

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



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :
M^{elle}. Dahmani Fatima
M^{elle}. Laiche Djamila

Master
Filière : Chimie
Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

Matériaux composite Argile-polysaccharide :
Valorisation de ressources naturelles

Soutenu le : 30/09/2020 Septembre 2020
Devant le jury:

Mr Benhebal .H (Professeur)	Président	UNIV .Tiaret
Mme Henni. M (M.C.B)	Examinatrice	UNIV .Tiaret
Mme Boumethred. T (MCB)	Encadreur	UNIV .Tiaret

Remerciements

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

*Nos vifs remerciements vont également à l'égard
des membres du jury
Mr : Benhebal, M^{me} : Henni
Pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant
d'évaluer notre travail.*

*Nos remerciements vont aux membres de laboratoire de
recherche «Synthèse et catalyse»
Mr : H.BELARBI,*

*Nos remerciements vont aux
Mr: A. LARBI, Mr: A. HADIDI
M^{me}: F.BABOU, , M^{lle}: S.KOUADRIA
Techniciens du Laboratoire de graduation pour leur aide
Enfin, nous tenons également à remercier toutes les
personnes
Qui ont participé de près ou de loin
À la réalisation de ce travail*



Dédicace

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

Je dédie ce mémoire

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

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

A ma tente : khadidja

A mes sœurs: « Mokhtaría, khadidja, Fatima, Imane ».

A ma sœur et ma collègue: « djamila ».

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

A mon nouveau: « Dhiae abdeljalil ».

A toute la famille: « DAHMANI ».

A tous ce qui m'ont chers.

A mes chères amies et mes camarades: « Ahlam ,sabrina,imen...».

A toute la promontion « chimie des matériaux ».

A tous les professeurs qui m'ont enseigné.

DAHMANI Fatima

Dédicace

Merci Allah (mon dieu)de m'avoir donné la capacité d'écrire et de réfléchir, la force d'y croire, la patience d'aller jusqu'au bout du rêve et le bonheur de lever mes mains vers le ciel et dire (hamdullah).

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère et à mon père Abdeekader, qui a été mon ombre durant toutes les années des études et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.

Que dieu les garde et les protéger.

A mes adorables sœurs Mokhtarîa, Fatîma Zohra.

A mon cher frère Kada.

A ma belle nièce Ilafe.

A mes chères enfants Youcef et Ayoub.

A mon amie de travail Fatîma.

A tous ceux qui me sont chère.

Laïche Djamîla

Liste des abréviations

Å	Angström
AGU	Anhydroglucopyranose
ASTM	American society for testing material
°C	Degré Celsius
CEC	Capacité d'échange cationique
Coll	Collection
COV	Composé organique volatil
F₁	Film de sorbitol
F₂	Film de glycérol
F₃	Film de mélange commercial
F'₃	film de mélange synthétique
DRX	Diffraction des rayons X
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy
IR	Infrarouge
Km	Kilomètre
M	Mètre
MEB	Microscopie électronique à balayage
P %	Pourcentage de perte de poids
Pka	Constante d'acidité
PVC	Chlorures de polyvinyle

RTM	Réseau de transport métropolitain
UV	Ultraviolet
µm	Micromètre
Te %.	Pourcentage de teneur en eau

Liste des tableaux

Partie bibliographique

Chapitre I Généralités sur les matériaux composites et l'argile

Tableau I.1 : Classification des minéraux argileux	16
Tableau I.2 : Propriétés cristallines et variétés cristallographiques des kaolins	20
Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques de kaolinite.....	20

Chapitre II Les polysaccharides et l'amidon

Tableau II.1 : Teneurs (%) en amylose et en amylopectine d'amidons naturels ...	27
--	----

Partie expérimentale

Chapitre III : Matériaux et méthodes

Tableau III.1 : Représentation des propriétés du glycérol.....	40
Tableau III.2 : Représentation des propriétés du sorbitol.....	41
Tableau III.3 : Composition chimique élémentaire de la Kaolinite.....	42
Tableau III.4 : Assignement des bandes IR de KN.....	45
Tableau III.5 : Les quantités utilisées pour la préparation des trois matériaux.....	46
Tableau III.6 : Résultats de test thermique	49
Tableau III.7 : Représente le taux de gonflement de chaque matériau.....	50
Tableau III.8 : Résultats de test de dégradation dans le sol.....	52
Tableau III.9 : Assignement des bandes IR de F ₃	55
Tableau III.10 : Assignement des bandes IR de F' ₃	56
Tableau III.11 : Résultats de test thermique du F' ₃	57
Tableau III.12 : Les caractéristiques des matériaux préparés.....	58
Tableau III.13 : Représente le taux de gonflement de F' ₃	59
Tableau.III.14 : Résultats de calcul de la densité de F ₃ et F' ₃	62

Tableau.III.15 : Résultats de température de point de fusion de F_3 et F'_3 63

Liste des figures

Partie bibliographie

Chapitre I Généralités sur les matériaux composites et l'argile

Figure I.1 : Matériaux composites.....	4
Figure I.2 : Différentes familles de matrices.....	4
Figure I.3 : Diverses formes et origines de renforts.....	5
Figure I.4 : Procédé du moulage au contact.....	7
Figure I.5 : Principe de moulage par projection simultanée.....	8
Figure I.6 : Principe de moulage par infusion.....	9
Figure I.7 : Principe de moulage par injection de résine.....	9
Figure I.8 : Principe de moulage par centrifugation.....	9
Figure I.9 : Différentes structures de nano composites argile-polymère.....	10
Figure I.10 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres.....	13
Figure I.11 : Kaolin.....	17
Figure I.12 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1.....	18

Chapitre II Les polysaccharides et l'amidon

Figure II.1 : Structure de l'amylose.....	25
Figure II.2 : Structure de l'amylopectine.....	26
Figure II.3 : Schéma de la structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation, grain entier, alternance de zones cristallines et amorphes, structure des unités cristallines « bloklet ».....	28
Figure II.4 : Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB.....	29

Figure II.5 : Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon. (a) le granule, formé d'anneaux semi-cristallins et amorphes (b) Zoom sur la structure interne : l'anneau semi cristallin se compose d'arrangements de lamelles cristallines et de lamelles amorphes (c) Structure grappe de l'amylopectine dans l'anneau semi-cristallin.....	30
Figure II.6 : Observation en microscope électronique d'un tissu frais de la pomme de terre montrant la structure des cellules et les granules d'amidon.....	37

Partie expérimentale

Chapitre III : Matériaux et méthodes

Figure III.1 : Structure de l'amidon.....	38
Figure III.2 : Amidon pomme de terre.....	39
Figure III.3 : Structure de sorbitol.....	40
Figure III.4 : L'argile kaolinite.....	41
Figure III.5 : Spectre DRX de KN.....	43
Figure III.6 : Spectre IR de KN.....	44
Figure III.7 : Procédure de préparation des films plastiques.....	47
Figure III.8 : Photographie de coulage.....	47
Figure III.9 : Photographie de l'étuve.....	48
Figure III.10 : Suivi de perte de masse lors de test thermique des films.....	49
Figure III.11 : Suivi de volume de l'eau au cours du temps pour les différents matériaux	50
Figure III.12 : Enfouissement de film F ₃ dans le sol.....	51
Figure III.13 : Pourcentage de dégradation enfouie dans le sol.....	52
Figure III.14 : Matériels utilisés pour l'extraction.....	53
Figure III.15 : Procédure de l'extraction de l'amidon de pomme de terre.....	54
Figure III.16 : Spectre IR de F ₃	55
Figure III.17 : Spectre IR de F' ₃	56

Figure III.18: Suivre de perte de masse lors de test thermique de F ₃ et F' ₃	57
Figure III.19 : Histogramme de perte de masse par les quatre matériaux utilisés.....	58
Figure III.20 : Aspect physique lors de dégradation thermique des quatre matériaux.....	59
Figure III.21: Suivre de volume de l'eau au cours du temps par F ₃ et F' ₃	60
Figure III.22: Les étapes de la détermination de la densité.....	61
Figure III.23 : Photographie de Banc Koffler.....	62



Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I :Généralité sur les matériaux composites et l'argile

Partie A :matériaux composites

I-A.1.Introduction.....3

I -A.2.Definition.....3

I-A.3.Constituants des matériaux composites.....3

I-A.3.1.La matrice.....4

I-A.3.2.Le renfort.....4

I-A.3.3.Les charges et les additifs.....5

I-A.3.3.1.les charges.....5

I-A.3.3.2.Les additifs.....6

I-A.4.Procédé de mise en œuvre.....6

I-A.4.1.Moulage au contact.....6

I-A.4.2.Moulage par projection simultané.....7

I-A.5.Procédés en moule ferme.....8

I-A.5.1.Moulage sous vide.....8

I-A.5.2.Moulage par projection de résine.....9

I-A.5.3.Moulage par centrifugation.....9

I-A.6.Structure des composites.....10

I-A.7.Les avantages des composites.....11

partie B:largile

I-B.1.Introduction.....	12
I-B.2.Définititin.....	12
I-B.3.Structure minéralogique des agriles	12
I-B.3.1.Minéraux argileux	12
I-B.4.Types d'argiles.....	13
I-B.4.1.Argiles sédimentaires.....	13
I-B.4.2.Argiles résiduelles.....	14
I-B.5.Classification des argiles.....	14
I-B.5.1.Les minéraux de type 1/1 (ou T-O).....	15
I-B.5.2.Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T).....	15
I-B.5.3.Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O).....	15
I-B.6.Groupes des argiles.....	17
I-B.6.1.Les argiles Kaoliniques.....	17
I-B.6.1.1.Origine.....	17
I-B.6.1.2.Définition.....	17
I-B.6.1.3.La structure de la kaolinite.....	17
I-B.6.1.4.Propriétés des kaolins industriels.....	18
I-B.6.1.5.Les Propriétés cristallines de kaolin.....	20
I-B.6.1.6.Propriétés physico-chimiques.....	20
I-B.6.1.7.Propriétés thermiques des kaolins.....	21
I-B.6.1.8.Valorisation du kaolin.....	21

Chapitre II :les polysaccharides et l'amidon

II . Polysaccharides.....	22
II.1 définition générale.....	22
II .2 classification des polysaccharides.....	22
II.2.1 Leur composition en monomères.....	22
II.2.2 leur degré de ramification.....	23
II.2.3 leur fonction biologique.....	23
II .3 structure de polysaccharides.....	24
II .4. l'amidon.....	24
II .4.1 définition.....	24
II .4.2 structure physique et chimique.....	24
II .4.2.1 L'amylose.....	25
II .4.2.2 L'amylopectine.....	26
II .4.3 Structure granulaire de l'amidon.....	27
II .4.4 Structure morphologique de l'amidon.....	28
II .4.5 Structure semi-cristalline des grains d'amidon.....	29
II .4.6 différents types de l'amidon.....	30
II .4.6.1 Amidon modifié.....	31
II .4.6.2 Amidon natif.....	31
II .4.7 propriétés de l'amidon.....	31
II .4.7.1 Propriétés physiques.....	31
II .4.7.2 Propriétés rhéologiques.....	31
II .4.7.3 Propriétés chimiques.....	32

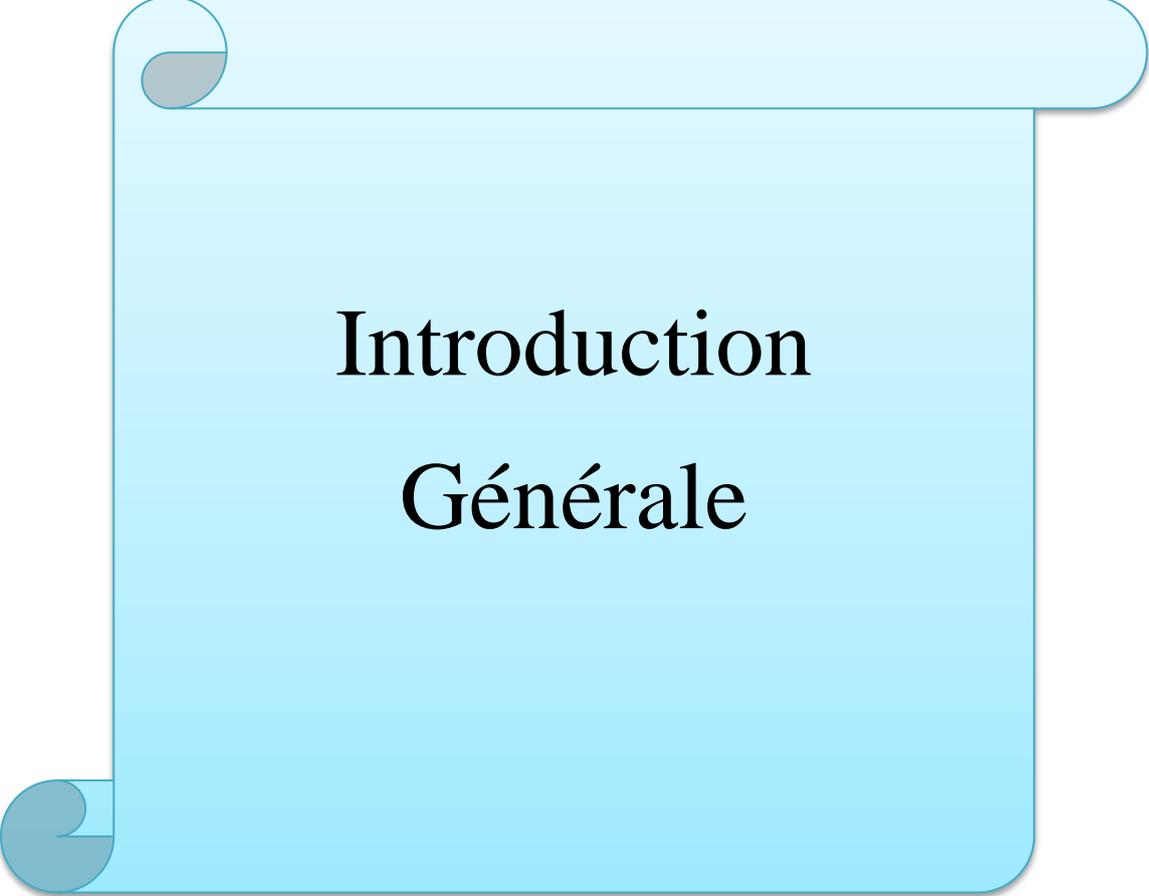
II .4.8 applications de l'amidon.....	33
II .4.8.1 Les amidons et la chimie des polymères.....	33
II .4.8.2 Les amidons dans l'industrie.....	34
II .4.8.3 Papeterie.....	35
II .4.8.4 Cartonnerie.....	35
II .4.8.5 Colle.....	35
II .4.9 l'amidon de pomme de terre.....	36
II .4.9.1 définition.....	36
II .4.9.2 description.....	36

Chapitre III :Matériaux et méthodes

III.1.Introduction.....	38
III.2.Matériau.....	38
III.2.1. La matrice 'Amidon.....	38
III.2.1.1.Mesure de l'acidité.....	39
III.2.1.2.Teneur en eau.....	39
III.2.1.3.Teneur en matière minéral.....	39
III.2.2. Le glycérol.....	39
III.2.3. Le sorbitol :.....	40
III.2.4. L'argile « renfort »:.....	41
III.2.4.1. composition chimique de la kaolinite	41
III.2.4.2. Caractérisation de l'argilre 'renfort '.....	42
❖ Caractérisation par DRX.....	42
❖ Caractérisation par infrarouge (IR).....	43

III.3. Préparation des composites	45
III.4. Les tests	48
III.4.1. Test thermique.....	48
III.4.2 Test de gonflement	50
III.4.3 Test de dégradation dans le sol.....	51
III.5. Application à base d'amidon de pomme de terre extrait.....	53
III.5.4.Les tests.....	57
III.5.4.1.Test thermique.....	57
III.5.4.2.Test de gonflement.....	59
III.5.5 Détermination de la densité du matériau par la méthode au pycnomètre	60
III.5.6 Détermination du point de fusion par le Banc Kofler.....	62
Conclusion générale.....	64
Référence bibliographique.....	65

Résumé



Introduction Générale

Introduction générale

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément [1].

Un matériau composite consiste à combiner deux ou plusieurs matériaux tout en créant une synergie entre ces différents matériaux afin qu'il en résulte un composite plus performant que chacune des composantes prise individuellement [2],[3].

Ces matériaux constituent actuellement une classe des plus privilégiées aussi bien du point de vue applications industrielles. Dans le domaine des polymères, les recherches se sont accentuées sur le développement de l'industrie plastique est directement lié à son adaptation face aux nouvelles préoccupations écologiques. De nouveaux polymères, les bioplastiques, sont apparus sur le marché et se développent très rapidement. Parmi ces polymères, l'amidon présente des caractéristiques très intéressantes, c'est l'une des matières premières issues de sources renouvelables les plus abondantes puisqu'il est obtenu à partir de pomme de terre ou de céréales, le blé, le maïs... C'est une réserve énergétique pour les végétaux et l'un des constituants essentiels de l'alimentation humaine. Pour des applications telles que l'emballage, il est nécessaire de modifier chimiquement l'amidon par ajout de plastifiants à fin d'améliorer ses propriétés mécaniques [4].

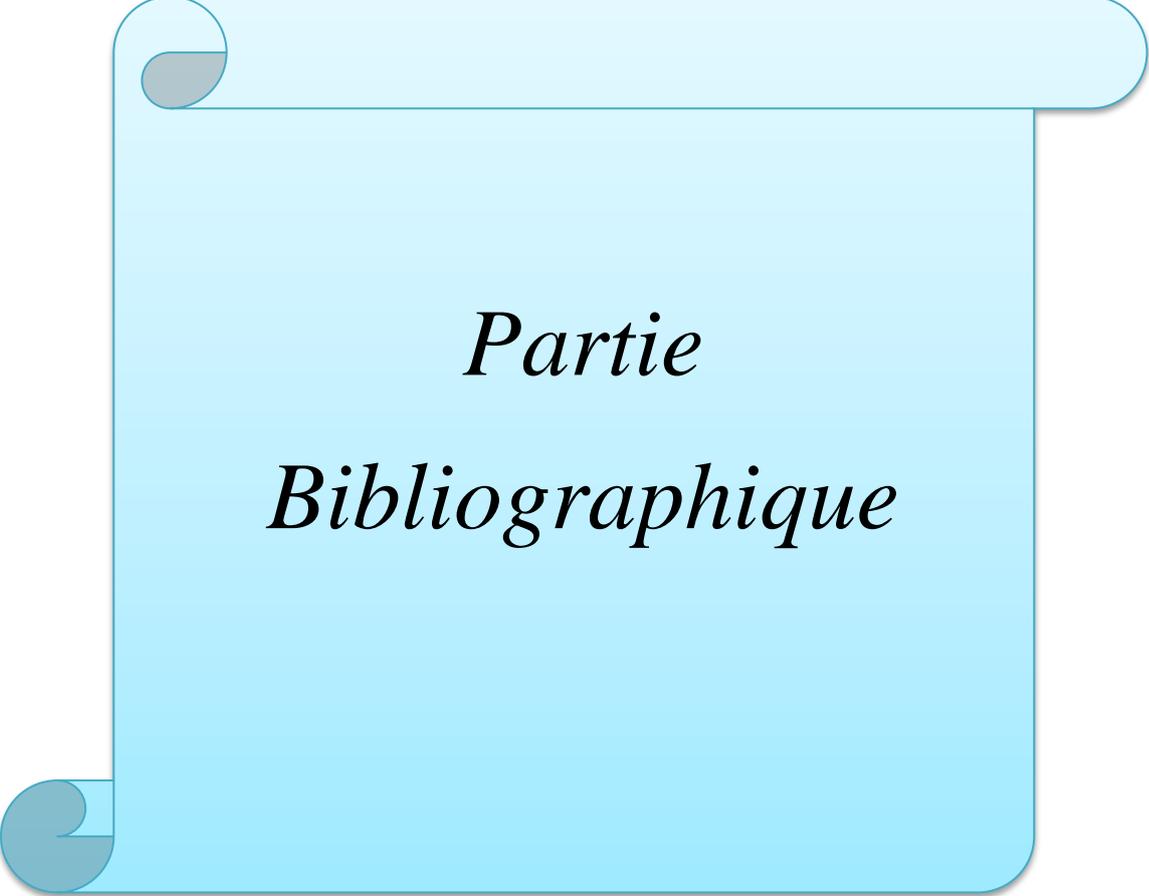
Aujourd'hui, les argiles apparaissent être de bons candidats du fait des dimensions micro ou nanométriques de leurs plaquettes. Ces dernières peuvent être convenablement dispersées au sein de la matrice polymérique. L'argile n'est pas une substance unique mais il existe une très grande variété des roches argileuses parmi elles c'est la kaolinite qui nous intéressent plus particulièrement dans ce travail, elle est de type 1 :1, blanche, douce et plastique composée principalement de fines particules sous forme de plaquettes[5]. Elle fait partie de notre environnement, ses utilisations sont multiples sa blancheur et sa plasticité le rende particulièrement approprié pour un usage extensif, dans notre travail elle utilisé comme renfort.

Ce manuscrit est une étude pratique, il s'articule autour de trois chapitres :

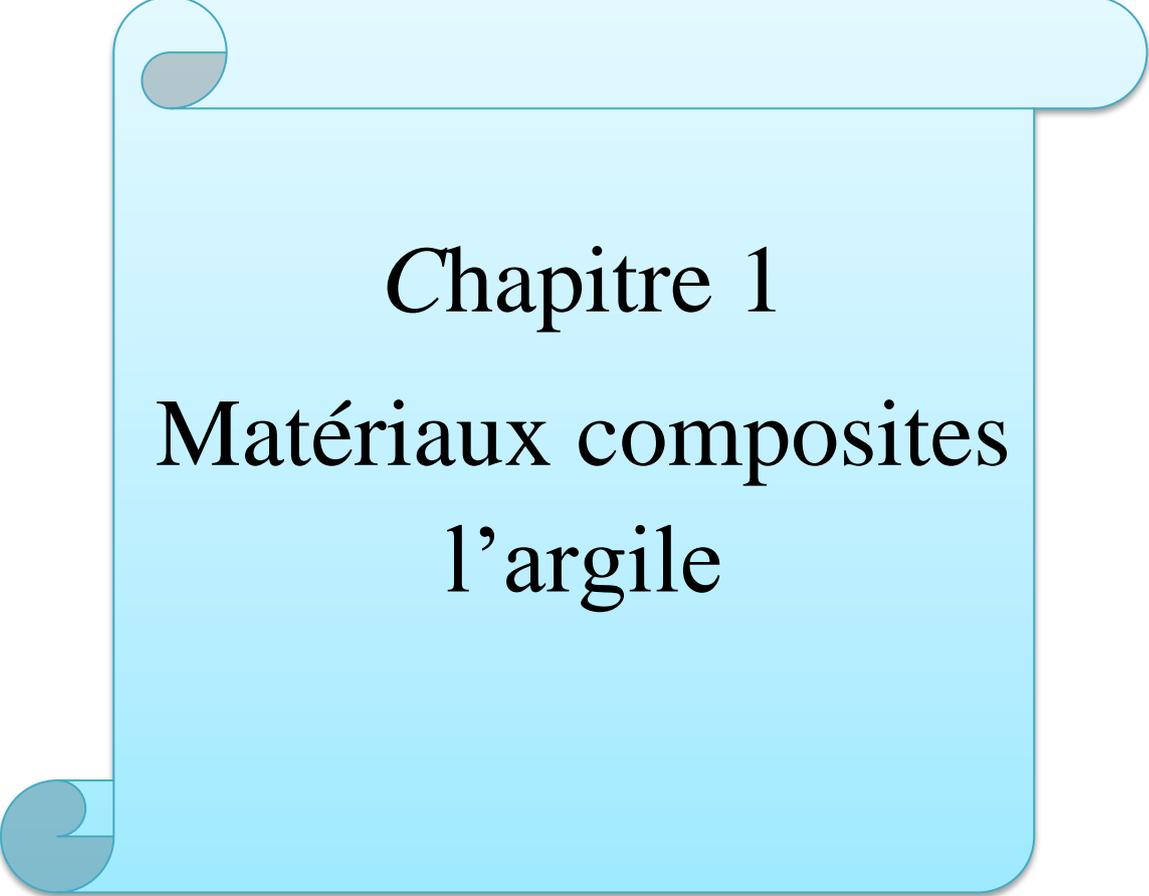
- Le premier chapitre est divisé en deux parties, la première partie est une synthèse bibliographique concernant les matériaux composites, et la deuxième porte quelques notions de base sur les argiles d'une manière générale et les kaolinites d'une manière particulière.

Introduction générale

- Le deuxième chapitre est consacré à des rappels sur les polysaccharides ainsi que leur diversité structurale et leurs propriétés d'une manière générale, une description détaillée sur l'amidon de pomme de terre est donnée par la suite. Ces différents chapitres sont précédés d'une introduction et s'est terminée par une conclusion générale.
- Le troisième chapitre est une étude expérimentale qui présente la procédure de préparation des films composites qui sont soumis aux différents tests tels que: test de gonflement et test thermique puis et la dégradation dans le sol, ce chapitre est terminée par une étude comparative entre deux composés, l'un est formé d'une matrice d'amidon de pomme de terre commerciale et l'autre qui est à base de pomme de terre synthétique.



Partie
Bibliographique



Chapitre 1
Matériaux composites
l'argile

Partie A : Matériaux composites

I-A.1 Introduction

Une définition générale des matériaux composites est d'après [6] « Un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de nature différente, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément ». Un matériau composite est constitué d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase continue est appelée la matrice qui est généralement une matière polymère (résine thermoplastique ou thermodurcissable) qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers la phase discontinue qui présente usuellement des propriétés mécaniques (rigidités et résistances) supérieures à celle de la matrice et est notée renfort. Les propriétés des matériaux composites résultent des propriétés des matériaux le constituant, de la distribution géométrique des renforts, du taux volumique de renfort, de la nature des interfaces renforts/matrice, du procédé de fabrication.

I-A.2 Définition

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

I-A.3. Constituants des matériaux composites :

Les matériaux composites sont constitués principalement :

- D'une matrice à laquelle sont ajoutés, dans certains composites des charges,
- D'un renfort.
- D'une interface

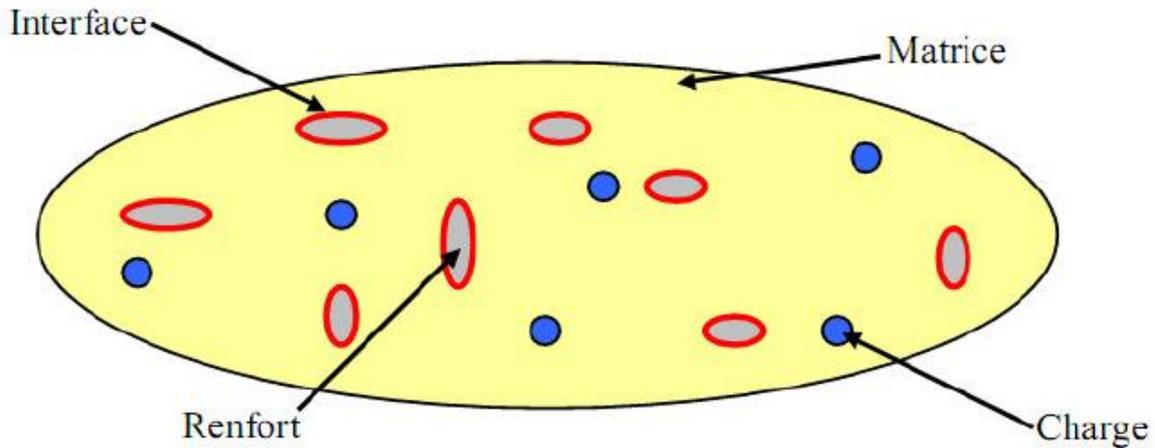


Figure. I.1 : Matériaux composites [8].

I-A.3.1 La matrice

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres. Généralement, c'est un polymère ou une résine organique.

L'organigramme ci-dessous, donne les différentes familles de matrices:

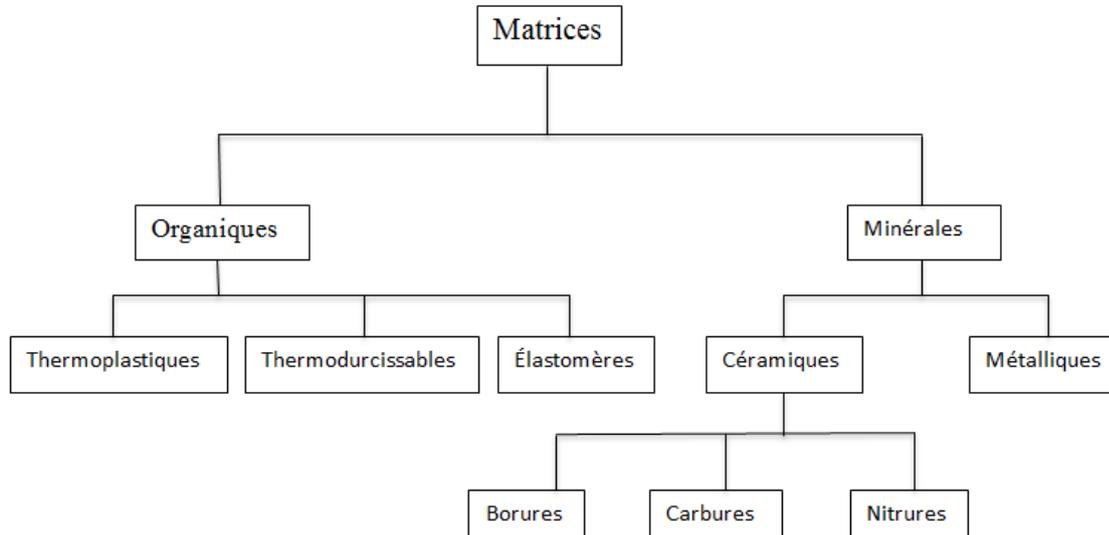


Figure I.2 : Différentes familles de matrices [9].

Les résines les plus employées dans les matériaux composites sont les résines thermodurcissables et les résines thermoplastiques.

I-A.3.2 Le renfort :

C'est le principal porteur constitutif dans le composite (forme, volume). Il confère aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté.

Les renforts peuvent être d'origine minérale (verre, bore, céramique...) ou organique (carbone ou aramide). Les plus employées sont les fibres de verre. Les fibres de carbone sont privilégiées [8].

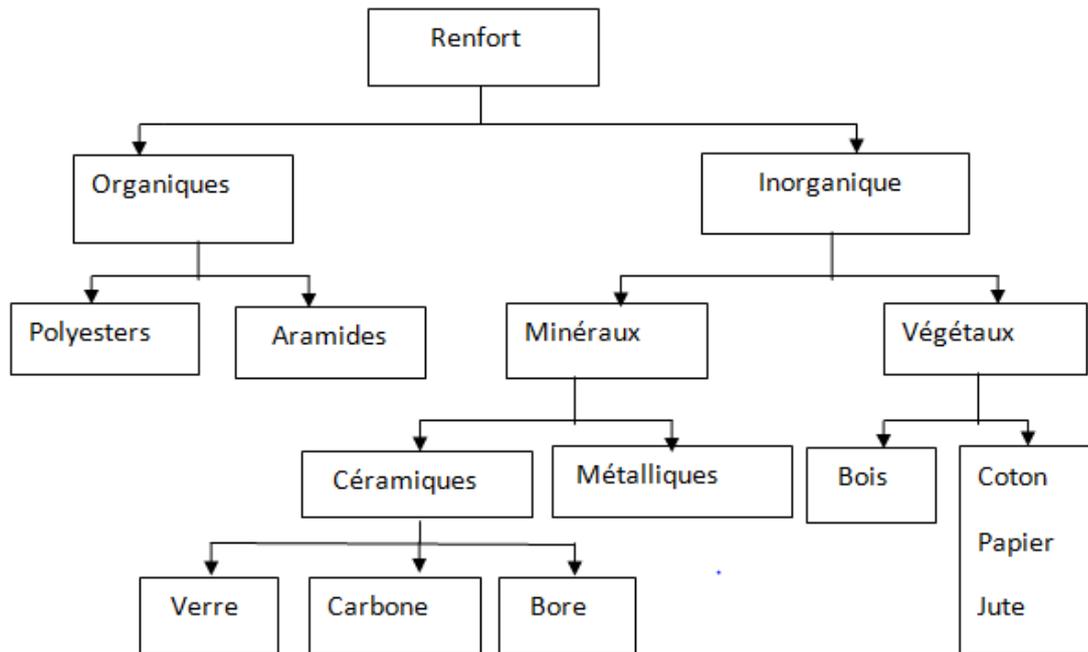


Figure. I.3 : Diverses formes et origines de renforts[8].

I-A.3.3 Les charges et les additifs [10] :

A. Les charges: [11]

✓ Charges renforçantes

L'objet de l'incorporation de charges renforçantes est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine. Ces charges peuvent être classées suivant leur forme géométrique en

- Charges sphériques
- Charges non sphériques

✓ Charges non renforçantes :

Les charges non renforçantes ont pour rôle soit de diminuer le coût des résines en conservant les performances des résines, soit d'améliorer certaines propriétés des résines.

Parmi ces classes on trouve :

- Charges de faible coût.
- Charges ignifugeantes.
- Charges conductrices et antistatiques

B. Les additifs :

Les additifs se trouvent en faible quantité (quelques % et moins) et interviennent comme :
[11]

- Lubrifiants et agents de démoulage.
- Pigments et colorants.
- Agents anti-retrait.
- Agents anti-ultraviolets.

I-A.4 Procédé de mise en œuvre

Les techniques de fabrication jouent un rôle considérable dans les composites car chacune des opérations influe de manière irréversible sur le produit fini. De nombreuses méthodes de fabrication ont été développées pour répondre aux besoins, et leurs choix dépendent surtout des caractéristiques mécaniques et de la géométrie du produit, et l'importance des séries. Il existe plusieurs techniques de mise en oeuvre à savoir :

- Technologies manuelles de transformation
- Procédés de transformation par moulage
- Procédé de transformation en continu
- Procédés de fabrication des formes de révolution

Dans ce travail, nous avons utilisé une des technologies manuelles de transformation qui est le moulage au contact.

I-A.4.1 Moulage au contact

❖ Principe

Le procédé est manuel, il consiste à nettoyer d'abord le moule avec de une cire qui sert d'un agent de démoulage puis passer une fine couche de résine de surface colorée dénommée gel-coat et laisser le tous à température ambiante pendant une certaine durée. Ensuite, on procède à la disposition des couches successives de renfort imprégnées (au moyen d'un pinceau et d'un d'ébulleur qui sert d'un compacteur et chasseur des bulles d'air), d'une résine polymérisant à température ambiante. L'ensemble est maintenu dans cet état jusqu' à la fin de la gélification. A la fin de la polymérisation nous procédons au démoulage.

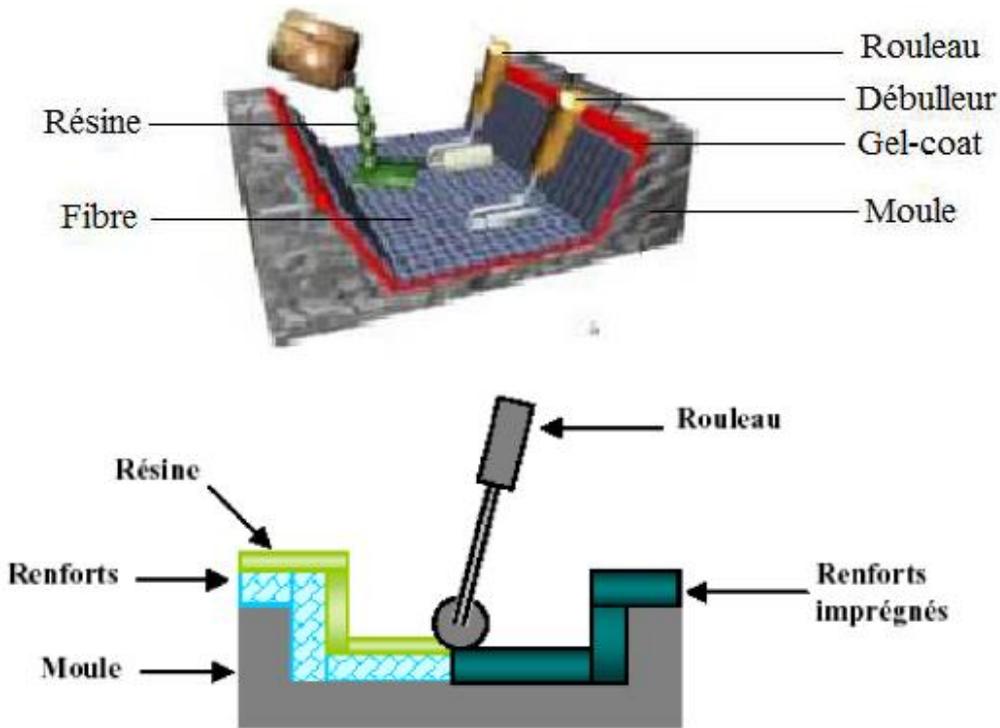


Figure. I.4 : Procédé du moulage au contact[12].

I-A.4.2 Moulage par projection simultanée

Les matières premières sont mises en oeuvre à l'aide d'une machine dite "de projection" comprenant :

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

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

Parmi les avantages associés à ce type de moulage on retrouve :

1. Très larges possibilités de forme et dimensions.
2. Travail simplifié, suppression de la mise en forme obtenue directement par la projection.
3. Investissements très modérés.
4. Moule simples, peu onéreux, rapides à réaliser en interne.

En plus des limites rencontrées par le moulage au contact, celui-ci se limite à des propriétés mécaniques moyennes.

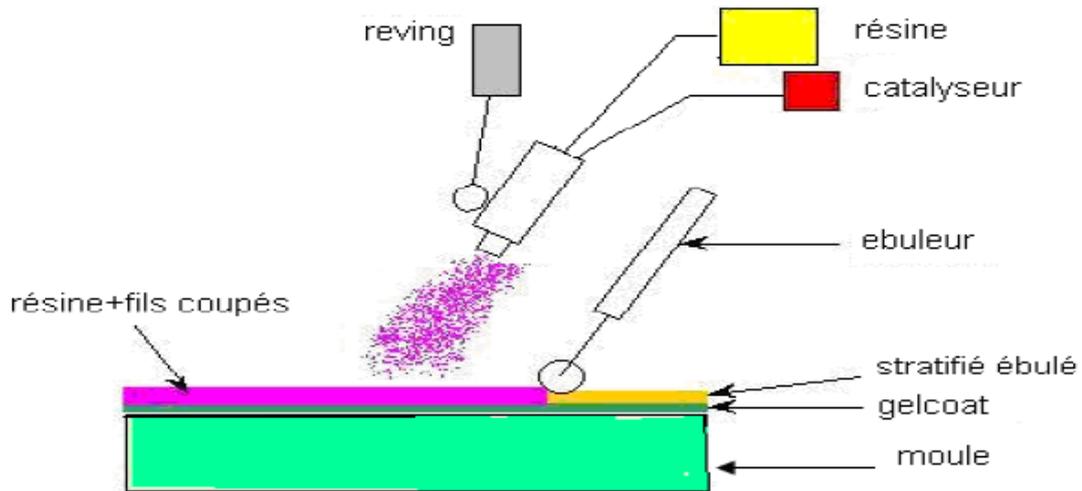


Figure. I.5 : Principe de moulage par projection simultanée[13].

I-A.5 Procédés en moule fermé

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

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

I-A.5.1 Moulage sous vide

❖ Principe

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

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

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

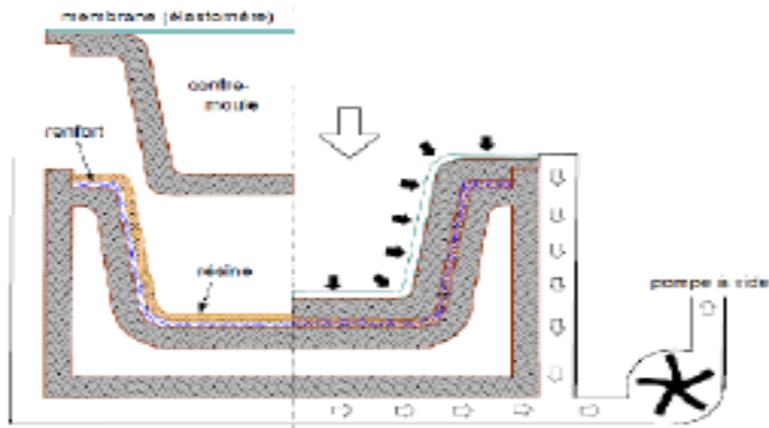


Figure. I.6 : Principe de moulage par infusion [11].

I-A.5.2 Moulage par projection de résine :

❖ Principe :

Le moulage par injection de résine RTM (Résine Transfert Molding). Une nappe de fibre (tissus, mats) est déposée dans un moule fermé étanche et la résine est injectée à basse.

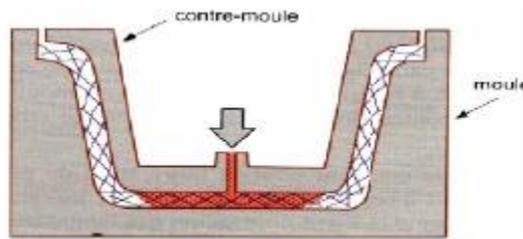


Figure. I.7 : Principe de moulage par injection de résine [11].

I-A.5.3 Moulage par centrifugation:

❖ Principe [14]

Procédé de moulage limité aux enveloppes cylindriques. Le renfort (fibres longues coupées) et la résine sont déposés dans un moule cylindrique chauffé tournant à grande vitesse.

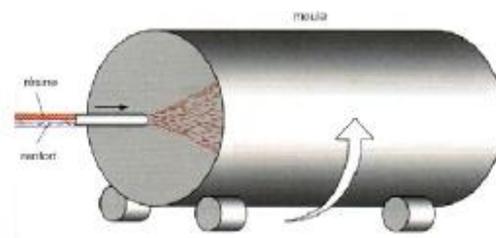


Figure. I.8 : Principe de moulage par centrifugation. [14]

I-A.6 Structure des composites

Il y a deux types de structures différentes :

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

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

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

Dans beaucoup de cas, des structures intercalée et exfoliée coexistent dans la matrice polymère, elles sont dites « structures mixtes » [15].

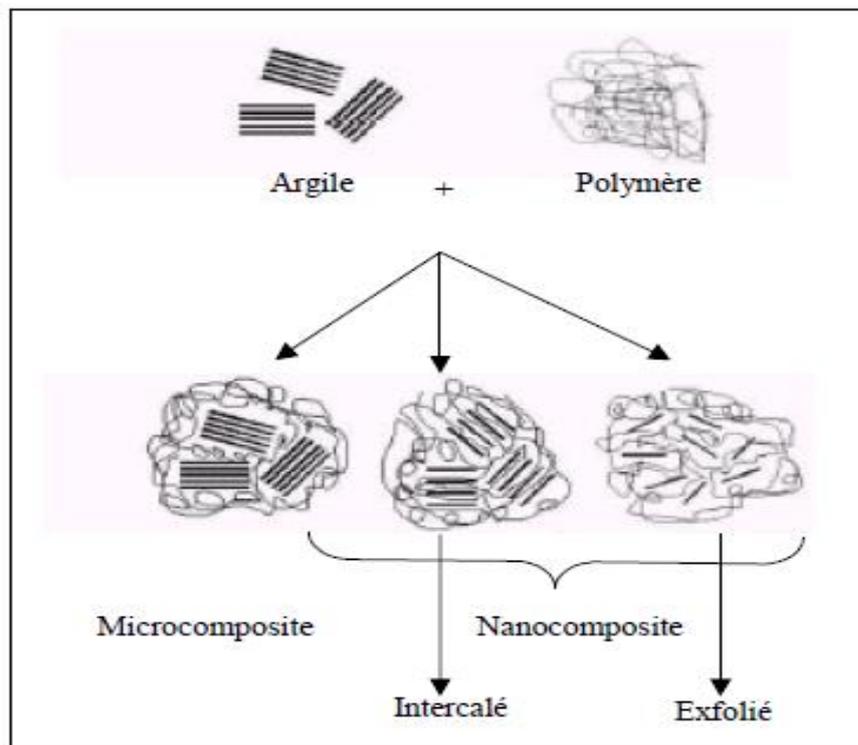


Figure. I.9: Différentes structures de nano composites argile-polymère [15].

I-A.7 Avantages des composites

Les matériaux composites ont deux avantages majeurs, parmi beaucoup d'autres une meilleure résistance et rigidité, surtout en comparaison avec d'autres matériaux sur une unité de poids. Ces rapports résistance et rigidité sur densité sont dits respectivement résistance spécifique et rigidité spécifique. On peut fabriquer par exemple un matériau composite qui peut avoir la même résistance et rigidité que celle de l'acier, mais il sera 70% plus léger.

Il existe d'autres matériaux composites avancés qui sont plus fort trois fois que l'aluminium, tel que le matériau des structures d'aéronef ne pesant que 60% de ce dernier [16]. En outre, les matériaux composites peuvent être adaptés pour répondre efficacement aux exigences de conception de résistance, de rigidité, et d'autres paramètres.

Le remplacement des matériaux classiques par des matériaux composites est motivé par un autre facteur qui est le gain de poids, ce gain de poids dans les structures aérospatiales est traduit par un gain dans le carburant. Récemment, l'effet de l'aérodynamique et du poids, réduit par les matériaux composites sur le gain du combustible est évalué. Il s'est avéré que les deux facteurs sont de la même importance.

Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels : légèreté, résistance mécanique et chimique, maintenance réduite, liberté de formes. Ils permettent d'augmenter la durée de vie de certains équipements grâce à leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ils contribuent au renforcement de la sécurité grâce à une meilleure tenue aux chocs et au feu. Ils offrent une meilleure isolation thermique ou phonique et, pour certains d'entre eux, une bonne isolation électrique. Ils enrichissent aussi les possibilités de conception en permettant d'alléger des structures et de réaliser des formes complexes, aptes à remplir plusieurs fonctions. Dans chacun des marchés d'application (automobile, bâtiment, électricité, équipements industriels,...), ces performances remarquables sont à l'origine de solutions technologiques innovantes. [16]

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

Partie B : L'argile

I-B.2 Introduction

Les matériaux argileux ou plus simplement « ARGILES » sont ubiquistes à la surface de la terre. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. [17]. Les phases minérales pures, dites "minéraux argileux", représentent alors des proportions variables du matériau global.

Les roches argileuses présentent une grande diversité de compositions, de propriétés, de nomenclature et d'applications industrielles. Les argiles, notamment celles qui sont riches en SiO_2 et Al_2O_3 , connaissent un nouvel essor dans la construction, la céramique industrielle et artisanale et l'industrie pharmaceutique.

Grâce à leurs propriétés, les argiles sont utilisables pour différentes applications, elles sont utilisées, à titre d'exemple, pour l'élaboration de matériaux polymères ou encore le raffinage d'huile alimentaire, la cosmétique ou la médecine.

I-B.2 Définition

Le terme argile trouve son origine dans le mot grec argilo dérivé d'argos qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : argilla. Cette nomination par les anciens est semblable-t-elle due à la couleur du matériau utilisé en céramique [18]. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre ($<2\mu\text{m}$) qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux, 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 hydroxyde de fer et d'aluminium) au sein d'agrégat de tailles beaucoup plus grandes [19].

I-B.3 Structure minéralogique des argiles

I-B.3.1 Minéraux argileux :

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium mais parfois de silicates de magnésium) dont la structure feuilletée permet de les ranger dans la famille de phyllosilicate [20].

Les phyllosilicates sont pour la plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium).

On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans : sont constitués par les atomes.

- Les couches : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxy le formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- Les feuillets correspondent à des combinaisons de couches.
- L'espace interfoliaire : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).

- **La couche du tétraédrique de silice :**

Dans l'élément tétraédrique, l'ion central est la silice (Si) qui est entouré par 4 ions d'oxygène (O^{2-}) (figure 2). Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres pour former une couche tétraédrique. La formule générale de cet ensemble est $n [(Si_2O_5)^{-2}]$ [21].

- **La couche d'octaédrique d'aluminium ou éventuellement de magnésium :**

Dans la couche octaédrique, l'ion central est soit un ion d'aluminium (Al^{+3}), soit un ion de magnésium (Mg^{+2}). Ces derniers sont entourés par six ions d'hydroxyde (OH) (Figure. I.10).

Les unités octaédriques sont liées ensemble de telle sorte que chaque groupement fonctionnel (OH) est partagé entre 3 unités octaédriques.

La formule générale de ce groupement est $n[Al_2(OH)_6]$ ou $n[Mg_3(OH)_6]$ [21].

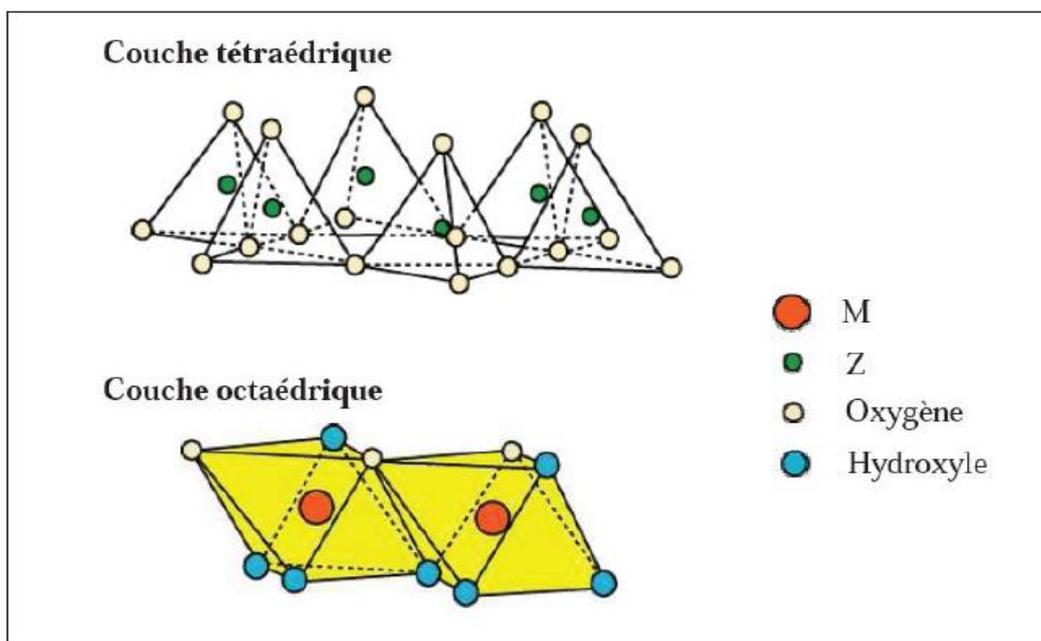


Figure. I.10 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres [22].

I-B.4 Types d'argiles

En géologie on distingue les argiles sédimentaires et les argiles résiduelles [23].

I-B.4.1 Argiles sédimentaires :

Proviennent des boues qui se sont déposées dans des bassins marins, ou plus rarement lacustres. Elles peuvent être associées à des gypses, du sel, du calcaire, etc.... L'argile issue de la sédimentation après avoir été transportée loin de son lieu d'origine est dite secondaire. Elle est plus fine et renferme souvent des minéraux (fer, manganèse...) ou autre matière organique qui en change la couleur [24].

I-B.4.2 Argiles résiduelles :

Formées sans déplacement par la décomposition de certaines roches et en particulier chargée de gaz carbonique [24].

I-B.5 Classification des argiles :

La classification des minéraux argileux dépend de plusieurs paramètres tels que la combinaison de feuillets (T-O, T-O-T, T-O-T-O), le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge de la couche et la nature des espèces dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,). Le critère le plus simple et le plus employé pour la classification est le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres constitutifs des argiles, [23] deux grandes classes sont définies : [25]

- ✓ Les argiles phylliteuses.
- ✓ Les argiles fibreuses.

Les argiles phylliteuses sont les plus répandues et les plus étudiés. Il s'agit de phyllosilicates minéraux formés par l'empilement de feuillets, chaque feuillet (Épaisseur de 7,10 et 14 Å) est lui-même constitué de plusieurs couches.

Les argiles fibreuses (interstratifiés) sont des minéraux dans lesquels les feuillets sont alternés ou, le plus souvent, les espaces interfoliaires sont différents.

Notre argile appartient à la classe des minéraux phylliteux. Selon le déficit de la charge du feuillet, le caractère et le taux d'occupation de la couche octaédrique. On distingue ainsi trois principaux types d'argiles phyllosilicates : [25]

- ✓ Type 1/1 (Minéraux à 7 Å).
- ✓ Type 2/1 (Minéraux à 10-15Å).
- ✓ Type 2/1/1 (Minéraux à 14 Å).

I-B.5.1 Les minéraux de type 1/1 (ou T-O) :

Le feuillet est constitué d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique, l'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, à ce type correspond le groupe de la kaolinite. [25]

I-B.5.2 Les minéraux de type 2/1 (ou T-O-T) :

Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques avec la seconde couche tétraédrique étant renversée par rapport à la première, ces trois couches sont liées entre elles par des atomes d'oxygène. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des illites, des vermiculites et celui des micas, [25] ces argiles peuvent se trouver dans trois situations différentes : [25]

- ✓ Pas de substitution isomorphe.
- ✓ Des substitutions octaédriques.
- ✓ Des substitutions tétraédriques.

I-B.5.3 Les minéraux de type 2/1/1 (ou T-O-T-O) :

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couche octaédrique inter foliaire, cette couche neutralise les charges portées par les feuillets T-O-T. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å, à ce type correspond le groupe du chlorite. [25]

Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1 (T-O-T-O) [26].

Tableau I.1. Classification des minéraux argileux [27].

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

I-B.6 Groupes des argiles

I-B.6.1. Les argiles kaoliniques

I-B.6.1.1 Origine

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ [28]

I-B.6.1.2 Définition

Kaolin, aussi appelé l'argile blanche, friable et réfractaire, composé principalement de kaolinite [29], c'est un minéral naturel de la famille des phyllosilicates. Il est composé de silicate d'aluminium hydraté, sa couleur blanche lui vient de son pourcentage élevé en alumine (environ 23%). Réputé pour son pouvoir cicatrisant [30], sa structure lamellaire (en feuillets) lui donne de très bonnes propriétés couvrantes [31]



Figure. I.11 : Kaolin.

I-B.6.1.3 La structure de la kaolinite :

C'est le minéral le plus abondant de la famille des phyllosilicates 1/1, [25] souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz est quasi systématique, provenant des processus géologiques de formation des argiles. Pour les mêmes raisons, on rencontre souvent des impuretés sous forme d'oxydes, de micas et / ou de feldspaths. [25] Figure(I.12).

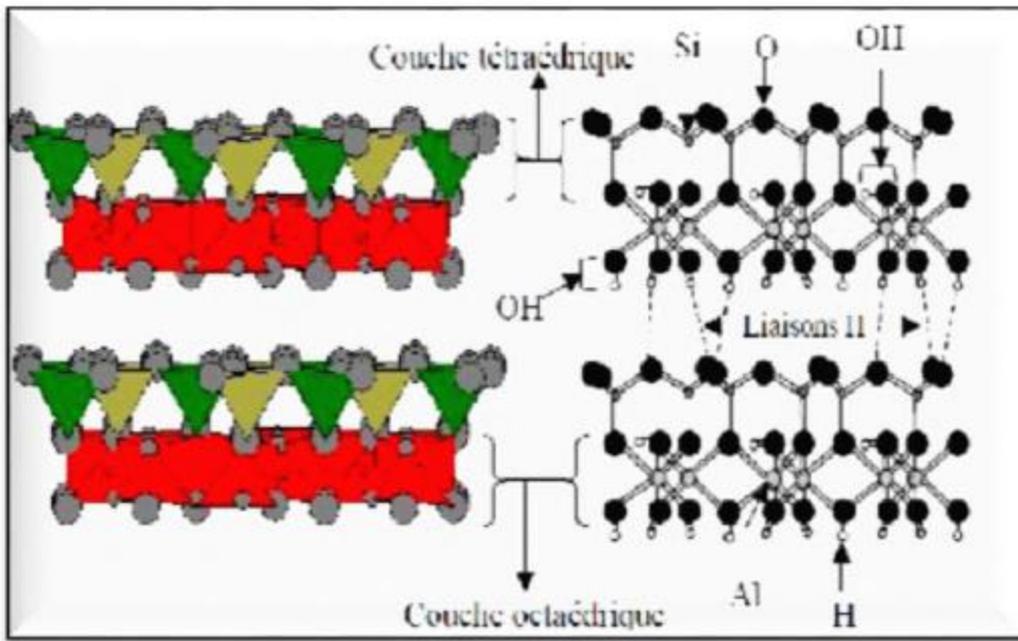


Figure. I.12 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1 :1. (DionP, 1998).[32].

I-B.6.1.4 Propriétés des kaolins industriels

Les utilisations du kaolin sont régies par plusieurs facteurs comprenant la composition minéralogique et les propriétés physiques et chimiques de l'ensemble, celles-ci étant déterminées par les conditions géologiques dans lesquelles le kaolin a été formé. Les caractéristiques importantes concernant les applications des minéraux argileux sont les suivantes:

La nature et les dimensions des particules, leurs formes, la cristallinité, la chimie globale et celle de la surface des cristaux, la surface spécifique, la charge de la surface et de la bordure et d'autres propriétés qui en découlent, spécifiques aux applications particulières, telles que la viscosité, la plasticité, la résistance mécanique en vert, la résistance mécanique d'échantillon sec cuit, l'absorption et l'adsorption, l'abrasivité et le pH[33].

- **Couleur**

Le kaolin a habituellement une couleur blanche ou proche du blanc. Cependant la plupart du temps, le kaolin est associé à une quantité mineure de minéraux auxiliaires contenant des éléments de transition tels que le fer et le titane dans des oxydes, hydroxydes, oxy-hydroxydes, sulfures et carbonates, on parle alors de fer libre. Le fer peut être présent dans le réseau de la kaolinite, on parle alors de fer structural.

La couleur donnée au kaolin blanc par le couple fer-titane compromet son application dans des industries de la peinture et du papier. Une connaissance de l'état du fer et du titane est très important et pour choisir la méthode de traitement.

Le broyage peut changer les propriétés optiques du kaolin [34,36].

- **Forme et taille**

Les cristaux de kaolinite sont plats en forme de minces feuillets d'environ $2\mu\text{m}$ d'épaisseur et quelques microns de diamètre, pseudo-hexagonaux, quelques fois en forme de livres ou de piliers vermiculés.

Différentes mesures peuvent être utilisées. Le paramètre utilisé pour quantifier la morphologie d'un kaolin a varié au fil du temps : en 1980 ils mesuraient l'épaisseur des cristaux, mais dès 1990 l'aspect ratio (rapport du diamètre à l'épaisseur) est devenu plus important [37].

La distribution granulométrique des particules joue un rôle important sur la viscosité des kaolins en suspension. Aujourd'hui, le rapport de d_{75}/d_{25} est utilisé comme caractère industriel de la morphologie des kaolins traités [37,38].

- **Capacité d'échange cationique**

La capacité d'échange de cation (CEC) est définie par le nombre de charges échangeables par une masse donnée d'argile. Elle s'exprime en milléquivalent par 100g d'argile. Cette caractéristique est fonction de la nature de l'argile (type d'argile), de ses caractéristiques cristallographiques, de ses cations et du pH du milieu. Pour une kaolinite idéale la valeur de la CEC à un pH donné va dépendre uniquement du degré de dissociation des différents sites amphotères situés sur les faces latérales. Cette propriété est importante dans le comportement rhéologique des suspensions [37,38].

- **Dureté**

La kaolinite est tendre avec une dureté entre 1 et 2 (de ~ 1.5) sur l'échelle de Mohs qui signifie que les kaolins relativement purs ne sont pas abrasifs. Cette propriété est très importante dans beaucoup d'applications industrielles. Puis que le kaolin est plus tendre que presque tous les matériaux avec lesquels il entre en contact, l'usure et l'abrasion de l'équipement sont minimal. La présence de quartz résiduel dans un kaolin industriel modifie bien évidemment ce paramètre [39].

I-B.6.1.5 Les Propriétés cristallines de kaolin

Le tableau (II.2) rassemble les propriétés cristallines et les variétés cristallographiques de la famille de kaolins :

Tableau I.2. Propriétés cristallines et variétés cristallographiques des kaolins [40].

Variété cristallographiques des kaolins	a(A°)	b(A°)	c(A°)	$\alpha(^{\circ})$	$B(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$
Kaolinite Triclinique	5.16	8.94	7.38	91°8	104°5	90°
Dickite Monoclinique	5.15	8.96	14.45	96°		
Nacrite Monoclinique	5.15	8.96	43	90°20		

I-B.6.1.6 Propriétés physico-chimiques [41]

La kaolinite se caractérise par plusieurs propriétés physico-chimiques que sont la différenciés des autre groupes des kaolins .le tableau 3 représente quelques propriétés physico-chimiques de kaolinite :

Tableau I.3. Propriétés physico-chimiques de kaolinite.

Densité	Dureté	Masse molaire (g/mol)	Surface spécifique (m ² /g)
2.4 - 2.65	2-2.5	258	10–22

I-B.6.1.7 Propriétés thermiques des kaolins

Les kaolins, seuls ou mélangés à d'autres composés, se transforment par cuisson à haute température, en produits céramiques. La cuisson permet l'agglomération des différents composés par frittage et vitrification. Les kaolins subissent des transformations importantes et irréversibles à chaque domaine de température pendant la cuisson, pour donner, en final, des matériaux totalement différents du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques, ou structurales.

La cuisson des kaolins consiste donc dans une première étape, pour les températures comprise entre 600 et 800°C environ, en une destruction de la structure de la kaolinite (ou de la halloysite), par le départ de l'eau de structure, avec pour résultat l'apparition d'une structure nouvelle, appelée met a kaolinite avec affaiblissement des liaisons intermoléculaires.

La deuxième étape, qui correspond aux températures de cuisson supérieures à 900°C environ, voit l'apparition puis la transformation de phases cristallines diverses, selon le domaine de température ainsi que l'apparition et l'évolution également d'une ou plusieurs phases vitreuses qui joueront un grand rôle dans les propriétés mécaniques, thermodynamiques et thermiques des matériaux réfractaires.

I-B.6.1.8 Valorisation du kaolin

La qualité du kaolin dépend des impuretés ultrafines contenues dans le matériau et quine sont pas éliminés par séparation en fractions granulométriques (hydro cyclonage), ni par centrifugation. Les différentes impuretés peuvent être classées en trois catégories [38] :

❖ Impuretés abrasives

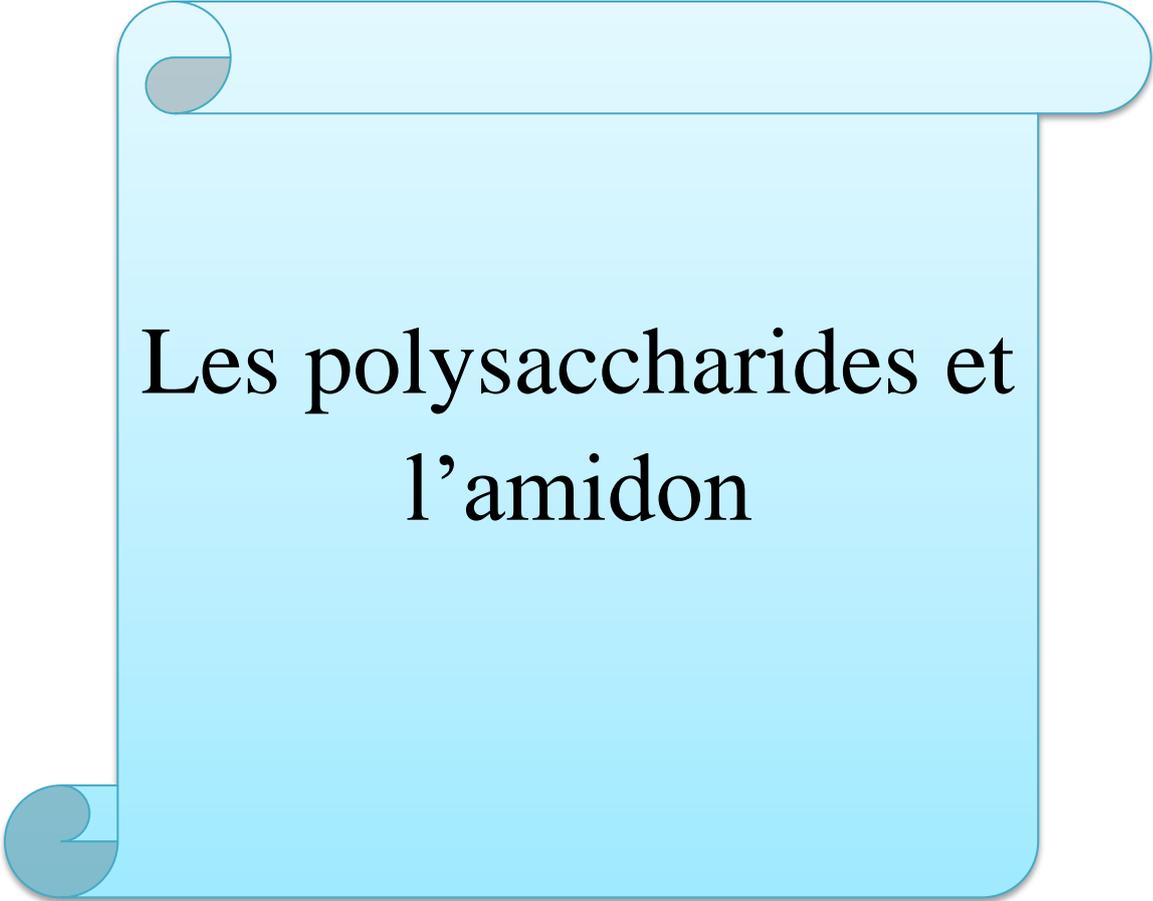
Elles sont représentées surtout par les grains de quartz enrobés de kaolinite sédimentaire. Leur élimination est facile, elle est réalisée par un procédé de séparation qui consiste à stabiliser la pulpe de kaolin puis sélectivement la kaolinite par un anionique après une activation par des cations [38].

❖ Impuretés argileuses

Ce sont surtout les argiles du groupe apparenté à la montmorillonite qui agissent défavorablement sur les propriétés rhéologiques des suspensions concentrées en kaolinites (de l'ordre de 60 à 70%) et destinées à la fabrication de la céramique ou du papier [38].

❖ Impuretés colorantes

Elles comportent principalement les oxydes de fer, de titane en plus des matières organiques [38].



Les polysaccharides et l'amidon

II .Polysaccharides

II.1Définition générale

Les polysaccharides sont des polymères d'unités de monosaccharides et leurs nombre, et degré de polymérisation, varient selon la source.

Plusieurs facteurs influencent la structure des polysaccharides. La nature des unités de base (monosaccharides), la liaison glycosidique, les groupements fonctionnels (carboxyle, sulfate, etc.) et le poids moléculaire influencent directement les propriétés des polysaccharides.

Les polysaccharides sont retrouvés dans les algues, les plantes ou synthétisés par des microorganismes qui produisent respectivement l'alginate, l'amidon et la gomme xanthane.

Les polysaccharides sont des polymères biologiques constitués d'un ou plusieurs types de molécules monosaccharidiques.

Les polysaccharides sont présents chez tous les êtres vivants, dans les végétaux comme l'amidon, la cellulose, les hémicelluloses et les pectines; dans les animaux comme le glycogène et l'acide hyaluronique, la chitine existe aussi chez les insectes et les crustacés; et dans les microorganismes (bactéries, champignons, algues) comme le xanthane, β -glucanes, les carraghénanes[42].

II .2 Classification des polysaccharides

Les polysaccharides peuvent être classés sur la base de :

II.2.1 Leur composition en monomères

❖ -Homopolysaccharides

Ne comportent qu'un seul type de monosaccharides (homogène)

- Les glucanes sont des monomères de D-glucose
- Les galactanes sont des monomères de D-galactose
- Les xylanes sont des monomères de D-xylose
- Les chitosanes sont des monomères de D-glucosamine[43].

❖ -Hétéropolysaccharides

Polysaccharides hétérogènes, ce groupe de composés est mal défini car, d'une part, certains polysaccharides mixtes ne sont sans doute que des mélanges de polysaccharides homogènes non séparés et d'autre part, il fait transition avec les mucopolysaccharides par association à des fractions protéiques.

Ces substances essentiellement végétales entrent dans la composition des gommages et des mucilages et participent à la constitution des enveloppes cellulaires bactériennes et des capsules.

- Galactose + arabinose = galactoarabane.
- Xylose + arabinose = hémicellulose [43].

II.2.2 Leur degré de ramification

- ❖ **Linéaires** (amylose, cellulose, chitine).
- ❖ **Ramifiés** (amylopectine, glycogène).

II.2.3 Leur fonction biologique

❖ Les polysaccharides de réserve

Le glycogène et l'amidon qui sont respectivement dans les cellules animales et végétales, des formes de stockage du glucose [44].

❖ Les polysaccharides de structure

La cellulose possède un rôle structural comme composant majeur de la paroi des Cellules végétales [45]. La chitine est le constituant structural fondamental de l'exosquelette d'invertébrés [46].

Comme pour toutes les macromolécules organiques, on définit pour les polysaccharides des niveaux de structure :

- ❖ **Structure primaire (I^{ère})** : enchaînement linéaire ou ramifié d'éléments oligosaccharidiques.
- ❖ **Structure secondaire (II^{ème})** : correspondant aux formes que peut prendre la séquence correspondant à la structure primaire dans l'espace. La structure cristalline des polysaccharides linéaires montre des conformations hélicoïdales plus ou moins denses (2 à 6 résidus par tour). Ils cristallisent toutefois en adoptant un nombre limité de structures, généralement des hélices simples, doubles co-axiales parallèles ou anti-parallèles, voire des hélices triples.
- ❖ **Structure tertiaire (III^{ème})** : correspondant à l'arrangement de plusieurs chaînes.

Les polysaccharides présentent une énorme variété de formes tridimensionnelles, du fait d'un haut degré de liberté conformationnelle autour de chaque liaison glycosidique.

II.3 Structure des polysaccharides

Les polysaccharides sont constitués de nombreuses sous-unités qui sont, soit des sucres simples, soit leurs dérivés. Ils peuvent former des chaînes linéaires, ramifiées ou non [47].

Ils présentent une hydrophilie importante, ce qui permet de les utiliser pour modifier les propriétés des systèmes aqueux, comme par exemple une viscosité élevée à faibles concentrations, des propriétés gélifiantes, une bonne solubilité dans l'eau et des propriétés adhésives permettant aux bactéries qui les synthétisent, de se lier fortement à des supports [48].

II .4L'amidon

II .4.1 Définition

L'amidon est le polymère naturel le plus abondant sur terre. En vertu de sa potentialité chimique bien connue, l'amidon demeure malgré l'essor considérable des polymères synthétiques, le matériau renouvelable le plus utilisé dans l'industrie.

Depuis le tout début du siècle dernier, alors que les connaissances sur la structure et la morphologie qui gouvernaient éventuellement la réactivité de l'amidon progressaient, sa modification s'est développée malgré le peu d'informations disponibles.

Avec les avancées technologiques connues ces dernières années ainsi que le développement de l'état des connaissances des différents aspects de l'amidon, les dérivés de l'amidon se sont multipliés avec une croissance considérable.

Ces dérivés qui trouvent des applications dans divers domaines pharmaceutiques, agroalimentaires, papeteries ou chimiques [49].

De grandes quantités d'amidon chimiquement ou physiquement sont modifiées pour obtenir les propriétés désirées pour différentes applications.

En conséquence l'application de l'amidon et des dérivés a augmenté considérablement, de sa utilisation traditionnelle dans l'industrie alimentaire de papier et à l'application dans les adhésifs, les textiles, les enduits, les produits de beauté et les pharmaceutiques.

L'utilisation de l'amidon dans les nourritures, les produits de beauté et la médecine (par exemple : pharmaceutique) est basée sur sa basse toxicité, sa forte biodégradabilité et sa bonne stabilité [50].

II .4.2 Structure physique et chimique

L'amidon est constitué majoritairement d'une fraction glucidique (98 à 99%) et d'une fraction non glucidique mineure (1 à 2%).

Cette dernière, malgré sa présence en faible quantité, ne doit pas être négligée, car elle modifie les propriétés fonctionnelles, en particulier la présence des lipides [51,52].

L'amidon est un homopolymère d'unité D-glucose, dans la conformation chaise la plus stable.

Les unités D-glucoses sont liées majoritairement (95 à 96 %) par des liaisons de type - (1,4) et dans une moindre mesure (4 à 5 %) par des liaisons de type -(1,6). Schocha montré que l'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différente: l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée.

II .4.2.1 L'amylose :

L'amylose est un polymère linéaire de résidus de D-glucose attachés par des liaisons α (1-4) (Figure. II.1). Sa masse moléculaire peut aller de 20000 (maïs) à 300000 (pomme de terre).

Dans les granules d'amidon ce polymère est présent sous forme cristallisée, en raison particulièrement du grand nombre de liaisons hydrogènes existant entre les groupements hydroxyyles.

Les liaisons hydrogène de l'amylose sont responsables également de l'adsorption d'eau, ainsi que de la formation de gels (par création de réseaux tridimensionnels) au cours de la rétrogradation après gélatinisation.

Du fait de sa nature cristalline, l'amylose ne gonfle qu'à une température élevée [53].

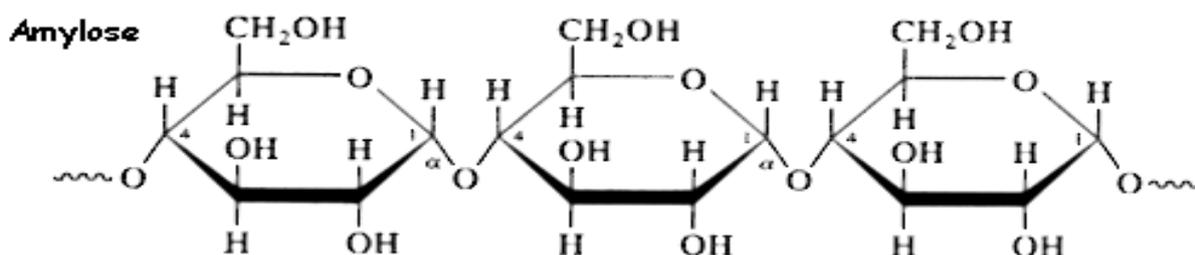


Figure. II.1: Structure de l'amylose [54].

II .4.2.2 L'amylopectine

L'amylopectine est un polymère ramifié de D-glucose (Figure II.2). Les liaisons sont du type α (1-4), sauf au niveau des branchements, où elles sont du type α (1-6).

L'amylopectine présente un degré de cristallinité bien inférieur à celui de l'amylose. Sa masse moléculaire varie de 200000 à 1000 000 environ.

L'amylopectine absorbe beaucoup d'eau à la cuisson, et est en grande partie responsable du gonflement des granules d'amidon.

Les granules d'amidon riches en amylopectine sont plus faciles à dissoudre dans l'eau, à 95°C, que ceux qui contiennent beaucoup d'amylose.

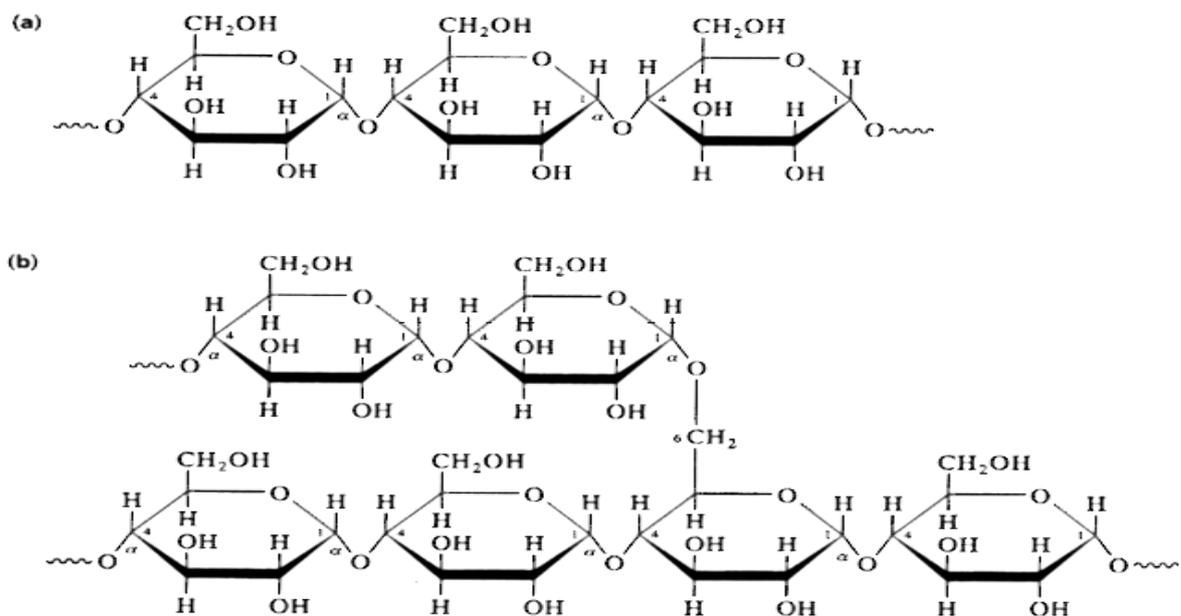


Figure. II.2 : Structure de l'amylopectine [54].

Tableau II.1 : Teneurs (%) en amylose et en amylopectine d'amidons naturels [55].

Amidon	Amylose	Amylopectine
Pomme de terre	23	77
Manioc	20	80
Blé	20	80
Riz	15 à 35	65à85
Sorgho	25	75
Maïs	25	75
Maïs cireux*	0	100
Amylomaïs*	77	23
Banane	17	83

II .4.3 Structure granulaire de l'amidon

Les granules d'amidon sont des particules blanches semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante et dont la taille varie entre 2 et 100 m.

La taille et la forme des granules sont spécifiques de chaque espèce végétale. De façon très simplifiée, l'organisation du grain d'amidon résulte de l'agencement de l'amylose et de l'amylopectine en zones amorphes et cristallines disposées de manière concentrique à partir du hile.

La cristallinité des amidons serait due essentiellement aux chaînes en doubles hélices de l'amylopectine; la cohésion des zones cristallines est assurée par des liaisons hydrogène intermoléculaires.[56].

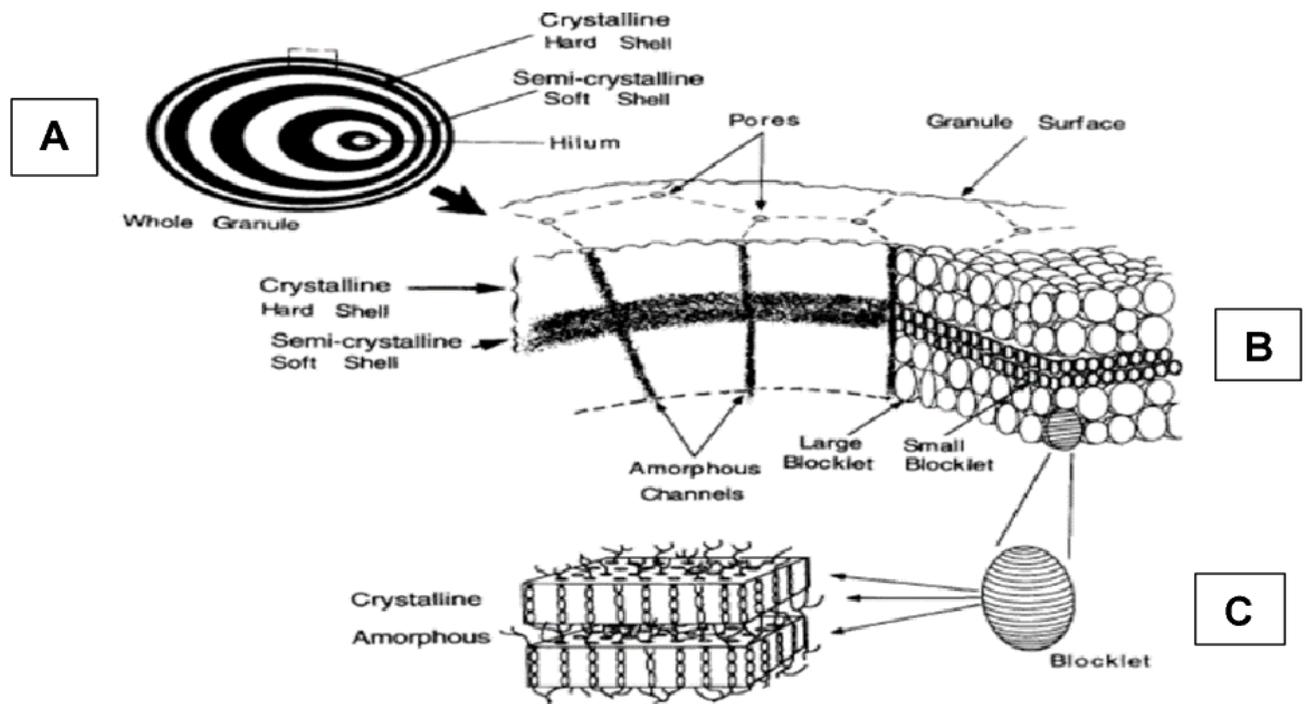


Figure.II.3 : Schéma de la structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation ; grain entier, alternance de zones cristallines et amorphes, structure des unités cristallines « bloklet » [56].

II .4.4 Structure morphologique de l'amidon

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire...), la composition (amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (figureII.4).

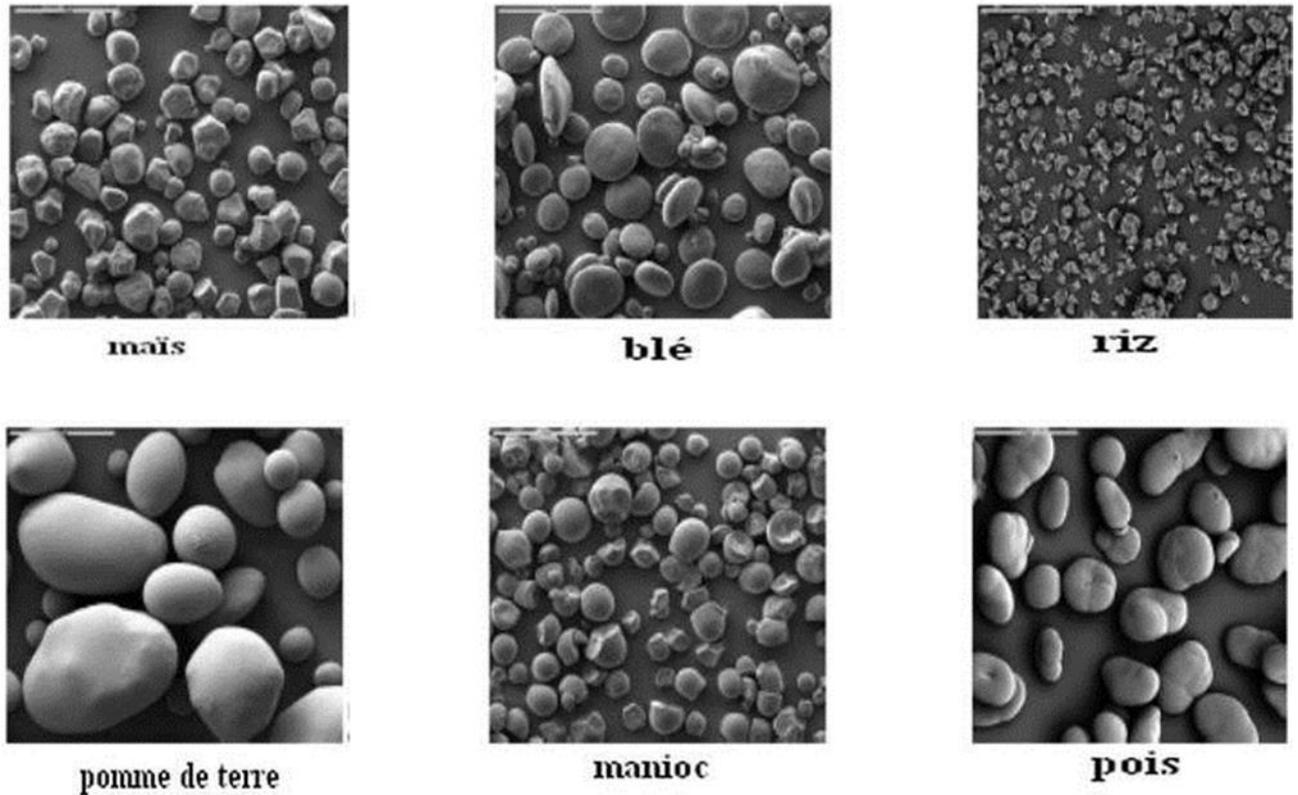


Figure. II.4 : Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (Grossissement $\times 280$) [57].

II .4.5 Structure semi-cristalline des grains d'amidon

Les grains d'amidon sont des entités semi-cristallines, appelées sphérolites. Un sphérolite est un arrangement polycristallin, constitué de lamelles cristallines séparées par des lamelles amorphes.

La croissance d'un sphérolite se fait à partir d'un point de nucléation central et est limitée par la croissance du sphérolite voisin ou par un obstacle tridimensionnel.

La croissance du sphérolite est assurée par les branchements de la cristallite centrale.

Dans le cas de l'amidon, l'amylopectine est la structure qui détermine l'organisation cristalline du granule (figure II.5).

Les chaînes courtes A, qui forment des doubles hélices gauches, forment les lamelles cristallines et les zones de branchements des chaînes A et B forment, avec les chaînes d'amylose, les domaines amorphes [58].

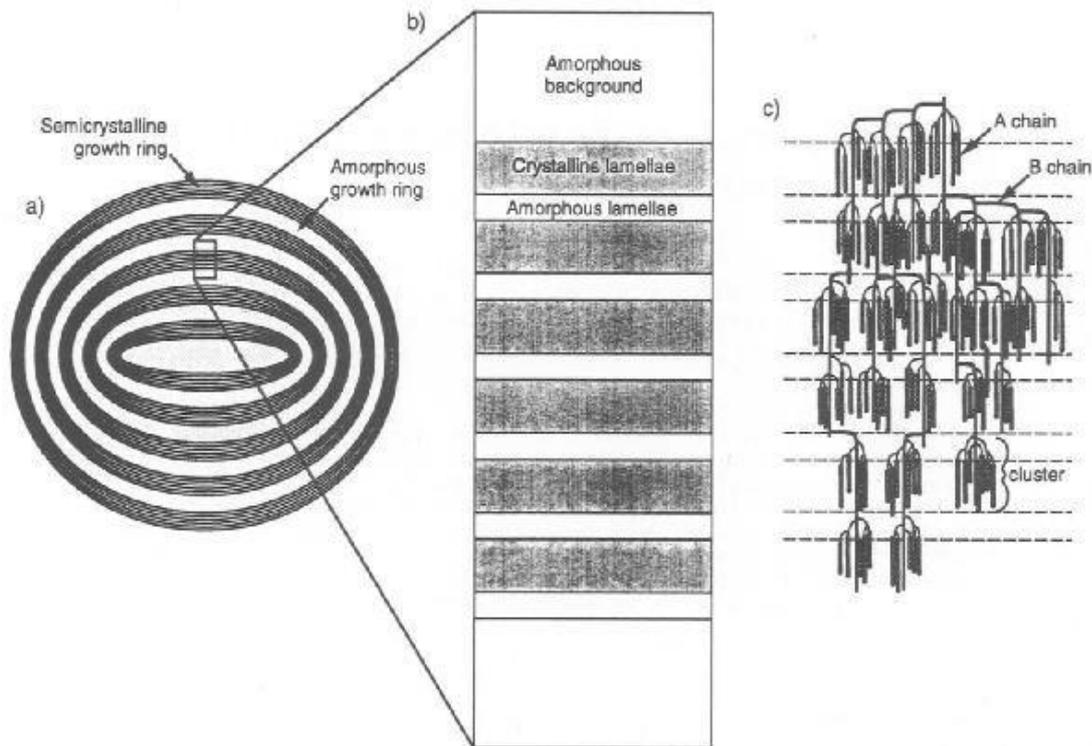


Figure. II.5 : Les différents niveaux d'organisation du grain d'amidon. (a) le granule, formé d'anneaux semi-cristallins et amorphes (b) Zoom sur la structure interne : l'anneau semi cristallin se compose d'arrangements de lamelles cristallines et de lamelles amorphes (c) Structure en grappe de l'amylopectine dans l'anneau semi-cristallin [59].

II .4.6 différents types de l'amidon

Par simplification pour le présent ouvrage, les amidons seront regroupés en deux groupes distincts soit :

- Les natifs
- Les modifiés

Le premier groupe, les natifs, désigne tous les produits extraits directement des plantes d'origine, sans modification chimique de la molécule initiale, tout au plus une purification et une séparation par solvant.

Le second groupe, les modifiés, désigne les amidons dont la structure initiale est modifiée soit par substitution de groupements fonctionnels sur la molécule de base ou par altération de sa structure.

Ces amidons, sont les plus utilisés dans le secteur industriel et celui des pâtes et papiers. De par les nombreuses réactions chimiques qu'il est possible d'appliquer à ce type d'amidon, une vaste gamme de nouveaux produits aux propriétés physico-chimiques distinctes peuvent être fabriqués, permettant de remplir des besoins spécifiques dans des utilisations diverses [60].

II .4.6.1 Amidon modifié

L'amidon modifié est un amidon dont une ou plusieurs propriétés physiques ou chimiques sont modifiées [61]. Afin d'améliorer leurs propriétés, de limiter les problèmes occasionnés au cours de procédés industriels, ou d'ajouter de nouvelles caractéristiques [62].

Le but est d'améliorer la fonctionnalité et la valeur ajoutée de l'amidon. Les amidons modifiés, au contraire des amidons natifs [63], présentent des propriétés fonctionnelles permettant de répondre à des besoins technologiques et nutritionnels spécifiques [64].

L'amidon fait partie des épaississants. Il existe actuellement 11 différents amidons modifiés qui peuvent provenir entre autres de maïs, du blé, du riz et de la pomme de terre.

II .4.6.2 Amidon natif

L'amidon natif correspond à un produit qui n'a subi ni hydrolyse par action de microorganismes, ni traitements thermique, chimique ou enzymatique [65].

Le granule d'amidon natif traité par fermentation et/ou irradiation UV entraîne une dégradation superficielle et/ou un endommagement significatif de la structure interne.

II .4.7 propriétés de l'amidon

II .4.7.1 Propriétés physiques

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

- Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaissit en donnant un gel communément appelé empois.
- Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- Effet stabilisant : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'œuf, les crèmes aux œufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [66].

II .4.7.2 Propriétés rhéologiques

La caractérisation rhéologique des empois et gels d'amidon se fait sur les mêmes bases qu'il s'agisse d'amidons natifs ou modifiés.

La détermination des propriétés rhéologiques d'une suspension d'amidon non gélatinisée est difficile à cause de la sédimentation des granules au cours de la mesure et aussi de la faible viscosité.

Les mesures des propriétés rhéologiques après empesage de l'amidon, permet l'obtention d'un système, assez complexe, composé de grains d'amidon gonflés dans un milieu continu formé, éventuellement de macromolécules solubilisées [67].

Les propriétés rhéologiques reflètent l'état de la structure du produit. On peut considérer un empois d'amidon concentré comme un système de micro-gel [68], dont les comportements par écoulement et viscoélasticimétrie sont influencés par l'état physique des grains [69, 70].

Le comportement rhéologique des empois d'amidon est affecté par la taille, la forme et la distribution de taille des grains gélatinisés, ainsi que les interactions entre les grains, la viscosité de la phase continue, et la vitesse et le temps de déformation [70, 74].

Le comportement rhéologique des empois d'amidon est connu pour être le résultat de deux caractéristiques principales : la viscosité de la phase continue et la fraction volumique de la phase dispersée [75].

II .4.7.3 Propriétés chimiques

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

✓ Action de la chaleur et traitement acide

L'action conjuguée de l'acidité et de la température (>100°C) permet une hydrolyse efficace. Les coupures des chaînes d'amidon se font au hasard, d'où une action liquéfiante entraînant une diminution brutale de la viscosité.

Ces deux technologies permettent aux amidons d'être solubles dans l'eau froide, et d'obtenir des préparations dont l'épaississement reste modéré [76].

✓ Traitement enzymatique

Il permet une plus large diversité dans la composition glucidique. L'amidon est hydrolysé par différentes espèces d'amylase :

- L'alpha amylase : elle coupe les liaisons 1-4 des amyloses, au hasard, c'est une enzyme liquéfiante.
- La bêta amylase : elle libère surtout du maltose par rupture des liaisons 1-4 : hydrolyse saccharifiant, son action est stoppée au niveau des ramifications (1-6) de l'amylopectine.
- L'amylo 1-4 glucuronidase : utilisé dans la fabrication du dextrose [77], elle libère du glucose (dextrose) par rupture des liaisons (1-4).

Nous pouvons classer les grains d'amidon en trois classes selon leur sensibilité aux attaques enzymatiques :

- ceux qui sont facilement attaqués (manioc),
- ceux qui résistent (maïs riche en amylose, pomme de terre)

- ceux dont la sensibilité est intermédiaire (maïs, orge et tapioca).

Les différences sont dues à la plus ou moins grande compaction des chaînes de l'amidon, qui détermine la capacité de diffusion des enzymes à l'intérieur du grain d'amidon. Cela est en accord avec le fait que l'amidon solubilisé est toujours plus sensible aux enzymes que l'amidon natif.

En effet, lorsque l'amidon est solubilisé, les molécules d'amylose et d'amylopectine sont dispersées dans le solvant et donc accessibles aux enzymes.

En revanche, dans l'amidon natif, ces molécules sont "organisées", compactes et donc difficilement accessibles aux enzymes [77].

- **Traitement chimique**

Les amidons natifs supportent mal les températures élevées, les cuissons prolongées, l'appertisation. Ils peuvent aussi à la longue, dans un milieu légèrement acide, perdre leur pouvoir de liaison. De plus, le phénomène de rétrogradation, traduisant l'expulsion d'une molécule d'eau, est d'autant plus rapide que la température est basse ; ce qui rend ces amidons peu aptes à la fabrication des produits surgelés [78].

II .4.8 Applications de l'amidon

II .4.8.1 Les amidons et la chimie des polymères

L'amidon est considéré comme un substrat intéressant pour la chimie des polymères depuis plus de 200 ans. L'intérêt essentiel des travaux sur l'amidon en tant que polymère est lié à l'impact de plus en plus important et négatif des plastiques, issus de la pétrochimie, sur notre environnement[79]. La majeure partie de ces travaux ont concerné des modifications chimiques dans le but de préparer des plastiques biodégradables ou d'intégrer l'amidon modifié chimiquement ou non à d'autres polymères issus de la pétrochimie, et ainsi, réduire le pourcentage de ces derniers dans les plastiques.

Dans les matériaux composites, l'amidon granulaire sert d'agent de remplissage des résines polymériques [80]. Il permet d'influer sur la force, la dureté, la déformation à la chaleur, l'amortissement, la perméabilité, les caractéristiques électriques, la densité et enfin le coût du matériau.

Ces composites possèdent généralement des modules d'élasticité supérieurs aux polymères sans agents de remplissage. Ils peuvent par exemple être intégrés aux polyuréthanes [81], et aux chlorures de polyvinyle (PVC)[82].

L'adon peut également être intégré à des polymères pour obtenir des mousses. Dans les travaux de Wu et coll.[83], par exemple, l'amidon est simplement mixé à 100 tours par minute à une

température de 90°C pendant 20 min en présence de polyuréthane, pour obtenir une mousse de polyuréthane.

II .4.8.2 Les amidons dans l'industrie

L'amidon est utilisé industriellement dans plusieurs applications et sous plusieurs formes. Il peut être utilisé à l'état naturel, sous forme de poudre, en film, cuit en milieu aqueux et Chimiquement modifier ou non [84].

L'amylose et l'amylopectine contiennent de nombreux groupements hydroxyle et aldéhydique, leur conférant un potentiel réactionnel important.

D'ailleurs, ce potentiel est largement exploité dans les industries puisqu'il existe un bon nombre de procédés industriels ayant pour but de modifier chimiquement la structure de L'amidon natif soit par oxydation, par réticulation, par estérification ou par hydrolyse.

- **Industrie pharmaceutique**

L'amidon natif et modifié trouve son importance dans plusieurs applications pharmaceutiques. Beaucoup de comprimés médicaux ne contiennent qu'une très faible dose de principe actif. Afin de les rendre suffisamment gros pour être manipulés facilement.

Le principe actif est adsorbé (ou mélangé) sur une quantité relativement importante d'un agent de remplissage qui est souvent l'amidon. Cet amidon joue également le rôle de liant, de désintégrant et de lubrifiant dans ces comprimés [85].

Des composés dérivés d'amidon modifié sont aussi utilisés dans les traitements des ulcères gastriques (sulfate d'amylose) et comme agent antibactérien (complexe iode-amylose) [86].

Grâce à sa biocompatibilité avec la peau, la poussière d'amidon est utilisée depuis plusieurs années comme antiadhésif sur les gants chirurgicaux pour réduire la friction entre les mains et le latex [86].

- **Industrie alimentaire**

L'amidon est un produit comestible. Son utilisation dans les nombreux produits alimentaires draine une part importante de la production mondiale d'amidon [83,85]. L'amidon est très utilisé comme épaississant alimentaire tant au plan domestique qu'industriel. En effet, son pouvoir de gélification entraîne une augmentation de la viscosité du milieu.

- **Industrie des pâtes et papier**

L'amidon modifié est utilisé sous forme gélatinisée ou cuite pour atteindre les performances voulues dans l'industrie des pâtes et papiers. Les familles d'amidons modifiés qui sont utilisées sont les suivantes: dérivés d'amidon estérifiés; dérivés d'amidon acétifiés, amidons cationiques et amidons oxydés [83,85]. Ces amidons sont utilisés dans plusieurs étapes du

processus de fabrication de la feuille de papier. La plus grande partie l'est cependant après la formation et le séchage de la feuille.

- **Industrie des textiles**

L'amidon oxydé, obtenu après trempage dans une solution d'hypochlorite de sodium est utilisé dans l'industrie textile pour le renforcement des fibres.

L'amidon oxydé se disperse en milieu aqueux plutôt que de gonfler et pénétrer mieux entre les fibres que ne le fait l'amidon natif. Étant transparent, il permet de donner aux textiles un aspect plus blanc. De plus, L'amidon oxydé ne rétrograde pas [85].

- **Industrie des adhésifs**

A petite échelle, des colles simples présentant des propriétés diverses peuvent être fabriquées par gélatinisation de l'amidon en y mélangeant différents additifs allant de la soude caustique (qui sera neutralisée par la suite) au borax [85].

Une gamme beaucoup plus importante d'adhésifs à base d'amidon modifiés est fabriquées industriellement, depuis les gommes mouillables (ex. pour les enveloppes) et celles résistantes à l'eau, jusqu'aux colles à bois.

Par exemple, les dextrines utilisées dans les synthèses d'adhésifs sont obtenues par hydrolyse acide de l'amidon cuit à sec avec l'acide chlorhydrique. Les cuissons courtes donnent des dextrines "blanches" et les cuissons plus longues des dextrines "jaunes".

II .B.8.3 Papeterie

Les amidons anioniques et cationiques sont très utilisés en papeterie. Ils se retrouvent à trois étapes de la fabrication. À la fin du traitement à l'eau, lorsque la fibre de cellulose est écrasée afin d'augmenter la dureté du papier et lui conférer sa résistance aux pliages [87].

II .B.8.4 Cartonnerie

L'amidon est utilisé pour la fabrication de carton ondulé. Les couches de carton sont collées ensemble avec une suspension d'amidon gélatinisé.

Les plaques obtenues sont pressées entre deux rouleaux chauffés qui provoquent une gélatinisation de l'amidon [87].

II .B.8.5 Colle

L'amidon est un adhésif naturel de bonne qualité. Il existe deux types de colles : fabriquées à partir d'amidon modifié et de dextrines, la colle en poudre séchée sur séchoirs rotatifs et la colle liquide [87].

II .4.9 L'amidon de pomme de terre

II .4.9.1 Définition

Au niveau de la pomme de terre, l'amidon constitue typiquement 75 % de son poids sec, proportion quasi identique au maïs avec environ 71 %. La balance étant 17-18 % d'humidité, 0.35 % de cendres, 0.1 % de composés solubles, des traces de protéines et de sucres et aucun gras.

Son ratio amylose/amylopectine est légèrement plus bas que celui du maïs avec 1/3 [88].

L'amidon de pomme de terre possède un poids moléculaire élevé par rapport aux autres amidons, ce qui lui confère la particularité de développer une plus haute consistance dans les mélanges [89].

Enfin, la production d'amidon à partir de la pomme de terre est associée à des régions où les récoltes tardives peuvent être entreposées tout l'hiver pour fournir le procédé de transformation en continue [90].

II .4.9.2 Description

Les granules d'amidon de pomme de terre possèdent très peu de lipides et de protéines par rapport aux granules de céréales. Ils sont larges, lenticulaires, ovales ou de forme sphérique, avec un diamètre moyen de 23 à 30 μm , et une taille externe variant de 5-100 μm .

La figure suivante présente l'aspect de granule d'amidon sous microscope optique [91].

Le tissu de pomme de terre est constitué de cellules de grande taille (200× 340 μm) et de petite taille (80 ×90 μm).

Chaque cellule observée contient six à dix granules d'amidon larges (10 -70 μm de diamètre) et des centaines de granules d'amidon très petites (0. 5 - 1.0 μm).

Les cellules dans les tubercules de pomme de terre sont polyédrique isodiamétriques, avec des variations dans la taille, la forme, l'épaisseur de la paroi cellulaire et de la taille des granules d'amidon entre les cultivars (Figure II.6). [91].

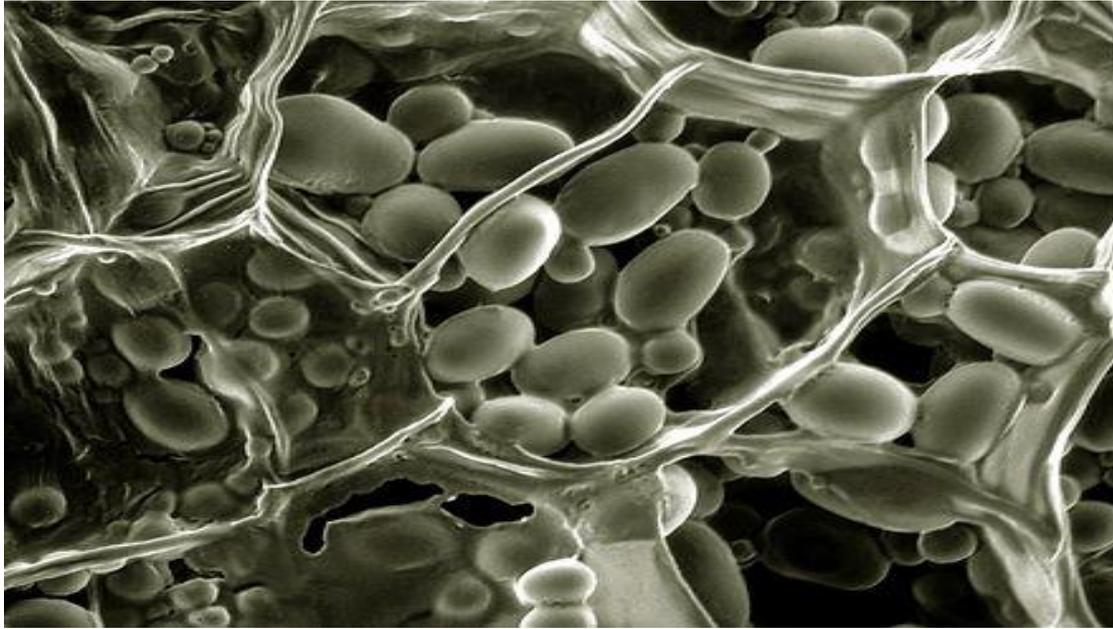
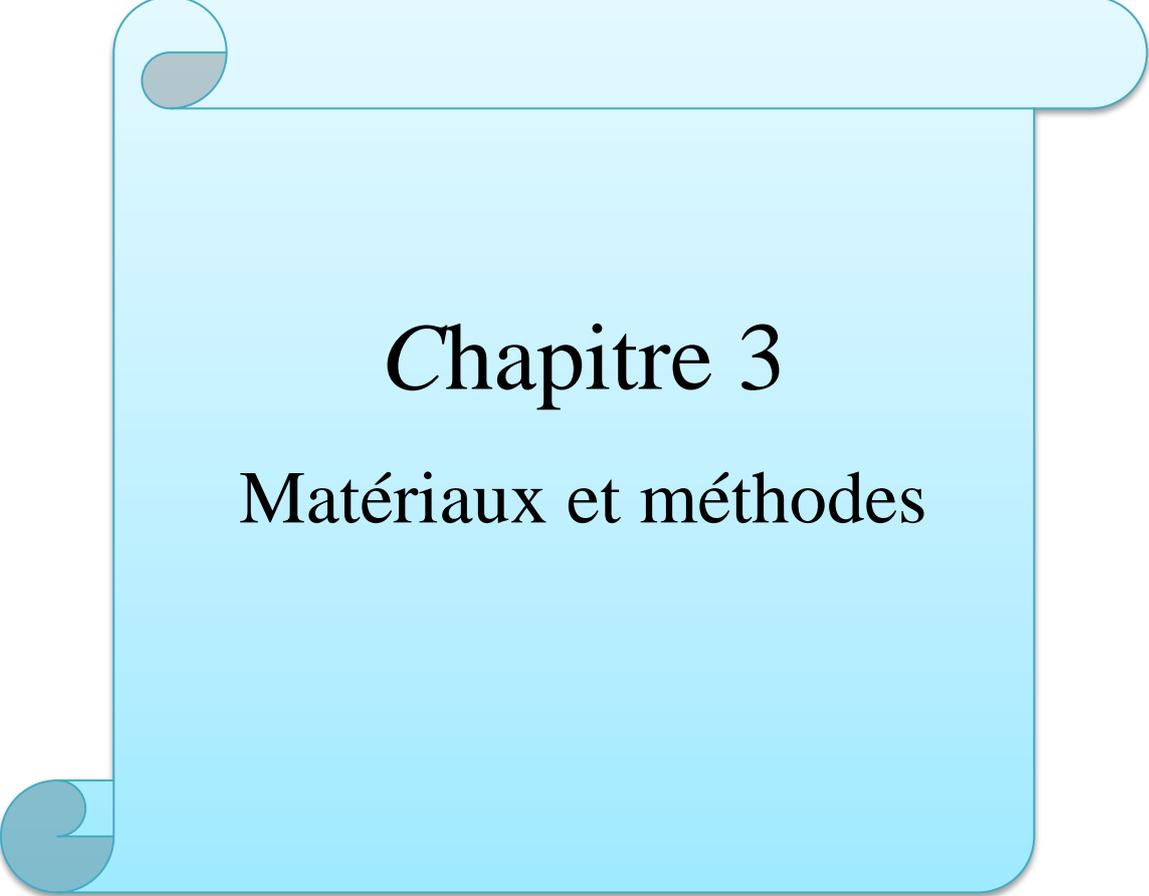


Figure.II.6 : Observation en microscope électronique d'un tissu frais de la pomme de terre montrant la structure des cellules et les granules d'amidon [91].



*Partie
expérimentale*



Chapitre 3

Matériaux et méthodes

III.1 Introduction

Les biopolymères sont des produits de sources naturelles, ils présentent de nombreux avantages environnementaux comme la diminution de la pollution.

Dans le présent chapitre nous présentons les matériaux utilisés et les procédures de préparation pour l'élaboration des films composites dont la matrice à base d'amidon de pomme de terre commerciale et synthétique renforcé par une argile, notre choix s'est porté sur un type d'argile qui est l'argile kaolinite à l'état naturelle, et comme plastifiant nous avons utilisé deux sortes de plastifiants :

« glycérol et sorbitol », les composites obtenus sont soumis aux différents tests tels que : test de gonflement, test thermique et la dégradation dans le sol suivi par une application sur l'extrait d'amidon de pomme de terre.

III.2 Matériau

III.2.1 La matrice « Amidon »

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale qui constitue la principale réserve glucidique des plantes supérieures. La moitié de la production industrielle mondiale de l'amidon est destinée à l'alimentation humaine [05]. L'amidon trouve des applications dans divers secteurs industriels non alimentaires, notamment dans l'industrie du papier, l'industrie pharmaceutique, cosmétique et textile [06].

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

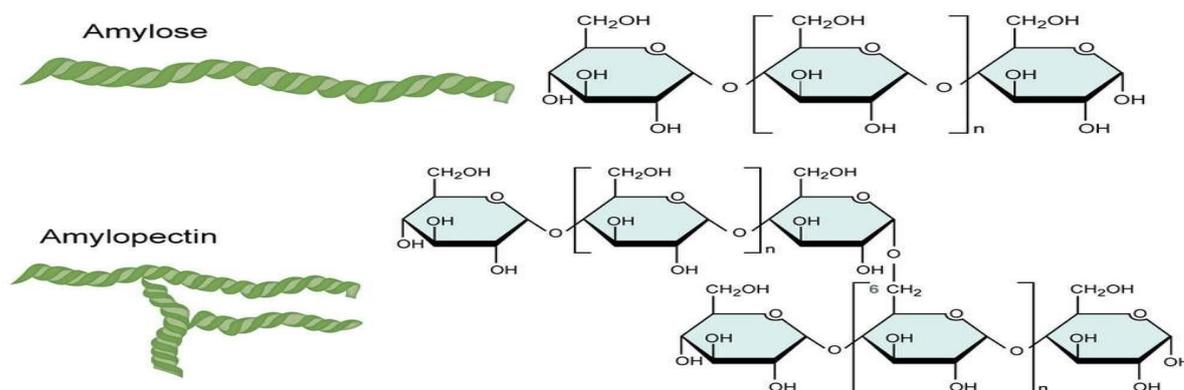


Figure.III.1: Structure de l'amidon.

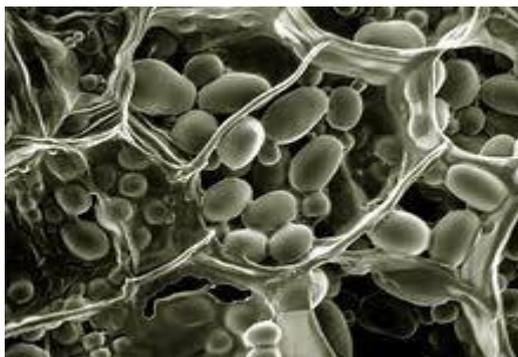


Figure.III.2: Amidon pomme de terre.

III.2.1.1 Mesure de l'acidité

Le pH de l'amidon a été mesuré pour une suspension à 2 % d'amidon. Nous obtenons un pH =6, la mesure est faite par papier pH.

III.2.1.2 Teneur en eau

Trois prises d'amidon, d'une masse exact de 2 g, sont mises à sécher à 105°C dans une étuve, pendant 24heures. La moyenne des variations de masse obtenue, est utilisée pour calculer la teneur en eau, définie comme le pourcentage d'eau par rapport à la masse de l'échantillon avant séchage.

Nous obtenons une teneur moyenne $T_e = 22.9\%$.

III.2.1.3 Teneur en matière minéral

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

Pourcentage des cendres = $\frac{\text{masse des cendres}}{\text{masse échantillon}} \times 100$ /masse échantillon d'amidon, nous obtenons pour notre amidon une teneur en cendres minérales de 0.3%.

III.2.2 Le glycérol

Le glycérol (propane-1,2,3-triol) ou glycérine est un composé organique naturel de formule : $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Le glycérol est un liquide sans couleur, inodore, non toxique, visqueux et très hygroscopique. Le nom du glycérol est dérivé du grec « glykys » qui signifie « goût sucré ». Le glycérol est totalement soluble dans l'eau et les alcools et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels.

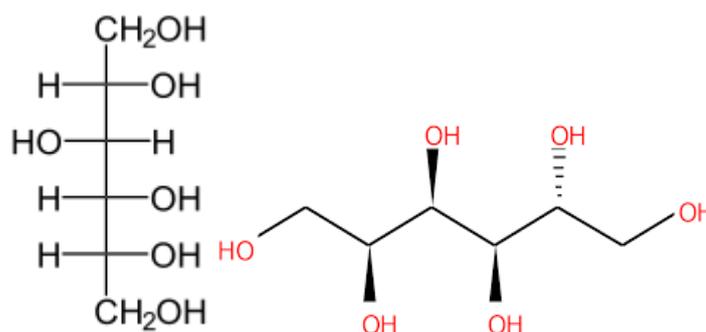
Tableau III.1: Représentation des propriétés du glycérol.

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₃ H ₈ O ₃
Masse molaire	92,0938 g/mol
Pka	14,4
Propriétés physiques	
T° fusion	18,2 °C
T° ébullition	290 °C (se décompose au-delà de 171 °C)
Viscosité dynamique	1,49 Pa·s à 20 °C

III.2.3 Le sorbitol

Le sorbitol ou glucitol est un polyol naturel, solide blanc, très soluble dans l'eau, de formule chimique brute C₆H₁₄O₆. Il est composé d'une chaîne carbonée de six atomes de carbone et six groupes alcool comme l'indique la (figure III.3).

Il s'agit d'un polyol naturel qui a un pouvoir sucrant largement inférieur à celui du sucre de table. Il est soluble dans l'eau et très peu dans l'éthanol.

**Figure.III.3 :** Structure de sorbitol.**Tableau III.2:** Représentation des propriétés du sorbitol.

Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_6H_{14}O_6$
Masse molaire	182,1718 g/mol
Pka	13,57
Propriétés physiques	
T° fusion	95 °C (88 à 102 °C)
T° ébullition	296 °C
Masse volumique	1,5 g.cm ⁻³
Solubilité	Soluble dans l'eau (2750 g.l ⁻¹ à 30 °C, faiblement soluble dans l'éthanol).

III.2.4. L'argile « renfort »

Le matériau utilisé dans notre étude est une argile de type 1/1, il s'agit d'un mélange Kaolinite-illite. Elle a été prélevée d'un gisement qui se situe à 30 Km au nord ouest de la ville de Tiaret dans l'ouest algérienne de couleur verte. Sa surface spécifique est de 37.28 m² /g.



Figure.III.4: L'argile kaolinite.

III.2.4.1 Composition chimique de la kaolinite

Les pourcentages massiques des oxydes des éléments entrant dans la constitution de cette argile sont regroupés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Composition chimique élémentaire de la Kaolinite[92].

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	PF
----------	------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----	-----	-----------------	------------------	-------------------	----

%	44.23	10.75	4.31	16.58	2.68	0.24	1.75	0.46	18.08
---	-------	-------	------	-------	------	------	------	------	-------

III.2.4.2 Caractérisation de l'argile « renfort »

- **Taux d'humidité:**

L'humidité résiduelle est définie comme la masse perdue après séchage d'un échantillon, sa mesure permet de déterminer le poids sec de cet échantillon, le taux d'humidité de notre argile est de 1.2%.

- **Mesure de l'acidité :**

Le pH de notre suspension argileuse a été mesuré par papier pH. L'opération consiste à mettre en suspension 10g d'argile dans 100ml d'eau distillée sous agitation pendant 3heures, le temps de permettre aux ions de passer en solution. Lors de la mesure du pH, la solution est homogénéisée par un agitateur magnétique, notre argile à un caractère basique, son pH = 7.5.

❖ **Caractérisation par DRX :**

Les radiations X possèdent la propriété de traverser un matériel et d'être diffractées par les atomes. La technique permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins.

Les analyses par diffractométrie des rayons X (DRX) ont eu pour objet de déterminer les minéraux argileux et minéraux associés. Les diffractogrammes des échantillons analysés ont été réalisés à l'aide de diffractomètre : Philips PW 1830 goniometer, Cu-Ka ($\lambda=0.15458$ nm) sous 40 kV et 100 mA.

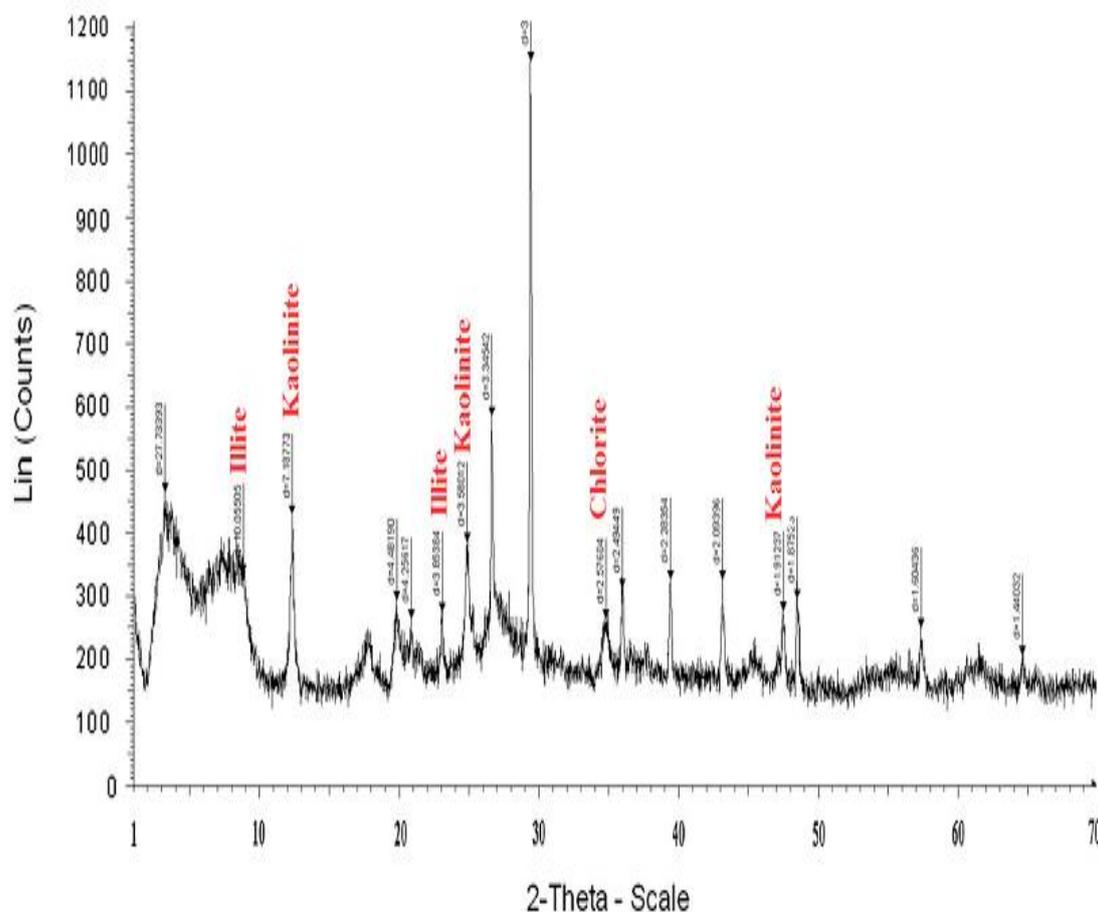


Figure.III.5: Spectre DRX de KN.

Le diffractogramme des rayons X de l'argile est illustré par la figure ((III.5), l'analyse spectrale indique qu'elle est composée de la Kaolinite, illite et chlorite.

❖ Caractérisation par infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité, c'est une technique largement utilisée pour la détermination de la structure moléculaire des matériaux.

Les analyses de spectroscopie Infrarouge ont été utilisées en absorbance, les échantillons étudiés sont dilués dans du bromure de potassium, 0.01g d'argile dans 0.2g deKBr. Le mélange est ensuite pastillé puis analysé. Les mesures ont été réalisées sur un

20spectrophotomètre Infrarouge de type « FTIR-8400 » sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} .

La (figure III.6) présente les principales bandes caractéristiques de la kaolinite (KN), les résultats sont rassemblés dans le (tableau III.4) :

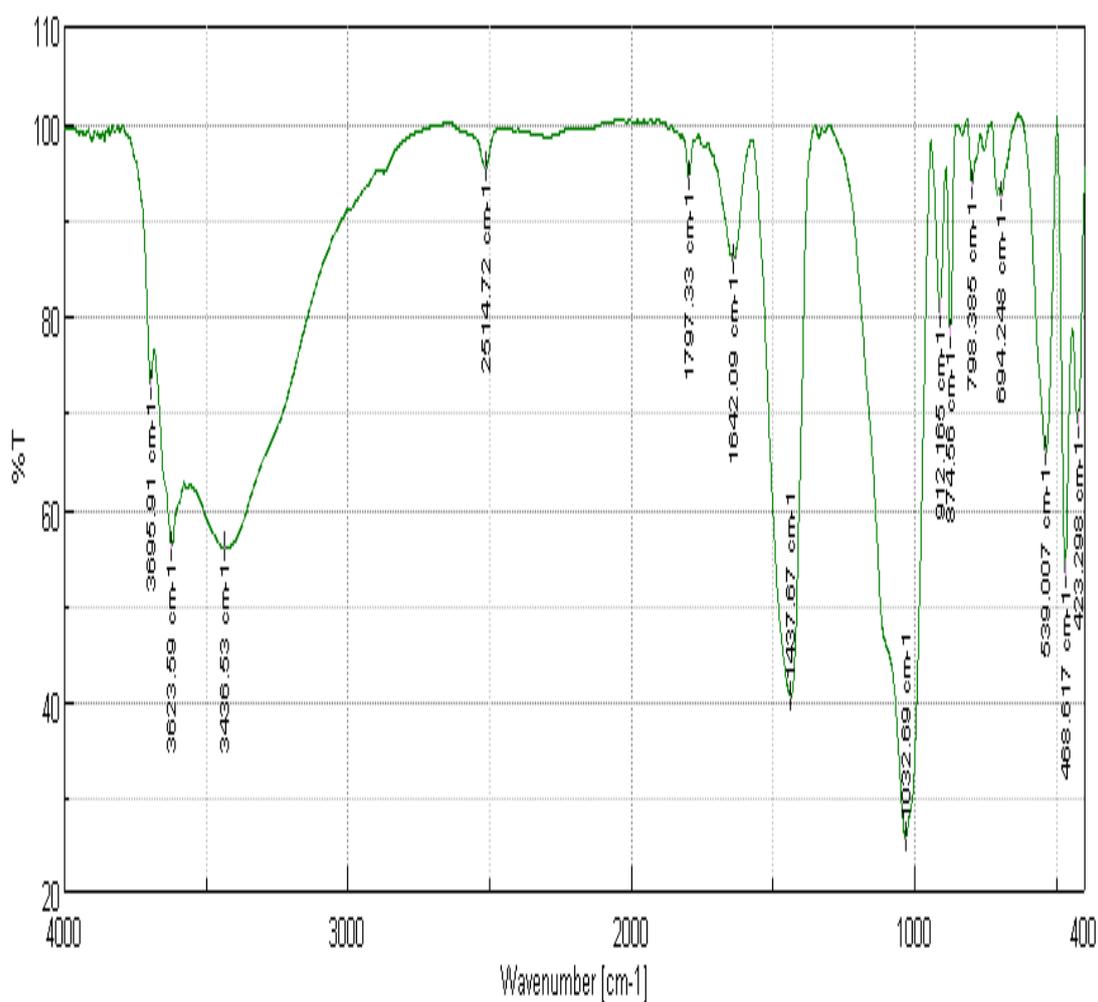


Figure.III.6 Spectre IR de KN

Tableau III.4 : Assignement des bandes IR de KN.

Déplacement	Bande d'absorption (cm-1)	Nature
VOH	3629.59	Vibration d'élongation du groupement OH de l'eau de constitution
VOH	3436.53	Vibration d'élongation du groupement OH de l'eau de adsorbé
VOH	1642.09	Vibration de déformation des groupements OH des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets
VSio	1032.69	Vibration d'élongation des liaisons Si-O
VAL-OH	912.65	Vibration de d'élongation de la liaison AL-OH
VSi-O-Mg	468.617	Vibration de d'élongation du groupement Si-O-Mg

III.3 Préparation des composites à base d'amidon commercial

Pour l'élaboration de ces matériaux composites on a été utilisé l'amidon de pomme de terre comme matrice et la kaolinite de Rahouia à l'état naturelle comme renfort qui est référenciée par KN et à titre de comparaison on a utilisé deux types de plastifiants tels que ; glycérol et le sorbitol, la procédure de préparation se fait de la manière suivante :

- Introduire dans un b cher des quantités d sir es de l'amidon de pomme de terre, de plastifiant, de l'acide acétique, l'argile et 20 ml d'eau.
- Le chauffage et l'agitation sont toujours maintenus, jusqu'à ce que le mélange devient translucide.
- Le mélange est coulé dans des boites pétri.
- Laisser le produit se refroidie à l'air libre.

Les quantités utilis es sont donn es dans le tableau suivant :

Tableau III.5 : Les quantités utilisées pour la préparation des trois matériaux.

Produits	Amidon	Glycérol	Sorbitol	Acide acétique	Argile	Temps	Aspect Physique
Film1(F ₁)	2.5g	2ml	/	Quelques gouttes	0.125g	1h15min	Mou
Film1(F ₂)	2.5g	/	0.2g	Quelques gouttes	0.125g	1h10min	Fragile
Film1(F ₃)	2.5g	1ml	0.2g	Quelques gouttes	0.125g	45min	Elastique

Discussions :

- Nous avons préparé trois films avec des conditions différentes.
- A travers les résultats obtenus ci-dessus, on constate que les trois films se différencient entre eux, l'aspect physique et le temps d'expérience, et que le film F₃ contient des caractéristiques plus importantes que les deux autres films car il est un peu rigide et la durée de sa préparation est courte.
- Sur la base de ces caractéristiques on a opté pour la préparation de film F₃.

La figure donnée ci-dessous représente les différentes étapes de la préparation des films

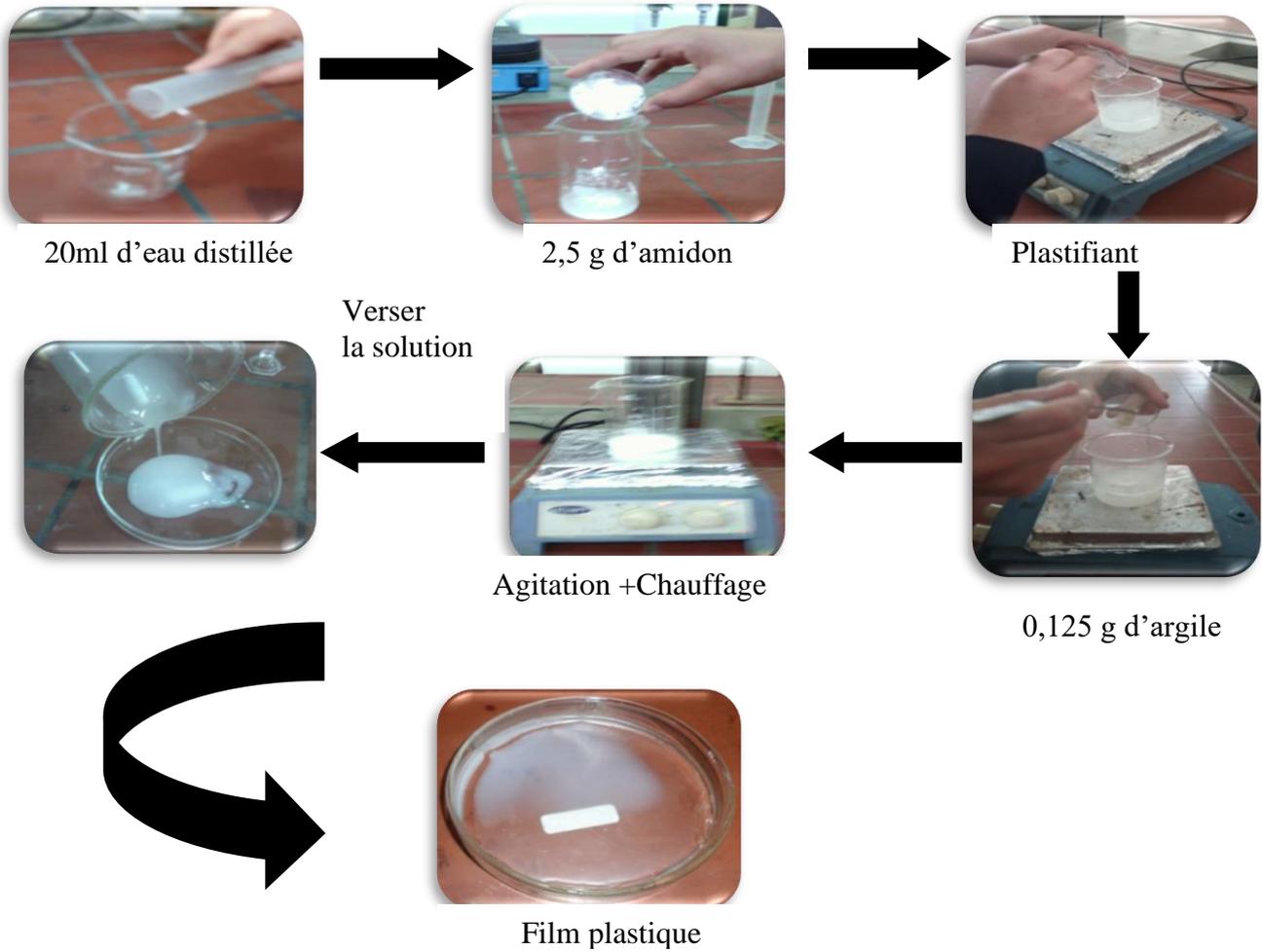


Figure .III.7: Procédure de préparation des films plastiques.



Figure. III.8 : Photographie de coulage de F₁, F₃ et F₂.

Après séchage, les films obtenus sont soumis au test de gonflement et thermique, et test de dégradation dans le sol.

III.4 Les tests :

III.4.1 Test thermique :

Les films sont découpés, pesés initialement puis placés dans une étuve réglé et nous avons fixé les mêmes conditions de travail tels que : le temps et la température, après chaque instant choisi les films sont retirés puis pesés pour évaluer leur perte de masse selon la formule suivante :

$$\Delta m = m_i - m_f$$

Ou :

Δm est la différence relative de masse avant et après le traitement.

m_f : la masse de film à l'instant 't'

m_i : la masse de film initiale.

On réalise un suivi cinétique pondérale on mettant un échantillon de film (F_1) de masse 0.3g à une température fixe de 150 °C, toutes les 15 minutes, on pèse les échantillons pour noter la perte de masse $m(g)$.



Figure III.9 : Photographie de l'étuve.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau.III.6 : Résultats de test thermique.

Temps (min)	0	15	30	35	40	45
F ₁ (g)	0.3	0.26	0.23	0.23	0.22	0.21
F ₂ (g)	0.3	0.23	0.21	0.20	0.18	0.17
F ₃ (g)	0.3	0.27	0.26	0.24	0.22	0.22

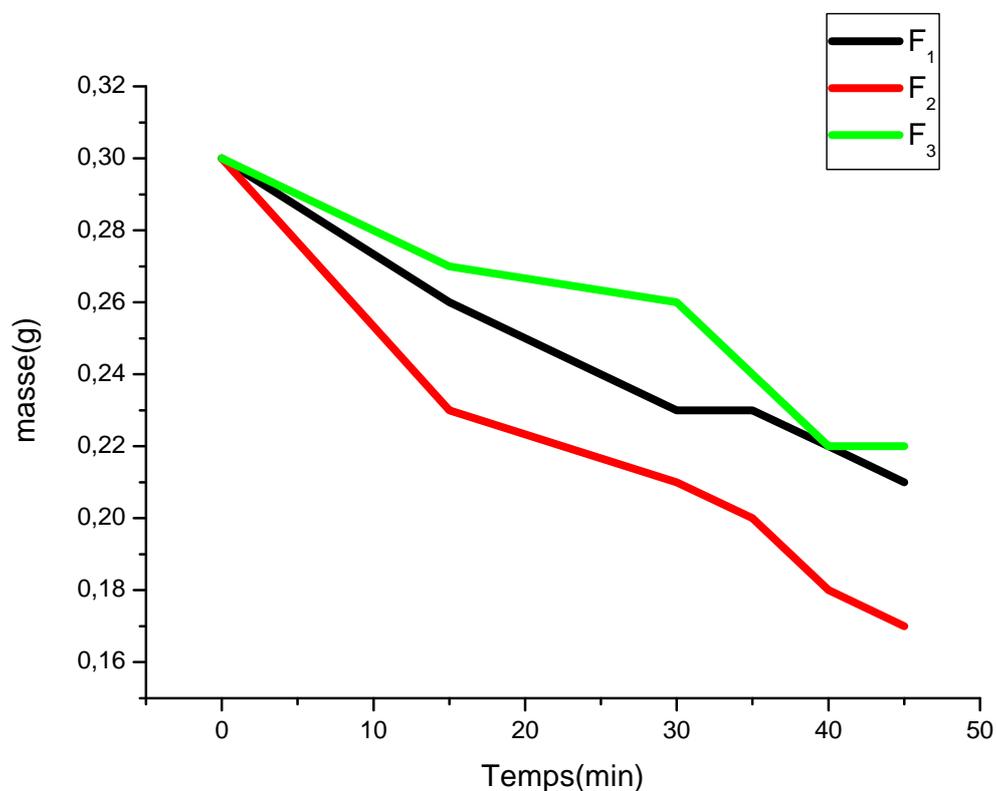


Figure .III.10: Suivie de perte de masse lors de test thermique des films.

Interprétation :

D'après la courbe, il semble évident que la masse des films diminue au cours du temps et la perte de masse devient élevée.

On note que le film F₃ se dégrade plus lentement que les deux autres, ce qui nous amène à dire que le film F₃ a une résistance thermique importante si l'on compare avec les deux autres tels que F₁ et F₂, par contre la dégradation du film F₁ est plus importante par rapport aux autres, la perte de masse des films est liée principalement avec la composition et la masse moléculaire des constituants de film.

III.4.2 Test de gonflement :

On fait le test de gonflement pour voir le taux d'absorption de l'eau par différents films préparés, pour effectuer ce test : on immerge une masse initiale d'un film dans 10ml de l'eau distillée froide contenue dans un bécher, à des instants choisis allant de 5min jusqu'à ce que le volume se stabilise, on mesure le volume de l'eau restant à l'aide d'une seringue.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau III.7 : Résultats du test de gonflement de trois films.

Temps (min)	0	10	15	20	25	30	35	40
V _{F1} ml	10	9.75	9.65	9.60	9.0	8.4	8.2	8.2
V _{F2} ml	10	7.0	6.2	6.0	5.2	5.1	5.0	4.9
V _{F3} ml	10	8.0	7.9	7.4	5.4	5.2	5.2	5.0

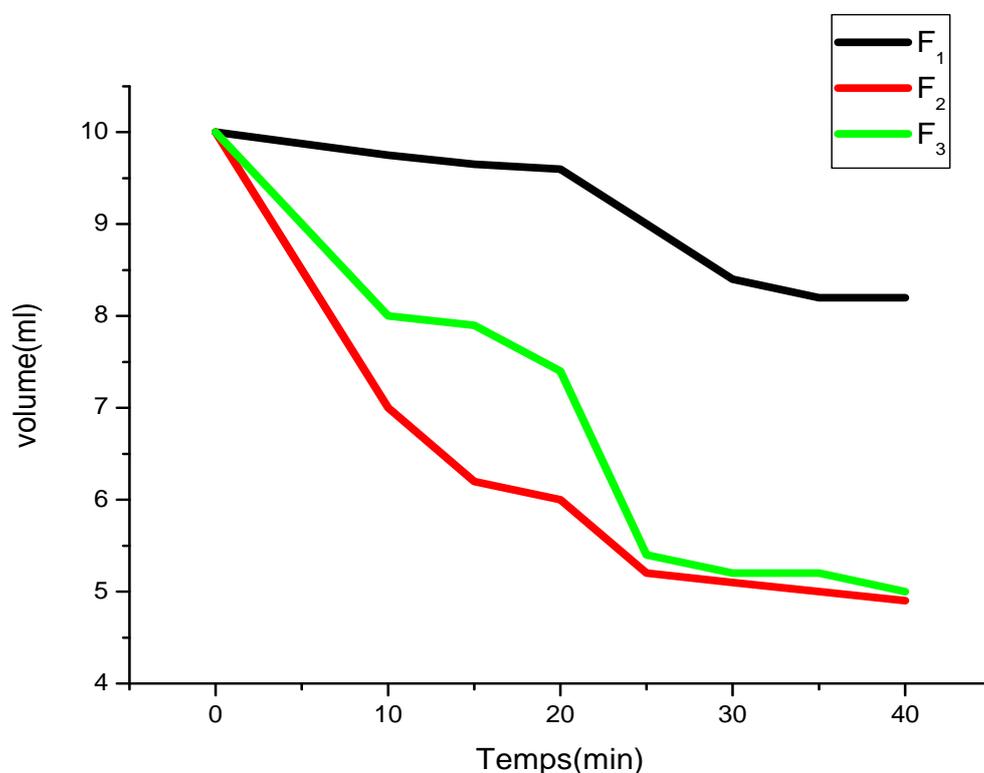


Figure. III.11 : Suivi de volume de l'eau au cours du temps pour les différents matériaux

Discussion :

Selon les courbes de suivi de volume, on note que les films absorbent de l'eau, cela peut traduire la pénétration du liquide dans le film à travers les pores qui se trouvent à la surface ce qui provoque le phénomène de gonflement d'où le volume initial de l'eau est diminué au cours du temps.

On remarque que le pourcentage du liquide absorbé le plus élevé est noté pour les deux matériaux F₃ et F₂.

III.4.3 Test de dégradation dans le sol :

Dans cette partie, des échantillons de matériau préparé F₃ sont enterrés dans le sol contenu dans des pots durant 44 jours. L'addition de l'eau de robinet a été effectuée une fois chaque semaine pour maintenir l'humidité du sol constante pendant la phase expérimentale. Le but de ce test est de déterminer la biodégradation de ces matériaux après enfouissement dans le sol, cela est réalisé en suivant la variation de masse de matériau au cours du temps, les mesures sont effectuées durant différentes périodes 3, 14, 21, 30, 44 jours.

Le pourcentage de perte de poids dans le sol est calculé selon la relation suivante :

$$P \% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

m_i : masse des matériaux avant la biodégradation.

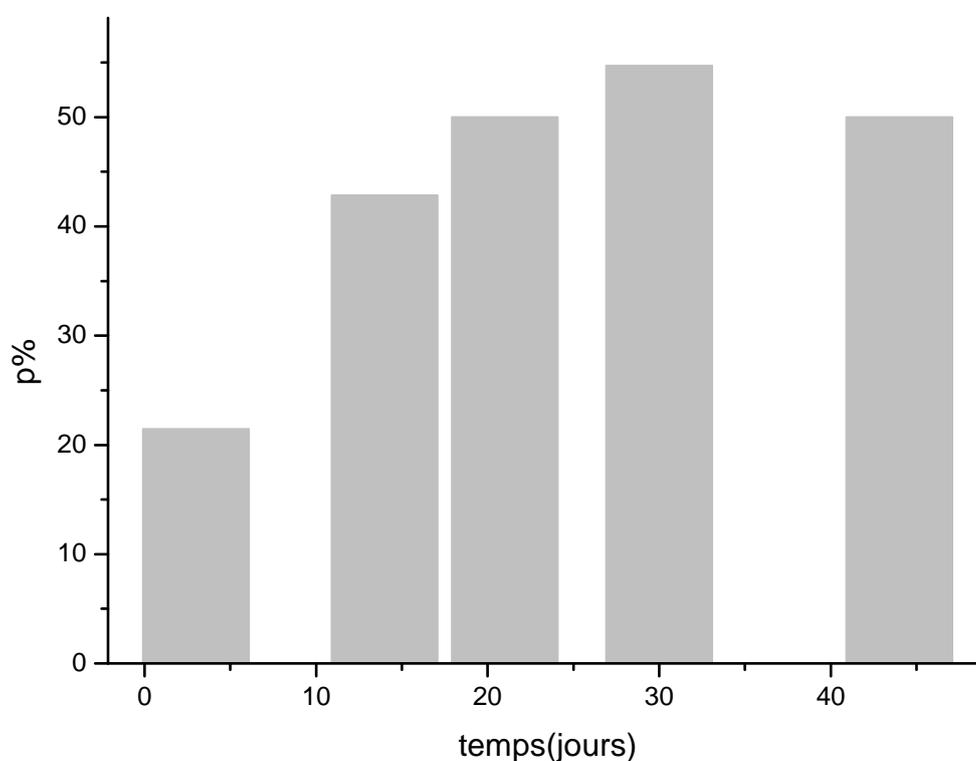
m_f : masse des matériaux après la biodégradation.



Figure .III.12 : Enfouissement de matériau F₃ dans le sol.

Tableau III.8 : Résultats de test de dégradation dans le sol.

Temps (jours)	3	14	21	30	44
m_i (g)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
m_f (g)	0.055	0.040	0.035	0.031	0.035
P %	21.42	42.85	50.00	54.71	50.00

**Figure.III.13** : Histogramme de dégradation de F_3 enfouie dans le sol.

Les résultats de dégradation dans le sol montrent que F_3 se dégrade au cours du temps en quelques moments, on note qu'il y a une augmentation de masse cela signifie que le matériau absorbe du liquide trouvé dans le sol qui favorise la dégradation rapide après l'absorption du liquide.

On note que le pourcentage de dégradation de matériau est en relation avec la durée d'enfouissement.

On constate que du sol utilisé a un pouvoir de dégrader le matériau, cela peut être expliqué par l'intensité des microorganismes qui existe dans ce milieu et ont le pouvoir de dégrader le matériau.

On note que la dégradation dans le sol a été atteint au bout d'un mois avec un taux de 54.44 %.

III.5. Application à base d'amidon de pomme de terre extrait

III.5.1 Extrait d'amidon de pomme de terre :



Figure.III.14 : Matériels utilisés pour l'extraction.

Nous avons fait l'extraction de notre propre d'amidon de pomme de terre afin de l'utiliser pour fabriquer notre matériau qui sera référencée par F₃ et on le compare avec celui qui est préparé à base d'amidon commercial comme matrice et le mélange glycérol- sorbitol comme plastifiant (F₃).

Pour commencer à extraire l'amidon il faut se munir du matériel suivant :

- Une râpe
- Un bol ou un saladier
- Un économe
- Une spatule

III.5.3. Mode opératoire : la préparation se fait selon les étapes suivantes :

- Il faut commencer par éplucher des pommes de terre.
- Râper la pomme de terre.
- Rajouter de l'eau avec les pommes de terre.
- égoutter le mélange obtenu avec la spatule, commencer à presser.
- On laisse reposer plusieurs minutes. L'amidon tombe au fond du saladier puis on enlève l'eau à la surface.
- Laisser reposer pendant plusieurs jours pour que ça sèche. Puis on récupère l'amidon.

La figure donnée ci –dessous représente les différentes étapes de l'extraction de l'amidon de pomme de terre

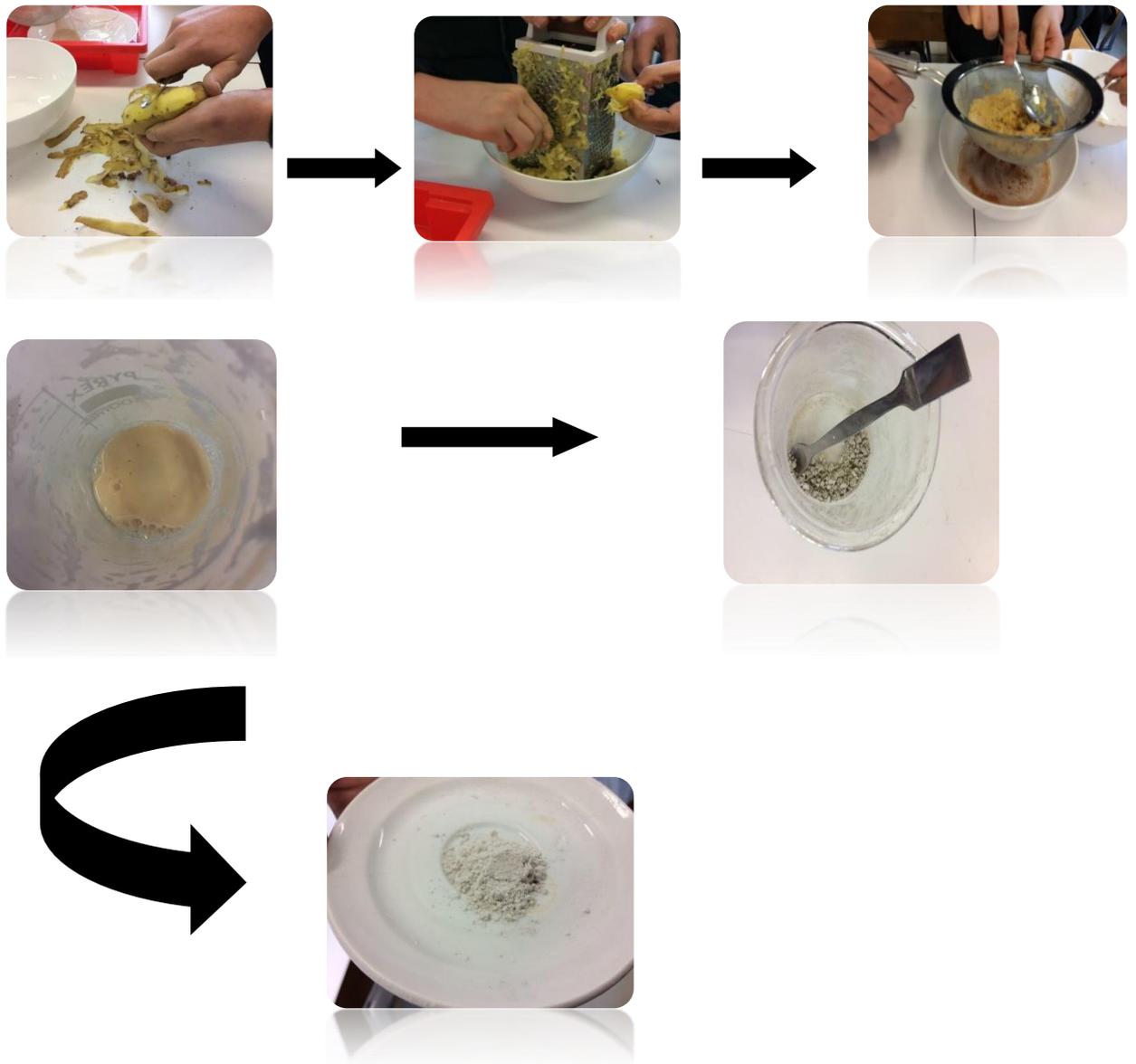


Figure.III.15 : Procédure de l'extraction de l'amidon de pomme de terre.

L'amidon de pomme de terre extrait est utilisé pour la préparation d'un composite F₃ ce dernier est caractérisé par infrarouge, ensuite il est soumis au test de gonflement et thermique :

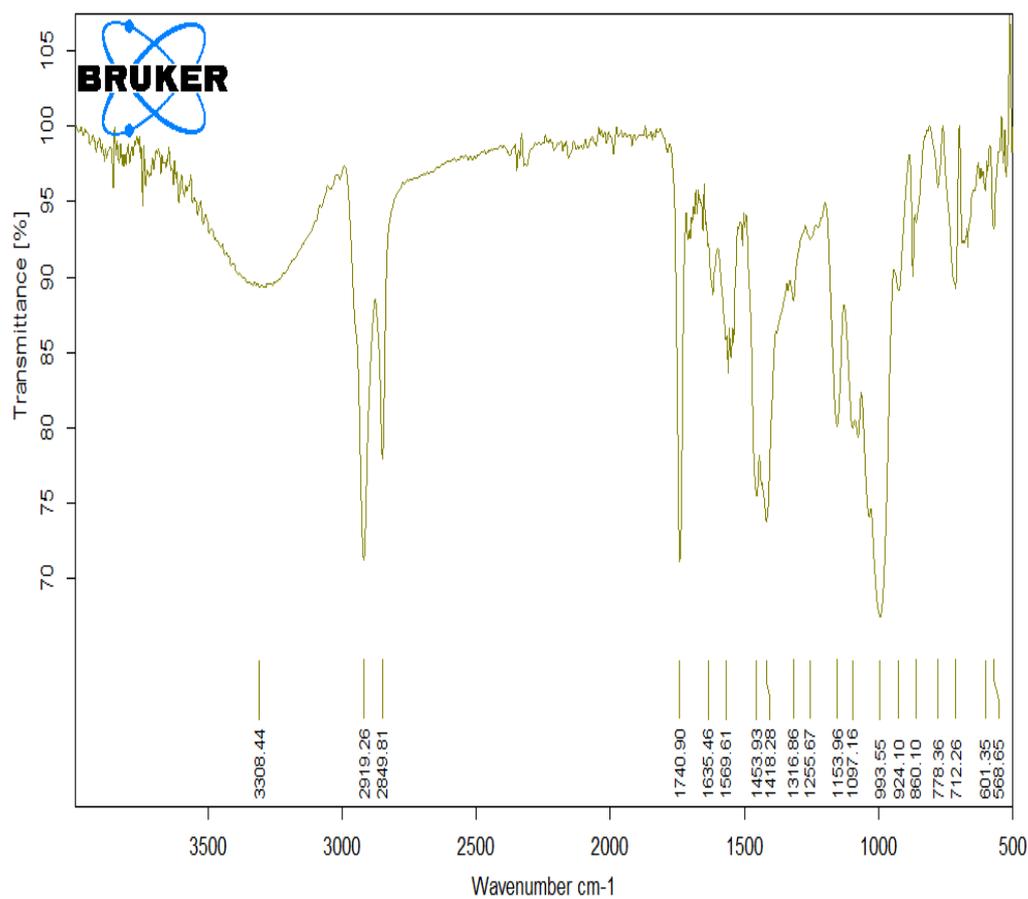


Figure.III.16 : spectre IR de F₃.

Tableau III.9 : Assignement des bandes IR de F₃.

Vibration	Attribution	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
Elongation	OH	3308.44
Elongation	CH ₂	2919.26
Déformation	OH	1635.46
Déformation	CH ₂ , CH	1418.28
Déformation	Al-OH	924.10
Elongation	C-C	712.26 - 860.10
Vibration	C-O-H	601.35 – 712.26
Déformation	Si-O-Mg	568.65

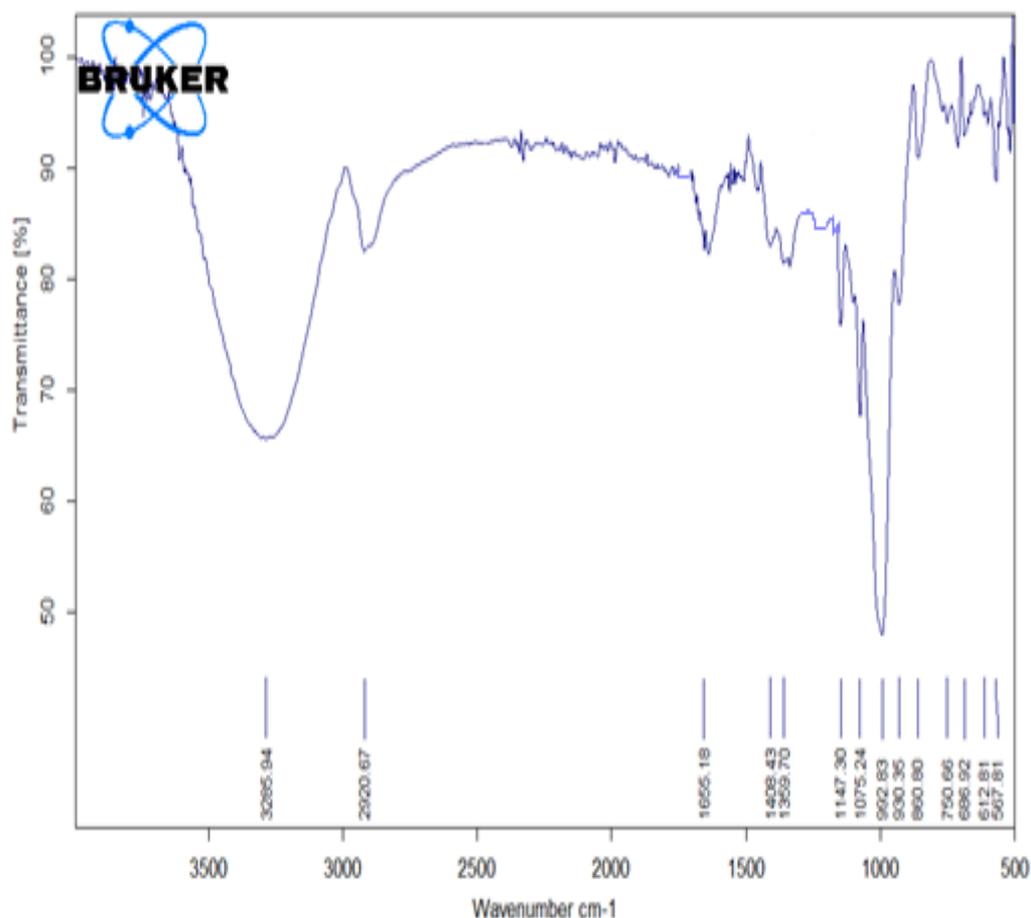


Figure.III.17: Spectre IR de F'_3 .

Tableau III.10 : Assignement des bandes IR de F'_3 .

Vibration	Attribution	Nombre d'onde (cm^{-1})
Elongation	OH	3085.94
Elongation	CH_2	2920.67
Déformation	OH	1655.18
Déformation	CH_2, CH	1408.43
Déformation	Al-OH	930.35
Elongation	C-C	750.66 - 800.80
Vibration	C-O-H	612.81 – 750.66
Déformation	Si-O-Mg	567.81

III.5.4 Les tests

III.5.4.1 Test thermique :

On réalise un suivi cinétique pondéral on mettant un échantillon de F_3 , les conditions de travail sont maintenues.

Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.11 : Résultats de test thermique du F_3 :

Temps (min)	0	15	30	35	40	45
F_3 (g)	0.30	0.26	0.26	0.259	0.258	0.25

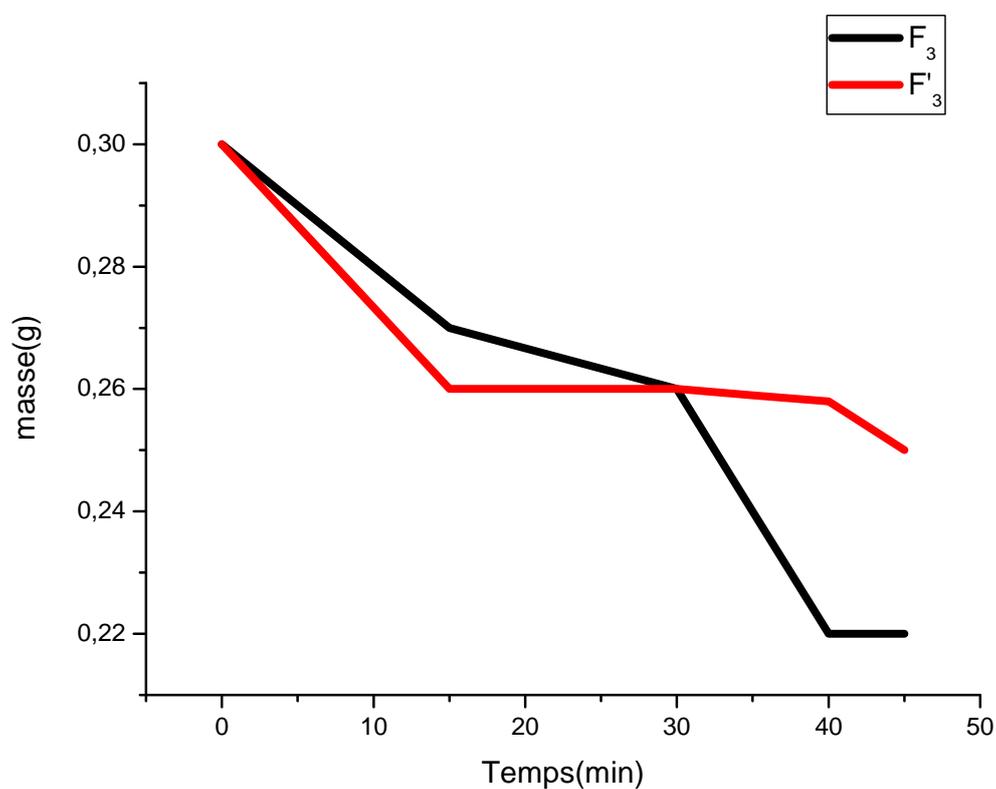


Figure.III.18 : Suivie de perte de masse lors de test thermique de F_3 et F'_3 .

Discussions:

D'après la courbe, nous avons remarqués de ce test que la masse des deux matériaux est diminuée au cours du temps d'où le pourcentage de la perte de masse augmente.

On note que le matériau F'_3 se dégrade plus lentement que le F_3 , on peut dire qu'il a une forte résistance thermique.

Pour faire apparaître la différence entre les différents matériaux préparés lors du traitement thermique, on a calculé le pourcentage de la perte de masse des matériaux qui est donné précédemment sous la forme suivante : $P\% = (m_i - m_f) / m_i * 100\%$, avec des nouvelles conditions de travail tels que : $T=150^\circ\text{C}$ et le temps : $t=45 \text{ min}$.

Tableau III.12: Les caractéristiques des matériaux préparés.

Matériau	La perte de masse P%	La couleur
F_1	43%	Marron foncé
F_2	30%	Miel
F_3	26%	Marron clair
F'_3	16%	Gris

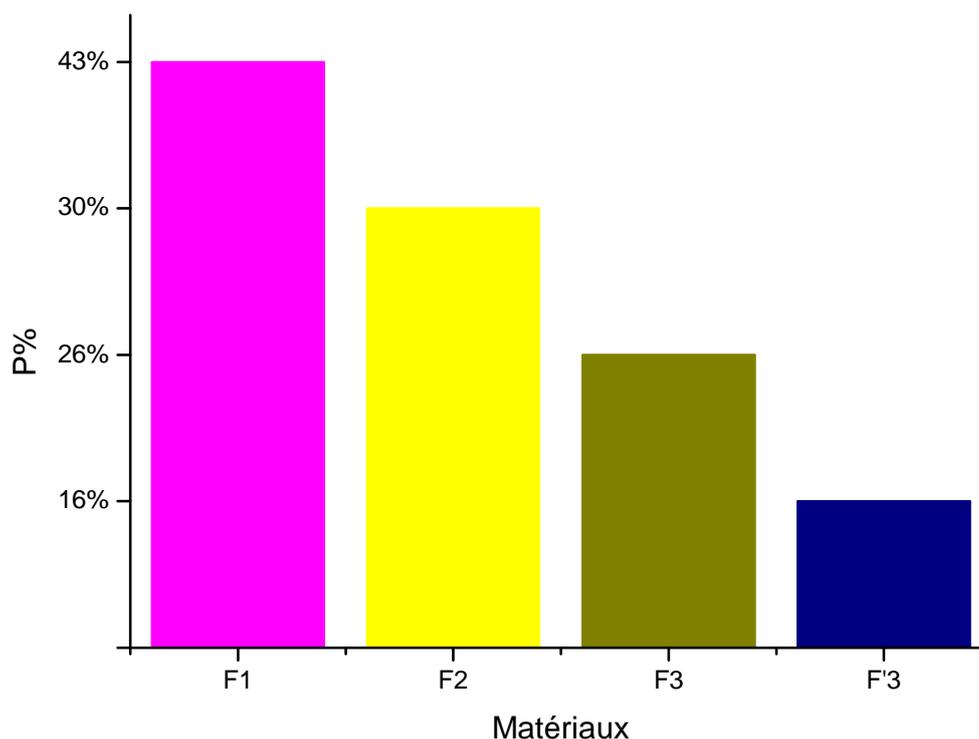


Figure.III.19 : Histogramme de perte de masse par les quatre matériaux utilisés.

Les résultats obtenus ci-dessus, montrent que le matériau F_1 donne un pourcentage de perte de masse important si l'on compare avec les autres matériaux, par contre le matériau F'_3 a une perte de masse plus basse ce qui nous confirme à dire que F'_3 a une forte résistance thermique.



Figure. III.20 : Aspect physique lors de dégradation thermique des quatre matériaux.

III.5.4.2 Test de gonflement :

Nous avons refait la même expérience avec le composite à base d'amidon synthétique en gardant les mêmes conditions de travail tels que : masse de matériau, volume de l'eau et le temps de l'expérience dans le but de faire la comparaison entre le taux de gonflement entre F_3 et F'_3 .

Tableau.III.13: représente le taux de gonflement de F'_3 :

Temps (min)	0	10	15	20	25	30	35	40
$V_{F'_3}$ (ml)	10	9.8	9.4	8.9	8.6	7.9	5.8	5.6

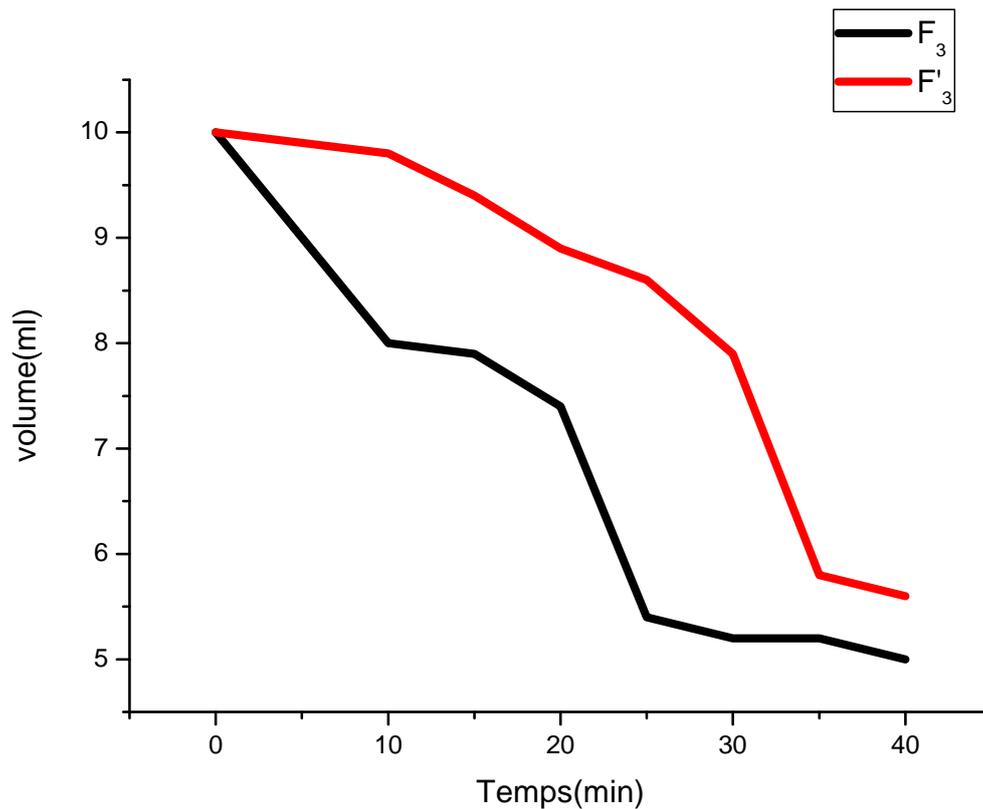


Figure.III.21 : Suivi de volume de l'eau au cours du temps par F₃ et F'₃.

Discussions :

D'après l'allure de suivi de volume, on note que les deux composés absorbent de l'eau cela peut traduire par la diminution du volume initiale (10ml) au cours du temps ce qui provoque le phénomène de gonflement, on remarque que le pourcentage du liquide absorbé le plus élevé est noté pour le composé F₃.

III.5.5 Détermination de la densité du matériau par la méthode au pycnomètre.

La masse volumique $\rho(t)$ d'un corps homogène, est le quotient de sa masse m et de son volume $V(t)$, exprime l'arrangement de la matière de ce corps à la température t :

$$\rho(t) = \frac{m}{V(t)}$$

La densité d'un corps d est le rapport entre sa masse volumique et la masse volumique de l'eau, $d = \rho_{\text{matériau}} / \rho_{\text{eau}}$.

Pour déterminer la densité de F_3 et F_3 on doit passer par les étapes suivantes :

1-le pycnomètre est remplie de solvant (eau) jusqu'au repère r sa pesée est notée m_1 .

2-le pycnomètre est remplie avec du solvant est pesé avec une masse de matériau m_0 , cette masse on l'a notera m_2 .

3-le pycnomètre contenant la solution avec le polymère immergé, est pesé cette masse est notée m_3 , selon le schéma ci-dessous.

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

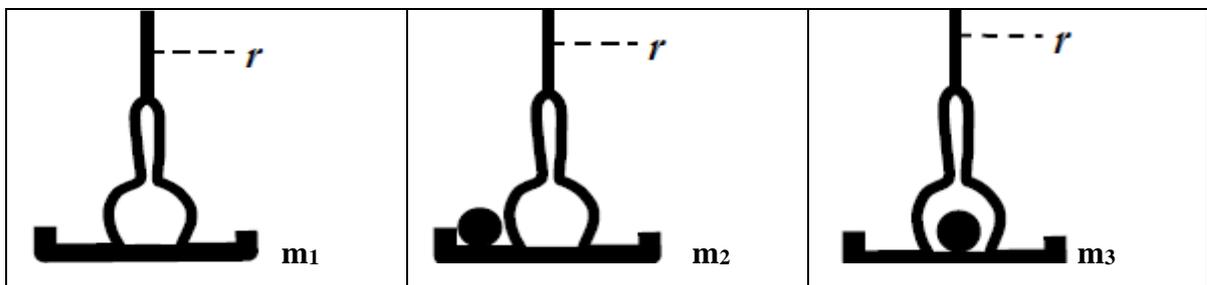


Figure.III.22 : les étapes de la détermination de la densité.

➤ **Calcul de la densité :**

La densité du matériau est calculée selon la formule suivante :

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

a) Calcul de la densité du solvant (ρ_{solvant}) :

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{v} = \frac{(16.71) - (6.81)}{10} = 0.99 \text{ g/cm}^2$$

m_0 : la masse du pycnomètre vide.

v : le volume du pycnomètre.

$$\rho = 0.99 \text{ g/cm}^2 \text{ et la densité théorique } d = 1 \text{ g/cm}^2$$

En faisant la comparaison entre la densité selon la littérature avec la densité expérimentale, on retrouve une densité dans les normes, l'écart retrouvé et du à l'erreur de pesé.

b) Calcul de la densité du matériau (ρ_m) :

Les résultats de la détermination de la densité des deux matériaux sont regroupés dans le tableau III.11.

Tableau.III.14 : Résultats de calcul de la densité de F_3 et F'_3 .

Matériau	m_0 (g)	m_1 (g)	m_2 (g)	m_3 (g)	d (g/cm ²)
F_3	0.065	24.96	25.01	24.98	1.66
F'_3	0.131	24.96	25.09	25.00	1.44

D'après les résultats de tableau ci-dessus, on constate que la densité du matériau F_3 est plus grande que celle de F'_3 , ce qui signifie que le matériau qui est à base d'une matrice synthétique est plus léger que celui d'une matrice commerciale.

III.5.6 Détermination du point de fusion par le Banc Kofler

Le banc Kofler ou table chauffante de Kofler, est un appareil de mesure permettant d'estimer la température de fusion d'une matière. Il s'agit d'une plaque chauffante présentant un gradient de température, sur laquelle on déplace un échantillon, la température de fusion doit être lue à l'endroit précis de la surface en visualisant la zone où ils fondent.

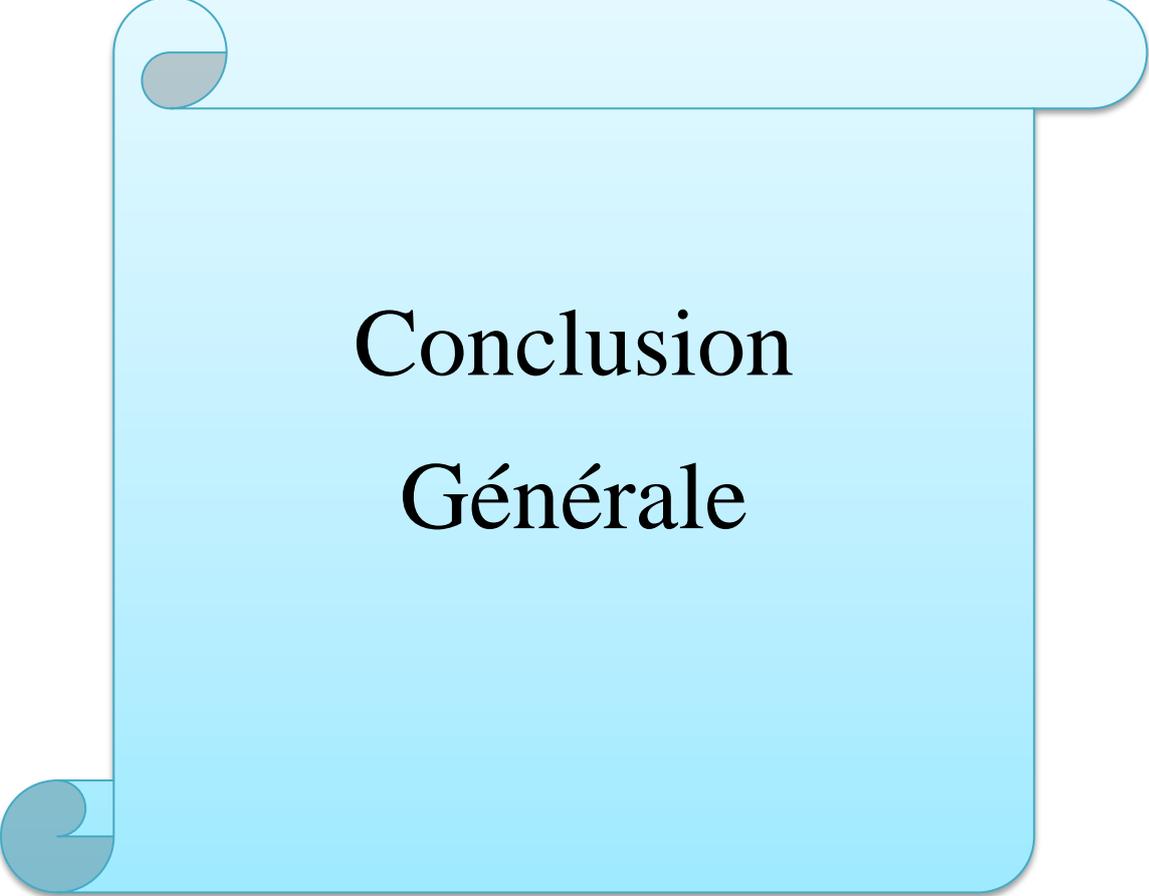
**Figure.III.23** : Photographie de Banc Kofler.

Nous avons pris deux échantillons de chaque matériau tels que : F_3 et F'_3 pour déterminer la température de point de fusion à l'aide d'un Banc Kofler, nous avons obtenu les résultats suivantes :

Tableau.III.15 : Résultats de température de point de fusion de F₃ et F'₃ :

Matériau	Température de point de fusion
F' ₃	240 °C
F ₃	232 °C

On remarque que le composite à base d'amidon commercial à une température de fusion supérieure à celle du composite à base d'amidon synthétique.



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une étude pratique d'élaboration des composites à base d'amidon commerciale et synthétique renforcé par l'argile, l'objectif de la présente étude c'est la valorisation des ressources naturelles.

Dans ce travail on a effectué la préparation des matériaux composites à base d'amidon de pomme commerciale comme matrice renforcé par l'argile, notre choix s'est porté sur les composites renforcés par les kaolinites, en utilisant comme plastifiant : glycérol, sorbitol et le mélange glycérol-sorbitol à titre de comparaison.

Les composites obtenus sont soumis aux différents tests tels que : test de gonflement, thermique et l'enfouissement dans le sol. Les résultats de ces tests nous a permis de choisir le meilleur plastifiant qui est le mélange « glycérol-sorbitol »

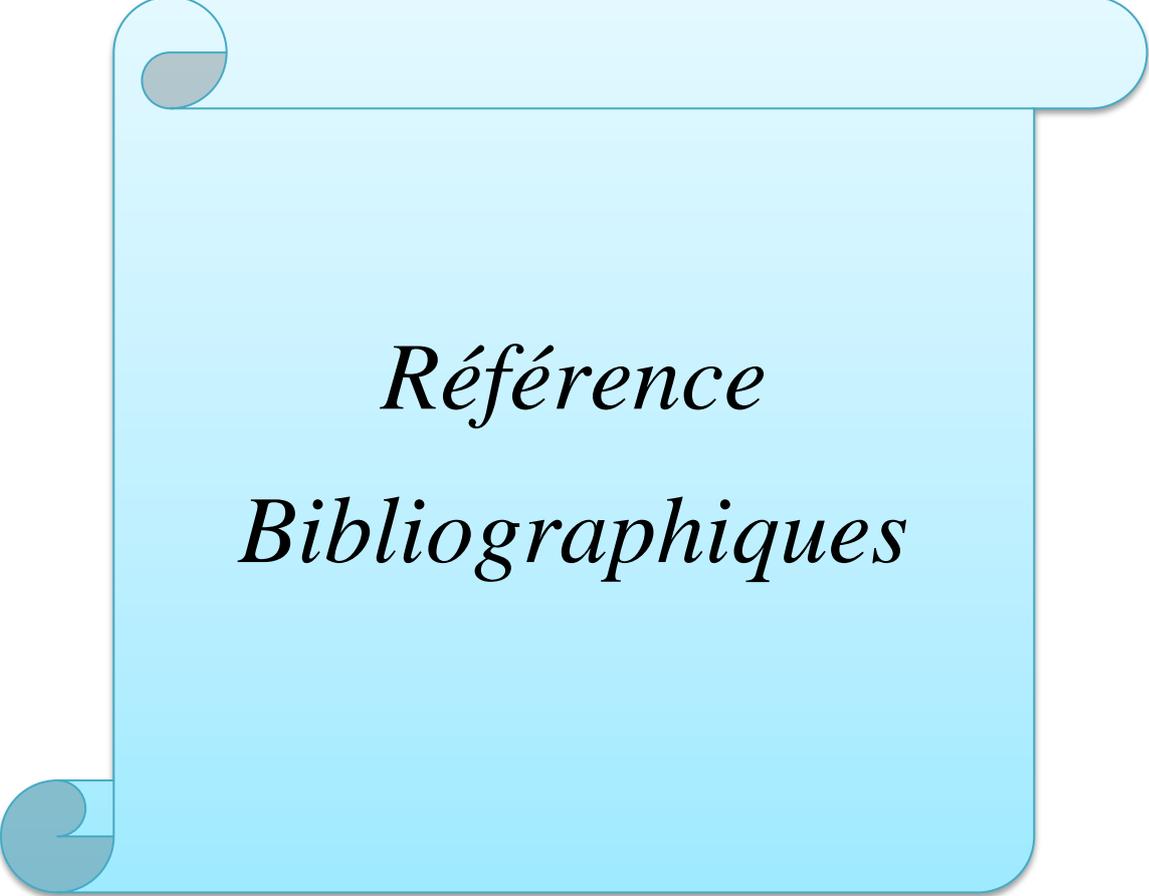
L'étude de la dégradation thermique a été réalisée dans une étuve en fixant la température vers 150°C, nous avons noté que la perte de masse augmente en fonction du temps. On note que le film F₃ se dégrade plus lentement que les deux autres, ce qui nous a mène à dire que le film F₃ a une résistance thermique importante si l'on compare avec les deux autres tels que F₁ et F₂.

Les composites ont été immergés dans l'eau, on remarque que le pourcentage du liquide absorbé le plus élevé est noté pour les deux films F₃ et F₂.

L'enfouissement des composites dans le sol nous permet de constater que la suspension du sol à un grand pouvoir de dégrader les matériaux composites, cela était expliqué par la grande intensité des micro-organismes existants dans ce milieu, et qui ont le pouvoir de dégrader les composites « kaolinite-amidon ».

Des études similaires sont faites sur un composite d'une matrice à base de pomme de terre synthétique.

Pour compléter les tests de dégradation précédentes, nous avons fait une comparaison entre la densité ainsi que le point de fusion des deux composites l'un à base d'amidon commerciale et l'autre synthétique, on a noté que le composite à base de pomme de terre synthétique est moins légère que celle commerciale.



Référence
Bibliographiques

- [1] V. Pauchard, H. Boulharts, F. Grosjeani, P. Odru, A. Chateau Minois, « Développement d'un modèle de durabilité de poutres composites unidirectionnelles renforcées par des fibres de verre », Rev, IFP, Vol.56, No.6, pp.581-595, (2001.)
- [2] Murali M., Ratna D., Samui A.B., Chakraborty B.C., « Synthesis, Characterization, and Evaluation of Carboxyl-Terminated Poly(ethylene glycol) Adipate-Modified Epoxy networks : Effect of Molecular Weight », Journal of Applied Polymer Science, vol. 103, pp. 1723-1730.(2007).
- [3] Ratna D., Manoj N.R., Varley R., Singh Raman R.K., Simon G.P., « Clayreinforced Epoxy Nanocomposites », Polymer International, vol.52, pp. 1403-1407.(2003).
- [4] N. Follain, C. Joly, P. Dole, C. Bliard, Mechanical properties of starch based materials. Part 1. Short review and complementary experimental analysis, Journal of Applied Polymer Science , 97, 1783-1794 (2005).
- [5] Removal of the Discoloring Contaminants of an East Georgia Kaolin Clay and its Dewatering, Turkish journal of engineering & environmental sciences, 26 447- 453.
- [6] Jean-Marie BERTHLOT Matériaux composites, Comportement mécanique et analyse des structures 4ème édition, Ed TEC&DOC, Lavoisier, (2005).
- [7] Berthelot.D, "Matériaux composites", Masson (1996) .
- [8] BOUDENNE.A, « Etude expérimentale et théorique des propriétés thermo-physiques de matériaux composite à matrice polymère », Université PARISXII,(2003).
- [9] JULES.E.J, « Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis Diélectrique », Ecole nationale supérieure d'arts et métiers,(2001) .
- [10] V. Pauchard, H. Boulharts, F. Grosjeani, P. Odru, A. Chateau Minois, « Développement d'un modèle de durabilité de poutres composites unidirectionnelles renforcées par des fibres de verre », Rev, IFP, Vol.56, No.6, pp.581-595, (2001).
- [11] Jean Marie. Berthelot, Matériaux composites « comportement mécanique et analyse des Structures », édition TEC et DOC, (1999) .
- [12] Zaidi Ali. « Etude du comportement de matériaux composites à matrice polymère en fatigue (effet du vieillissement) », université MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU ,p12 ,(2014) .
- [13] KAUCHE Naima, « prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composite », université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed boudiaf,p12,(2017) .

- [14] CARMA « Glossaire des matériaux composites » Actualisation octobre(2006).
- [15]Célini.N , Traitement des argiles par plasma froid pour leur utilisation comme charges de nano-composites argile-polymère, Université du Maine Faculté des Sciences, p. 32-33-34-37, (2004) .
- [16]Pinzelli R.F, Vanthier D, « Renforts Mixtes de Fibres kevlar et Verre-E Pour omposites Marins », Journée du Verre Textile/Composites Conférence, paris,(1984).
- [17]« Grimr.E Clay mineralogy, Édité par R.R. Shrock (McGraw-Hill series in Geology, Londres), et référence » . (1953)
- [18]BOUDCHICHA Mohamed Réda. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université El-HadjLakhder –BATNA .P .3-4-5-8-9-10-12-13-14, (2010) .
- [19]AMIROUCHE Leila. Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-onde. Université de Mouloud Mammeri de TIZI-OUZOU .P.3-5 ,(2011).
- [20]MRAD Mohamad. Modélisation de comportement hydromécanique des sols gonflants non saturés. Institut national polytechnique de LORRAINE. P .6, (2005) .
- [21]MEKKI Lakhdar. Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila) .Université Mohamed Boudiaf M'SILA. P .6-7-10 ,(2006) .
- [22]GAUTIER Mathieu. .Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Université D'ORLEANS . P .24, (2008) .
- [23]Dictionnaire encyclopédique quillet. Édition (1981).
- [24]Djeffal.L, élimination par adsorption sur l'argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba, Thèse de magister, Université badji-mokhtar –annaba, (2008) .
- [25]DERAFA Garmia « Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques », UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF-1- .(2014).
- [26]Charradi.K, Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires,Université de GRENOBLE. P.5- 6,(2010).

- [27] Sylvain.D. Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrologène. Université D'ORLEANS. P. 24-25-26, (2007).
- [28] N.S.SORO, « Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite ». Thèse de doctorat de l'université de Limoges, 12/06/(2003).
- [29] Etienne Rakotomaria, Marie Hanitriniaina Ratsimba Et Pierre Rakotomamonjy. "Valorisation Chimique Du Kaolin Dans Le Traitement Des Eaux : Préparation De Nouveaux Coagulants Minéraux". Article de l'université d'Antananarivo, École Supérieure Polytechnique, BP 1500, 101 Antananarivo, Madagascar 439,(2011).
- [30] DJEFFAL Lemya. " Elimination, par adsorption sur argile locale, des ions métalliques contenus dans les eaux de rejet industriel de la région d'Annaba". Mémoire de magister de l'université Badji- Mokhtar, Annaba.P 13-25-35-36,(2008).
- [31] Mohammed Laraba ."Chemical Analyses With X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence and the Influence of the Impurities on the Quality of Kaolin of Tamazert El-Milia, Algeria". Article 1-2-3, (2006).
- [32] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa. « Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue. Thieme», (2006).
- [33] M.KONESHLOO,«Caractérisation,est imatione tvalorisation de gisementsc d'argiles kaoliniques du bassin des charentes».Thèse de doctorat de l'école des mines de Paris, 16/11/(2007) .
- [34] D.LIMADESOUSA.Etude pétrologique et cristalochimique du kaolin de la Rivière Capim pour implications industrielles».Thèse dedoctorat ,RP2E,Institut Nationa lPolytechnique de Lorraine,Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy .(2005).
- [35] M.KALOUMENOU,E.BADOGIANNIS,S.TSIVILIS,G.KAKALI,(1999),«Effectof the Kaolin Partic le Sizeon the Pozzolanic Behaviour of the Meta kaolinite Produced», Journal of Ther mal Analysis and Calorimetry,Vol.56,N°2,pp.901-907. ,(September1999).
- [36] S.CHANDRASEKHAR,S.RAMASWAMY,(2006),«Iron minerals and their influence on the optical properties oftwo Indian kaolins».Applied Clay Science,Vol.33,N°.3-4, ,pp.269-277 .August(2006).
- [37] M.KONESHLOO,«Caractérisation,est imationet valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des charentes».Thèse de doctorat de l'école des mines de Paris,(16/11/2007) .

- [38] H. BAOUICHE, S. BENMAMMAR, «Essais de flottation du kaolin de Tamazert, dans le but de l'élimination des impuretés oxydes Fe_2O_3 , MnO et Cr_2O_3 ». Mémoire de fin d'étude de l'université de Béjaïa, (2004/2005) .
- [39] H. C. HELGESON, R. M. GARRELS, and F. T. MACKENZIE, «Evaluation of irreversible reaction in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions: I I applications Geochim. Cosmochim». Acta, 33, 455-481 (1969).
- [40] BOUDCHICHA Mohamed Réda. Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite. Université El-Hadj Lakhder –BATNA .P .3-4-5-8-9-10-12-13-14, (2010) .
- [41] Thèse de doctorat. Biopolymères dynamiques: oligo- et polysaccharides. Université Louis Pasteur, Strasbourg, 308 p, (2008).
- [42] Moussard C. Biochimie structurale et métabolique 3^{éd} de Boeck. Université Paris. P. 57-60, (2006).
- [43] Moussard. C. Chapitre 5: Les glucides -Structures et propriétés. Biochimie et biologie moléculaire. Ed, de Boeck. Paris. P 51-62 .(2010).
- [44] Berg J M, Tymoczko J L, Stryer L , Gregory J, et Gatté Jr. (Biochimie. 6^{ème} Ed: Médecine sciences publications. P: 328.(2012).
- [45] Voet D et Voet J. G. Biochimie. Hermès Editeurs des sciences et des Arts. P: 75.(1998).
- [46] Martens et al. Alginates in Food Polysaccharides and Their Applications, A. M. Stephen (Ed-). New York, Marcel Dekker: 245-286. 1992).
- [47] Sanin S.L., Sanin F.D. et Bryers J.D.- Effect of starvation on the adhesive properties of xenobiotic degrading bacteria. Process biochemistry. 38: 909-914. (2003)
- [48] D. Stawski, R. Jantas, Carbohydr. Polymers 3. (2003).
- [49] M. Rinaudo, Food Hydrocolloids, 15, 433-440 (2001).
- [50] Eliasson, A.-C. Physical and chemical characteristics of legume starches. Animal Plant Sci. 1, 89-94, 1988.
- [51] Melvin, A. The effect of extractable lipids on the viscosity characteristics of corn and wheat starches. Journal of Science Food Agric. 30, 731-738. 1979.
- [52] Buléon, A., Colonna, P., Leloup, V. & Balls, S. Starch granules: structure and biosynthesis. International Journal of Biological Macromolecules, 23 (2) 85-112 , (1998).
- [53] Horton, Moran, Ochs, Rawn & Scrimgeour. Principes de Biochimie. Ed. De Boeck Universités, (1994).

- [54]CHEFTEL J-C. & CHEFTEL H. Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments Volume 1. Tech & Doc Lavoisier, Paris - France. 381p, (1976).
- [55]Gallant, D. J., Bouchet, B. & Baldwin, P. M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. Carbohydrate polymers. 32, 177–191, 1997.
- [56] A Schoch; Fractionation of starch by selective précipitation with butanol, Journal of the American Chemical Society, 64, 2957-2961. 1945.
- [57]C Mobuchon ; M.H Euzay et P Carrrau ;Effect of flow history on the structure of a nonpolar polymer/clay nanocomposite model system, Rheologica acta,46,1045-1056.2009.
- [58]E.A.L.B Rhim et NG; Natural biopolymer-based Nanocomposite films for packaging application. Criticalreviews in food science and nutrition, 47, 441-433. 2007
- [59]ANDRÉ LECLERC.. «Impact de la cationicité d'un amidon de maïs sur les propriétés physiques d'un papier». Mémoire présenté à l'université du QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES. AOÛT 2001.
- [60]Tara A. Thèse de doctorat, Modification chimique de l'amidon par extrusion réactive, Génie des procédés, ESIEC, Reims. (2005).
- [61]Bemiller J. N. Starch modification: challenges and prospects. Starch - Stärke, 49(4), 127–131. doi:10.1002/star.19970490402 .(1997).
- [62]Jobling S. A. Improving starch for food and industrial applications. Current Opinion in Plant Biology, 7(2), 210–218. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.pbi.2003.12. (2004).
- [63]BeMiller J. N, Whistler R. Starch: chemistry and technology. (J. BeMiller & R. Whistler, Eds.) (Third Edit., p. 894). San Diego: Academic Press. (2009).
- [64]Sriroth, K., Piyachomkwan, K., Wanlapatit, S., & Oates, C. G. Cassava starch technology: the Thai experience. Starch - Stärke, 52(12), 439–449. doi:10.1002/1521-379X(200012)52:123.0.CO;2-E . (2000).
- [65]D, Henri., J.L,Malwiak ., M, Irène. Amidon Alimentation et nutrition humaine. PARIS: ESF editeur (1992), 127.
- [66]Doublie, J. L. Caractérisation des empois, gels d'amidon et milieux complexes. Formation Adria des 21 et 22 mars 2001 à Nantes. 2001.
- [67] Kertz, R. J., Prud'homme, R. K. &Grassley, W. W. Rheology of concentratedmicrogel solutions. Rheologica Acta. 27, 531–539. 1988
- [68]Okechukwu, P. E. & Rao, M. A. Influence of granule size on viscosity of corn starch suspension. Journal of Texture Studies. 26, 501–516. 1995 .

- [69] Evans, I. D & Lips, A. Viscoelasticity of gelatinization starch dispersions. *Journal of Texture Studies*. 23, 69–86. 1992.
- [70] Morikawa, K. & Nishinari, K. Effects of granule size and size distribution on rheological behaviour of chemically modified potato starch. *Journal of Food Science*. 67, 1388–1392. 2002.
- [71] Laun, H. M., Bung, R. & Schmidt, F. Rheology of extremely shear thickening polymer dispersions (passively viscosity switching fluids). *J. Rheol.* 35, 999– 1034. 1991.
- [72] Boersma, W. H., Baets, W. H., Laven, J. & Stein, H. N. Time-dependent behaviour and wall slip in concentrated shear thickening dispersions. *J. Rheol.* 35, 1093–1119. 1991.
- [73] Boersma, W. H., Laven, J. & Stein, H. N. Shear thickening (dilatancy) in concentrated dispersions. *Am. Inst. Chemical Eng. J.* 36, 321–322. 1990.
- [74] Barnes, H. A. shear-thickening (Dilatancy) in suspensions of non-aggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids. *J. Rheol.* 33, 329–366. 1989
- [75] Doublier, J.- L., Llamas, G., Meur, M. A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. *Carbohydr. Polym.* 7, 251–275. 1987.
- [76] J.L.MULTON. Le sucre, les sucres, les édulcorants et les glucides de charge dans les IAA, Collection sciences et techniques agro-alimentaires, Edition Tec&doc. Lavoisier, p 286-287. 1992.
- [77] E.LEVEQUE, B. HAYE, A. BELARBI. L'amidon et ses dérivés, applications industrielles, Collection Bio Campus, Editions scientifiques et médicales Elsevier SAS, P 14. 2000.
- [78] Giuliet J., *Polymers and Ecological Problems*, Vol. 3, 1973.
- [79] Nielsen L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. 2, 1974.
- [80] Ca) Otey F.H., Bennett F.L., Mehlretter c.L., US Patent: 3 405 080, 1968; Cb) Bennett F.L., Otey F.H., Mehlretter c.L., *J. Cel/. Piast.* 1967,3,369-373; Cc) Otey F.H., Westhoff RP., Kwolek W.F., Mehlretter c.L., Rist C.E., *Ind. Eng. Chem. Prad. Res. Dev.*, 1969, 8, 267-274.
- [81] Westhoff RP., Otey F.H., Mehlretter C.L., Russell C.R, *Ind. Eng. Chem. Prad. Res. Dev.*, 1974, 13, 123-125; Cb) Griffin G.J.L., US Patent: 4016117, 1977; 4 021388, 1977; 4 125495, 1978; 4 218350, J.A., US Patent: 5 115 000, 1992.
- [82] Zhang Y., Leng Y., Zhu M., Fan B., Yan R, Wu Q., *Carbohydrate Polymers*, 2012, 88, 1208-1213.
- [83] P.C Trubiano . (1983), *Carbohydr Polym* 4,369-308.

Références bibliographiques

- [84] 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).
- [85] O.B .Wurzburg , Ed. Stephan A.M., Dekker, New York, (1995), 67-97.
- [86]J.L.Multon. 1992), CarbohydrPolym, 286-287.
- [87]B. BOURSIER, « Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires », Techniques de l'Ingénieur, (2005).
- [88] AM Regiant, E Frollini, GA Marson, OA El Seoud, Second International Symposium on Natural Polymères ans composites 235-239. 1998
- [89] Colonna (P.) - Amidons modifiés physiquement - . Formation Adria des 21 et 22 mars à Nantes, 2001
- [90] Dupra T F., Gallant D., Guilbot A., Mercier C., Robin J.P., l'amidon, in : les polymères végétaux., Ed Bernard Monties, 176-231.
- [91] EK LN, Jennie Brand-Miller and Les Copeland. Glycemic effect of potatoes. Food chemistry.(2011).
- [92] Hadj Benhebal. Messaoud Chaib., Etude de la Fixation des Micropolluants Métalliques (Pb²⁺, Cd²⁺) sur une Argile Locale, J. Soc. Ouest-Afr. Chim. 025 ; 63 - 70. (2008)

ملخص

بههدف تعزيز الموارد الطبيعية ، تم تكريس هذا العمل لتطوير مادتين مركبتين تعتمدان على نشا البطاطس التجاري والطبيعي الذي يتم الحصول عليه عن طريق الاستخراج ، حيث يتم تقوية المصفوفات بمعدن طيني محلي من النوع الكاولين. الملدنات المستخدمة هي الجلسرين والسوربيتول وخليط الجلسرين والسوربيتول. تم تمييز المركبات المعدة بواسطة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء قبل الخضوع لاختبارات التورم والحرارة ودفن التربة. أظهرت النتائج أن الملدن (الجلسرين- سوربيتول) يعطي المواد أكثر مقاومة للتحلل.

الكلمات المفتاحية: مادة مركبة ، كاولين ، عديد السكاريد ، نشا البطاطس.

Résumé

Dans l'objectif de la valorisation des ressources naturelles, ce travail a été consacré à l'élaboration de deux matériaux composites à base d'amidons de pomme de terre commercial et naturelle obtenu par extraction, comme matrices renforcées par un minéral argileux local de type kaolinite. Les plastifiants utilisés sont le glycérol, le sorbitol et un mélange glycérol-sorbitol. Les composites préparés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge avant de subir les tests de gonflement, thermique et l'enfouissement dans le sol. Les résultats montrent que le plastifiant (glycérol-sorbitol) donne les matériaux les plus résistants à la dégradation.

Mots clés : Matériau composite, Kaolinite, Polysaccharide, Amidon de pomme de terre.

summary

With the objective of enhancing natural resources, this work was devoted to the development of two composite materials based on commercial and natural potato starches obtained by extraction, as matrices reinforced by a local clay mineral of the type kaolinite. The plasticizers used are glycerol, sorbitol and a glycerol-sorbitol mixture. The prepared composites were characterized by infrared spectroscopy before undergoing swelling, thermal and soil burial tests. The results show that the plasticizer (glycerol-sorbitol) gives the materials the most resistant to degradation

. Keywords: Composite material, Kaolinite, Polysaccharide, Potato starch.