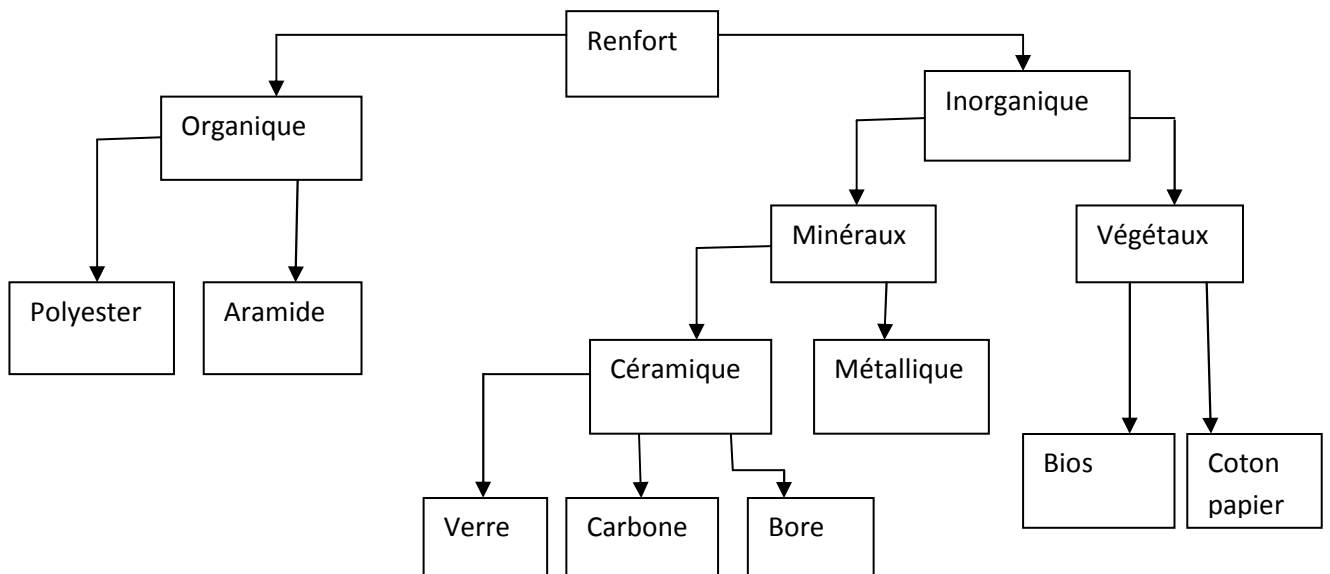


Figure I.7 Principaux types de renfort.

Aussi, le renfort peut être à l'échelle du micron (particules, fibres,...) ou nanométrique (nanoparticules, nanofibres, nanotubes et les plaques). Selon leurs tailles, on peut donc obtenir des composites ou des nanocomposites.

Parmi les renforts les plus utilisés et qui a été sujet de beaucoup de recherche, on peut citer l'argile.

I .7.2.1 L'argile:

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines. Leur pureté peut affecter les propriétés finales des nanocomposites. Cependant, beaucoup de variétés d'argiles sont des aluminosilicates avec une structure qui se compose de feuillets tétraédriques de silice collées sur de l'alumine octaédrique. Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont divisées en types :

- * Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
- * Argiles anioniques, plus rare dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser [21].

I.7.2.2 La Bentonite :

I.7.2.2.1 Types de la bentonite :

Il existe deux types de bentonites :

- la bentonite à base de sodium, qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut adsorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la recherche géothermique.
- la bentonite à base de calcium (pascalite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques dont les résultats restent à prouver, notamment dans le domaine du système digestif. Des tribus indigènes d'Amérique du Sud, d'Afrique et d'Australie ont longtemps employé l'argile de bentonite pour cet usage.

En raison de ses fonctionnalités rhéologiques, la bentonite a un comportement thixotrope. Des petites quantités de bentonite en solution aqueuse forment un mélange visqueux, dont la viscosité baisse lorsque l'effort mécanique qui lui est appliqué augmente [22].

I.7.2.2 Propriétés de la bentonite :

À concentration élevée (60 g/l), les solutions de bentonite prennent la texture d'un gel [22].

Parmi les propriétés les plus remarquables de la bentonite sont celles liées à la stabilité thermique. Cette dernière est généralement évaluée par analyse thermogravimétrique sous atmosphère inerte ou oxydante de manière générale. La température de dégradation des polymères est augmentée après l'incorporation de silicates lamellaires exfoliés ce qui valorise ces polymères et permet leur utilisation à de plus haute température, cette amélioration de la stabilité thermique est fortement dépendante de l'état de dispersion de la charge au sein du polymère.

La bentonite est aussi connue pour ses propriétés mécaniques très intéressantes et qui ont été exploitées dans beaucoup de recherches d'où son utilisation comme renfort dans les matrices polymères.

I.7.3 Interphase renfort/matrice :

Il existe aussi, entre les deux phases : la matrice et le renfort, une zone de liaison, appelée interphase et qui peut jouer un rôle prépondérant sur les propriétés finales du composite en assurant une bonne cohésion entre les deux phases avec des interactions charge (renfort)/matrice.

Les interactions charge/matrice s'établissent directement (cas du noir de carbone) ou doivent être générées par des agents de couplage (cas de la silice). La densité effective de nœuds de réticulation peut être déterminée par des mesures d'orientation de chaînes ou plus couramment, par des mesures de gonflement à l'équilibre [23 ; 24].

On peut aussi trouver d'autres constituants complémentaires dans les composites : les charges et les additifs.

I.7.4 Charges et additifs :

Les charges et additifs sont incorporés dans un matériau composite pour:

- Modifier la couleur
- Modifier sensiblement les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques
- Réduire le coût
- Résister au feu
- Diminuer le retrait
- Faciliter le démoulage
- Améliorer la résistance au vieillissement
- Modifier la densité du matériau

I.7.5 Les propriétés des composites et nano composites :

Le composite hérite généralement des propriétés de la matrice, constituant de base. Cependant, par l'introduction de renforts, on cherche l'amélioration de certaines propriétés propres aux renforts. Ainsi, on mélange la flexibilité d'une matrice polymère avec la rigidité et d'un renfort. Les améliorations recherchées généralement des propriétés concernent les propriétés thermiques (température de transition vitreuse et de décomposition), les propriétés mécaniques,....

Chapitre II : Partie Expérimentale

Chapitre II Partie Expérimentale

II.1 Introduction :

Après une revue bibliographique générale sur le sujet de ce travail, dans le présent chapitre nous allons détailler le procédé à fabrication de films à base d'amidon de maïs et de pomme de terre renforcés (nanocomposites) par l'argile. Les techniques de caractérisations structurales et des principales propriétés des films obtenus ont été expliquées.

II.2 Matériaux utilisés :

II.2.1 L'amidon :

L'amidon de maïs utilisé pour la préparation de la matrice thermoplastique et ses différents films composites est de deux types : l'amidon de maïs (commercial, la Maïzéna) et l'amidon de pomme de terre (préparé à partir de la pomme de terre).

II.2.2 Le glycérol :

Dans cette étude, le glycérol est utilisé comme plastifiant, en plus de l'eau. Il a été pourchassé de chez VWR, PROLABO. C'est un liquide visqueux transparent et soluble dans l'eau.

Tableau II.1 : Les propriétés du glycérol utilisé.

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

II.2.3 L'argile :

Tableau I.2 : Propriétés de l'argile bentonite :

Caractéristiques	Unités	Résultats (DELLITE®67G)
Couleur		blanc
Humidité	%	3 (max)
Perte au feu	Masse%	43 – 48
Taille des particules (sèches)	Micron	7-9 (moyen)
Taille des particules après dispersion	Nm	1x500 (moyen)
Masse spécifique	g/cm ³	1.7
Densité granulométrique	g/cm ³	0.45

L'argile utilisée dans le présent travail, est une organoargile traitée. Elle est utilisée comme renfort pour la fabrication des composites/nanocomposites.

II.2.4 Autres produits :

L'acide chlorhydrique, obtenu de chez Sigma-Aldrich de concentration 37%, a été utilisé pour la déstructuration de l'amidon dans la solution pour aider la séparation de l'amylopectine et l'amylose et donc faciliter le passage de cette dernière dans la solution.

L'hydroxyde de sodium (NaOH) sert à diminuer la viscosité du mélange et de neutraliser ce dernier après l'ajout de HCl. Il a été pourchassé de chez Sigma-Aldrich.

II.2.5 Préparation des films d'amidon thermoplastique:

Les films à base de l'amidon de maïs ont été préparés par moulage par coulée (casting), la technique la plus utilisée à l'échelle du laboratoire, en utilisant des suspensions d'amidon de maïs, d'eau distillée et de plastifiant (le glycérol).

L'amidon de maïs (5g) a été dispersé dans de l'eau distillée (100ml) avec le glycérol (30% en poids par rapport au mélange amidon/glycérol) sous agitation magnétique. 2ml d'HCl (0,1mol/l) ont été ensuite ajoutés pour la bonne dissociation de l'amidon dans le mélange. Le mélange est enfin chauffé à la température 72°C pendant 15 à 20min, toujours sous agitation magnétique. Enfin, 1ml de NaOH (0,1mol/l) ont été ajoutés vers la fin pour diminuer la viscosité du mélange.

Chapitre II Partie Expérimentale

Le mélange est enfin coulé sur une plaque de verre rectangulaire et laissé pour séchage à température ambiante pendant une semaine ou à 35°C pendant 48heures. Une fois le film sec, il pourra être décollé facilement

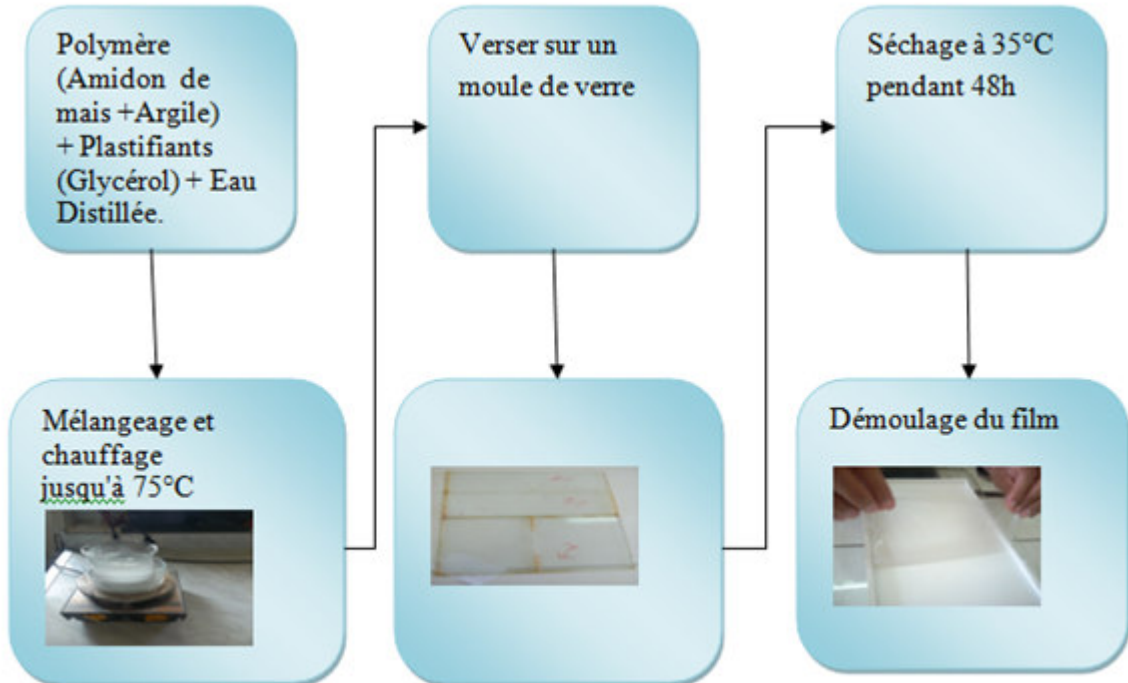


Figure II.1: Etapes expérimentales de préparation des différents films.

L'élaboration des différents composites a été réalisée de la même manière que celle de la matrice amidon thermoplastique. En effet, au mélange Amidon/eau/glycérol, différentes quantités d'argile, correspondantes au taux (2, 4 et 6% en poids), ont été ajoutés après le glycérol sous agitation magnétique pour maintenir la bonne dispersion de la charge.

Les différents films : matrice amidon thermoplastique et ses différents composites réalisées dans ce travail sont représentées dans le **tableau II.3** suivant :

Tableau II.3 : Les différentes formulations réalisées.

Films d'amidon de maïs	Amidon de maïs(g)	Films d'amidon de pomme de terre	Amidon de pomme de terre (g)	Argile (%)	Glycérol (g)	L'eau (mL)	NaOH (mL)	HCl (mL)
F0	5	F'0	5	0	2.14	95	1	2
F2	5	F'2	5	2	2.14	95	1	2
F4	5	F'4	3	4	2.14	95	1	2
F5	4	/	/	6	2.14	95	1	2

Les différents films ont été stockés dans une chambre d'humidité relative d'environ 60% et à une température de 25°C.

II.3 Techniques de caractérisation :

Les films préparés ont été caractérisés par différentes techniques pour l'évaluation de leurs différentes propriétés.

II.3.1 Analyse par diffractométrie des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffractométrie des rayons X (DRX) de la matrice et ses différents composites pour étudier l'évolution de leurs structures atomiques et surtout la cristallinité.

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

Où : λ =longueur d'onde en angströms, d = distance réticulaire en angströms et θ = angle de diffraction ou de réflexion en degrés.

Les diffractogrammes ainsi obtenus, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence **PDF-ICDD** (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

L'appareil utilisé est le *Diffractomètre PANalytical: XPERT-PRO* avec un tube radiogène céramique à anticathode de cuivre et la puissance du générateur à RX: 40 mA, 45 kV. Les logiciels d'acquisition et de traitement des données sont *DataCollector de PANalytical* et *HighScore Plus de PANalytical* respectivement.

Les conditions d'utilisation sont :

Longueur d'onde CuK α [Å]: 1,5418

Angle de départ [°2Th.]: 2,0000

Angle final [°2Th.]: 70,0000

Taille du pas [°2Th.]: 0,0170

Temps du pas [s]: 87,2256

II.3.2 La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie moyenne infrarouge est beaucoup utilisée pour l'étude de la structure des molécules pour des applications chimiques. La technique était limitée essentiellement par la lenteur d'acquisition des spectres car la séparation des longueurs d'onde était réalisée séquentiellement par un monochromateur dispersif (prisme ou réseau). Depuis près de vingt ans, grâce à l'utilisation de l'interférométrie et la transformée de Fourier (TF), l'application de la spectroscopie IR s'est généralisée dans tous les domaines d'investigation. Les spectromètres IR à transformée de Fourier (IRTF) peuvent de nos jours concurrencer les techniques utilisées en routine dans les laboratoires.



Figure II.2 : Photographie de l'appareil FT-IR utilisée

Un spectromètre IRTF comporte essentiellement cinq parties : • Une source lumineuse

- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires dépendant de la technique spectroscopique employée et le mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre IRTF peut comporter un ou plusieurs détecteurs.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

L'analyse a été réalisé sur la matrice à base d'amidon de maïs thermoplastique et ses composites renforcés par l'organoargile. Les groupements fonctionnels présents dans ces nouvelles compositions par rapport à la matrice seront étudiés. L'intervalle utilisé est entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

II.3.3 Analyse Thermique :

L'étude thermique a été réalisée par deux analyses : l'analyse thermogravimétrique (TGA) et l'analyse par la calorimétrie à balayage (DSC).

II.3.3.1 Analyse Thermogravimétrique (TGA) :

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

L'échantillon (5 à 10 mg) est mis dans un récipient inerte, réfractaire. Le récipient est fixé à une micro balance. L'échantillon est chauffé de 20 à 600°C avec une vitesse de 10°C/min. Un thermocouple mesure la température de l'échantillon. Le poids est mesuré en fonction de la température. La microbalance est normalement sous atmosphère inerte (Azote) afin d'éviter l'oxydation. Le résultat de ce test est la réduction du poids par évaporation ou désintégration. Les changements en poids donnent une idée du taux présent et la température donne une idée de la nature du produit.

II.3.3.2 Calorimètre différentiel à balayage (DSC) :

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet d'étudier la stabilité thermique à travers l'évolution des températures de transition vitreuse des différents films composites/nanocomposites en comparaison avec la matrice d'amidon thermoplastique. Le calorimètre différentiel à balayage utilisé est de marque Q 100 de chez TA Instruments. Le test a été réalisé sur environ une masse allant de 5 à 10mg des échantillons des films et de l'amidon. Deux cycles de chauffage ont été utilisés. L'échantillon est d'abord chauffé à une vitesse de chauffage de 10°C/min jusqu'à 200°C, suivi d'un refroidissement jusqu'à 0°C à une vitesse de 30°C/min puis un deuxième chauffage jusqu'à 200°C à une vitesse de 10°C/min sous une purge d'azote à fin d'éviter la dégradation par oxydation.

Chapitre III : Résultats et Discussions

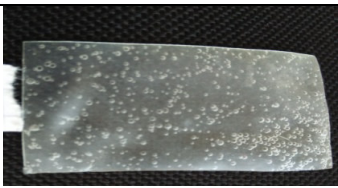




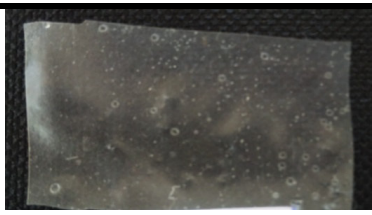

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 Introduction

Après avoir détaillé les étapes du procédé suivi pour l'élaboration des films plastiques nanocomposites à base d'amidon ainsi que les différentes techniques de caractérisation dans le chapitre II, on procédera dans le présent chapitre à l'étalement des différents résultats trouvés avec les discussions adéquates pour essayer de tirer les enseignements de ce travail.

III. 2 Obtention des films

Les films obtenus ont été facilement démoulés. Ils sont transparents, minces, ductiles et résistants. La *figure III.1*, représente les photographies des différents films obtenus.

<i>Films plastiques à base d'amidon de maïs.</i>	<i>Films plastiques à base d'amidon de pomme de terre.</i>
 Matrice	 Matrice
 Matrice + 2%Argile	 Matrice + 2% Argile
 Matrice + 4%Argile	 Matrice + 4% Argile
 Matrice + 6%Argile	

FigureIII.1: Photographies des films plastiques à base d'amidon thermoplastique renforcés ou non par l'organoargile.

III.3 Caractérisations des films plastiques:

III.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FT-IR):

Les spectres FT-IR de l'amidon thermoplastique et de ses nanocomposites sont représentés sur la *figure III.2 et III.3* respectivement.

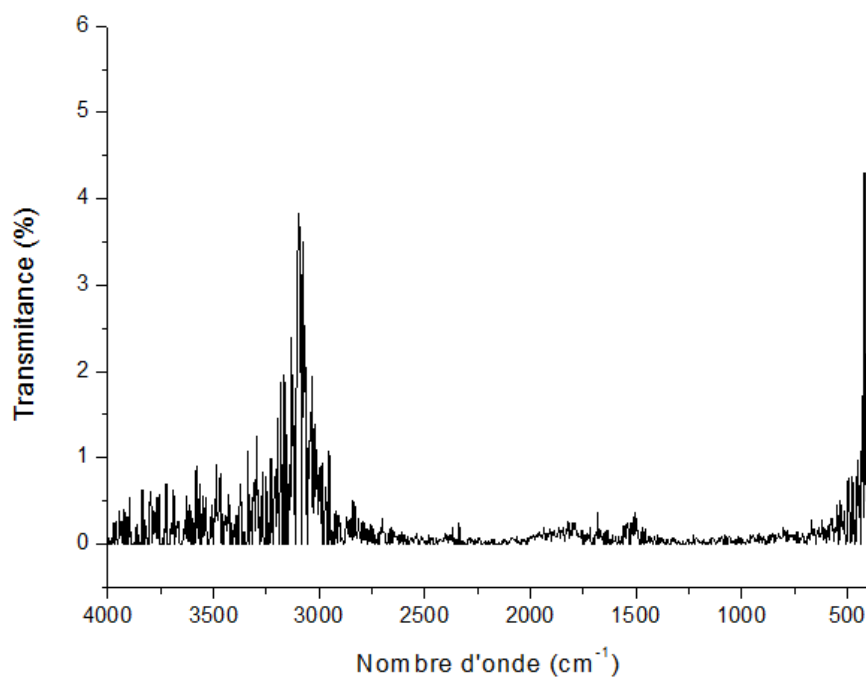


Figure III.2: Spectre FT-IR de la matrice plastique à base d'amidon de maïs plastifié.

On remarque tout d'abord que le spectre FT-IR de la matrice n'est pas net, ceci peut être dû à la présence d'une grande quantité d'eau dans le film par rapport aux autres nanocomposites. Cependant, on peut observer que l'allure générale correspond à celle de l'amidon surtout avec les pics caractéristiques des groupements OH vers les nombres d'onde 3300cm^{-1} et 3500cm^{-1} .

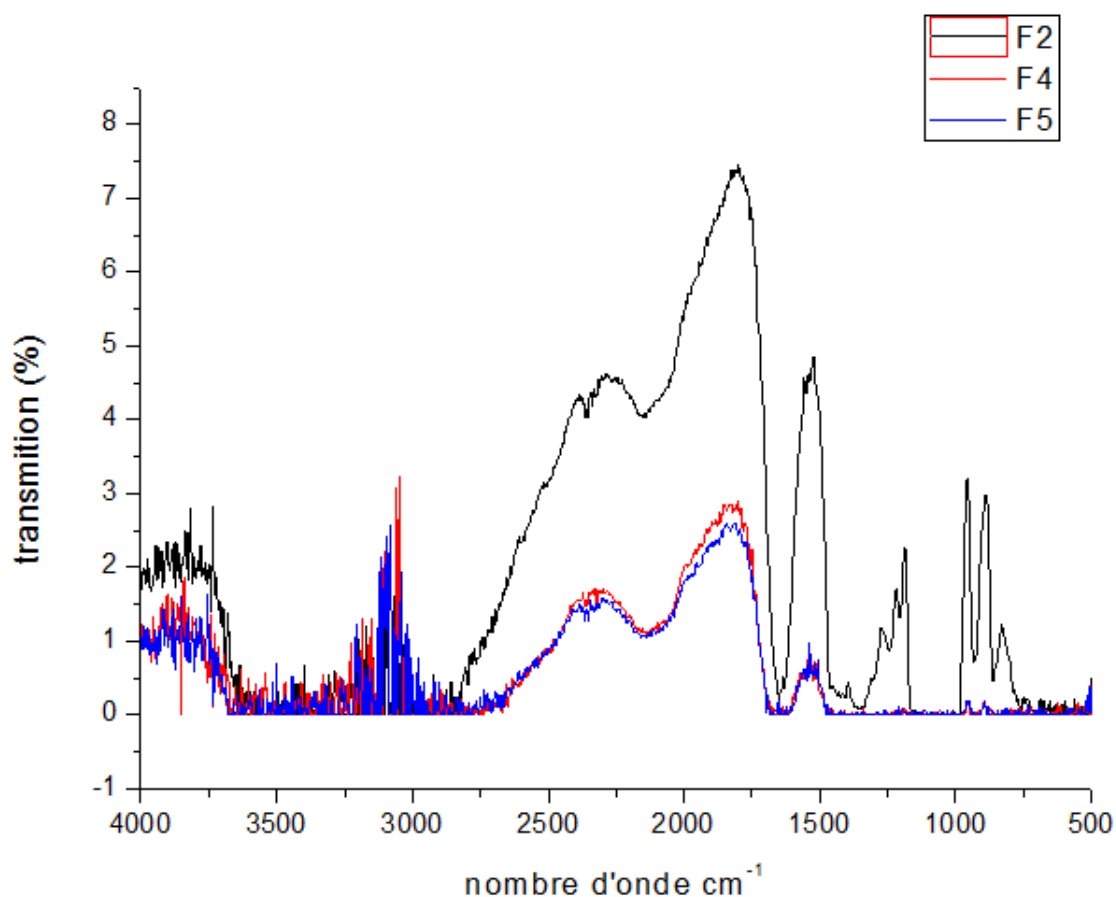


Figure III.3: Spectres FT-IR des films plastiques à base d'amidon de maïs avec différents taux d'argile.

Les spectres représentés sur la figure montrent allure semblable au spectre typique de l'amidon avec les bandes larges correspondantes aux groupements OH vers les nombres d'onde entre 3300 et 3600 cm^{-1} .

Aussi, on peut observer l'apparition d'une large bande de vibration dans l'intervalle de longueur d'onde de 900 à 1300 cm^{-1} correspond à la liaison Si-O sur les spectres infrarouge des films nanocomposites par rapport à la matrice. En effet ce résultat confirme l'établissement de réticulation entre les atomes de Silicium à la surface de l'organoargile (le renfort) avec les oxygènes des groupements OH de l'amidon de la matrice. Des résultats similaires ont été obtenus dans des travaux précédents comme celui de M. A. KARAKASSIDES et al. [22].

III.3.2 L'analyse de diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) des films nanocomposites a été réalisée pour la caractérisation et l'évaluation de l'évolution de la cristallinité avec le renforcement de la matrice et à la constitution atomique des matériaux.

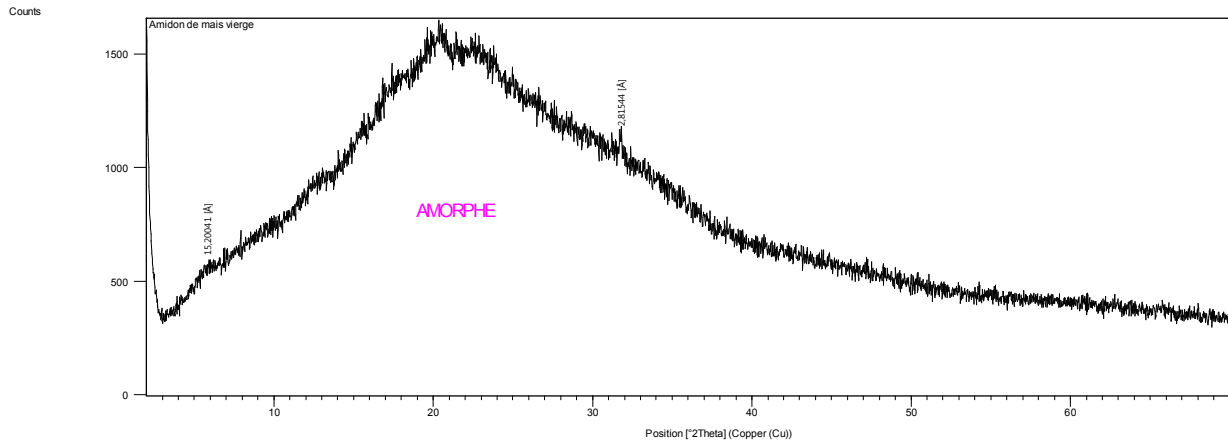


Figure III.4 : Diffractogramme du film plastique à base d'amidon de maïs (matrice).

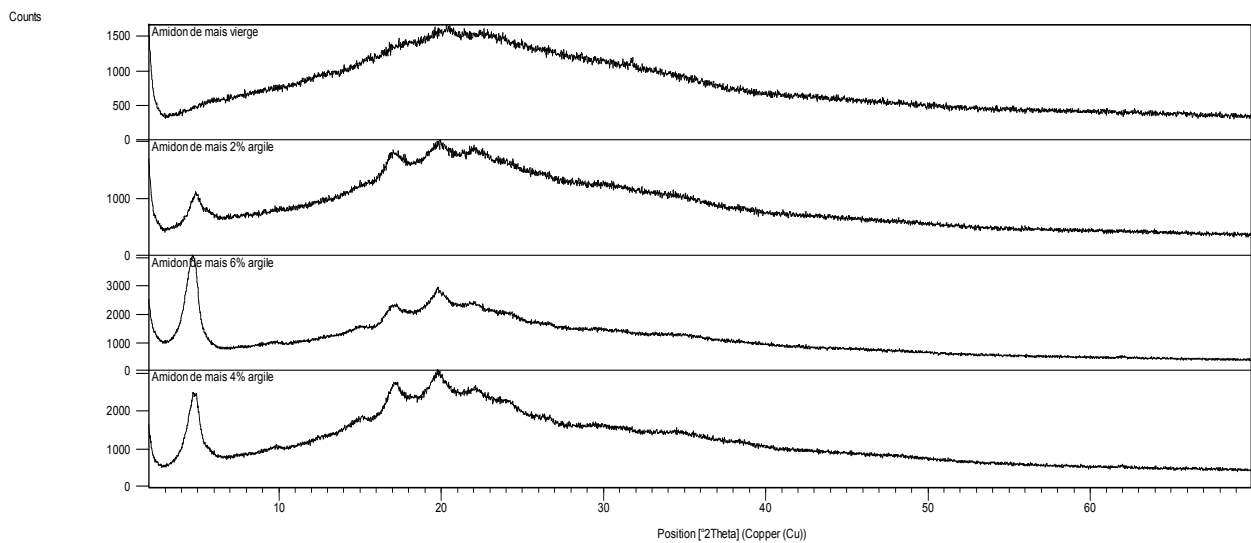


Figure III.5 : Diffractogramme de la matrice (à base d'amidon de maïs) et ses différents nanocomposites renforcés par (2, 4 et 6% en poids) d'argile.

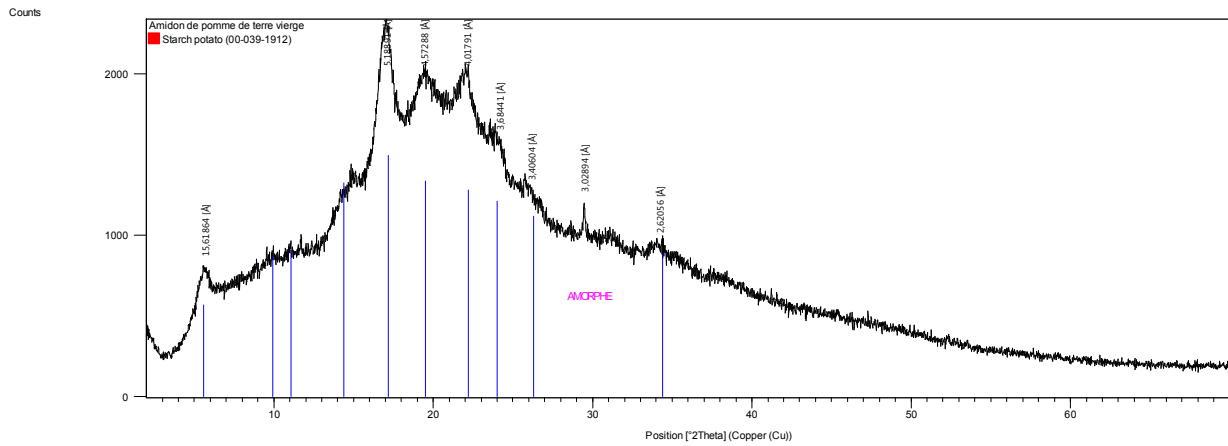


Figure III.6 : Diffractogramme du film plastique à base d'amidon de pomme de terre (matrice).

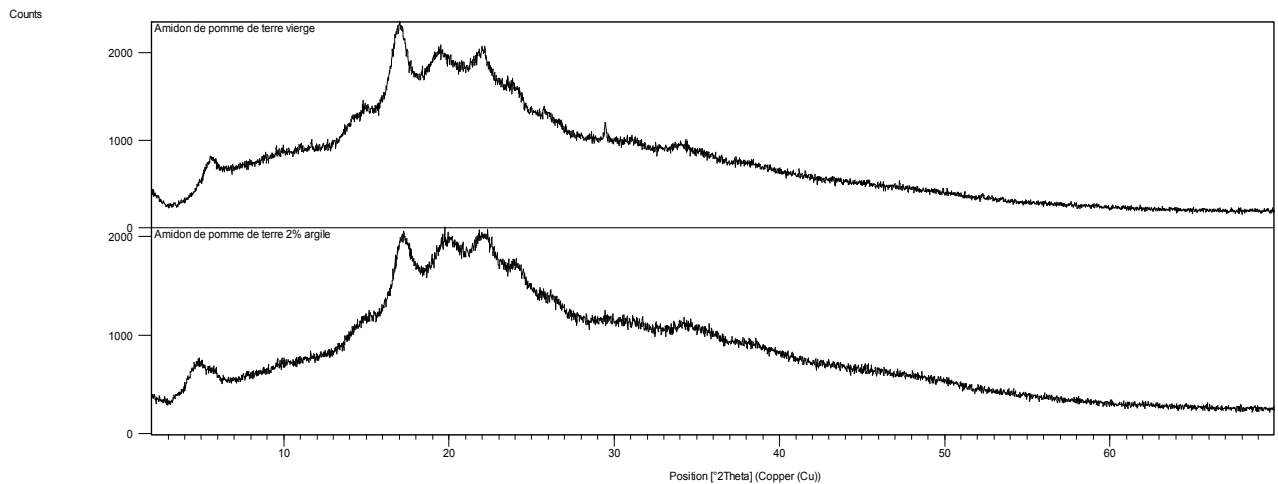


Figure III. 7 : Diffractogramme de la matrice (à base d'amidon de pomme de terre) et son nanocomposite renforcés par 2 % en poids d'argile.

L'analyse minéralogique par diffractométrie des rayons X ne porte que sur la partie cristallisée de l'échantillon et dans les limites de détection de cette technique d'investigation, la phase amorphe échappe donc à cette technique.

Les **figure III.4, 5, 6 et 7**, illustrant les diffractogrammes DRX des films thermoplastiques à base d'amidon de maïs et de pomme de terre respectivement montrent des réflexions de l'amidon correspondants aux pics caractéristiques des polymorphes A et B les valeurs de $2\theta=15,2^\circ$, $17,2^\circ$, $19,5^\circ$ et $22,2^\circ$ comme il a été déjà rapporté dans des travaux précédents [23]. Le pic apparu vers les $2\theta=5,6^\circ$, il est caractéristique du type cristallin attribué à la

recristallisation de l'amylopectine. Cependant on remarque nettement que ce dernier pic est plus important dans le diffractogramme du film plastique à base d'amidon de pomme de terre, ceci est sûrement dû au taux élevé de l'amylopectine dans dernier. Sur les diffractogrammes des différents films nanocomposites, on observe l'apparition d'un pic de faible intensité vers $2\theta=4^\circ$ avec une distance interfoliaire d'environ 25\AA , qui est caractéristique à la structure cristalline de l'argile. En effet, on remarque l'augmentation de ce pic et donc de la cristallinité du matériau avec le taux de renfort, l'argile, (de 0 à 6% en poids) pour les films à base d'amidon de maïs et de (0 à 4% en poids) pour les films à base de l'amidon de pomme de terre. Aussi, on observe un décalage des pics correspondants à la partie amorphe de la matrice vers les faibles intensités, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la distance interfoliaire de l'argile et l'introduction des chaînes de la matrice conduisant à une bonne homogénéité. En effet, la dispersion de l'argile au sein de l'amidon joue un rôle important sur la cristallinité des films obtenus en l'améliorant.

III.3.3 Propriétés thermique

III.3.3.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour l'étude de la stabilité thermique avec le renforcement de la matrice amidon thermoplastique avec l'argile à travers l'évaluation des températures de décomposition et de dégradation. Les thermogrammes (ATG) et les thermogrammes différentiels (DTG) des différents films nanocomposites préparés à base de l'amidon de maïs et de pomme de terre, renforcés par l'organoargile (bentonite) sont représentés sur la *figure III.8 et III.9* suivantes :

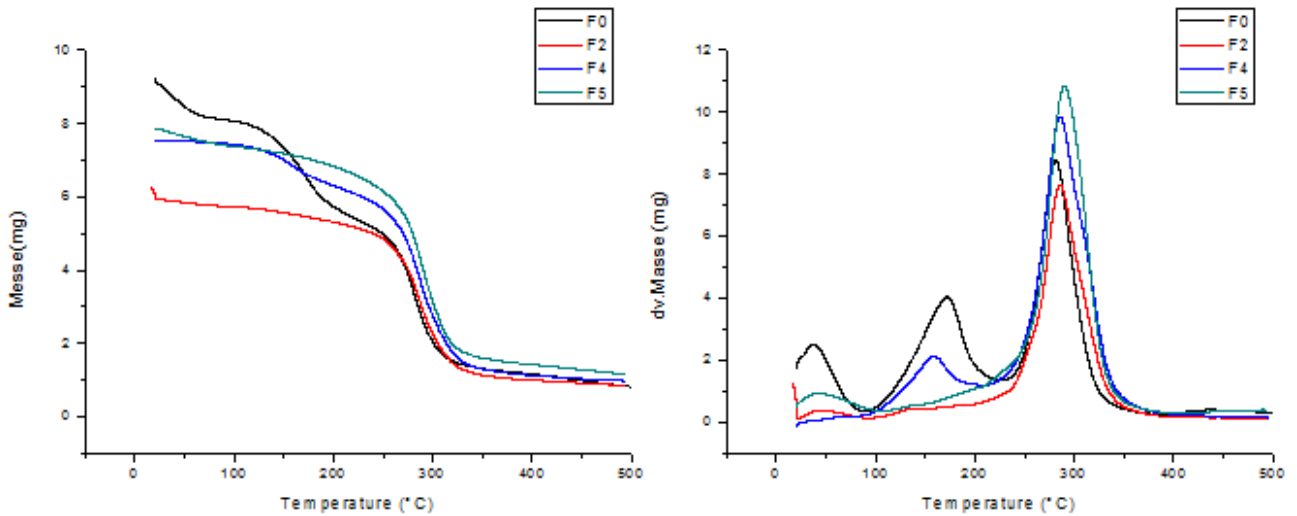


Figure III.8: Thermogrammes ATG et DTG des films à base d'amidon de maïs en présence de différentes teneurs en argile

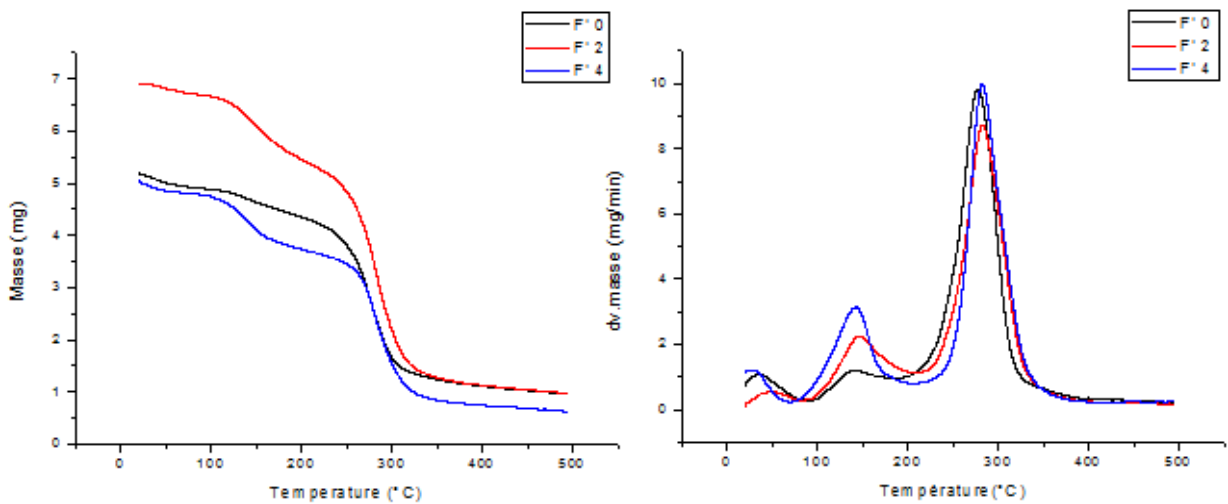


Figure III.9: Thermogrammes ATG et DTG des films nanocomposites à base d'amidon de pomme de terre renforcés avec différentes teneurs en argile.

Les thermogrammes (ATG) illustrés sur la **figure III.8 et III.9** représentent les pertes de masse des différents échantillons nanocomposites, lorsque ces derniers sont soumis à un flux thermique dans la gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 500°C.

Chapitre III Résultats et Discussions

On peut distinguer trois décompositions sur les différents thermogrammes: la première décomposition se situe dans l'intervalle de température de 30-80°C, correspond à l'évaporation de l'eau présente dans les films ; la seconde décomposition se situe entre 120-210°C correspond à l'évaporation du plastifiant, le glycérol ; et la troisième décomposition se situe dans l'intervalle de température allant de 220 à 330°C correspondant à la décomposition du matériau nanocomposite et donc représente sa température de dégradation (Td) qui correspond aussi à la plus grande perte de masse. Le **tableau III.1** reporte les températures maximales et les pertes de masse correspondant aux décompositions thermiques des matrices à base de l'amidon de maïs et de pomme de terre et leurs films nanocomposites renforcés avec différents taux (0, 2, 4 et 6% en poids):

Tableau III.1: Températures maximales de décomposition des différents films F0, F2, F4 et F5 de maïs et F'0, F'2, F'4 de pomme de terre.

<i>Argile (%)</i>	<i>Films d'amidon de maïs</i>	<i>Td1 (°C)</i>	<i>Td2 (°C)</i>	<i>Td3 (°C)</i>	<i>Films d'amidon de pomme de terre</i>	<i>Td1 (°C)</i>	<i>Td2 (°C)</i>	<i>Td3 (°C)</i>
0	F0	39.78	171.11	281.45	F'0	36.39	138.63	277.43
2	F2	48.63	135.31	288.14	F'2	47.74	145.56	282.72
4	F4	/	156.93	286.03	F'4	32.72	141.87	282.42
6	F5	/	41.92	290.14	/	/	/	/

Comme il a été expliqué plus haut, les températures maximales, les plus élevées des trois températures de décomposition, s'associent aux plus grandes pertes de masse et donc à la dégradation thermique des composés. Le **tableau III.2**, ci-après reporte leur évolution à travers la nanocomposition des différents films composites ainsi que les pertes de masse correspondantes.

Tableau III.2: Températures de dégradation et les pertes de masse correspondantes des différents films F0, F2, F4 et F5 de maïs et F'0, F'2, F'4 de pomme de terre.

<i>Argile (%)</i>	<i>Films à base d'amidon de maïs</i>			<i>Films à base d'amidon de pomme de terre</i>		
	<i>Films nanocomposites</i>	<i>Td (°C)</i>	<i>Perte de masse (%)</i>	<i>Films nanocomposites</i>	<i>Td (°C)</i>	<i>perte de masse (%)</i>
0	F0	281.45	43.78	F'0	277.43	59.21
2	F2	288.14	45	F'2	282.72	54.04
4	F4	286.03	61.45	F'4	282.42	54.57
6	F5	290.14	70.90	/	/	/

D'après les thermogrammes représentés sur les *figures III.8 et III.9* et d'après les résultats reportés sur les *tableaux III.1 et III.2*, on remarque une augmentation de la température de dégradation des nanocomposites avec le renforcement de la matrice mais aussi avec le taux de renfort passant de 281,45°C pour la matrice à base d'amidon de maïs à 290,14°C pour la matrice renforcée avec 6% en poids d'organoargile. Pour les films à base d'amidon de pomme de terre, la température de dégradation passe de 277,43°C pour la matrice à 282,42°C pour la matrice renforcée par 4% en poids d'organoargile. Ainsi, on observe nettement l'augmentation des températures de dégradation avec le renfort indiquant une amélioration de la stabilité thermique. Ces résultats confirment ceux trouvés dans l'analyse de DSC qui concordent aussi avec ceux de littérature.

III.3.3.2 Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) :

L'analyse de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des films composites à base d'amidon de maïs et de pomme de terre, plastifié, renforcés par l'argile bentonite a été utilisée pour l'étude de la stabilité thermique à travers le suivi de l'évolution de la température de transition vitreuse (Tg).

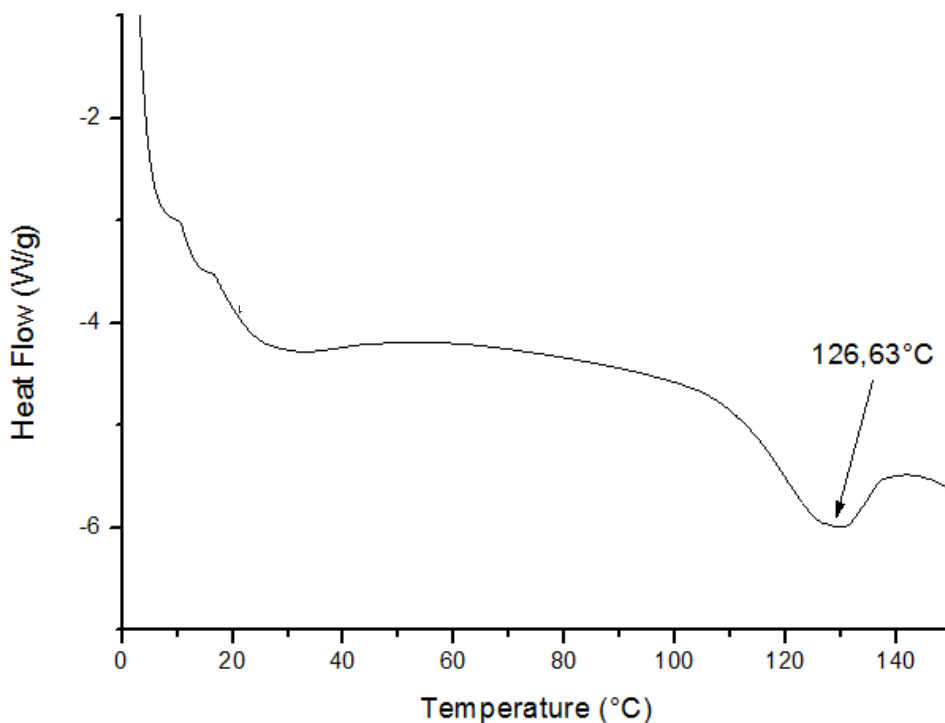


Figure III.10: Thermogramme (DSC) du film plastique à base d'amidon de pomme de terre.

Chapitre III Résultats et Discussions

D'abord du thermogramme de la matrice amidon thermoplastique, représenté sur la **figure III.10**, on peut observer tout d'abord la présence d'un endotherme correspondant à la fusion de l'amidon thermoplastique vers la température de 126,63°C qui représente sa température de fusion.

Les **figures III.11 et III.12**, ci-dessous, représentant les différents thermogrammes de la matrice et de ses différents nanocomposites, à base d'amidon de maïs et de pomme de terre respectivement.

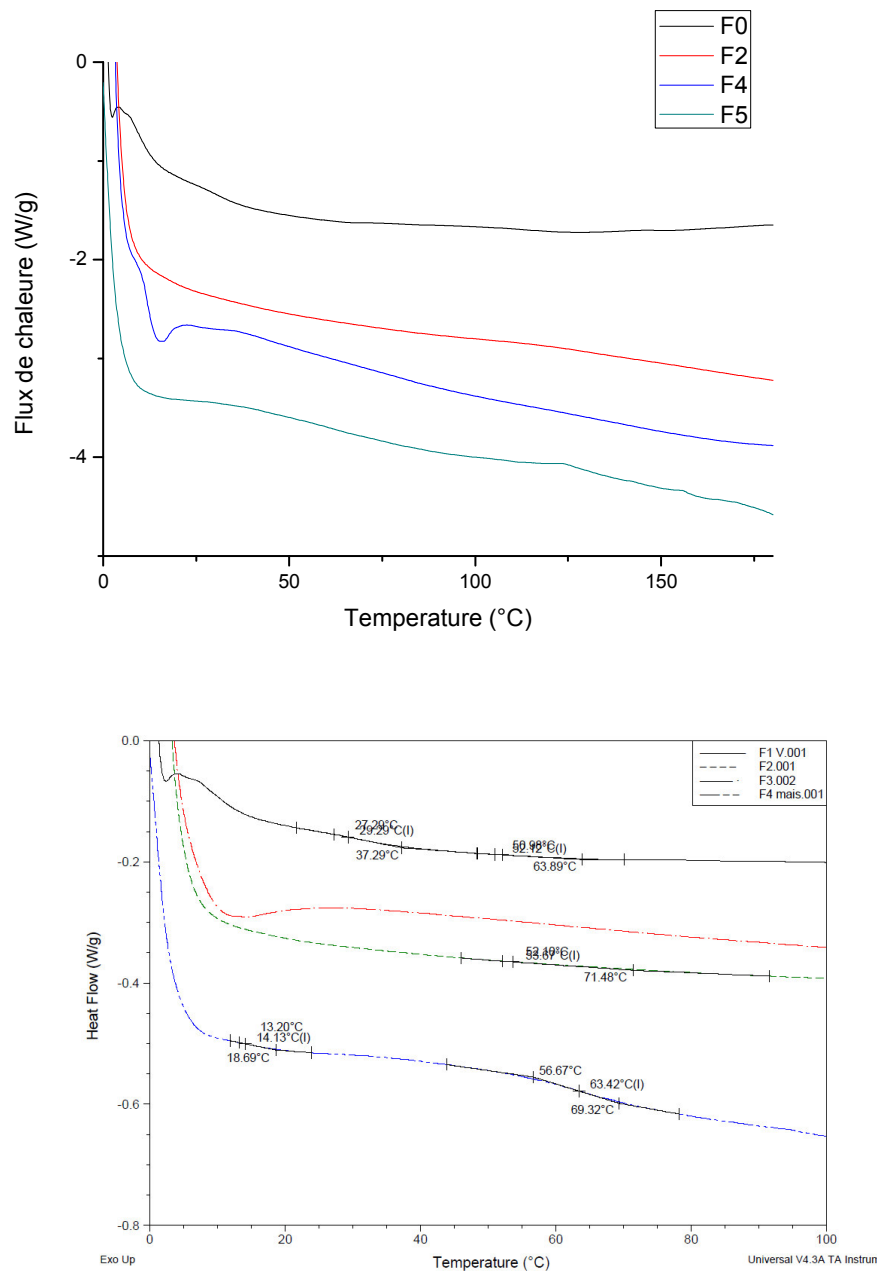


Figure III.11: Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des différents films à base d'amidon de maïs.

Chapitre III Résultats et Discussions

Les résultats des différents Tg observées sur les thermogrammes DSC des différents films à base d'amidon de maïs sont reportés sur le *tableau III.3*

Tableau III.3: Résultats de la DSC pour les films nanocomposites à base d'amidon de pomme de terre renforcés avec différents pourcentages de l'argile bentonite.

Films	Argile(%)	Tg(C°)
F1	0	52,12
F2	2	53,67
F3	4	/
F4	6	63,42

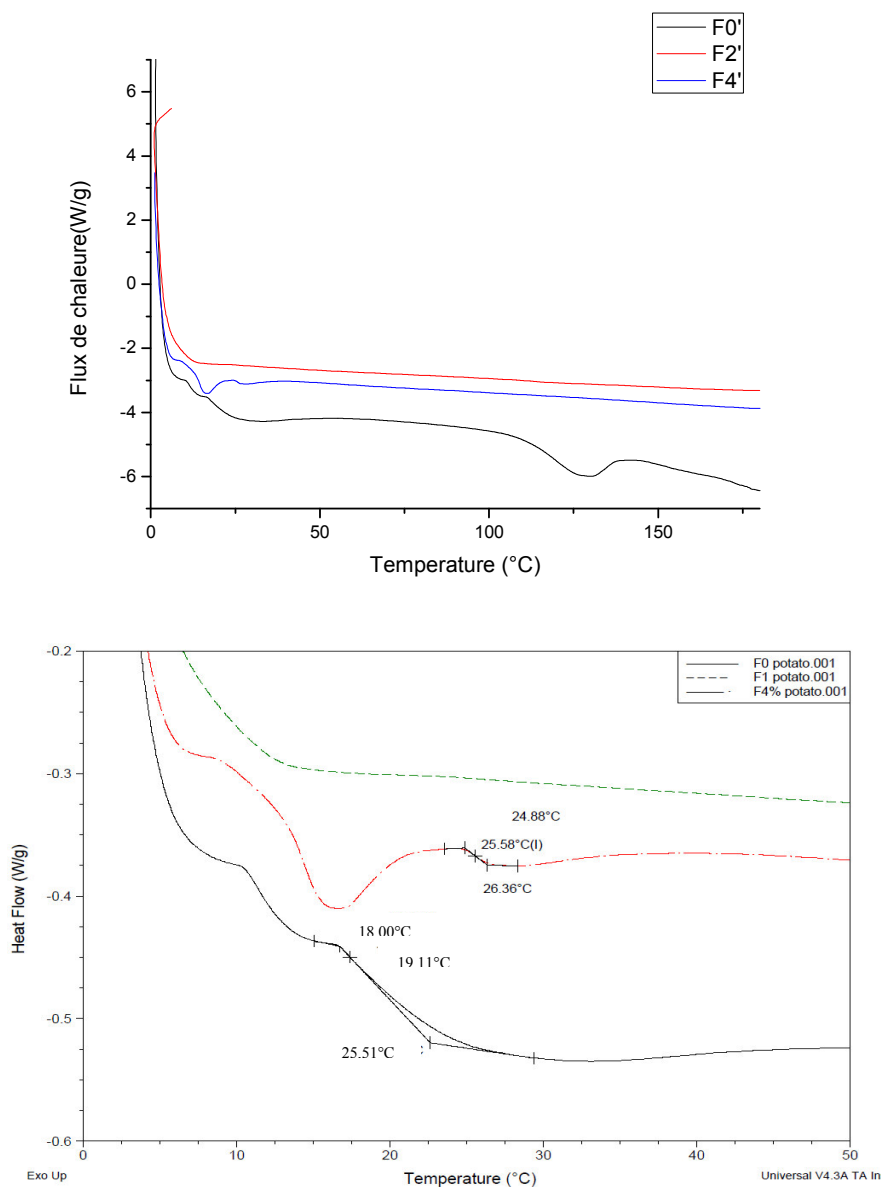


Figure III.12 : Thermogrammes (DSC) de la matrice et ses différents films nanocomposites à base d'amidon de pomme de terre.

Chapitre III Résultats et Discussions

Les résultats des différents Tg observées sur les thermogrammes DSC des différents films à base d'amidon de pomme de terre sont reportés sur le *tableau III.4*

Tableau III.4: Résultats de la DSC pour les films nanocomposites à base d'amidon de pomme de terre renforcés avec différents pourcentages de l'argile bentonite.

Films	Argile(%)	T _g (C°)
F'0	0	19,11
F'1	2	/
F'2	4	25.58

D'après les résultats obtenus, représentés sur la figure, on remarque tout d'abord que la température de transition vitreuse Tg n'a pas été observé pour tous les échantillons ce qui peut être dû aux conditions de stockage, vu que les différents films ont été préparés dans des périodes différentes et qu'il a été montré dans des travaux précédents que les résultats de la DSC peuvent être influencé par le pourcentage d'humidité relative du stockage. On peut noter aussi qu'il y a distinction de deux Tg, l'une vers les basses températures et l'autre vers les températures élevées, attribuées aux parties pauvres et riches de l'amidon et c'est cette dernière température qui est représentative du matériau à base d'amidon.

Pour les films nanocomposites à base d'amidon de maïs, on observe une augmentation de la Tg de la matrice au nanocomposite et elle augmente avec le taux de renfort. En effet, la Tg passe de 52,12°C pour la matrice vierge à 53,67°C pour le taux de renfort de 2% d'argile et à 63,42°C pour le taux de renfort de 6% en poids d'argile. Ce résultat indique qu'il y a eu amélioration dans la stabilité thermique avec le renforcement avec l'organoargile et cette amélioration augmente avec le taux de renfort jusqu'à 6% en poids.

Même résultat a été obtenu pour les films nanocomposites à base d'amidon de pomme de terre où la Tg augmente de 17,41°C pour la matrice vierge à 25,58°C pour le taux de renfort de 4% en poids de l'organoargile. Cependant on peut constater que d'après les résultats la stabilité thermique, relative à l'observation des Tg, des films à base d'amidon de maïs est plus importante que celle des films à base d'amidon de pomme de terre. Ces résultats correspondants à la stabilité thermique avec le renforcement avec l'argile concordent avec la littérature. Cette augmentions des températures de transition vitreuses (Tg) correspondent à la diminution de la mobilité des chaines avec la création des réticulations entre les chaines de la matrice et la surface des renforts d'organoargile augmentant ainsi la cristallinité des polymères et améliorant la stabilité thermique.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif majeur de ce travail étant d'étudier l'influence du taux de l'argile bentonite sur la stabilité thermique des films biodégradables à base d'amidon de maïs.

L'élaboration des films composites a été réalisée au niveau du laboratoire par la méthode de casting dans des conditions simples. Deux types d'amidon ont été utilisés pour la réalisation de la matrice thermoplastique : L'amidon de maïs et l'amidon de pomme de terre.

Les films plastiques ont été facilement démoulés des plaques de verre. Ils sont transparents ductiles et résistants.

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

- ✓ D'abord les analyses par le MEB ont été effectuées pour l'étude de la morphologie des films. Ces derniers apparaissent généralement homogènes avec un léger assemblage des renforts dans certains endroits.
- ✓ L'analyse par la spectroscopie FT-IR prouve surtout l'établissement de la réticulation entre la matrice et le renfort à travers l'apparition du pic caractéristique au groupement Si-O.
- ✓ L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre l'augmentation de la partie cristalline avec le taux de renfort : la nanoargile.
- ✓ Le stabilité thermique a été étudiée et montré une amélioration notable à travers les analyses des propriétés thermiques :
 - Les analyses thermogravimétriques (TGA) ont montré qu'il y a eu augmentation de la température de dégradation avec le type de renfort.
 - Les analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), montrent une augmentation de la température de transition vitreuse.

Conclusion générale

Les résultats obtenus sont similaires pour les deux d'amidon avec une meilleure amélioration pour l'amidon de pomme de terre.

Enfin, on peut conclure que le renforcement avec l'argile a amélioré certaines propriétés surtout thermiques avec l'augmentation de la cristallinité qui prévoie une amélioration des propriétés mécaniques qui restent parmi les perspectives de ce travail.

Références Bibliographiques

References Bibliographiques

- [01]: ISO 20200; Plastics - Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test. 2004.
- [02]: P Feuilloley ; Un label europeen de biodegradabilite ?, Biofutur n°193, p. 19-21. 1999.
- [03] : B Boursier ; Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. Technique del'ingénieur, F 4 690. 2005.
- [04]: H Balat et al; Recent trends in global production and utilization of bioethanolfuel. AppliedEnergy, 86, 2273-2282. 2009.
- [05]: A Schoch; Fractionation of starch by selective précipitation with butanol, Journal of the American Chemical Society, 64, 2957-2961. 1945.
- [06]: A Imberty et al; "A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch.", Biopolymers, 27(8), 1205-1221. 1988.
- [07]: S Jenkins et Donald; The influence of amylose on starch granule structure, International Journal of Biological Macromolecules, 17(6), 315-321. 1995.
- [08]: C Mobuchon ; M.H Euzay et P Carrrau ;Effect of flow history on the structure of a non-polar polymer/clay nanocomposite model system, Rheologica acta,46,1045-1056.2009.
- [09]:E.A.L.B Rhim et NG; Natural biopolymer-based Nanocomposite films for packaging application. Critical reviews in food science and nutrition, 47, 441-433. 2007.
- [10]:E.A.L.B Rhim and Lewis NG; Avérous and Halley, 2009]Bioengineering and molecular biology of plant pathways, 2007.
- [11]: P Myllärinen et al; The crystallinity of amylose and amylopectin films." Carbohydr.Polym., 48(1), 41-48.2002 a.
- [12]: D Lourdin et al; "Antiplastization in starch-glycerol films?", J. Appl. Polym. Sci., 63(8), 1047-1053. 1997b.
- [13]: D Lourdin et al; Influence of amylose contenton starch films and foams. Carbohydr. Polym, 27(4), 261-270.1995.
- [14]: V Trommsdorff et Tomka; Structure of amorphous starch. 2. Molecular interaction with water, Macromolecules, 28(18), 6138-6150. 1995.
- [15]: H. J Doolittle; Studies in newtonian flow. II. The dependence of the viscosity ofliquids on freespace. Journal of applied physics, 22, 1471-1475. 1951.
- [16]: A Rindlav et al ; "Formation of starch films with varying crystallinity.", Carbohydr. Polym., 34(1/2), 25-30. 1997.

Références Bibliographiques

[17]: Roos Brownson, A. Jouppila et al; “The physical state of amorphous corn starch and its impact on crystallisation.”, Carbohydr. Polym., 32(2), 95-104. 1997.

[18]: Nabil Chenikhar ; mémoire présenté en vue obtention du diploma de Master en Génie de procédés;universitéMohamed khider_Biskra.juin 2016.

[19]: M Vert *et al*; Biodegradable Polymers and Plastics, the Royal Society of Chemistry, Cambridge. 1992.

[20]: L Bokobza; the reinforcement of elastomeric networks by fillers.Macromol.Mater.Eng; 289(7), 607-621.2004.

[21]: J.L Leblanc; Rubber-filler interaction and rheological properties in filled compounds; prog.polym.sci, 27(4).627-687.2002.

[22]: M. A. KARAKASSIDES, D. GOURNIS AND D. PETRIDIS, An infrared reflectance study of Si-O vibrations in thermally treated alkalisaturated montmorillonites, Clay Minerals (1999) 34,429-438). 1999.

[23]: P. C. BLIBI, Elaboration et caractirisation des biofilme a base d'amidon de manioc renforcé par des charge minérale bi et tri-dimontionalles. These de doctorat on physique de université yaoundél,spécialité des matériaux 156p.2013 .

Références Bibliographiques
