

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed Khider – Biskra

Faculté des Sciences et de la technologie

Département : Chimie Industrielle



جامعة محمد خيضر بسكرة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم: الكيمياء الصناعية

Mémoire présentée en vue de l'obtention
Du diplôme Master en : Génie des procédés
Option : Génie chimique

Etude de l'effet de l'addition d'argile sodique sur les propriétés d'un matériau à base de l'amidon thermoplastique

Présentée par :

Djebabri mourad

Devant le jury composé de :

Président : Mr. Laiadhi Djemoui

Examineur : M^{eme}. Ghabghoub Fatima

Encadreur : M^{elle}. Smail dalila

Promotion 2017

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENT

Je tien tout d'abord à remercier dieu de m'avoir donné la force d'aller jusqu'au bout de ce travail

Je remercie mes parents pour leur soutien et leur affection

J'exprime ma vive reconnaissance envers **M^{elle} SMAIL DALILA** , enseignante à l'Université Mohamed khider -Biskra, pour ses encouragements, ses conseils, et sa disponibilité .

Je tiens à exprimer mes remerciements à **M^{me} GHABGHOUB FATIMA** et **Mr DJEMOUAI LAIADHI** d'avoir accepter d'être les jury de ce travail.

Nes vifs remerciements s'adresse vers les enseignants de département de Chimie Industrielle de l'Université Mohamed-Khider de Biskra.

Djebabri mourad

Dédicace

Grâce à la volonté divine d'**ALLAH** notre dieu tout puissant et bien veillant qui m'a permis d'achever et de présenter ce travail.

Je dédie ce modeste travail

A mon père

A ma mère

A mes chers frères et sœurs

A toute ma famille

A toutes mes amies :

Nabil, Farouk, Rachid, Hamza, Ziane

A la promotion génie chimique et génie environnement 2017

Et à tous ceux qui me sont chers

Liste des tableaux

Et figures

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Tableau I.2 : Caractéristique des minéraux argileux.

Tableau II.1 : Teneurs (% MS) en amylose et en amylopectine d'amidons naturels.

Tableau II.2 : Teneur en plastifiants des différents échantillons d'amidon thermoplastique TPS.

Tableau. III.1 : Caractéristiques de l'Amidon.

Tableau III.2 : Composition des échantillons.

Liste des figures

Figure I.1 : Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres

Figure I.2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1

Figure I. 3 : - a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets.

- b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite .

Figure I.4 : Structure d'une montmorillonite

Figure I.5 : (a) - Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann

(b) - Structure de la montmorillonite d'après Edelman

Figure I.6 : (a) : Double Couche Gouy-Chapmann.

(b) : Transport des éléments colloïdes.

Figure II. 1 : Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$)

Figure II. 2 : Le granule d'amidon : du niveau moléculaire (10^{-9}m) au niveau microscopique (10^{-5}m).

Figure II. 3 : Structure et ultra structure d'un grain d'amidon classique.

Figure II.4 : Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon.

Figure II.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C et V

Figure II. 6 a : Structure chimique du D-glucofuranose.

Figure II.6 b : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose.

Figure II. 6 c : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine.

Figure II. 7 : Comportement des granules d'amidons à teneurs croissantes en amylose sous différents traitements.

Figure II. 8 : Différents états du grain d'amidon placé en présence d'un excès d'eau soumis au chauffage-refroidissement.

Figure II.9 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

Figure III.1 : Structure de L'Amidon.

Figure III .2 : Structure de Glycérol.

Figure III.3 : Description de la méthodologie expérimentale.

Figure III.4 : Mélangeur interne Haake Rheomix 600 : – (a) chambre de malaxage,
– (b) Pales contra-rotatives du mélangeur.

Figure IV.1 : Transformation l'amidon de maïs en un film thermoplastique.

Figure IV.2 : Diffractogramme de Rayon-X de l'argile sodique(Mt-Na).

Figure IV.3 : Diffractogramme de Rayon-X de L'amidon natif et thermoplastique(TPS).

Figure IV. 4 : Diffractogramme de Rayon-X de l'amidon thermoplastique et celui chargé avec 2% , 3% et 5% de l'argile sodique(Na-Mt).

Figure IV.5: Schéma de l'intercalation de TPS entre les feuillets de l'argile sodique.

Figure IV.6 : Spectre IRTF de (a) : Amidon natif et (b) : Thermoplastique (TPS).

Figure IV.7 : Spectre IRTF de l'argile sodique

Figure IV.8: Spectre IRTF de TPS avec 2% de Mt-Na

Figure IV.9 : Spectre IRTF de TPS avec 3 % de Mt-Na

Figure IV.10 : Spectre IRTF de TPS avec 5% de Mt-Na

Figure IV.11: Comparaison entre les différents Spectre IRTF de TPS l'argile sodique Mt-Na.

Liste des Abréviations

Liste des abréviations

- MMT : Montmorillonite
- DRX : Diffraction des rayons X
- TPS : Amidon thermoplastique
- Mt-Na : Argile sodique
- DRA : Malaxage
- IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier

Sommaire

Sommaire

Remerciement.....	i
DEDICACE.....	ii
LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES.....	iii
LISTE DES ABREVIATION.....	vi
SOMMAIRE.....	vii

Introduction général

Introduction général.....	1
---------------------------	---

Chapitre I

I. Les argiles.....	3
I.1. Classification et structure des minéraux argileux	3
I.2. Structure des smectites.....	6
I.3. Les bentonites.....	8
I.3.1. Origine de la bentonite	8
I.3.2. Structure et composition de la bentonite	8
I.3.3. Application des bentonites	11
I.3.4. Préparation de l'argile sodique	13
I.4. Propriétés des argiles	13
I.4.1. Capacité d'échange cationique	13
I.1.4.2. Propriétés colloïdales.....	14
I.1.4.3. Gonflement	15
I.1.4.4. Rétention des métaux par les argiles.....	16

Chapitre II

II. Amidon natif	18
II. 1. Généralités sur l'amidon	18
II.2. Présentation physique de l'amidon	20
II.3. Classification des amidons natifs.....	22
II.4. Structure chimique de l'amidon	23
II.4.1. Amylose	25
II.4.2. Amylopectine	26
II.5. Traitement thermique de l'amidon	26
II.5.1. Comportement des granules d'amidon hydratées aux faibles températures	27
II.5.2. Transformations hydrothermiques de l'amidon	28
II.5.2.1. Gélatinisation	28
II.5.2. 1.1. Mécanismes de gélatinisation de l'amidon.....	29
II.5.2.2. Rétrogradation et gélification	30
II.5.2.2.1. Mécanismes de gélification	31
II.6- Plastification de l'amidon	31
II.6.1. Critères de choix du plastifiant	32
II. 6.1.1. Quantité de plastifiant	32
II.6.1.2. Nature du plastifiant	33
II.6.1.3. Protocole de plastification	34
II.7. Vieillessement de l'amidon	34
II.7.1. Le vieillessement physique	34
II.7.2. Le vieillessement par recristallisation	34
II.8. Applications	35
II-8-1-Extrusion de l'amidon	35

Chapitre III

III Partie expérimentale.....	36
III. 1 Matériaux utilisés.....	36
III.1.1 Argile.....	36
III.1.2 Amidon.....	36
III.1.3 Plastifiants	37
III.2 Préparation de l'amidon plastifié	37
III.3 Préparation des mélanges	37
III.4 Procédure expérimentale.....	38
III .5 Fabrication des plaquettes	39
III.6 Méthodes d'Analyses.....	40
III.6.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	40
III.6.2 Diffraction des rayons X.....	40

Chapitre IV

IV. Résultats Et Discussion.....	43
IV.1. Diffraction de rayon-x (DRX).....	43
IV.1.2 Infra-rouge à transformé de Fourier(FTIR).....	46
Conclusion générale.....	51
Références bibliographiques.....	52

Introduction

générale

Introduction Générale

L'industrie plastique est l'activité industrielle la plus importante de la chimie en termes de quantité et diversité des secteurs d'applications. La production mondiale de plastique a atteint 245 millions de tonnes en 2009, consommant 8% environ de la production mondiale de pétrole. Une part importante de cette production est destinée au secteur de l'emballage (40 %) conduisant à des problèmes de gestion de déchets étant donné que leur durée de vie moyenne est estimée à 200ans. Face à la hausse du prix du pétrole et à la diminution progressive des réserves, ce secteur qui dépend essentiellement des ressources fossiles devra rapidement trouver des alternatives aux matières premières conventionnelles qu'il utilise. Par leur abondance et leur diversité, ceux qu'on appelle les biopolymères offrent une nouvelle source de matières premières renouvelables pour l'industrie plastique. Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques [1].

La chimie des biopolymères est née de la connaissance d'un biopolymère courant : la cellulose plus connue sous le nom de bois. En effet, la cellulose appartient à la famille des polysaccharides qui est une des familles de biopolymère. Les biopolymères sont donc des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leurs caractères biocompatibles, biodégradables, biorésorbables et perméables à la vapeur d'eau. Leurs utilisations en substitution aux polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés [1].

L'amidon est considéré aujourd'hui comme un matériau prometteur dans le domaine de l'élaboration des matériaux bioplastiques. L'amidon thermoplastique est obtenu par adjonction de plastifiants (glycérol, composés poly-hydroxylés, polyéthers, urée et eau) puis application d'un traitement thermique et mécanique. Les films d'amidon thermoplastiques convenablement modifiés pour améliorer les propriétés mécaniques peuvent servir comme emballage pour fruits, légumes, et produits secs.

En revanche, les limites associées aux propriétés mécaniques, thermiques ou de barrières à la diffusion des fluides constituent des handicaps à l'expansion de l'utilisation des matériaux à base d'amidon. Ainsi, une amélioration des propriétés est nécessaire. Parmi les matériaux potentiellement utilisables comme renforts minéraux, les argiles, du fait de leur propriétés texturales et de la taille nanométrique de leur feuillet, présentent un certain intérêt. Les montmorillonites, sont largement utilisées à cet effet [2].

L'objectif de notre travail est l'étude de l'effet de l'addition d'une argile sodique sur les propriétés structurales de l'amidon thermoplastique.

L'étude est divisée en deux parties, une théorique et une expérimentale.

La partie théorique concerne une synthèse bibliographique, essentiellement sur :

- les caractéristiques des argiles en général et de la bentonite en particulier.
- les caractéristiques de l'amidon natif et l'amidon thermoplastique et les applications dans l'industrie.

La partie expérimentale comporte deux chapitres, le premier décrit les matériaux et les techniques de préparation tandis que le deuxième traite les résultats expérimentaux et leurs discussion et on termine par une conclusion générale.

Chapitre 1

LES ARGILES

I. Les argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ($< 2\mu\text{m}$) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption [3].

Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, quartz, feldspaths), au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes [4].

I.1. Classification et structure des minéraux argileux

a) Structure de minéraux argileux

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates, empilements de feuillets bidimensionnels silicatés.

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de **Tétraèdres** siliceux SiO_4 et d'une couche d'**octaèdres** alumineux, ferrifères ou magnésiens (2 :1 ou 1 :1) (**figure I.1**).

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- [5]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédrique O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire (**figure I.2**).

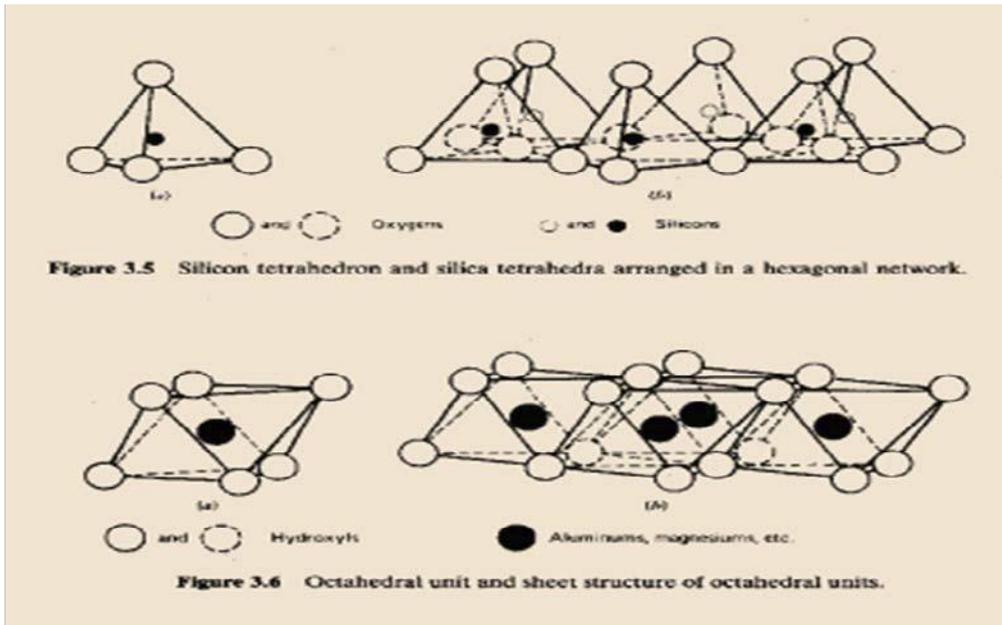


Figure I.1 : Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres [5].

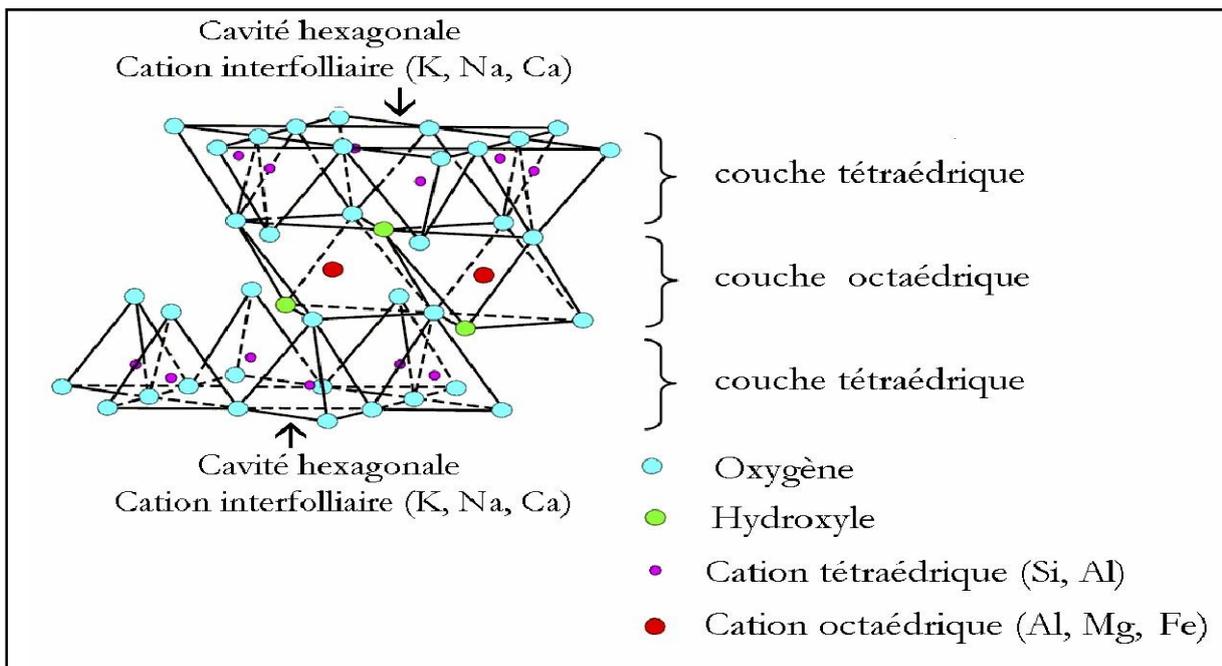


Figure I.2 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1 [5]

Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{+3} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique.

b) Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [6]:

b.1) Minéraux de type 1:1 (ou T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ $7,1 \text{ \AA}$. A ce type correspond le groupe de la kaolinite.

b.2) Minéraux du type 2:1 (ou T-O-T)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique varie de $9,4$ à 15 \AA selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspond les groupes du talc, des **smectites**, des vermiculites et des micas.

b.3) Minéraux du type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O)

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédriques inter foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 \AA , à ce type correspond le groupe de la chlorite.

b.4) Minéraux inter stratifiés

Il existe bien entendu des minéraux interstratifiés, formés d'un empilement régulier ou irrégulier de feuillets de deux types différents. Lorsque l'un des feuillets est de type smectites, le comportement peut s'avérer gonflant. C'est le cas de la kaolinite-montmorillonite, la saponite-chlorite, la montmorillonite-mica, l'illite-montmorillonite[6].

Le tableau I.1 montre une classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces

Tableau I.1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure
Kaolinites	Kaolinites Halloysite Dickite	Minéraux à deux couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à trois couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à quatre couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T

T = couche de tétraèdres, O = couche d'octaèdres

I.2. Structure des smectites

Ce type de phyllosilicates est constitué de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 :1). Les minéraux le plus importants de cette famille sont **montmorillonite**, la beidellite, l'hectorite et la saponite [6].

Cette famille d'argile est composée de particules plates d'une grande extension latérale avec des diamètres allant de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

Ces particules sont elles-mêmes constituées d'un empilement de feuillets unitaires, formant spatialement une structure de type « jeu de cartes » (**figure I.3.a**).

L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace inter feuillet associé est d'environ 14 Å [7].

Des substitutions cationiques existent le plus souvent aussi bien dans les couches octaédriques que tétraédriques (Al⁺³ par Fe⁺² ou Mg⁺², Si⁺⁴ par Al⁺³ ou Fe⁺³), entraînant un

déficit de charges dans le feuillet, qui devient négativement chargé. La charge élevée de ces argiles est due pour l'essentiel à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH (**figure I.3.b**).

Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace inter foliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace inter foliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espèces inter foliaires conduit à désigner ces argiles par le terme « d'argiles gonflantes ».

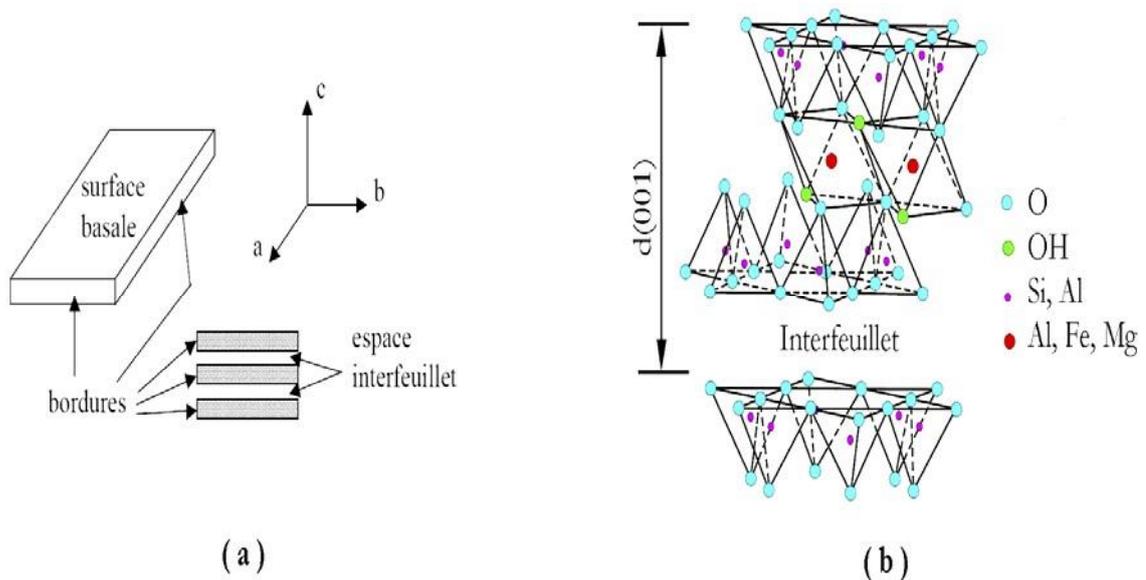


Figure I. 3 : - a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces inter feuillets[6].

- b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite [6].

D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associées, les un aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable.

La **montmorillonite** est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédriques peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut d'autre part remplacer jusqu'à 15% du silicium dans les couches tétraédriques.

La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus étudiées [7].

I.3. Les bentonites

I.3.1. Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riche en verre entraînant la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites, les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75% de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [8].

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement. Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines telles que : épuration des eaux, décoloration des huiles et des graisses, comme charge dans l'industrie du papier, des savons des détergents et dans l'industrie pétrolière [9].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [10].

I.3.2. Structure et composition de la bentonite

La bentonite est une roche tendre, friable, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teinté de bleu. C'est une terre douée d'un pouvoir gonflant au contact de l'eau (5 à 30 fois son volume initiale). Elle est constituée, principalement,

par un minéral argileux appelé montmorillonite dont la structure est schématisé par la (**figure I.4**). La montmorillonite est composée de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau. Sa structure reste peu connue, c'est pourquoi diverses hypothèses sont admises, notamment celles d'Hoffmann, d'Edelmann et de Mc Conald [11].

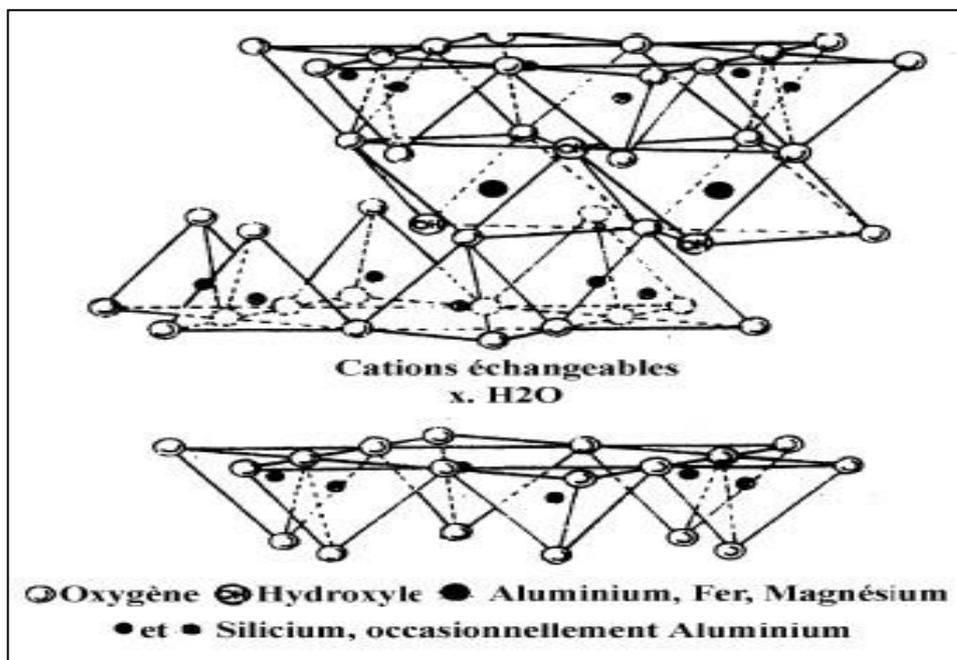


Figure I.4 : Structure d'une montmorillonite[11]

a) Hypothèse d'Hoffmann

D'après Hoffmann et collaborateurs [11], la montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, composé d'unités structurales dites « feuillet » ; celles-ci sont constituées d'une couche octaédrique (alumino-magnésienne) comprise entre deux couches tétraédriques (silice-oxygène). Certains atomes d'oxygènes sont communs aux couches de tétraèdres et d'octaèdres. Ils occupent une partie des groupements hydroxyles OH (**Figure A.5.a**).

Des molécules d'eau peuvent pénétrer entre les feuillets et les écarter. Ainsi, les particules de la montmorillonite se dispersent en suspension colloïdale, c'est pour cela que les dimensions du réseau de la montmorillonite dans la direction où les différentes couches se superposent ne sont pas fixées, elles peuvent varier de 9,6 Å dans le cas où il n'existe pas de molécules polaires entre les couches jusqu'à une séparation complète des couches dans le

cas contraire. Il est à noter que les ions Al^{3+} de la coche octaédrique peuvent être remplacés partiellement par les ions Fe^{3+} sans autant changer la structure feuillet ; par contre, la substitution des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} aux ions Al^{3+} entraîne un déficit de charges négatives[11].

Pour rétablir la neutralité électrique de l'édifice cristallin, des cations compensateurs (Na^+ , Ca^{2+} ,...) se placent dans les intervalles entre les feuillets. Les bentonites différentes les unes des autres par la teneur en impuretés formées, généralement, de Fe, Ca, Na, Ti, K, Mn, Si,...etc. On parle, ainsi, de bentonite-Na, de bentonite-Ca,...etc. d'autres substitutions peuvent avoir lieu dans la couche d'octaédres, c'est le cas du groupe hydroxyle OH qui prend la place des atomes d'oxygènes et inversement[11].

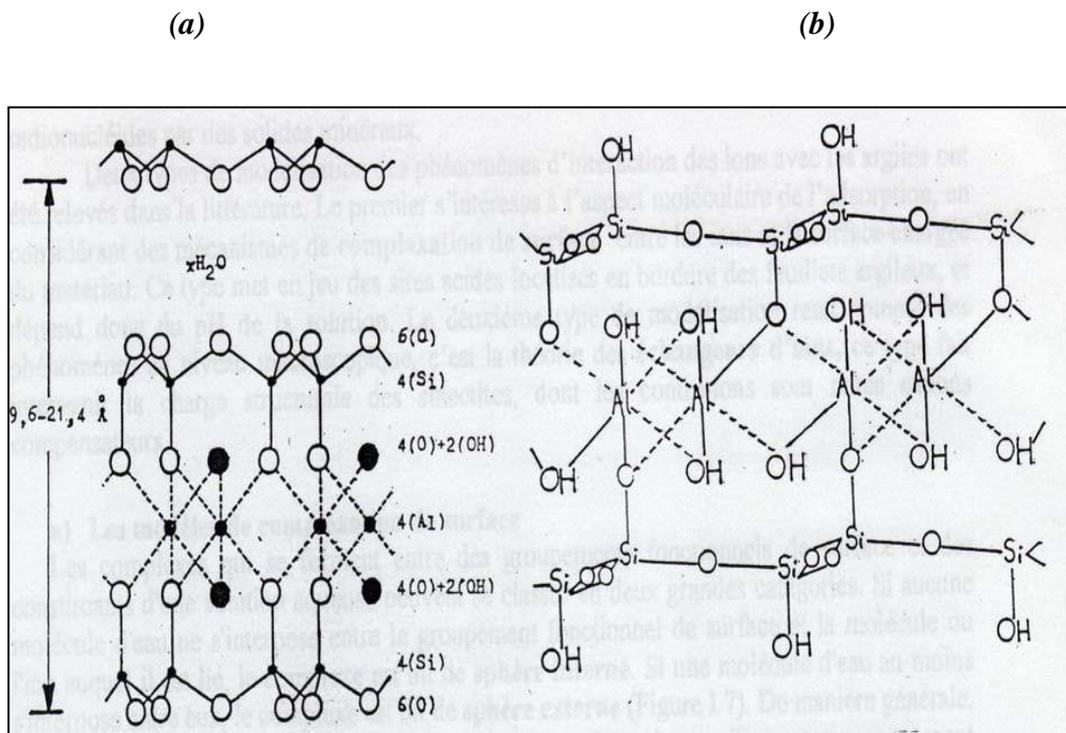


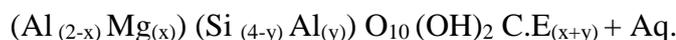
Figure I.5 : (a) - Structure de la montmorillonite d'après Hoffmann
 (b) - Structure de la montmorillonite d'après Edelman[11]

b) Hypothèse de Mc Conald

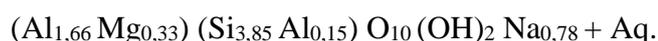
Mc Conald [12], quand à lui, a proposé en s'appuyant sur des recherches basées sur la déshydratation thermique, une structure dans laquelle un nombre d'ions oxygènes de la couche silice sont remplacés par des groupements OH qui peuvent ou non être groupés en

tétraèdres. Le centre de ces derniers demeure vide au lieu d'être occupé par un ion Si^{4+} ou Al^{3+} .

La formule de la montmorillonite est donnée, en général, comme suit :



La formule moyenne étant [12] :



Où C.E représente les cations échangeables et Aq désigne la solution aqueuse.

c) Hypothèse d'Edelmann

Edelmann et collaborateurs [11] ont proposé un autre schéma de structure de la montmorillonite où des tétraèdres de silicium dans les deux couches sont orientés dans des directions opposées (**figure I.5.b**). Les mêmes auteurs, mentionnent que dans certains de ces tétraèdres de silicium, des groupements hydroxyle prennent la place des atomes d'oxygène.

Les bentonites se composent d'un mélange de smectites (principalement montmorillonite) et d'illite.

Elles contiennent au moins 75% de montmorillonite, cependant, autres argiles minérales à savoir l'illite et la kaolinite peuvent également y être présentées. Quoique certaines soient relativement pures le contenu en minéraux non argileux est rarement inférieur à 10%. La composition en montmorillonite varie d'une bentonite à une autre[12].

I.3.3. Application des bentonites

Il existe deux types de bentonites :

La bentonite à base de sodium qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber 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 (pas calcite), qui ne possède pas ces propriétés de gonflement, a des applications parapharmaceutiques [13] (excipients, pansements

gastro-intestinaux,...).

De nombreux travaux [14-15] ont montré que les argiles possèdent aussi des propriétés catalytiques :

- Les catalyseurs argileux dans le cracking des produits pétroliers ;
- Les propriétés catalytiques de la montmorillonite dans la formation des aminoacides et leur polymérisation en peptides ;
- Les essais de polymérisation du benzène en polyparaphénylène sur montmorillonite ;
- Les essais de polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle et d'autres composés organiques non saturés sur les surfaces de certains minéraux argileux.

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de problèmes environnementaux et les applications augmentent sans cesse. Parmi celle-ci [16-17] :

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (rétention du ^{137}Cs après l'accident de Tchernobyl) ;
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols ;
- Le rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges ;

D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption [18] :

- Comme adjuvant pour nourriture animale ;
- Comme dégraissant et décolorant ;
- Pour le génie civil : voiles d'étanchéité, injections de ciment ;
- Pour les boues de forages ;
- Pour la fabrication des moules de fonderie ;
- Pour le bouletage du minerai de fer ;
- Comme additif aux amendements des sols.

I.3.4. Préparation de l'argile sodique

Après un broyage et un tamisage fin et en vue de rendre la bentonite sodique, cette dernière est mise en contact avec une solution de NaCl (1M) sous agitation pendant 24h.

L'échange cationique se fait entre les ions présents au sein de l'argile par les cations Na^+ de la solution. Cette opération est répétée 03 fois, après l'argile est lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès du sel (précipitation des ions Cl^- par AgNO_3).

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2L) gardée à température ambiante pendant 48 heures, puis la suspension est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette afin de récupérer la fraction montmorillonitiques dont la taille des particules est autour de $2\mu\text{m}$.

L'opération complète autant de fois que possible et ensuite la montmorillonite récupérée est séchée à 100°C et enfin broyée avec un mortier[19].

I.4. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

I.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes.

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux [20].

La CEC externe dépend du nombre de sites de fixation des cations sur les surfaces externes [20]. Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène

en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'introduisent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH [5].

Langmuir [21] a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20% de la capacité totale d'échange d'une smectite.

La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2 :1 ; elle dépend donc des charges permanentes [20]. La substitution la plus fréquente est celle de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique.

C'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile [5], la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possible.

Tableau I.2 : Caractéristique des minéraux argileux[22]

Minerai	Capacité d'échange cationique (meq/100g)
Kaolinite	3-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40

Les capacités d'échange cationique de la montmorillonite sont les plus important (dans la gamme de 80-150 meq/100g) parmi tout les minerais d'argile en raison de leur substitution isomorphe élevée dans les couches octaédriques et tétraédriques, respectivement, qui a comme conséquence une grande insuffisance ionique [22].

I.1.4.2. Propriétés colloïdales

Cette propriété est d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles [23]. Elle est liée à la présence de charges négatives à la surface de chaque grain d'argile. Le caractère colloïdal se traduit par le recouvrement de chaque grain d'argile par une

double couche d'ions hydrosoluble de charges opposées (**figure I.6 (a et b)**).

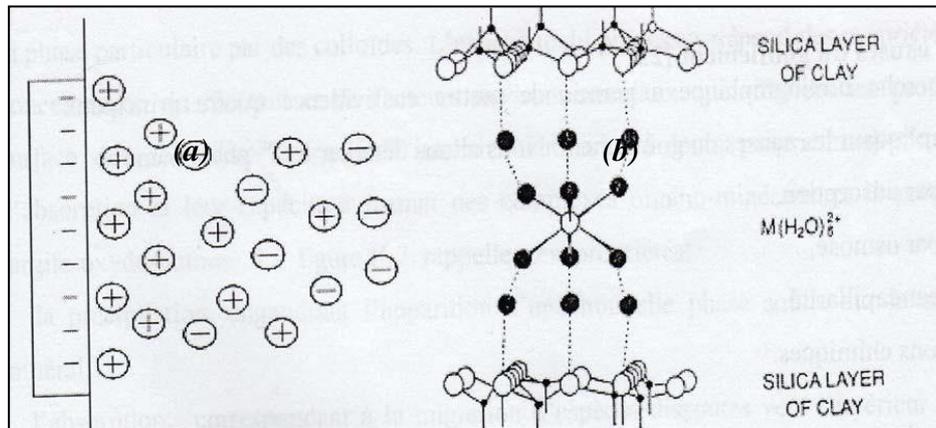


Figure I.6 : (a) : Double Couche Gouy-Chapmann.

(b) : Transport des éléments colloïdes[23].

I.1.4.3. Gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile peut fixer une quantité notable d'eau (c'est plus particulièrement le cas de la montmorillonite) ce qui a pour effet d'écartier les uns des autres en traduisant ainsi un gonflement. On a deux types de gonflement [24].

a- Gonflement inter foliaire

L'eau pénètre à l'intérieur des particules et s'organise en couches mono moléculaires.

b- Gonflement inter particulaire

L'eau ne pénètre pas à l'intérieur des particules d'argile. L'hydratation de l'argile est un phénomène réversible, elle peut être séchée ou gonflée à nouveau en gardant ces propriétés.

Le degré d'hydratation dépend de la charge du réseau cristallin, de la nature des contre ions, des énergies d'hydratation, la mise en jeu de la force ionique du milieu environnant et de la quantité d'eau totale. Il a pu être établi pour la montmorillonite que le gonflement allait croissant dans l'ordre suivant des cations compensateurs :



I.1.4.4. Rétention des métaux par les argiles

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années [6, 26]. Des mécanismes distincts peuvent conduire à la rétention d'éléments par une surface solide. Ces mécanismes sont :

La précipitation, engendrant l'apparition d'une nouvelle phase solide sur la surface du minéral.

L'absorption, correspondant à la migration d'espèces dissoutes vers l'intérieur du solide (espace interfoliaire).

L'adsorption, correspondant à la fixation physique ou chimique des espèces ou d'éléments dissous (à la surface du solide).

L'échange d'ion, correspondant au remplacement d'un ion initialement présent en position échangeable (dans l'espace inter foliaire ou à la surface du solide), par un ion présent à l'état dissous.

a) Influence du pH

Dans la plupart des cas, l'adsorption des traces de métaux augmente avec le pH. De façon générale, en milieu acide, l'échange de cations prédomine [27], alors que l'adsorption de sphère interne est prépondérante à pH neutre ou alcalin [28].

Lorsque le pH augmente, la proportion de métal fixé augmente sur une plage de pH étroite [29]. Ce phénomène a été clairement observé pour la fixation de Pb^{2+} et Cd^{2+} sur deux montmorillonites par Barbier et al. [30]. Deux facteurs expliquent ce phénomène.

Lorsque le pH augmente, la compétition avec le proton décroît. De plus, de nouveaux sites réactionnels peuvent se céder leurs protons et contribuer à l'augmentation de la réactivité du milieu [6].

b) Cinétique de fixation

La fixation des métaux lourds est souvent décrite comme un processus dépendant du temps de réaction. [31- 32].

Selon Aboiriaux (1998) [29], d'après ses résultats expérimentaux sur la fixation de plomb et de zinc sur la montmorillonite-Ca du Wyoming, l'adsorption est une réaction assez rapide qui atteint l'équilibre en moins de 30 minutes.

Christensen [33, 34] a montré que : 95% du cadmium est fixé dans les premières minutes sur deux sols naturels. La fixation continue ensuite mais très lentement. La cinétique d'adsorption des cations se déroule en deux phases. La première phase rapide est une adsorption sur la surface extérieure des matériaux.

La deuxième phase, beaucoup plus lente, est une diffusion dans le solide suivie d'une fixation à l'intérieur de l'oxyde [35]. Le métal forme de façon quasi-irréversible plusieurs liaisons de forte intensité avec des sites de fixations internes. Cette irréversibilité de la fixation se traduit par une hystérésis d'adsorption-désorption.

Chapitre 11

L'AMIDON

II. Amidon natif

II. 1. Généralités sur l'amidon

L'amidon est le principal polysaccharide de réserve des végétaux supérieurs. L'amidon est biosynthétisé sous forme de grains dont la taille, la forme et la structure cristalline dépendent de son origine botanique (figure II.1) [36]. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles comme les céréales (30% à 70%), les tubercules (60% à 90%) et les légumineuses (25% à 50%). 50% de l'amidon produit industriellement sont destinés à l'alimentation humaine. C'est un nutriment abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire. Sous forme hydrolysée, l'amidon est utilisé comme matière sucrante, liante ; il fait partie des additifs alimentaires [37].

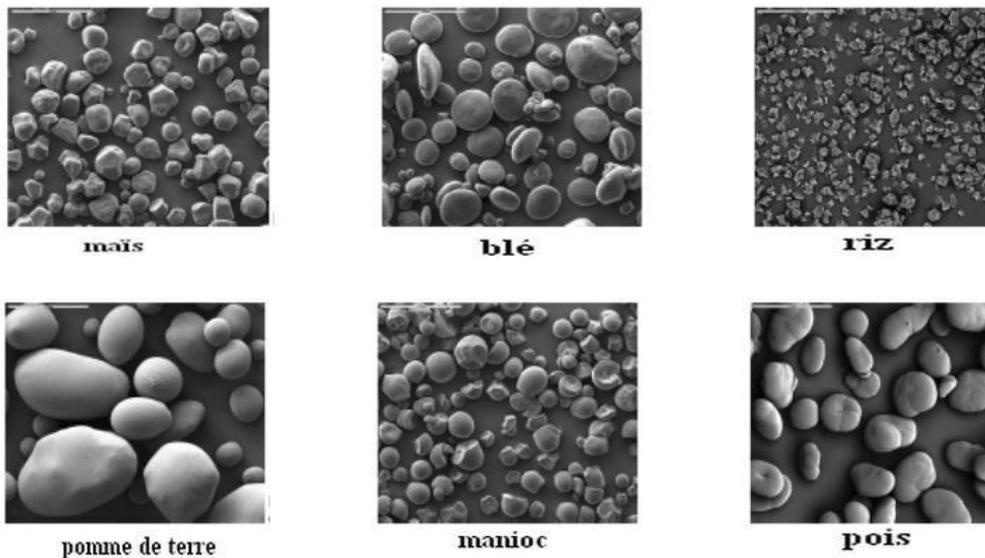


Figure II. 1 : Formes et tailles des granules d'amidon de maïs, blé, riz, pomme de terre, manioc et de pois (MEB grossissement $\times 280$) [38]

Pour résumer l'organisation complexe d'un granule d'amidon, Dominique Cornuéjols et Serge Pérez [39] ont proposé la figure II. 2, retraçant les différents niveaux structurels du niveau moléculaire (10^{-9} m) jusqu'au niveau microscopique (10^{-5} m) :

- a : Une unité de glucose.
- b : Structure en hélice double.

c : Modèle d'une lamelle cristalline composée d'environ 100 hélices doubles.

d : Modèle de super hélice avec un pas de 9 nm et un diamètre de 18 nm.

e : Modèle de globule (les globules seraient plus petits dans les régions amorphes (région centrale) que dans les régions semi-cristallines.

f : Anneaux de croissance.

g : Granule d'amidon.

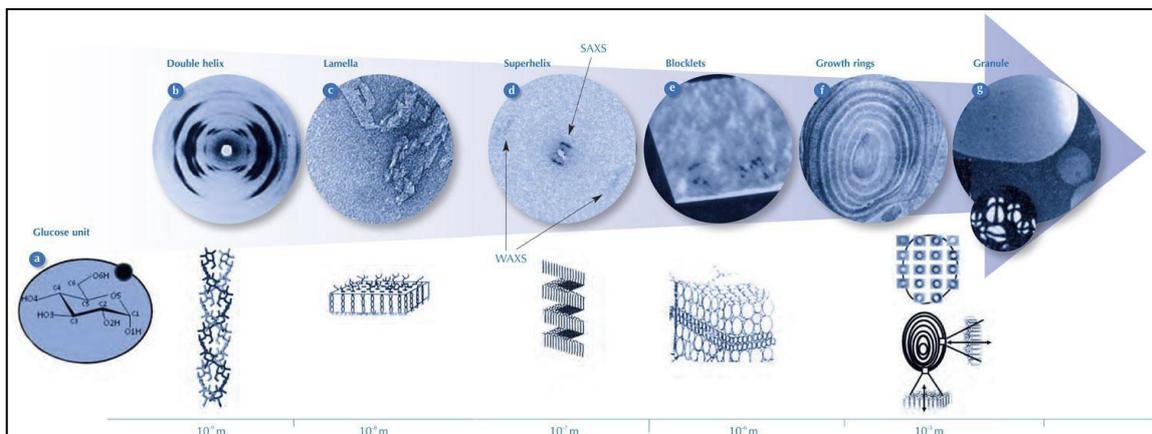


Figure II. 2 : Le granule d'amidon : du niveau moléculaire (10^{-9} m) au niveau microscopique (10^{-5} m)[39].

Les amidons natifs correspondent au produit brut, extrait sans modification de structure moléculaire. Les principaux inconvénients des amidons natifs lors de leur utilisation en alimentation sont les suivants :

- formation d'un gel le plus souvent opaque ;
- mauvaise résistance aux traitements thermiques élevés, aux cisaillements au stockage prolongé à froid et surtout à la congélation .
- mauvaise résistance à l'acidité, à un pH inférieur à 5 ;
- la température de gélatinisation diminue en même temps que la viscosité, entraînant une baisse du pouvoir liant et stabilisant ;
- ils nécessitent une cuisson [40].

L'emploi des amidons natifs est réservé à des sauces soumises à des cuissons et à des traitements technologiques modérés et consommées rapidement après leur préparation.

Les amidons natifs les plus utilisés sont la fécule de pomme de terre et l'amidon de maïs. La fécule de pomme de terre a une saveur plus marquée, de très bonnes qualités liantes, mais elle est fragile [41].

II.2. Présentation physique de l'amidon

L'amidon, après extraction à partir des organes de réserve des végétaux supérieurs et purification se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. Cette poudre est constituée d'entités microscopiques de 2 à 100 μ m de diamètre selon l'origine botanique, nommées grains d'amidon. Les grains d'amidon ont une structure sphéroïdique avec une orientation moyenne radiale de leurs deux constituants macromoléculaires majeurs : l'amylose et l'amylopectine. Cette structure des grains d'amidon est faite de couches concentriques alternativement claires et sombres entourant un centre plus foncé appelé « hile » qui est le centre initial de croissance du grain (figures II.3 et II. 4). Ces stries correspondent à une succession de zones dites « amorphes », peu résistantes à l'hydrolyse, et de zones présentant une structure semi-cristalline comportant une alternance de lamelles cristallines.

Ces lamelles cristallines sont composées des chaînes courtes (Shot) S de Degré de Polymérisation (DP) d'environ 15, de l'amylopectine et de lamelles amorphes composées en majorité des points de jonction des molécules d'amylopectine et éventuellement d'amylose [42].

L'empilement des lamelles cristallines et amorphes forme des ensembles appelés *blocklet* d'une taille comprise entre 300 et 500nm qui s'assembleraient pour constituer les couches cristallines (figure II.3) [43]. La grosseur, la forme et la structure des graines varient selon la plante d'où provient l'amidon [44].

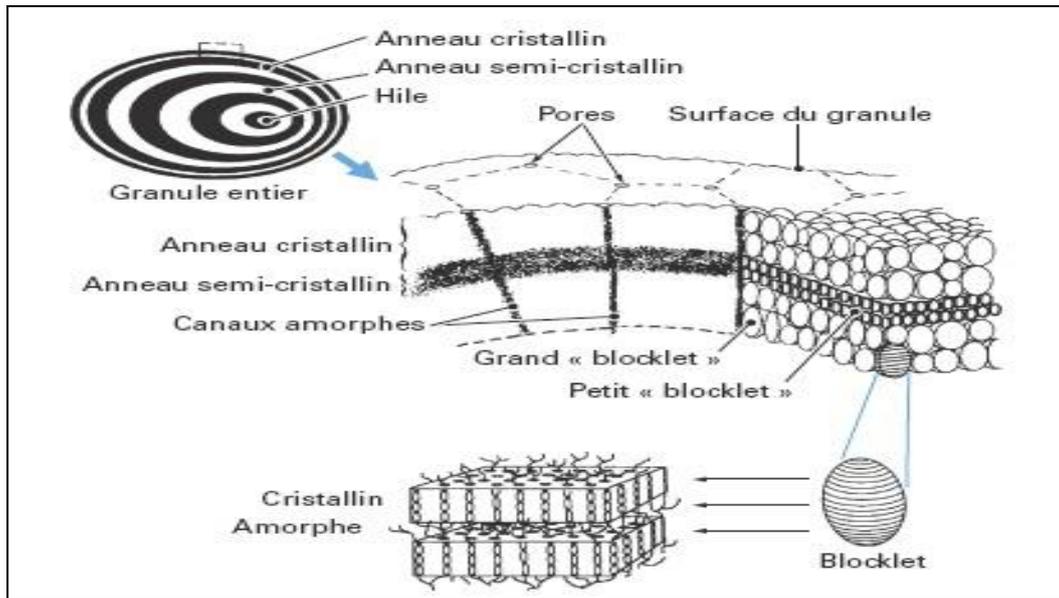
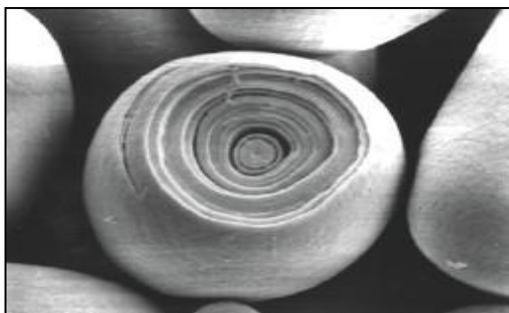
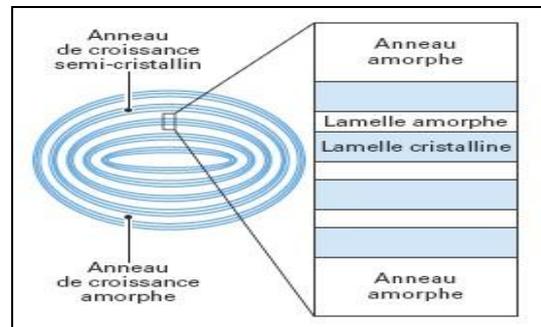


Figure II. 3 : Structure et ultra structure d'un grain d'amidon classique [44]



Anneaux de croissance d'un grain d'amidon



Grain d'amidon

Figure II.4 : Photographie et représentation schématique d'un grain d'amidon [45]

En lumière polarisée, les granules d'amidon ont la forme d'une croix noire dite « croix de Malte ». Ce phénomène de biréfringence positive vient confirmer l'organisation semi-cristalline de ces granules. Les zones amorphes pourraient contenir des ensembles cristallins composés d'amylopectine de structure identique mais de taille réduite, de 50 à 70nm [46]. Ces ensembles dispersés dans l'amylose constitueraient avec les complexes

amylose lipides les parties dites « amorphes » du granule. Le développement limité des *blocklets* pourrait être lié à la présence de l'amylose [47].

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) montre que l'amidon est un polymère semi-cristallin [48].

II.3. Classification des amidons natifs

Les amidons natifs peuvent être classés en quatre groupes (A, B, C et V) selon leur diffractogramme (figure II. 5). Le type A est caractéristique des amidons de céréales (amidon de blé et de maïs cireux). Le type B se retrouve principalement dans des amidons de tubercules et de céréales riches en amylose. Enfin, le type C correspond aux amidons des légumineuses. Il s'agit d'un mélange des deux types cristallins A et B.

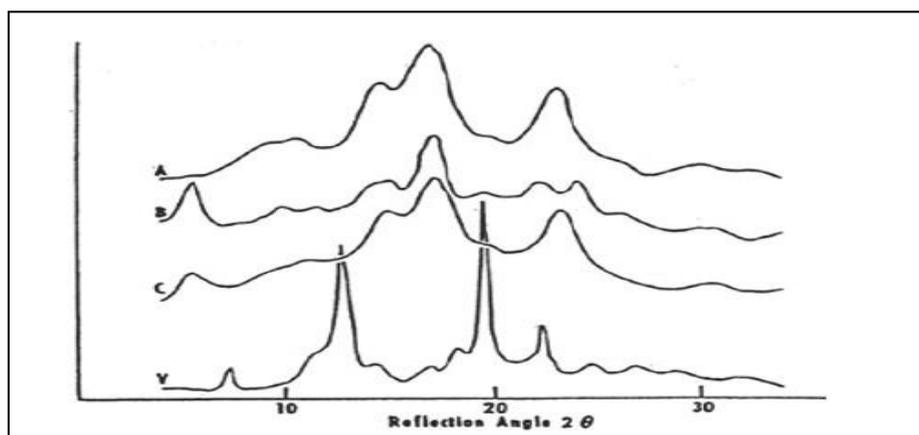


Figure II.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des types cristallins A, B, C et V[49]

Le type V, de l'allemand "Verkleiterung", est observé lors de la formation de complexes entre l'amylose et une molécule complexant (iode, alcools, cyclohexane, acides gras...) [49].

Les diffractogrammes des amidons du type A sont caractérisés par de grands pics aux tours de 15°, 17°, 18° et 23° tandis que ceux du type B ont de grands pics aux tours de 5° et 17° et de petits pics aux tours de 22° et 24° [50].

L'allure du spectre de diffraction des rayons X de l'amidon dépend de la teneur en eau des grains au cours de la mesure. Plus l'amidon est hydraté, plus les raies du spectre s'affinent jusqu'à une certaine limite. L'eau fait donc partie intégrante de l'organisation cristalline de l'amidon.

II.4. Structure chimique de l'amidon

L'amidon est à 98-99% essentiellement un homopolymère de D-glucose dans sa conformation chaise la plus stable (4C_1), les groupements hydroxyles C₂, C₃, C₄ et C₆ étant en position équatoriale (figure II. 6 a). Les unités monomériques de D-glucose sont liées majoritairement par des liaisons de types I : (1→4) (95-96%) et dans une moindre mesure par des liaisons de types I : (1→6) (4-5%). Chaque molécule possède en son extrémité C₁ une fonction pseudo aldéhydrique réductrice. La fraction glucidique est un mélange de deux polymères aux structures primaires très différentes : l'amylose, molécule essentiellement linéaire (figure II. 6 b) et l'amylopectine, molécule ramifiée (figure II.6 c).

La teneur en amylose des amidons de diverses origines botaniques est généralement comprise entre 17 et 35%, bien que de grandes variations au sein d'une même variété soient possibles. L'amidon granulaire purifié contient également un certain nombre de constituants mineurs (protéines, lipides, minéraux) dont les teneurs sont fonction de l'origine botanique et de l'histoire technologique (séparation, séchage) de l'amidon. Ces constituants, bien que présents en faibles quantités (<1% MS), sont susceptibles de modifier le comportement général de l'amidon sans toutefois en changer les bases physico-chimiques. Deux types d'amidon sont alors identifiés. Les amidons dits "cireux" (*waxy*), sont principalement constitués d'amylopectine et de seulement 0% à 8% d'amylose. Les amidons "standards" en contiennent environ 75% [51].

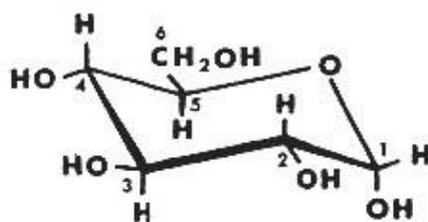


Figure II. 6 a : Structure chimique du D-glucopyranose

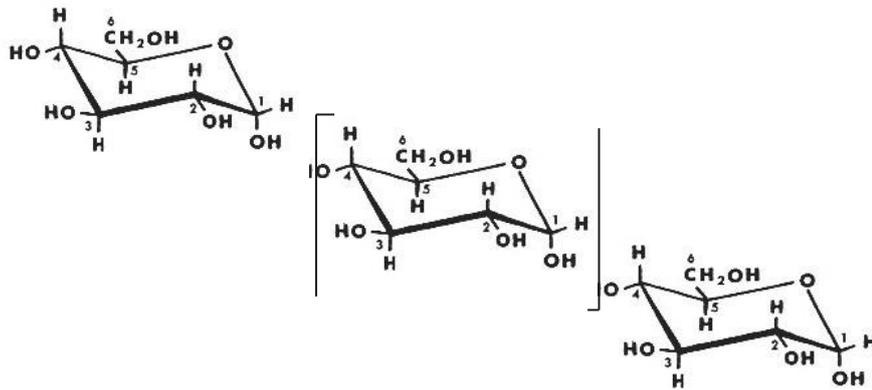


Figure II.6 b : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylose [46]

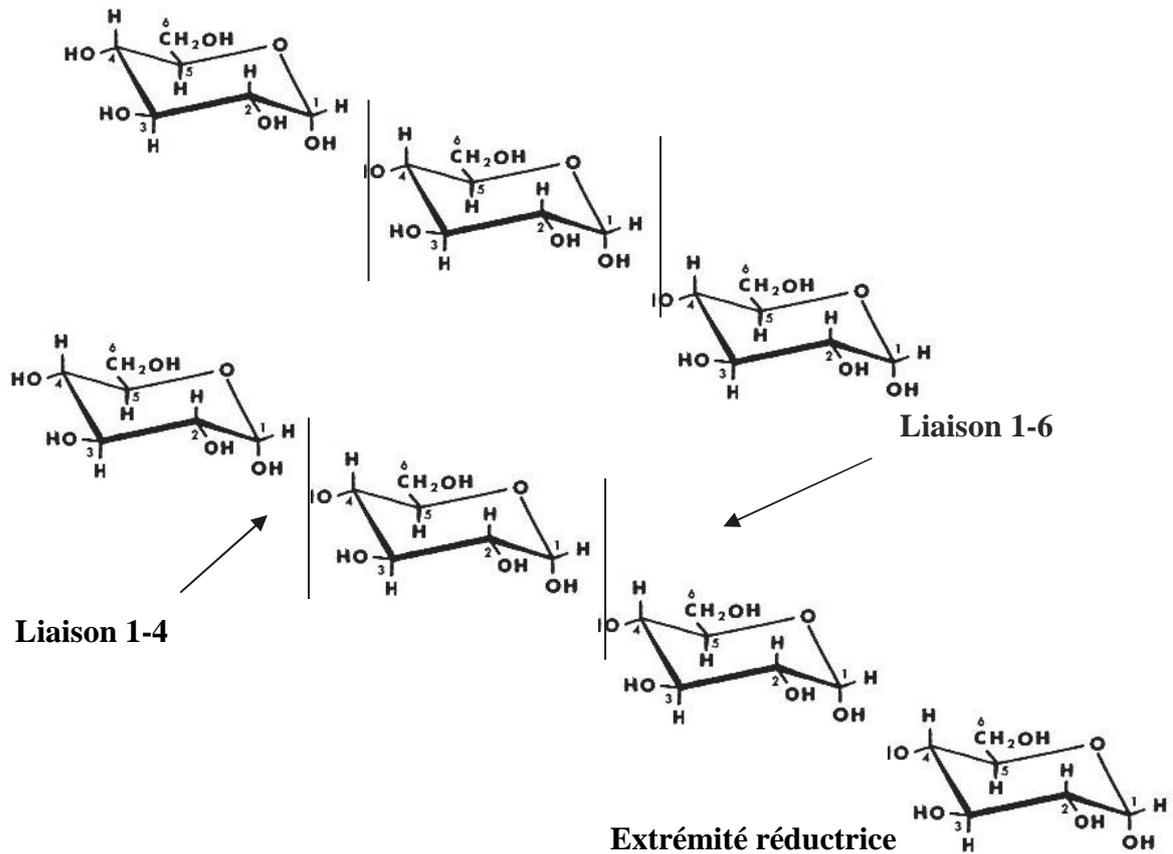


Figure II. 6 c : Schéma simplifié de la structure chimique de l'amylopectine [46]

L'amidon peut également contenir un matériel intermédiaire qui est un ensemble de chaînes de structure intermédiaire entre l'amylose et l'amylopectine de degré de polymérisation 15 et 45, le tableau II.1 donne les teneurs en amylose et en amylopectine de quelques amidons naturels.

Tableau II.1 : Teneurs (% MS) en amylose et en amylopectine d'amidons naturels [52]

	Amylose	Amylopectine
Pomme de terre	23	77
Manioc	20	80
Blé	20	80
Riz	15 à 35	65 à 85
Sorgho	25	75
Maïs	25	75
Maïs cireux*	0	100
Amylomaïs*	77	23
Banane	17	83

*obtenus par modifications génétiques

II.4.1. Amylose

L'amylose est un polymère essentiellement constitué d'unités de D-glucose liées par des liaisons de types I : (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 [53]. Son poids moléculaire varie entre 200 000 et 800 000 Daltons. Il est responsable de plusieurs propriétés de l'amidon, notamment la synérèse et la rétrogradation. Du fait de son caractère essentiellement linéaire, l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées).

Cette complexation est fondée sur une conformation hélicoïdale (6 glucoses/tour) dans laquelle tous groupements hydrophiles (OH) de la chaîne sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes (H, CH₂OH) vers l'intérieur. Il en résulte une cavité hydrophobe ($\varnothing \approx 4,5\text{\AA}$) pouvant être occupée par de nombreux composés tels que l'iode moléculaire, certains alcools, les lipides et les agents tensioactifs.

La complexation de l'amylose avec l'iode est à la base de sa caractérisation analytique [54]. L'amylose est caractérisé par une capacité de fixation à l'iode de l'ordre de 20mg pour 100mg d'amylose et d'un maximum d'absorption compris entre 620 et 640nm [46].

II.4.2. Amylopectine

L'amylopectine est le principal constituant glucidique de l'amidon (70-80%). Il s'agit d'une molécule ramifiée où les unités de D- glucose sont principalement liées par des liaisons de types I : (1→4) et quelques liaisons de types I : (1→6) (figure 5c). L'amylopectine est caractérisé par des masses moléculaires très élevées (10^7 à 10^8 Daltons) qui dépendent de l'origine botanique, du cultivar et des conditions physiologiques lors de la synthèse [46]. Une distribution trimodale, au minimum, des chaînes constitutives d'amylopectine a été mise en évidence avec : des chaînes courtes (S, *short*) de DP moyen 15-20 ; des chaînes longues (L, *long*) de DP moyen 40-45 ; des chaînes de DP moyens supérieurs à 60 [55].

Les différences structurales dues à l'origine botanique portent essentiellement sur le rapport chaînes L / chaînes S qui est de l'ordre de 5, pour les amylopectines des tubercules, et de 8 à 10 pour les amylopectines des céréales [56].

II.5. Traitement thermique de l'amidon

Le comportement des granules d'amidon varie en fonction de la température. Aux températures inférieures à celle de la gélatinisation seul le phénomène de gonflement est observé tandis qu'aux températures plus élevées (température de gélatinisation) l'amidon passe successivement par trois états : gonflé, gélatinisé et solubilisé (ou empois). Au cours du refroidissement l'amidon va donner un gel[55].

II.5.1. Comportement des granules d'amidon hydratés aux faibles températures

Le comportement de l'amidon en milieu hydraté dépend surtout de sa teneur en eau initiale. Les amidons sont traditionnellement commercialisés avec des teneurs en eau de 12 à 13% pour ceux des céréales, du manioc ou du pois, et 18 à 19% pour celui de la pomme de terre. L'amidon contient une quantité d'eau variable en équilibre avec l'humidité relative du milieu [57].

Les quantités d'eau absorbées sont de l'ordre de 40 à 54%. Cette absorption s'accompagne d'un gonflement radial des granules. Pour l'amidon de maïs cireux, l'accroissement du diamètre des granules est de 80% et le volume est multiplié par 6. L'eau serait essentiellement absorbée par les parties dites « amorphes » du granule et le gonflement de ces zones provoquerait l'expansion radiale des granules. L'étude de la localisation de l'amylose dans le granule a permis de proposer le modèle présenté sur la figure (II.7) où le gonflement de la fraction amorphe est simulé pour des amidons à teneur croissante en amylose, soit 0% pour l'amidon du maïs cireux, 21% pour l'amidon de pomme de terre et 70% pour l'amidon de l'amylomais. De la figure (II.7) il ressort que le gonflement du granule est d'autant plus élevé qu'il contient plus d'amylose, du fait que l'eau est absorbée par la partie amorphe du granule dont la taille est étroitement liée à la teneur en amylose [58]. L'amidon cru employé dans les préparations en poudre sera susceptible, par sa capacité à absorber ou à donner de l'eau, d'améliorer la stabilité ou les caractéristiques d'écoulement de ces préparations.

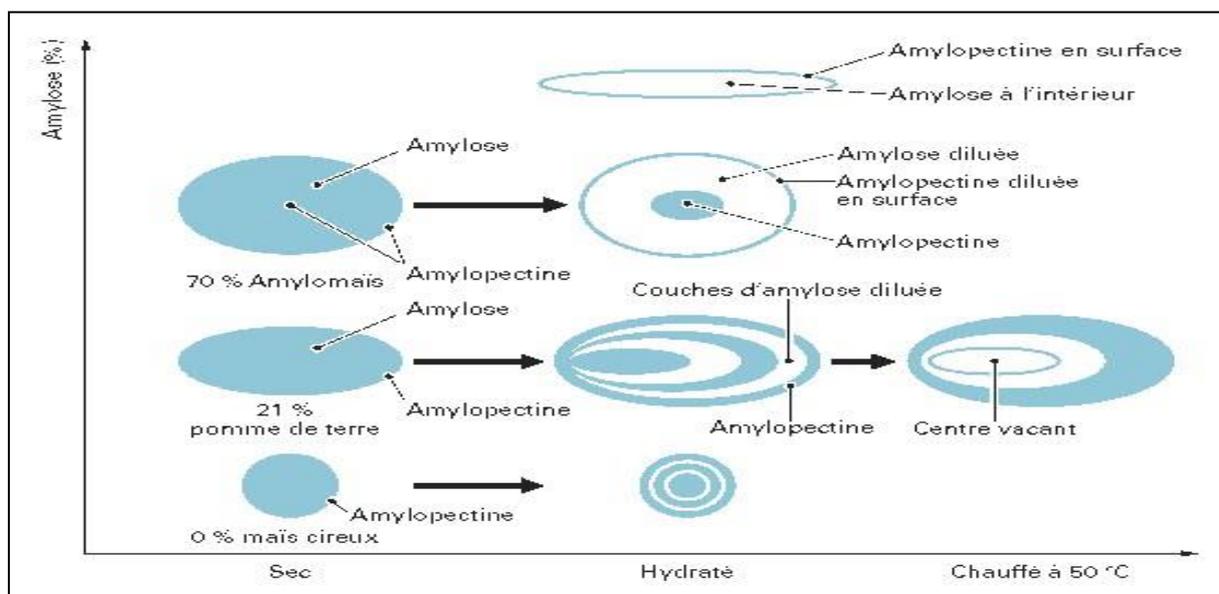


Figure II. 7 : Comportement des granules d'amidons à teneurs croissantes en amylose sous différents traitements [55]

II.5.2. Transformations hydrothermiques de l'amidon

A température ambiante, les grains d'amidon sont insolubles dans l'eau (dans la gamme de pH compris entre 3 et 10) et ne présentent par leurs propriétés qu'un faible intérêt technologique (gants chirurgicaux, coffrage en confiserie...). Cependant, en présence d'un excès d'eau, à une température supérieure à 60°C, le grain l'amidon passe successivement par trois états : gonflé, gélatinisé et solubilisé (ou empois). Au cours du refroidissement l'amidon va donner un gel (figure II.8) [59].

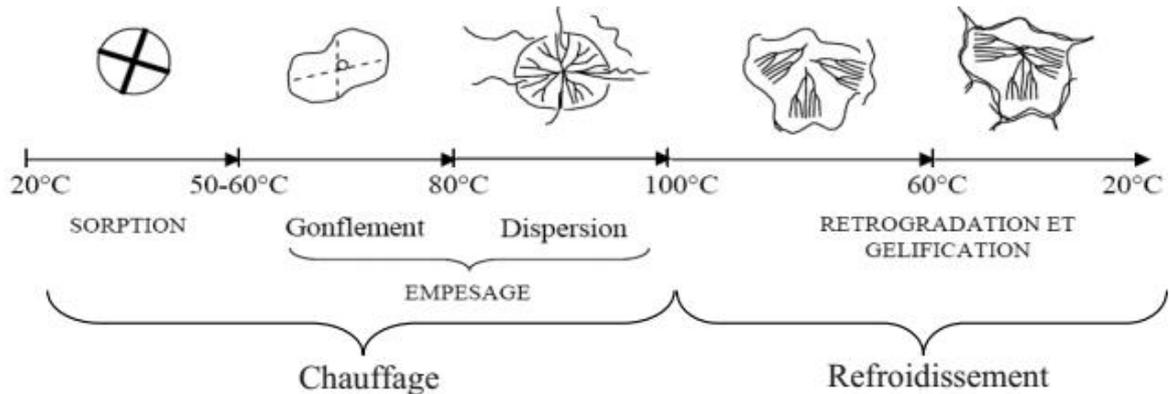


Figure II. 8 : Différents états du grain d'amidon placé en présence d'un excès d'eau et soumis au chauffage-refroidissement [60]

II.5.2.1. Gélatinisation

La gélatinisation ou encore empesage est l'une des premières étapes communes à de nombreuses applications industrielles de l'amidon. Elle correspond au phénomène de gonflement irréversible et solubilisation observés lorsque les grains d'amidon sont en présence d'un excès d'eau et à des températures supérieures à 60°C. Elle est également définie comme la perte de la structure semi-cristalline de la granule d'amidon à la suite d'un traitement hydrothermique. La gélatinisation s'accompagne d'un gonflement de la granule d'amidon ainsi que de l'augmentation de la viscosité de la suspension d'amidon [61].

II.5.2. 1.1. Mécanismes de gélatinisation de l'amidon

Lors du chauffage, les grains absorbent de l'eau dans les zones amorphes du grain provoquant leur gonflement irréversible. Ce gonflement conduit à la rupture des liaisons hydrogènes dans les zones cristallines du grain et donc à la déstructuration du grain. Au fur et à mesure de la rupture des liaisons hydrogènes, les constituants de faible masse moléculaire (amylose, matériel intermédiaire) diffusent hors du grain. Après ce traitement thermique, l'empois d'amidon est constitué de fantômes de grains et des macromolécules solubilisées. Pendant la gélatinisation, il n'y a quasiment pas de dégradation ou de dépolymérisation des chaînes polymères du fait de la faible agitation. La température de gélatinisation dépend de l'origine botanique de l'amidon et de la teneur en eau. La gélatinisation aurait lieu à la frontière des zones amorphes riches en eau et en cristallites, par "arrachage" des chaînes de surface des cristallites suite à la rupture des liaisons hydrogènes les plus proches [62]. Si la teneur en eau est suffisante, alors toutes les chaînes constituant les cristallites sont ainsi "tirées". Si la teneur globale en eau est limitée, alors la répartition de l'eau au sein du grain est inégale. Les cristallites situés près des zones amorphes riches en eau gélatiniseraient tandis que les autres fondraient à des plus hautes températures, jusqu'à n'observer qu'une fusion du grain pour de faibles teneurs en eau [45].

La gélatinisation peut être étudiée par diverses méthodes, par observation des transformations :

- **Morphologiques**

La transition est suivie classiquement au microscope polarisant par l'observation de l'évolution de la birefringence en fonction de la température. La température de début et de fin de polarisation correspondant respectivement à la perte de 5 et 95 % de birefringence est fonction de l'espèce botanique [63].

- **Structurales**

On peut également suivre la gélatinisation par étude structurale lors de la transition. La transition se présente sous la forme d'une modification endothermique caractérisée par des températures critiques et l'enthalpie de gélatinisation. Cette transition s'accompagne de la diminution de la cristallinité de l'échantillon [49]. Il existe une corrélation entre les transitions mesurées par analyses enthalpiques différentielles et par diffraction des

rayons X.

A la suite des étapes de gélatinisation-fusion partielle observées dans la plupart des traitements hydrothermiques, l'amidon va acquérir une structure beaucoup plus accessible aux enzymes. Mais la haute dégradabilité de l'amidon gélatinisé est due fondamentalement à l'augmentation de la capacité d'absorption d'eau qui, en conséquence, induit une meilleure accessibilité aux enzymes [49].

- **Comportementales**

Le suivi de la gélatinisation sur le plan comportemental correspond à l'observation de l'apparition de propriétés dites fonctionnelles (modification de la viscosité). Ainsi l'évolution de la viscosité ou de la connaissance d'une suspension est suivie tout au long du traitement hydrothermique. Ces méthodes permettent de déterminer la température de gélatinisation et sont fondées sur les comportements en solubilité et gonflement des amidons. La gélatinisation est souvent décrite comme la diffusion des chaînes d'amylose hors du grain gonflé, l'amylopectine n'apparaissant en solution que si un traitement mécanique est appliqué au grain gonflé. Ceci résulte de la différence de comportement hydrothermique de ces deux types de chaînes, linéaire et ramifiée [49].

II.5.2.2. Rétrogradation et gélification

La rétrogradation désigne les réorganisations structurales (ou recristallisation) qui s'opèrent lors du refroidissement d'une dispersion d'amidon déstructuré lorsque la température de traitement est supérieure à la température de transition vitreuse (T_g). Ces solutions d'amidon obtenues à la suite d'un traitement thermique aux environs de 100°C en présence d'un excès d'eau sont instables à la température ambiante. Au cours du refroidissement, les macromolécules se réorganisent, ce qui donne lieu au phénomène de rétrogradation.

La gélification de l'amidon est un phénomène essentiellement initié par un abaissement de température, induisant elle-même une diminution de solubilité des polymères. Les gels ainsi obtenus sont des structures poreuses [64].

II.5.2.2.1. Mécanismes de gélification

La formation d'un gel d'amidon s'effectue en deux étapes [65]. Il y a d'abord une séparation de phases de type polymère-polymère et polymère-eau qui a lieu à des températures inférieures à 90°C. Elle résulte d'une part de l'incompatibilité de l'amylose et de l'amylopectine en solutions très concentrées (concentration • 3% P/V), et d'autre part d'une interaction défavorable des polymères avec l'eau. La deuxième étape consiste en une réorganisation des portions de chaînes linéaires d'amylose ou de grappes des chaînes d'amylopectine. Il s'agit de la recristallisation ou rétrogradation proprement dite. Cette réorganisation se caractérise d'abord par une transition du type pelote statistique au niveau de la double hélice des segments de chaînes polymères et ensuite par une cristallisation par empilement de chaînes[46]. Les gels sont donc formés de deux phases de plus de 70% du même polymère. La composition de chacune des deux phases dépend principalement du degré de gélatinisation et du rapport amylose/amylopectine dans le grain d'amidon [59].

II-6- Plastification de l'amidon

L'amidon sous forme de granules ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie.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-thermiques et/ou thermo-mécaniques qui vont engendrer la destruction de la structure cristalline de l'amidon. Comme on peut le voir sur le schéma ci-dessous (figure II.9), 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 granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise [64].

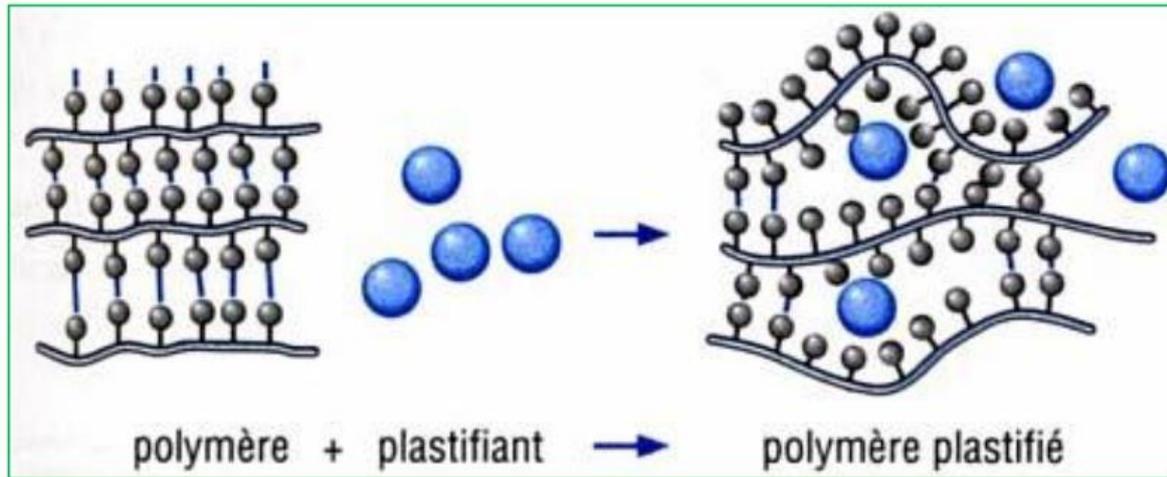


Figure II.9 : Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire[66].

II.6.1. Critères de choix du plastifiant

II. 6.1.1. Quantité de plastifiant

Le choix de la quantité de plastifiant est basé sur les critères suivants:

Saturation

Une saturation des sites hydroxyle de l'amidon est observée pour des concentrations en plastifiant supérieures à 30 %. Selon Taguet et al. (2009) ont considéré la présence d'une couche fine de glycérol d'une épaisseur de 10-20 nm autour de la phase dispersée d'amidon dans les mélanges Polyéthylène/TPS lorsque des quantités élevées de glycérol sont utilisées. Ainsi l'interface des polymères et le processus de compatibilisation peuvent être influencés par la saturation de l'amidon.

Comme l'amidon, une fois plastifié, va être mélangé au poly(acide lactique) et que la compatibilité des deux polymères sera étudiée, la saturation est un critère de choix.

La possibilité de la présence de zones riches en plastifiant ou la migration de plastifiant à l'interface a des conséquences sur l'efficacité du compatibilisant. Donc, une teneur en plastifiant de 30 % doit permettre une plastification efficace de l'amidon tout en empêchant sa dégradation thermique ainsi que la saturation des sites hydroxyle de l'amidon thermoplastique.

Contrôle de la viscosité

La quantité de plastifiant, ajoutée à l'amidon, permet de contrôler la viscosité du système lors de l'extrusion. L'utilisation d'une faible quantité de plastifiant ne modifie pas assez la viscosité de l'amidon. Or, en micro compondeur, l'extrusion est limitée par la force maximale de 10000 N. Cette limite est d'ailleurs facilement atteinte lorsque la teneur en plastifiant est inférieure à 20%. L'extrusion est toujours possible en mettant moins de matière dans le microcompondeur. Cependant, en diminuant la quantité de matière, le taux de remplissage de l'extrudeuse diminue et le cisaillement, exercé sur les granules, diminue par la même occasion.

II.6.1.2. Nature du plastifiant

Les compositions des formulations utilisées dans ce travail sont regroupées dans le tableau II.2:

Tableau II. 2 : Teneur en plastifiants des différents échantillons d'amidon thermoplastique TPS [64].

Référence \ Plastifiant	Eau (%)	Glycérol (%)	Acide Citrique (%)	Sorbitol (%)
TPS1	12	18	--	--
TPS2	12	18	03	--
TPS3	--	30	--	--
TPS4	--	15	--	15
TPS5	--	--	--	30

L'eau, le glycérol, le sorbitol et l'acide citrique sont utilisés pour la plastification de l'amidon. Ces plastifiants ne sont pas toxiques et leur utilisation est approuvée par les normes internationales dans le domaine des emballages alimentaires.

II.6.1.3. Protocole de plastification

L'amidon et le glycérol sont mélangés à température ambiante à l'aide d'un broyeur IKA. Le mélange est ensuite chauffé à 165°C dans un four ventilé pendant 45 minutes [67]. Le chauffage du mélange permet l'évaporation de l'eau absorbée naturellement par l'amidon ($\approx 12\%$) et la diffusion du glycérol dans l'amidon. L'eau, le sorbitol et l'acide citrique sont ensuite ajoutés selon les formulations (tableau II. 2).

II.7. Vieillessement de l'amidon

Outre la nature et le taux de plastifiant incorporés pendant la mise en forme, les conditions de stockage jouent un rôle sur les propriétés mécaniques des matériaux à base d'amidon. Lors du conditionnement, la température, la durée de stockage et l'humidité relative sont susceptibles de conduire à des modifications structurales de l'amidon. Deux types principaux de vieillissement peuvent intervenir dans le cas de l'amidon:

II.7.1. Le vieillissement physique

Le terme "vieillessement physique" se distingue du phénomène de "vieillessement chimique" par l'absence de modifications irréversibles de type scission de chaînes, oxydation, réticulation etc. [68]. Un vieillissement physique induit des changements réversibles des propriétés par relaxation de volume (densification) avec ou sans transfert de masse d'eau et de plastifiant.

Le vieillissement physique se produit dans un domaine de température limité par la température de transition vitreuse (T_g) et par la première température de transition sousvitreuse (T_{β}). Entre ces deux limites, l'amplitude des mouvements moléculaires est diminuée mais les mouvements locaux sont possibles.

II.7.2. Le vieillissement par recristallisation

Le vieillissement par recristallisation ou rétrogradation se produit à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Les molécules de l'amidon s'associent dans une structure plus ordonnée, par exemple par la formation de simple point de joncture, par l'enchevêtrement, par la formation de cristaux et d'hélices.

La vitesse de recristallisation et la rétrogradation dépendent de la quantité de plastifiant et donc de la température de transition vitreuse.

II.8. Applications

L'amidon natif ne peut pas être mis en forme par les voies classiques de transformations plasturgiques à cause de sa structure granulaire qui empêche l'écoulement nécessaire. A l'état sec, la fusion de l'amidon intervient à des température proches de celle de sa dégradation. Cet effet entraîne l'impossibilité de le mettre en forme comme un polymère semi-cristallin standard ayant un comportement thermo-plastique. Cependant, il existe différents traitements permettant de modifier sa structure. Parmi ceux-ci, cité le principe :

II-8-1-Extrusion de l'amidon

la cuisson-extrusion de l'amidon a été mise au point dans les années 70 puis appliquée, avec des taux d'hydratation réduits, dans le monde des matériaux plus tard dans les années 80 avec le développement de l'amidon thermoplastique. Les premiers travaux concernant la rhéologie en phase "fondue"[69] puis la mise en œuvre de cet amidon thermoplastique par injection-moulage[70] ou thermo-moulage, sont alors apparus en parallèle des théories sur la physico-chimie des polymères naturels et de l'influence de l'eau et de plastifiants organiques sur leurs propriétés[71]. Aujourd'hui, l'amidon thermoplastique est essentiellement utilisé dans des systèmes multiphasés en mélange avec des polymères synthétiques biodégradables [72].

Chapitre III

PARTIE

EXPERIMENTAE

III Partie expérimentale

III. 1 Matériaux utilisés

III.1.1 Argile

L'argile utilisée est une argile sodique commercialisé sous le nom Mt-Na issue des gisements de Maghnia(Algérie).

III.1.2 Amidon

L'amidon utilisé dans ce travail est l'amidon non modifié de maïs commercialisé chez Sigma-Aldrich. Le taux d'amylose et d'amylopectine sont 23 et 77% respectivement. Ces principales caractéristiques physicochimiques sont rassemblées dans le tableau II.2.

Tableau. III.1 : Caractéristiques de l'Amidon

Propriétés	Valeurs
Grade	ACS réactif
Résidu, ign	≤ 0.5%
pH	5-7(25°C, 2% en solution)
Point de Fusion	256-258°C
Solubilité	H ₂ O

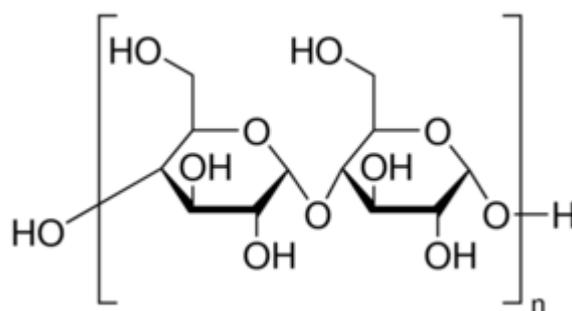


Figure III.1 : Structure de L'Amidon

III.1.3 Plastifiants

Dans cette étude, les plastifiants utilisés sont l'eau distillée et le glycérol, ce dernier est commercialisé chez Sigma-Aldrich et qui possède une densité de 1.25g/mL.



Figure III .2 : Structure de Glycérol.

III.2 Préparation de l'amidon plastifié

La formulation de l'amidon plastifié utilisée contient 23% de glycérol, 23% d'eau et 54% d'amidon. En premier lieu, l'amidon est introduit dans un turbo-mélangeur, ensuite l'eau est ajouté peu à peu avec agitation. En deuxième lieu, le glycérol est ajouté lentement avec agitation. Après l'addition complète du glycérol, la formulation est mélangée à très haute vitesse afin d'obtenir une dispersion homogène. Le mélange obtenu est placée dans une étuve à 170°C pendant 40 minutes pour permettre l'évaporation de l'eau et la diffusion du plastifiant au sein des grains de l'amidon . L'Amidon plastifié est nommé (TPS).

III.3 Préparation des mélanges

Pour la préparation des mélanges on a l'amidon plastifié (TPS) et l'argile sodique . Les différentes formulations étudiées sont résumées dans le **tableau II.2**.

Tableau III.2 : Composition des échantillons

Echantillon	TPS (%pds)	Mt-Na
A	100	0
B	98	2
C	97	3
D	95	5

III.4 Procédure expérimentale

Les mélanges ont été préparés dans un mélangeur interne à une température de 130°C pendant un temps égal à 10 minutes et une vitesse de rotation des palies de 50 tr/min. Les masses obtenues ont été coupées en petits morceaux et broyées afin d'étudier les propriétés de ces mélanges.

Toutes les étapes de ce travail sont regroupées dans l'organigramme suivant

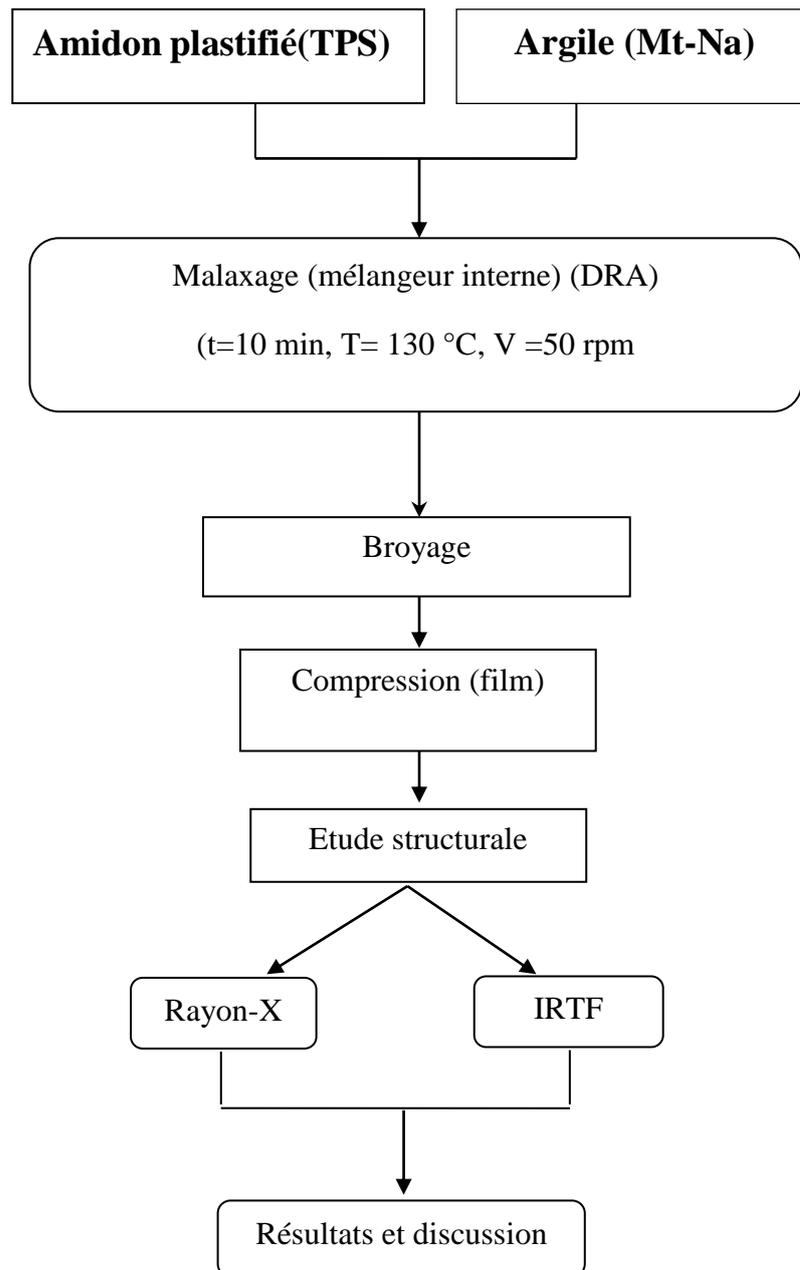


Figure III.3 : Description de la méthodologie expérimentale.

Les mélanges ont été réalisés sur un mélangeur interne de type plastographe. Le plastographe « Brabender » est le plus approprié pour cette étude, il est composé essentiellement d'une chambre de malaxage thermo régulière dans laquelle il y'a deux rotors d'une forme bien spécifique, reliés a un moteur, ce dernier peut osciller sur son propre axe, en cas d'application d'un effort (résistance) mécanique résultant en moment (torque) qui est enregistré en fonction du temps.

Le Brabender utilisé de type PLASTI-CORDER (figure II.3) est utilisé pour la réalisation des mélanges amidon plastifié/Argile. Le volume de la chambre du mélange est de 50 cm³, qui correspond à une masse à peu près de 44g, les masses sont confondues avec le volume. La température utilisée est de 130°C, le temps de séjour est de 10minutes et la vitesse est de 50 rpm, pour toutes les formulations, avec un temps de préchauffage avant chaque formulation.

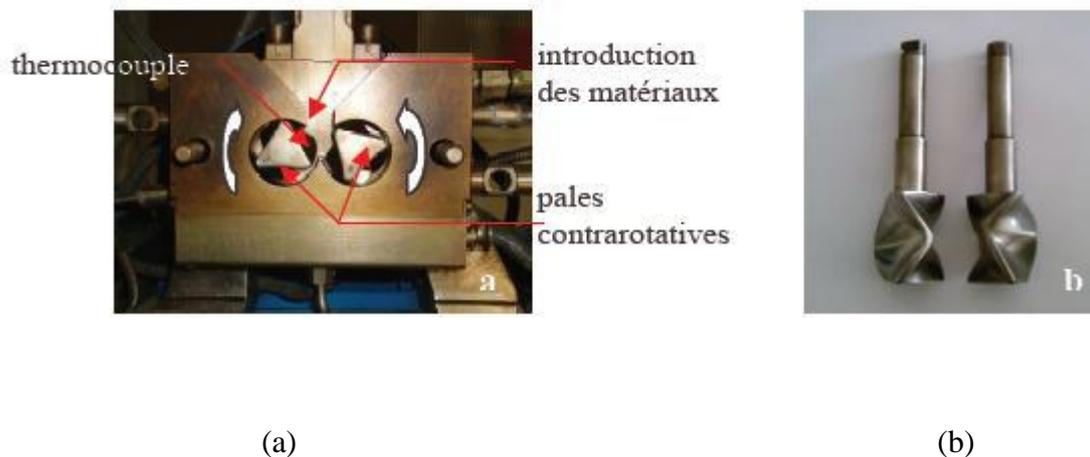


Figure III.4 : Mélangeur interne Haake Rheomix 600 : – (a) chambre de malaxage, – (b) Pales contra-rotatives du mélangeur.

III .5 Fabrication des plaquettes (Moulage par compression)

Les mélanges ainsi réalisés sont ensuite moulés par compression sur une presse type « POLYSTAT 300 S », de marque « SCHWABENTHAN» à 130°C sous les conditions suivantes :

- Temps de préchauffage est 7 minutes sous 0 bar ;

- A 100 bars pendant 1 minute ;
- A 200 bars pendant 1 minute ;
- A 300 bars pendant 7 minutes, afin d'obtenir des plaques de 2 mm d'épaisseur.

III.6 Méthodes d'Analyses

III.6.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'Infrarouge à Transformée de Fourier (IRFT) est une méthode basée sur l'exploitation des bandes de vibrations caractéristiques des groupements carbonyles. Les spectres sont réalisés sur des films de polymère de quelques dizaines de microns d'épaisseur.

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF « PERKIN-ELMER » travaillant en transmission et réflexion. L'information est digitalisée (microprocesseur) et stockée avec possibilité d'enregistrement des spectres sur disquettes.

La résolution est de 4 cm^{-1} pour un domaine d'étude de 4000 à 450 cm^{-1}

III.6.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution de l'intercalation du polymère dans l'espace interfoliaire des amas d'argile de quelques Å à 50 Å (Figure II.5).

En effet, les amas d'argile qui se trouvent dans les conditions de Bragg (Equation de Bragg) donnent lieu à un pic de diffraction.:

$$K \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad \dots\dots\dots (II.1)$$

avec :

- K : l'ordre de diffraction qui est égale à 1.
- λ : la longueur d'onde (Å).
- d_{hkl} : distance interréticulaires des plans {hkl} en (Å).
- θ : angle de diffraction (°).

La distance caractéristique de l'espace interfoliaire (d_{001}) est calculé à partir de l'équation de Bragg.

La diffraction des rayons X aux grands angles (DRX) a été effectuée avec un appareil « Diffractomètre TYPE D8ADVANCE BRUKER aXS » de l'université de BISKRA utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre dont la longueur d'onde $\lambda = 1.54186 \text{ Å}$. La plage d'angle balayée va de $2\theta = 2^\circ - 40^\circ$ par pas 0.05° .

Chapitre IV

RESULTATS ET

DISCUSSION

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

IV.1 Mise en évidence de la transformation de l'amidon Natif en un produit plastique

➤ Du maïs au plastique

Le procédé de plastification de l'amidon natif en un produit purement plastique a été réalisé par ajout de deux type d'agent de plastification qui sont l'eau et le glycérol. Le film obtenu qui contient plusieurs pourcentage d'argile sodique(1, 3 et 5% en poids) a fait l'objet d'étude en diffraction de rayon-X (DRX) et analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier(FTIR).



Amidon de maïs

Amidon thermoplastique

Figure IV.1 : Transformation l'amidon de maïs en un film thermoplastique

IV.1.1 Diffraction de rayon-x (DRX)

I. Diffraction de rayon-X des matériaux de base

➤ Argile sodique(Mt-Na)

La figure III.2 présente le diffractogramme de rayon-X de l'argile sodique

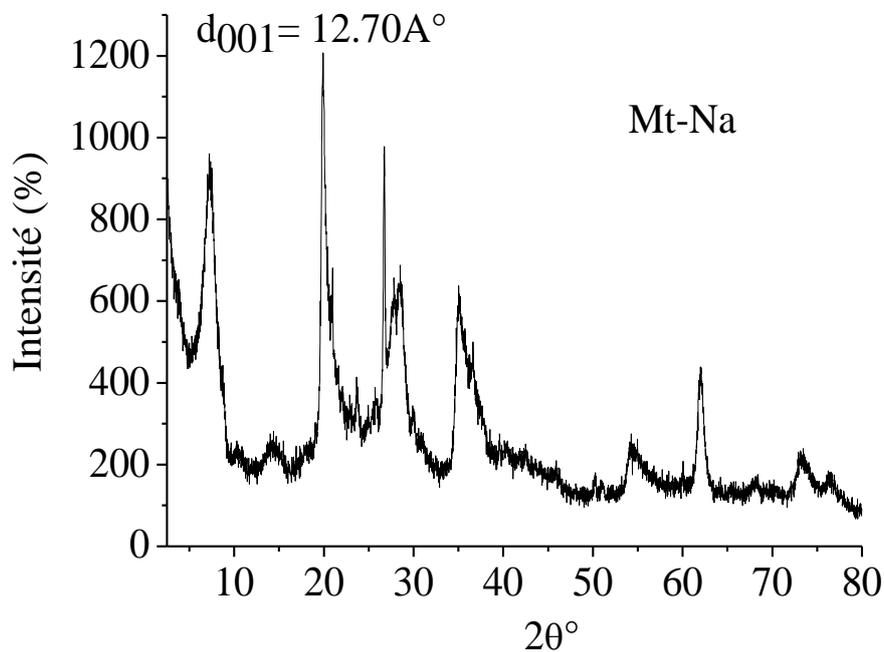


Figure IV.2 : Diffractogramme de Rayon-X de l'argile sodique(Mt-Na).

L'allure présente une structure cristalline de l'argile sodique, mais dans cette partie (diffraction de rayon-X) on s'intéresse plutôt à la distance interfoliaire de l'argile sodique qui est représenté par la d_{001} (le premier pic de la figure III.2). Cette dernière est localisée à $2\theta = 7.73^\circ$ qui donne une distance interfoliaire $d_{001} = 12.70\text{\AA}$ calculé à partir de la loi de Bragg.

➤ **Amidon thermoplastique(TPS)**

La figure III.3 présente le diffractogramme de rayon-X de l'amidon natif et thermoplastique (TPS). Comme il a été déjà mentionné dans la partie bibliographique que l'amidon de maïs est classé selon le diffractogramme de type A. D'après le diffractogramme de la figure III.3 et pour l'amidon natif est caractérisé par de grands pics aux alentours de $2\theta = 15.13^\circ, 17.13^\circ, 18.19^\circ, 20.10^\circ$ et 23.27° . Pour le diffractogramme DRX de TPS, il est à noté qu'il y'a un changement au niveau des pics de diffraction. Les diffractogrammes de DRX permettent de démontrer l'efficacité du traitement thermomécanique sur l'amidon. Sur

la figure III.3, on note une perte de cristallinité et qui prouve l'efficacité du traitement thermomécanique.

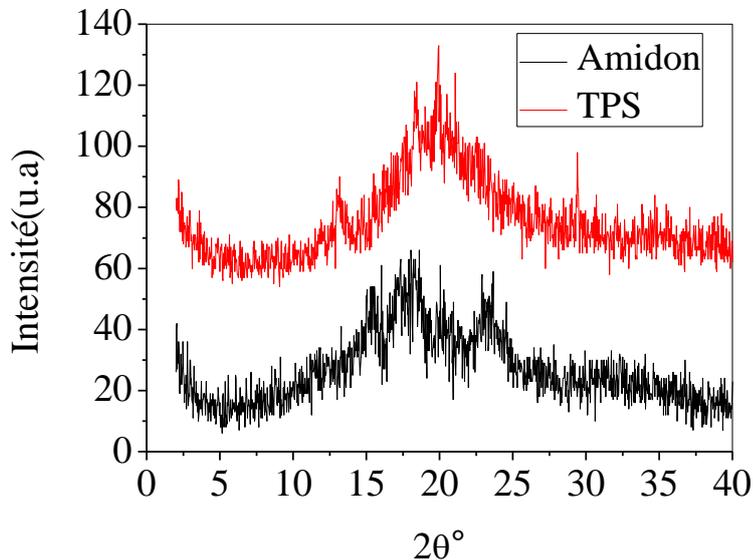


Figure IV.3 : Diffractogramme de Rayon-X de L'amidon natif et thermoplastique(TPS)

II. Les mélanges à base d'amidon thermoplastique et d'argile sodique(Na-Mt)

La figure III.3 illustre les différents diffractogrammes de TPS et le TPS chargé par les différents pourcentages d'argile sodique (Na-Mt). D'après ces diffractogrammes et on comparaison avec le TPS seul, on peut constater l'apparition d'un nouveau pic situé vers :

- TPS+ 2% Na-Mt : $2\theta = 5.22^\circ \longrightarrow d_{001} = 16.88\text{\AA}$
- TPS + 3% Na-Mt : $2\theta = 4.96^\circ \longrightarrow d_{001} = 17.79\text{\AA}$
- TPS + 5 % Na-Mt : $2\theta = 5.36^\circ \longrightarrow d_{001} = 16.46\text{\AA}$

Ce pic de diffraction est due à la présence de l'argile et de ce fait il représente la distance interfoliaire qui été dans l'argile sodique de l'ordre de 12.70\AA et pour le TPS avec les différents pourcentages d'argile sodique(Na-Mt), on remarque une augmentation de la distance interfoliaire de 16.88, 17.79 et 16.46\AA pour un taux de 2%, 3% et 5% respectivement calculer par la loi de Bragg. Cette augmentation est due à l'intercalation de

TPS entre les feuillets de l'argile sodique. Ceci peut être illustré par le schéma de la figure III.4

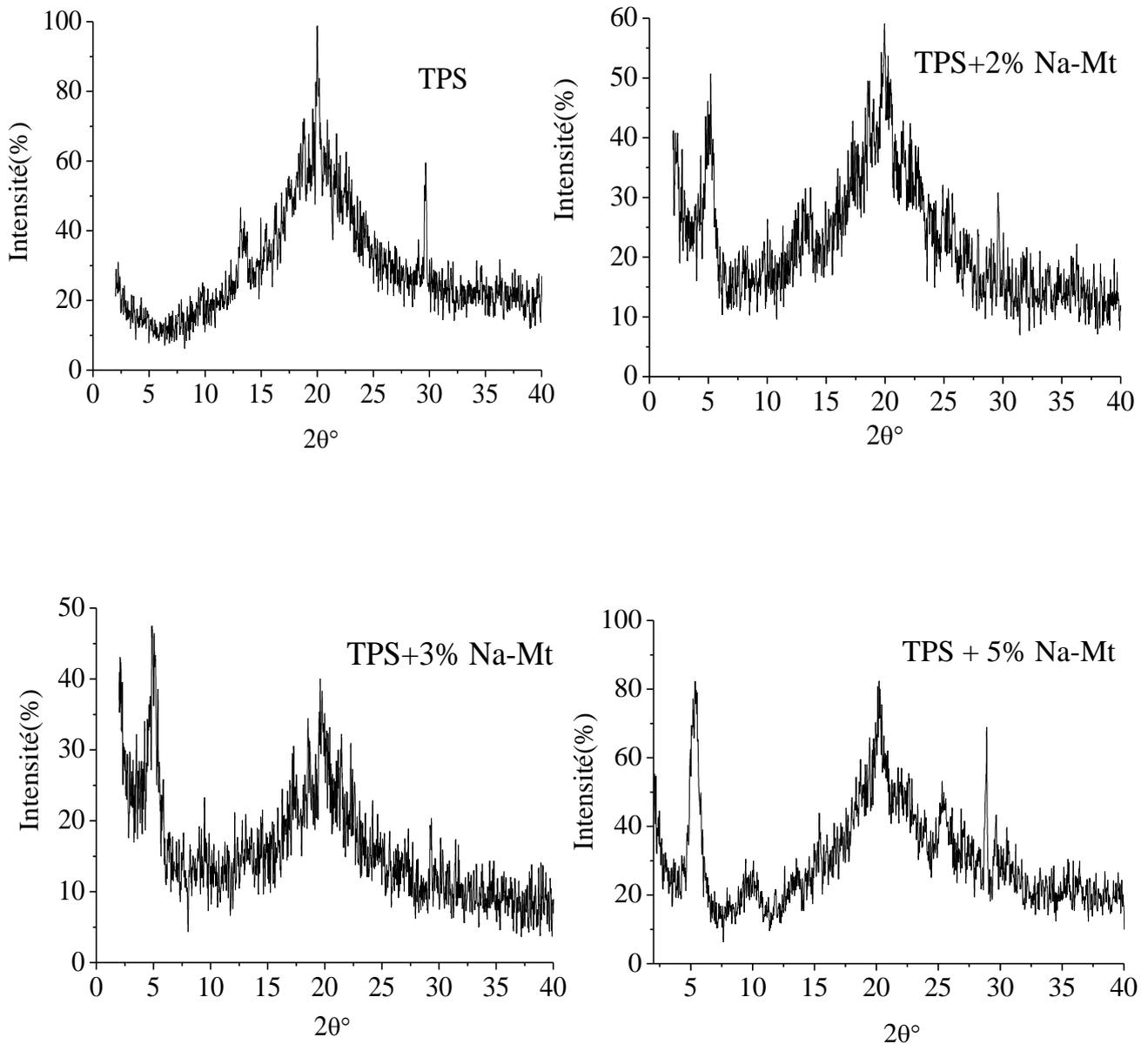


Figure IV. 4 : Diffractogramme de Rayon-X de l'amidon thermoplastique et celui chargé avec 2% , 3% et 5% de l'argile sodique(Na-Mt).

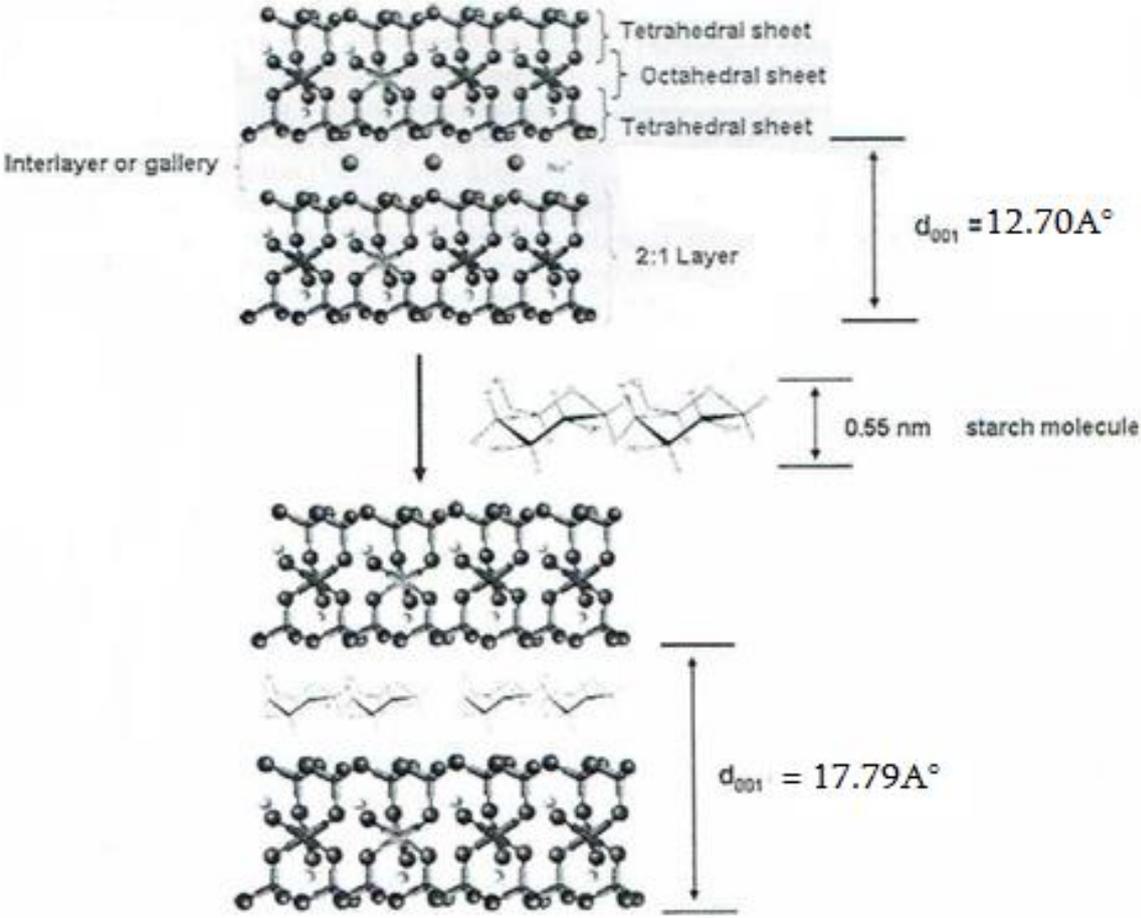


Figure IV.5: Schéma de l'intercalation de TPS entre les feuillets de l'argile sodique.

IV.1.2 Infra-rouge à transformé de Fourier(FTIR)

Afin d'identifier les groupements contenus dans les différentes molécules ainsi que la transformation qui se manifeste au niveau de la structure des chaînes des différents composites TPS/argile sodique, les analyses par infra rouge à transformé de fourrier (IRTF) ont été réalisés en premier lieu sur :

1. Amidon natif et thermoplastique(TPS)

La figure III.5 montre les spectres IRTF de l'amidon natif et l'amidon plastifié, on note la région des bandes typiques des saccarides localisée entre 950cm^{-1} et 1200cm^{-1} elle caractérise les vibrations d'élongation des liaisons C-C et C-O (présent dans l'amylose et l'amylopectine), un pic large située entre 3200 et 3800 cm^{-1} correspond à la vibration du groupement O-H, ce pic est un peu plus intense dans le cas de l'amidon plastifié à cause de la présence du glycérol qui contient un nombre important de groupement O-H.

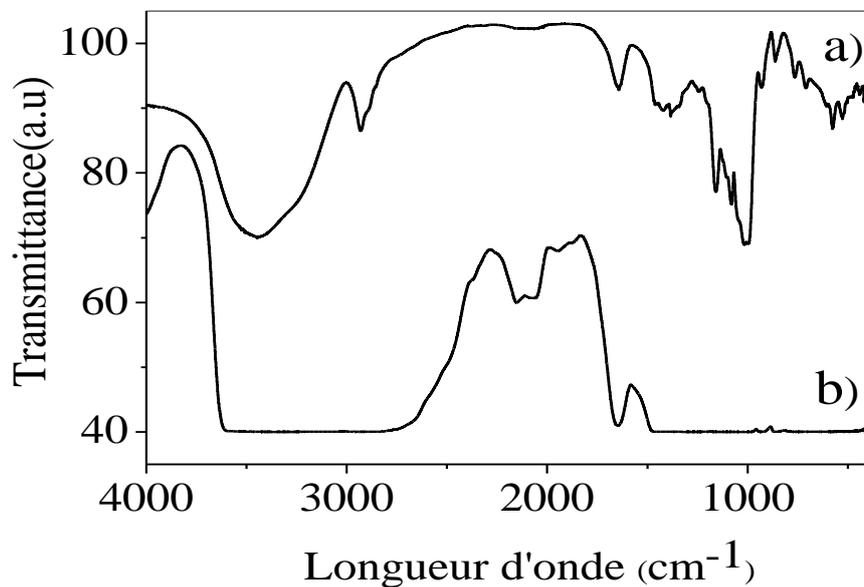


Figure IV.6 : Spectre IRTF de (a) : Amidon natif et (b) : Thermoplastique (TPS).

2. Argile sodique

- Dans le cas de l'argile sodique, la bande qui s'étale vers 1600 et 1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constituant plus la vibration de la liaison de l'eau adsorbée, l'eau interfoliaire apparaît à 1640 cm^{-1} et l'hydrogène de l'eau présent dans l'argile apparaît vers 3440 cm^{-1} ;
- Les bandes situées entre 3200 cm^{-1} et 3800 cm^{-1} avec des épaulements vers 3400 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} caractérisant l'argile correspondent à la vibration d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à un atome d'aluminium ou soit à un atome de magnésium, ou soit à deux atomes d'aluminium ;
- Observation d'une large bande située entre 900 et 1200 cm^{-1} centrée vers 1030 cm^{-1} , correspondant à la vibration de la liaison Si-O et une bande située à 524 cm^{-1} correspondant à la vibration de la déformation des liaisons SiO-AL et SiO-Mg dans le cas de l'argile sodique.

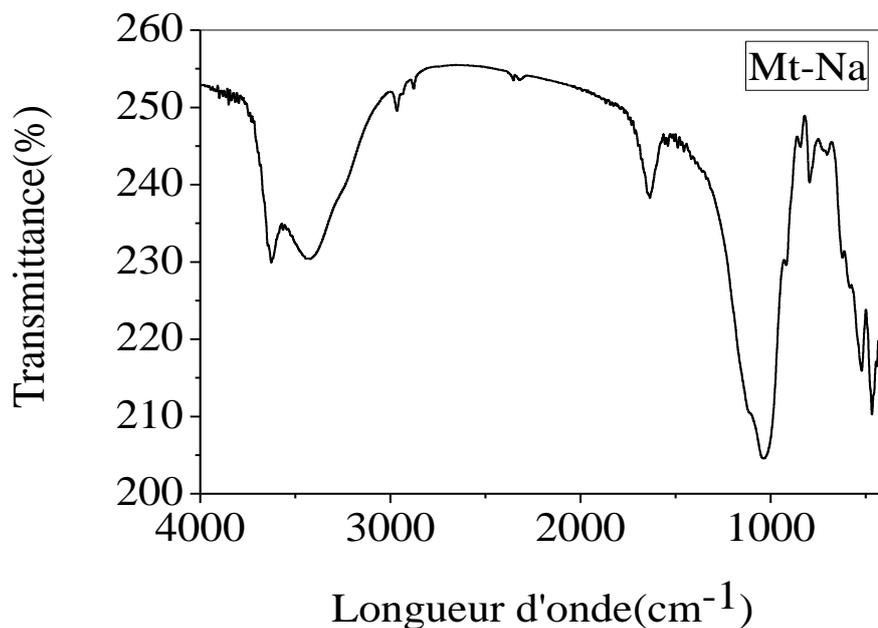


Figure IV.7 : Spectre IRTF de l'argile sodique

3. Spectre IRTF de l'amidon thermoplastique(TPS) avec les différents pourcentages d'argile sodique(Mt-Na)

Les figures III.7, III.8 et III.9 représentent les spectres infra-rouges de TPS chargé avec les différents pourcentages d'argiles sodique(Mt-Na).

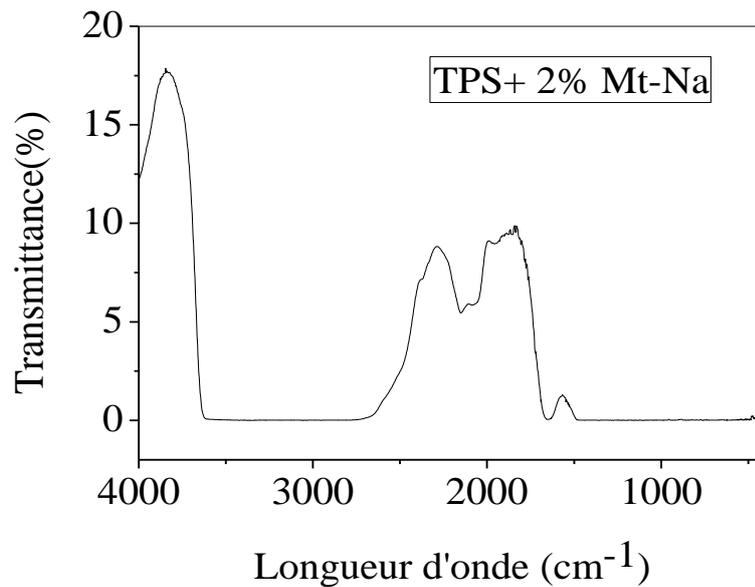


Figure IV.8: Spectre IRTF de TPS avec 2% de Mt-Na

Pour les différents spectres infra-rouges à transformé de fourrier, il a noter que la modification est apporté seulement dans l'intervalle des OHs c'est- dire la bande qui s'étale entre 3000-4000cm⁻¹ cela est dû au fait que l'argile contient des OHs et l'amidon thermoplastique contient des groupements hydroxyles de structure et ceux du plastifiant qui est le glycérol. On comparant le spectre IRTF de l'argile sodique , le TPS et leur mélange, il semble avoir les mêmes absorptions et par conséquent ils couvrent l'un l'autre.

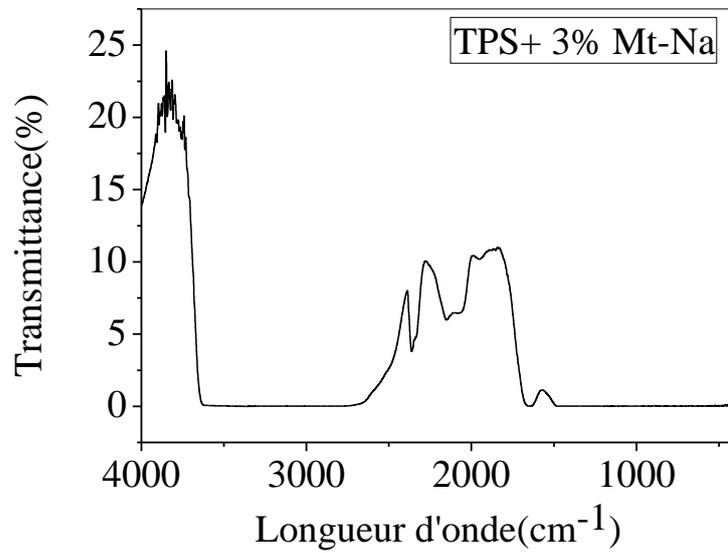


Figure IV.9 : Spectre IRTF de TPS avec 3 % de Mt-Na

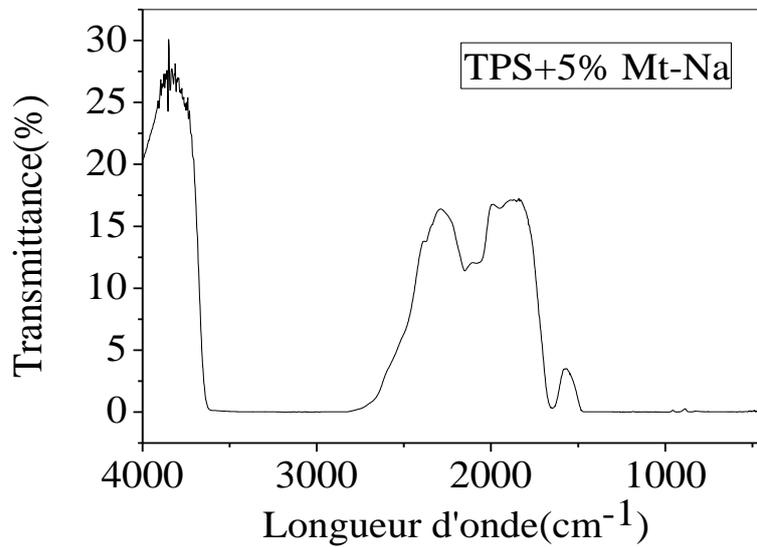


Figure IV.10 : Spectre IRTF de TPS avec 5% de Mt-Na

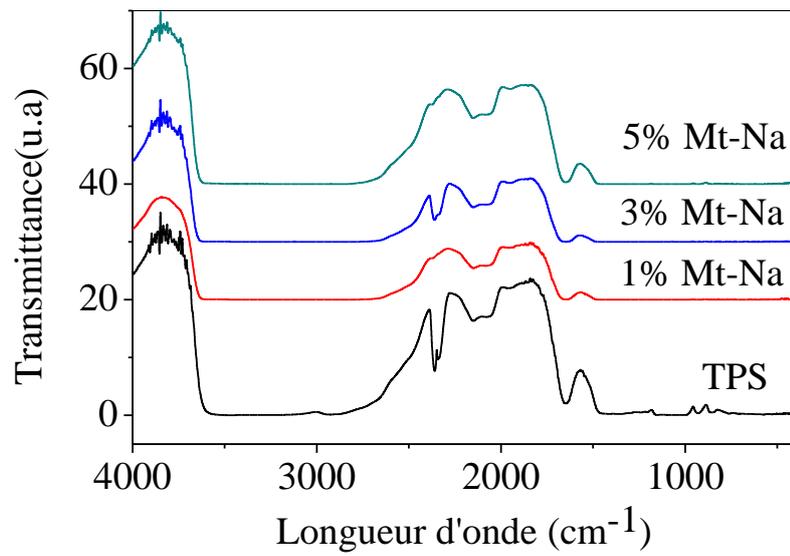


Figure IV.11: Comparaison entre les différents Spectre IRTF de TPS l'argile sodique Mt-Na.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était la préparation et la caractérisation des biomatériaux Amidon plastifié/argile sodique par mélange à l'état fondu, avec un taux de l'argile sodique qui varie entre 1, 3 et 5%. La caractérisation des matériaux nous a permis de faire les conclusions suivantes :

❖ Caractérisation par infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)

- La spectroscopie infra rouge a met en évidence la modification apportée soit par rapport à la plastification de l'amidon ou bien au mélangeage de l'amidon thermoplastique avec l'argile sodique. Cette modification est nettement observable au niveau de la bande qui s'étale entre $3000-4000\text{cm}^{-1}$ cela est dû au fait que l'argile contient des OHs et l'amidon thermoplastique contient des groupements hydroxyles de structure et ceux du plastifiant qui est le glycérol. On comparant le spectre IRTF de l'argile sodique, le TPS et leur mélange, il semble avoir les mêmes absorptions et par conséquent ils couvrent l'un l'autre.

❖ Caractérisation par Diffraction de rayon-X(DRX)

- La diffraction de rayon -X(DRX) est une technique très utilisée pour ce type de matériau. Elle donne une idée sur la nature du matériau obtenu, intercalation ou bien exfoliation. Les résultats obtenus montrent clairement le déplacement de la raie qui caractérise la distance interfoliaire d_{001} vers les faibles angles de diffraction et donc une augmentation de l'espace interfoliaire de l'argile. L'amidon s'est inséré dans l'espace interfoliaire de l'argile et ainsi le matériau obtenu est partiellement intercalé. Une bonne intercalation est obtenue pour un taux d'argile de 3%.

Références

bibliographiques

Références Bibliographiques

[1] Pierre-yves mikus , etude des relations structure-proprietes de materiaux a base d'amidon: effets d'orientation et d'irradiation sous faisceau d'électrons, pour l'obtention du grade de docteur de l'universite de reims Champagne-Ardenne

[2] Chen B. and Evans J. R. G., (2005). Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics, *Carbohydrate Polymers*, 61, 455- 463.

[3] A. Chauvel, G. Monnier, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C. R. Acad. Sci., 264, série D, 1969-1972. (1967).

[4] R. E. Grim; Clay Mineralogy. Mc Gram - Hill series in geology, 1953.

[5] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184 (1982).

[6] N. Jozja, étude de matériaux argileux albanais : Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse de doctorat de l'université d'Orléans (2003).

[7] H. Viallis-Terrisse, Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les Argiles. Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne (2000).

[8] M. Deribere, A. Esme, La Bentonite, Dunod, Edition 2 (1943).

[9] M. Deribere, A. Esme, La Bentonite / Les argiles colloïdales et leurs emplois. Ed. Dunod, (1941).

[10] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, T. Z. Obretenov et A. Gaid, Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria. *Analysis*, 16, 292-299, (1988).

[11] G. Edelman et J. C. L. Favejee, On the Cristal structure of montmorillonite and hallosite, Ed. Kriste, 102, 417, (1940).

- [12]-A. Bendjama, Etude des bentonites algériennes. Thèse de Magister, ENP, Alger (1982).
- [13] M. Carreteo, Clay minerals and their beneficial effects on human health. Applied clay science 21, 155-163, (2002).
- [14] G. Nagendrappa, Organic synthesis using clay catalysts clays for green chemistry. Resonance January (2002).
- [15] P. Canizares et coll., The role of sodium montmorillonite on bonded zeolite-type catalysts. Applied clay science 16, 273-287, (2000).
- [16] T. Missana et coll., Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto Bentonite colloids in a deep granitic environment. Applied clay science 26, 137-150, (2004).
- [17] F. Gadelle et coll., Removal of Uranium (VI) from contaminated sediments by surfactants. J. Enviro. Qual. Vol. 30, March-April (2001).
- [18] R. Andrianarisoa, L'argile montmorillonitique d'ampasimpotsy. Rapp. 1980 serv. éol. Mad. (1979).
- [19] Mouaziz soumia , memoire de master préparation et caractérisation des bentonites modifiées par des sels de bis-imidazolium –application à l'adsorption du bleu telon, université abou bekr balkaid-Tlemcen(2012).
- [20] Alain Meunier, Argiles. Edition scientifique GB. (2002).
- [21] D. Langmuir, Aqueous Environmental Geochemistry. Prentice Hall, p. 600 (1997).
- [22] J. M. Adams and S. Evans, Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories, university college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K. (24 April (1978).
- [23] L. Alberga, T. Holm, G. Tiravanti, D. Petruzelli, Environ. Technol. 15, 245, (1994).
- [24] B. J. Alloway, Heavy metals in soils. Kluwer Academic Press, second edition, (1990).
- [25] L. Sigg, W. Stumm, P. Behra, Chimie des milieux aquatiques. Paris : Masson, p 391.

- [26] F. Barbier, G. Duc, M. Petit - Ramel, Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite / water interface. *Colloids and surfaces*, 166, 153-159, (2000).
- [27] J. Garcia - Miragaya, A. L. Page, Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite. *Soil Science Society of America Journal*, 41, 718-721, (1977).
- [28] M. Auboiroux, Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. *Expérimentation et applications*, Thèse Université d'Orléans. France, (1998).
- [29] T. H. Christensen, Cadmium soil sorption at low concentration: I. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. *Water, Air and soil pollution*, 21, 105-115, (1984 a).
- [30] T. H. Christensen, Cadmium soil sorption at low concentration: II. Reversibility, effect of changes in solute composition and effect of soil aging. *Water, Air and soil pollution*, 21, 115-125, (1984 b).
- [31] B. R. Coughlin, A. T. Stone, Nonreversible adsorption of divalent metal ions Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), and Pb (II) onto goethite: Effects of acidification, Fe (II) addition and picolinic acid addition. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2445-2455, (1995).
- [32] Buleon a., Colonna p., Planchot v. & Ball s. (1998) Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules* 23: 85-112.
- [33] Singh j., Kaur I. & McCarthy o.j. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food application-A review. *Food Hydrocolloids*. 21: 1-22.
- [34] Atkin n.j., Cheng s.l., Abeysekera r.m. & Robards a.w., (1999). Localisation of amylose and amylopectin in starch granules using enzyme-gold labelling. *Starch/Stärke*, 51: 163-172.
- [35] Breton-dollet v., (1996). Influence du couple température/cisaillement sur les propriétés rhéologiques de préparations à base d'amidon. Thèse Génie des procédés industriels, université de technologie de Compiègne.
- [36] Dupin h., Cup j.-l. & Malewiak m.-i. , (1992). Amidon. Alimentation et nutrition humaine. Paris-France : *ESF éditeur*, Pp.127-135.
- [37] Boursier b. (2005). Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. *Technique de l'ingénieur* Dossier F4690, 22P.

- [38] Gallant d.j., bouchet b. & baldwin p.m., (1997). Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*. 32 : 177-191.
- [39] French a.d. (1984) "Organisation of the starch granules", in *Starch: Chemistry and Technology*, R. L. Whistler, J. N. Bemiller and E. F. Paschall. Pp. 183-247.
- [40] Leveque e., haye b. & belarbi a., (2000). L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, *Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS*, P 14.
- [41] Jenkins p.j. & donald a.m., (1998) Gelation of starch: a combined SAXS/WAXS/DSC and SANS study. *Carbohydrate Research*, 308: 133-147.
- [42] Buleon a., (2001). *Caractéristiques structurales des amidons*. Formation Adria des 21 et 22 mars 2001 à Nantes (France).
- [43] Gallant d.j., bouchet b. & baldwin p.m., (1997). Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate Polymers*. 32 : 177-191.
- [44] Waliszewski k. n., aparicio m. a., bello l. a. & monroy j. a., (2003). Changes of banana starch by chemical and physical modification. *Carbohydrate Polymers* 52: 237-242.
- [45] Zobel h.f. (1988) Starch crystal transformations and their industrial importance. *Starch/Stärke*, 40(1), 1-7.
- [46] Hizukuri, s., (1985). Relationship between the distribution of the chain length of amylopectin and the crystalline structure of starch granules. *Carbohydrate Polymers*, 141: 295-306.
- [47] Duprat f., gallant d., guilbot a., mercuer c. & robin j.p., (1980). L'amidon dans les polymères végétaux. *Ed. B. Monties*, Gauthier-Villars. Pp. 176-231.
- [48] Banks w. & greenwood c.t. (1975). Starch and its components. Ed. W. Banks et C.T. Greenwood, *Edinburgh University Press*.
- [49] Atkin n.j., cheng s.l., abeysekera r.m. & robards a.w., (1999). Localisation of amylose and amylopectin in starch granules using enzymegoldlabelling. *Starch/Stärke*, 51: 163-172.
- [50] Thurn a. & burchard w. (1985). Heterogeneity in branching of amylopectine, *Carbohydrate Polymer*. 5: 441-460.
- [51] Colonna p., (1998). Propriétés fonctionnelles des amidons. *Formation Adria* des 3 et 4 juin 1998 à Paris (France).

- [52] O.B. Wurzburg, Ed. Stephan A.M., Dekker, New York, (1995), 67-97.
- [53] Al-muhtaseb a.h., mcminn w.a.m. & magee t.r.a. (2004). Water sorption isotherms of starch powders Part 1: mathematical description of experimental data. *Journal of Food Engineering* 61: 297-307.
- [54] J.L. Multon. 1992), *Carbohydr Polym*, 286-287
- [55] Buleon a., Colonna p. & Leloup v., (1990). Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Actualités des industries alimentaires et agro-industrielles*; Institut National de la Recherche Agronomique, Nante - France, 6 : 515-532.
- [56] Angellier h. (2005). Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites. Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble 1 (France). 298p.
- [57] Adrian j., Potus j. & Frangne r. (1995). La Science Alimentaire de A à Z. 2^e édition. *Lavoisier, Technique et Documentation*. Paris France. 477p.
- [58] Donovan j.w. (1979) Phase transitions of the starch-water system. *Biopolymers*, 18 (2), 263-275.
- [59] Doublier, j. l. (1987). A rheological comparison of wheat, maize, faba bean and smooth pea starches. *Journal of Cereal Science*, 5: 247- 262.
- [60] Leloup v., Colonna v. & Buleon a., (1990). Studies on probe diffusion and accessibility in amylase gels. *Macromolecules*. 23: 862-866.
- [61] Miles m.j., Morris c.f. & Ring s.g., (1984). Some recent observations on the retrogradation of amylose. *Carbohydrate Polymers*, 4 : 73-77.
- [62] Zuchowska, d., r. Steller, and w. Meissner, *Structure and properties of degradable polyolefin-starch blends*. *Polymer Degradation and Stability*, 1998. 60(2-3): p. 471- 480.
- [63] Averous L., Moro L., Dole P., Fringant C. Properties of thermoplastic blends: starch polycaprolactone [Revue] // *Polymer*. - 2000. - Vol. 41. - pp. 4157-4167.
- [64] Verdu J. Vieillissement des plastiques [Ouvrage]. - Paris : Association française de normalisation, 1984.
- [65] B. Vergnes and J. Villemaire, "Rheological behaviour of low moisture molten maize starch," *Rheologica Acta*, vol. 26, no. 6, pp. 570–576, 1987.

- [66] Suyatma NE, Tighzert L, Copinet A et Coma V. 2005. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53, 3950-3957.
- [67] I. Tomka, "Thermoplastic starch," in *Water relationships in food*, pp. 627–637, NY and London : Plenum Press, 1991.
- [68] C. Biliaderis, "Thermal analysis of food carbohydrates," in *Thermal analysis of foods*, pp. 168–220, London and NY : Elsevier Applied Science, 1990.
- [69] L. Avérous, "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch : a review," *Journal of Macromolecular Science, Part C : Polymer Reviews*, vol. 44, no. 3, pp. 231–274, 2004.
- [70] Taguet A., Huneault, M.A., Favis, B.D. Interface/morphology relationship in polymer blends with thermoplastic starch [Revue] // *Polymer*. - 2009. - Vol. 50. - pp. 5733-5743.
- [71] P.C Trubiano (1983), *Carbohydr Polym* 4,369-308.
- [72] M .W Rutenberg et D. Solanek , Edition. R .L. Whistler, J.N. Be Miller and .E.F Paschall. eds. Academic Press inc., NEW YORK(1984).

Résumé

Cette étude porte sur des films composites à base d'amidon plastifié au glycérol chargé par une argile sodique, comme charge minérale. L'origine et les mécanismes des interactions argile-amidon et leur rôle sur les propriétés des films ont été examinés.

L'amidon plastifié est un candidat attractif pour la substitution des polymères pétrochimiques traditionnels à cause de l'impact de ces derniers sur l'environnement. Le présent travail s'est attaché à l'élaboration d'un composite amidon plastifié/argile par mélange à l'état fondu.

Les mélanges ont fait l'objet d'une étude des propriétés structurales à savoir la Diffraction de rayon-X(DRX) et l'infra-rouge à transformée de Fourier(FTIR) et dont les résultats obtenus montrent que le matériau obtenu est un composite intercalé.

Mots clés : Amidon, amidon plastifié, argile sodique, glycérol.

Abstract

This study focuses on composite films based on glycerol plasticized starch loaded with sodium clay as an inorganic filler. The origin and mechanisms of clay-starch interactions and their role on film properties were examined.

Plasticized starch is an attractive candidate for the substitution of traditional petrochemical polymers because of their impact on the environment. The present work has focused on the production of a plasticized starch / clay composite by melt blending.

The mixtures were studied for structural properties, namely X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR), and the results obtained show that the material obtained is one Intercalated composite.

Key words: Starch, plasticized starch, sodium clay, glycerol.