



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique des Polymères

Par :

M^{me} Zellouf Nawal née Amrouni

Sur le thème

Étude et réalisation de films de polymères à base de matériaux biodégradables

Soutenue publiquement le 28 / 12 / 2025, à Tlemcen devant le jury composé de :

M ^r Chikhaoui Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Président
M ^{me} ChoukchouBrahamEsma	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
M ^{me} Ghebghoub Fatima	MCA	Université de Biskra	Examinatrice
M ^r Habchi Mohammed	Professeur	E.S.T. A	Examineur
M ^r Boudraa kamel	Professeur	Université de Saida	Examineur
M ^r Boussaid Abdelhak	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
M ^r Dali Youcef Boumédiène	Professeur	Université de Tlemcen	Invité d'honneur

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de l'Université de Tlemcen, dirigé par Monsieur Abdelhak Boussaid, Professeur à l'Université de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour son encadrement, sa disponibilité constante, ses conseils avisés et pour m'avoir fait bénéficier de l'étendue de ses connaissances. Je le remercie très chaleureusement pour son engagement, sa persévérance et les encouragements qu'il a su me prodiguer jusqu'au dernier jour.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Chikhaoui Abdelhak, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de juger ce travail et de présider le jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Monsieur Mohammed Habchi, Professeur à l'École des Sciences et Techniques Appliquées, pour sa grande disponibilité, son aide précieuse tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi que pour sa participation au jury de cette thèse.

Je remercie très chaleureusement Monsieur Kamel Boudraa, Professeur à l'Université de Saïda, pour avoir accepté de faire partie de mon jury et pour sa grande générosité.

J'adresse également mes sincères remerciements à Madame Esma Choukchou Braham, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de juger cette thèse et de participer au jury.

Je suis également honorée par la présence de Monsieur Boumédiène Dali Youcef, Professeur à l'Université de Tlemcen. Je le remercie vivement pour avoir accepté de siéger dans ce jury, ainsi que pour ses conseils, son soutien

constant et ses encouragements.

Je tiens aussi à exprimer ma profonde reconnaissance à Madame Fatima Ghebghoub, Professeur à l'Université de Biskra, pour sa grande disponibilité, son aide, ses conseils, son amitié, sa sympathie et sa générosité, ainsi que pour avoir accepté de juger cette thèse et de participer au jury.

Je remercie chaleureusement mes chers amis du laboratoire de Catalyse pour leur disponibilité et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée au cours de la réalisation de cette thèse. Je leur adresse mes sincères remerciements.

Je remercie également Monsieur Abderahim Choukhou Braham, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire afin de réaliser les analyses DRX et ATG.

Par ailleurs, je tiens à remercier vivement le laboratoire de physique des couches minces et ses applications de l'Université de Biskra pour m'avoir accueillie et permis de réaliser les analyses MEB.

Enfin, un grand merci à tous les membres du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, et plus particulièrement Monsieur Sid Ahmed, pour sa gentillesse, son aide et sa patience.

Dédicaces

Je dédie cette thèse à Dieu Tout-Puissant.

À mes chers parents, deux personnes exceptionnelles qui, par leur amour, leur dévouement, leur patience et leur soutien inconditionnel, m'ont permis d'arriver là où je suis aujourd'hui.

À ma belle-mère et à mon beau-père, pour leur amour et leur soutien.

À mon mari, pour sa compréhension, sa patience et son soutien constant.

À ma chère fille, Ritedj Nour Elyakin, à qui je demande pardon.

À mes frères, Ghouti, Nouri et Mohammed.

À mes sœurs, Fatima, Najet, Asma, Safaa et Souhila.

À mes beaux-frères, Sofiane, Tarek et Sadek.

À mes belles-sœurs, Afaf et Basma.

À mes chers neveux.

À mes amies.

À toute l'équipe du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules.

Enfin, à tous ceux que j'aime.

Table des matières

Remerciements

Dédicaces

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles et des abréviations

Introduction générale :**Error! Bookmark not defined.**

1^{ère} Partie : Étude bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les biocomposites

I. Évolution des nanomatériaux et des biopolymères : Enjeux et perspectives6

II. Films d'amidon comestibles et biodégradables9

III. Formation de films à base d'amidon **Error!**

Bookmark not defined.

IV. Propriétés physicochimiques des films à base d'amidon9

IV.1. Formation des films et rétrogradation11

IV.2. Effets du temps de stockage11

IV.3. Le renforcement des films à base d'amidon12

IV.4. Incorporation de composés fonctionnels et applications de films à base d'amidon13

V.1. Influence de l'origine botanique de l'amidon15

V.2. Influence du vieillissement15

V.3. Influence du temps de séchage16

V.4. Influence de la charge de renfort17

Chapitre II : Les biofilms à base d'amidon

Introduction27

I. Les matériaux biocomposites27

II. Amidon28

II.1. Définition de l'amidon28

II.2. Morphologie des grains d'amidon28

II.3. Structure de l'amidon29

II.3.1. L'amylose29

II.3.2. L'amylopectine30

<i>II.4. L'amidon de pomme de terre</i>	31
<i>II.5. Mise en œuvre de l'amidon</i>	32
<i>II.6. Transformation de l'amidon</i>	32
<i>II.6.1. La sorption de l'amidon</i>	33
<i>II.6.2. La gélatinisation de l'amidon</i>	33
<i>II.6.3. Plastification de l'amidon</i>	34
<i>II.6.4. Rétrogradation de l'amidon</i>	35
<i>II.7. Les Applications de l'amidon</i>	35
<i>III.Généralités sur les argiles</i>	36
<i>III.1. Les smectites</i>	37
<i>III.2. La bentonite</i>	38
<i>III.2.1. Compositions de la bentonite</i>	39
<i>III.2.2.1. Le feuillet</i>	40
<i>III.2.2.2. La particule primaire</i>	40
<i>III.2.2.3. L'agrégat</i>	41
<i>III.3. Types de la bentonite</i>	41
<i>III.3.1. Bentonite sodique</i>	41
<i>III.3.2. Bentonite calcique</i>	41
<i>III.4. Les Caractéristiques physiques de la bentonite</i>	42
<i>III.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)</i>	42
<i>III.4.2. Surface spécifique</i>	43
<i>III.4.3. Propriété de gonflement</i>	43
<i>III.4.3.1. Gonflement cristallin</i>	44
<i>III.4.3.2. Gonflement macroscopique ou libre</i>	44
<i>III.5. Les Propriétés physiques et chimiques de la bentonite</i>	44
<i>III.6. Les applications de la bentonite</i>	44
<i>III.7. Les avantages</i>	45
<i>IV. Les polyols-les plastifiants</i>	45
<i>IV.1. La notion d'un plastifiant</i>	45
<i>IV.2. Quantité de plastifiant</i>	46
<i>IV.2.1. Saturation</i>	46
<i>IV.2.2. Contrôle de la viscosité</i>	47
<i>IV.3. Types de polyols</i>	47

<i>IV.4. Le glycérol</i>	48
<i>V. Les surfactants-tensioactifs ou agent de compatibilisation</i>	49
<i>V.1. Définition des tensioactifs</i>	49
<i>V.2. Propriétés fondamentales des agents tensioactifs</i>	50
<i>V.2.1. La concentration micellaire critique(CMC)</i>	50
<i>V.2.2. La solubilisation micellaire</i>	50
<i>V.3. Les types des surfactants</i>	51
<i>V.3.1. Surfactants anioniques</i>	51
<i>V.3.2. Surfactants cationiques</i>	52
<i>V.3.3. Surfactants non ioniques</i>	52
<i>V.3.4. Surfactants zwitterioniques (ou amphotères)</i>	52
<i>V.3.5. Surfactants réactifs</i>	52
<i>V.4. Le dodecyl sulfate de sodium</i>	53
Chapitre III : Les interactions au sein du biofilm	
<i>Introduction</i>	61
<i>I. Interactions amidon–plastifiants</i>	61
<i>I.1. Effet sur la flexibilité</i>	61
<i>I.2. Effet sur la structure et les propriétés mécaniques</i>	62
<i>I.3 Compatibilité amidon–plastifiant</i>	64
<i>I.4. Effets sur la perméabilité et la stabilité</i>	64
<i>I.5. Approches pour améliorer les films amidon–plastifiant</i>	64
<i>I.6. Interaction amidon–plastifiant avec l’eau</i>	64
<i>II. Interactions amidon–surfactant</i>	65
<i>II.1. Nature des interactions amidon–surfactant</i>	66
<i>II.1.1. Interactions structurales et formation de complexes</i>	66
<i>II.1.2. Formation de complexes d’inclusion</i>	66
<i>II.2. Effets des surfactants sur les propriétés de l’amidon</i>	67
<i>II.2.1. Modification de la gélatinisation</i>	67
<i>II.2.2. Effet sur la viscosité</i>	67
<i>II.3. Propriétés fonctionnelles et mécaniques des films</i>	67
<i>II.3.1. Flexibilité et résistance mécanique</i>	67
<i>II.3.2. Propriétés barrières</i>	68
<i>II.4. Applications pratiques</i>	68

<i>II.4.1. Emballages biodégradables</i>	68
<i>II.4.2. Stabilisation des gels et émulsions</i>	68
<i>III. Interactions argile–surfactants</i>	68
<i>III.1. Interactions entre ions et surfaces chargées des argiles</i>	69
<i>III.1.1. Interaction argile–eau</i>	69
<i>III.1.2. Interaction argile–ions</i>	69
<i>III.1.2.1. Les modèles de complexation de surface</i>	70
<i>III.1.2.2. Théorie des échangeurs d'ions</i>	72
<i>III.2. Adsorption des surfactants sur les argiles</i>	73
<i>III.2.1. Surfactants cationiques–argile</i>	73
<i>III.2.2. Surfactants anioniques–argile</i>	74
<i>III.2.3. Surfactants zwitterioniques–argile</i>	74
<i>III.2.4. Surfactants réactifs–argile</i>	74
<i>III.2.5. Surfactants non ioniques–argile</i>	75
<i>III.3. Modifications structurales</i>	76
<i>III.4. Propriétés rhéologiques et colloïdales</i>	77
<i>III.4.1. Les propriétés colloïdales</i>	77
<i>III.4.2. Effet sur la viscosité</i>	77
<i>III.4.3. Stabilité et potentiel zêta</i>	77
<i>III.4.4. Formation de réseaux colloïdaux</i>	77
<i>III.5. Applications pratiques des interactions argile–surfactant</i>	77
<i>III.5.1. Matériaux composites</i>	77
<i>III.5.2. Fluides de forage</i>	78
<i>III.5.3. Dépollution et traitement des eaux</i>	78
<i>IV. Interaction amidon –bentonite modifiée</i>	78
<i>IV.1. L'intercalation</i>	79
<i>IV.2. L'exfoliation</i>	79
2^{ème} Partie : Etude Expérimentale	
Chapitre I : Matériaux et Méthodes	
<i>Introduction</i>	88
<i>I. Matériaux</i>	Error! Bookmark not defined.
<i>I.1. Type de matériaux</i>	88
<i>I.1.1. Amidon de pomme de terre (Stch)</i>	88

<i>I.1.2. La bentonite (Bt)</i>	88
<i>I.1.3. Le surfactant : Dodécyl sulfate de sodium(SDS)</i>	88
<i>I.1.4. Le glycérol</i>	89
<i>II. Préparation des films</i>	89
<i>II.1. Préparation des solutions</i>	89
<i>II.2. Fabrication des films</i>	89
<i>II.3. Epaisseur des films</i>	90
<i>III. Méthodes de caractérisations : Principes et appareillages</i>	91
<i>III.1. Diffraction des rayons X (DRX)</i>	91
<i>III.1.1. Principe de la méthode</i>	91
<i>III.1.2. Mécanisme</i>	91
<i>III.1.3. Informations obtenues</i>	92
<i>III.1.4. Avantages</i>	92
<i>III.1.5. Application dans notre étude</i>	92
<i>III.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourré (FTIR)</i>	92
<i>III.2.1. Principe de la méthode</i>	93
<i>III.2.2. Mécanisme</i>	93
<i>III.2.3. Informations obtenues</i>	93
<i>III.2.4. Avantages</i>	93
<i>III.2.5. Application dans notre étude</i>	94
<i>III.3. Analyse Thermogravimétrique (ATG)</i>	94
<i>III.3.1. Principe</i>	94
<i>III.3.2. Mécanisme</i>	94
<i>III.3.3. Informations obtenues</i>	94
<i>III.3.4. Avantages</i>	95
<i>III.3.5. Application dans notre étude</i>	95
<i>III.4. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)</i>	95
<i>III.4.1. Principe</i>	95
<i>III.4.2. Informations obtenues</i>	97
<i>III.4.3. Avantages de la méthode</i>	97
<i>III.4.4. Application dans notre étude</i>	97
<i>III.5. Microscopie Optique Polarisée (MOP)</i>	98
<i>III.5.1. Principe</i>	98

<i>III.5.2. Mécanisme</i>	99
<i>III.5.3. Informations obtenues</i>	99
<i>III.5.4. Avantages</i>	99
<i>III.6. Opacité et Spectroscopie UV-Vis</i>	99
<i>III.6.1. Principe</i>	99
<i>III.6.2. Mécanisme</i>	100
<i>III.6.3. Informations obtenues</i>	100
<i>III.6.4. Avantages</i>	100
<i>III.6.5. Application dans notre étude</i>	100
<i>Chapitre II : Résultats et Discussions</i>	
<i>Introduction</i>	104
<i>I. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourrié (FTIR)</i>	104
<i>II. Diffractogramme des Rayons X (DRX)</i>	105
<i>III. L'analyse Thermogravimétrique (ATG)</i>	106
<i>IV. Opacité et l'analyse UV Visible</i>	108
<i>V. Microscope Electronique à Balayage (MEB)</i>	109
<i>VI. Microscope Optique Polarisé (MOP)</i>	110
<i>Conclusion</i>	111
<i>Conclusion générale</i>	Error! Bookmark not defined.
<i>Résumé</i>	Error! Bookmark not defined.

Liste des figures

Partie bibliographie

- Fig. I.1.** Fig. I.1. Répartition massique des constituants d'un matériau composite.
- Fig. I.2.** Cycle de production d'un sac biodégradable à base de l'amidon.
- Fig. I.3.** Exemples d'emballages.
- Fig. I.4.** Evolution du taux de cristallisation X_C en fonction du temps de vieillissement t en jours, pour des films à base d'amidon de pomme de terre stockés à différentes humidités relatives.
- Fig. I.5.** Diffractogramme de rayons X des films à base d'amidon de pomme de terre obtenus dans différentes conditions de séchage. De haut en bas : 20 °C et 92 %HR ; 20 °C et 58 %HR ; 20 °C et 25 %HR ; 50 °C et 68 °C.
- Fig. II.1.** Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (grossissement $\times 280$).
- Fig. II.2.** (a) Structure de l'amylose ; (b) Structure de l'amylopectine.
- Fig. II.3.** (a) Photo MOP de féculé de la pomme de terre ; (b) Photo MEB de féculé de l'amidon de pomme de terre.
- Fig. II.4.** Comportement général des amidons à différents cycles de température : gonflement irréversible des granules jusqu'à éclatement puis, libération des petites chaînes solubles jusqu'à la dispersion totale de l'ensemble des chaînes vers 100°C. Séparation des phases amylose et amylopectine au refroidissement de la dispersion complète.
- Fig. II.5.** L'amidon de pomme de terre gélatinisé.
- Fig. II.6.** Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.
- Fig. II.7.** Représentation schématique de la transition de phase de l'amidon pendant la gélatinisation et la rétrogradation.
- Fig. II.8.** (a) Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate ; (b) Structure de la smectite.
- Fig. II.9.** (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.
(b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.
- Fig. II.10.** (a) Photo de la roche de la bentonite, (b) Structure de la bentonite.
- Fig. II.11.** Structure multi-échelle de la montmorillonite.

- Fig.II.12.** Schéma représente le gonflement de la bentonite sodique et calcique.
- Fig.II.13.** Formule semi développée du glycérol.
- Fig.II.14.** Tension de surface et la formation d'une micelle en fonction de la concentration en tensioactif.
- Fig.II.15.** Différents types des tensioactifs.
- Fig. II.16.** (a) SDS poudre, (b) La structure chimique de SDS.
- Fig. III.1.** (a) Évolution de l'allongement à la rupture (ordonnée droite) et de la contrainte maximale (ordonnée gauche) en fonction de la proportion en glycérol.
(b) Courbe de traction des films d'amidon à 5 % d'argile et à diverses teneurs de glycérol.
- Fig.III.2.** (a) Interactions entre l'amidon et le glycérol, (b) entre l'amidon et l'eau.
- Fig.III.3.** Model (colliers de perles) d'association polymère – tensioactif.
- Fig.III.4.** Localisation de l'eau dans les particules argileuses.
- Fig.III.5.** Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale.
- Fig.III.6.** Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe".
- Fig.III.7.** Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique.
- Fig.III.8.** Schéma de la modification de la MMT par la réaction d'échange cationique.
- Fig.III.9.** Représentation schématique de l'organophilisation de l'argile par le SDS.
- Fig. III.10.** Représentation schématique de l'intercalation de l'argile dans la matrice polymérique.
- Fig. III.11.** Différentes morphologies des nanocomposites à base d'argile lamellaires. MMT/eau/amidon.

Partie expérimentale

- Fig.I.1.** Photographies des différents films obtenus (a) Bt/ /Stch, (b) Bt/SDS_{<CMC} /Stch, (c) Bt/SDS_{=CMC} /Stch et (d) Bt/SDS_{>CMC}/Stch.
- Fig.I.2.** (a) Diffractomètre des rayons X (Rigaku D/Max-RC).
(b) Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d.
- Fig.I.3.** (a) Spectromètre infrarouge à transformée de fourrier (Agilent Cary 640 FTIR).

(b) Exemples de modes de vibration possibles.

Fig.I.4. Appareil de l'analyse thermogravimétrique (Linseis TGA PT1600).

Fig.I.5. (a) Microscopie électronique à balayage (VEGA3 TESCAN).

(b) Schéma simplifié de microscope électronique balayage.

(c) La chambre de métallisation.

Fig.I.6. Microscopie optique polarisée (Olympus BX41).

Fig.I.7. (a) Spectrophotomètre UV-visible (Analytik jena Specord 200 plus).

(b) Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau.

Fig.II.1. Spectres FTIR du biofilm à base d'amidon avec les trois concentrations de SDS. (a) Stch/SDS (b) Stch/Bt/SDS.

Fig.II.2. (a) Diffractogramme de rayons-X de la Bt ; SDS ; Bt/SDS_{<CMC} ; Bt/SDS_{=CMC} ; Bt/SDS_{>CMC}.

(b) Diffractogramme de rayons-X de la Stch ; Stch/Bt ; Stch /Bt/SDS_{<CMC} ; Stch/Bt/SDS_{=CMC} ; Stch /Bt/SDS_{>CMC}.

Fig.II.3. Représentation schématique de la dispersion de bentonite modifié dans la matrice d'amidon.

Fig.II.4. Courbes ATG de Stch/Bt ; Stch/Bt/SDS_{<CMC} ; Stch/Bt/SDS_{=CMC} ; Stch/Bt/SDS_{>CMC}.

Fig.II.5. Opacité des films de Stch/Bt ; Stch/Bt/SDS_{<CMC} ; Stch/Bt/SDS_{=CMC} ; Stch/Bt/SDS_{>CMC}.

Fig.II.6. Images MEB des films à base d'amidon avec (a) Stch/Bt ; (b) Stch/Bt/SDS_{=CMC} ; (c) Stch/Bt/SDS_{>CMC}.

Fig.II.7. Images MOP des films à base d'amidon avec (a) Stch/Bt ; (b) Stch/Bt/SDS_{<CMC} ; (c) Stch/Bt/SDS_{=CMC} ; (d) Stch/Bt/SDS_{>CMC}.

Liste des Tableaux

Partie bibliographie

- Tab II.1.** Composition des différents types d'amidon et leurs caractéristiques physico-chimiques.
- Tab II.2.** Les utilisations de l'amidon dans l'industrie.
- Tab II.3.** Les différents types des polyols et ses applications.

Partie expérimentale

- Tab.I.1.** Représentant les différences solutions préparées.
- Tab.I.2.** Représentant différents films préparés.
- Tab.II.1.** Masse résiduelle à différentes températures.
- Tab.II.2.** Mesures effectuées pour les quatre films étudiés.

Liste des symboles et des abréviations

Bt	Bentonite.
Stch	Amidon de pomme de terre.
SDS	Dodécyl sulfate de sodium.
FTIR	Analyse infrarouge à transformée de Fourier.
UV-Vis	Ultraviolet et le visible.
DRX	Diffractogramme des rayons X.
ATG	Analyse thermogravimétrique.
MOP	Microscopie optique polarisée.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
CMC	Concentration Micellaire Critique.
CEC	Capacité d'échange cationique.
d₀₀₁	La distance interfoliaire (001).
M_w	Masse molaire de la substance.
OHP	Plan de Helmholtz externe.
IHP	Plan de Helmholtz interne.
Σ	La densité de charge.
Ψ	Le potentiel électrique.
Ec-c	Liaison covalente carbone-carbone.
MMT	La montmorillonite.
T_g	La température de transition vitreuse.
T_G	La température de gélatinisation.
T_f	La température de fusion.



Introduction générale

Introduction générale

Dans un contexte mondial marqué par une prise de conscience croissante des enjeux environnementaux, la transition vers des matériaux durables et respectueux de l'environnement constitue aujourd'hui une priorité majeure [1,2]. L'utilisation intensive des plastiques d'origine pétrochimique, en raison de leur faible biodégradabilité et de leur accumulation dans les écosystèmes, engendre des impacts environnementaux considérables [2]. Face à cette problématique, la recherche scientifique s'oriente vers le développement de matériaux alternatifs capables de répondre aux exigences fonctionnelles des applications industrielles tout en limitant leur empreinte écologique [1].

Parmi les matériaux biosourcés, les polysaccharides, et plus particulièrement l'amidon, suscitent un intérêt croissant en raison de leur abondance, de leur caractère renouvelable, de leur biodégradabilité et de leur faible coût [3]. L'amidon, extrait de diverses sources végétales telles que la pomme de terre, le maïs ou le blé, présente un fort potentiel pour la fabrication de films biodégradables [3,5]. Toutefois, son utilisation demeure limitée par certaines propriétés intrinsèques, notamment une faible résistance mécanique et une forte sensibilité à l'humidité, qui restreignent son application dans des domaines exigeants comme l'emballage [4].

Afin de surmonter ces limitations, plusieurs stratégies ont été envisagées, notamment l'incorporation de plastifiants et de charges minérales [3]. Le glycérol est couramment utilisé comme plastifiant pour améliorer la flexibilité et la ductilité des films à base d'amidon [5], tandis que l'ajout d'argiles, telles que la bentonite, permet de renforcer les propriétés mécaniques et barrières des matériaux obtenus [6]. Cependant, la dispersion homogène de ces charges au sein de la matrice polymérique demeure un défi majeur, nécessitant l'utilisation d'agents compatibilisants appropriés [7].

Dans ce cadre, l'utilisation de surfactants, en particulier le dodécyl sulfate de sodium (SDS), apparaît comme une approche prometteuse pour améliorer l'interaction entre l'amidon et la bentonite [8]. La modification de la bentonite par le SDS favorise les phénomènes d'intercalation et d'exfoliation, conduisant à une meilleure compatibilisation des phases et à une structure plus homogène du biofilm [7,9]. L'optimisation de la concentration en SDS, notamment par rapport à la concentration micellaire critique, constitue ainsi un paramètre clé dans l'amélioration des performances des films nanocomposites [9,10].

Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans cette dynamique et vise à élaborer et caractériser des films nanocomposites biodégradables à base d'amidon de pomme de terre, plastifiés au glycérol et renforcés par de la bentonite modifiée au SDS. L'objectif principal est d'étudier l'influence de la concentration en SDS sur les propriétés structurales, thermiques, morphologiques et physico-chimiques des films obtenus, en vue de proposer des matériaux performants et respectueux de l'environnement, susceptibles de constituer une alternative crédible aux plastiques conventionnels, notamment dans le domaine de l'emballage [6,10].

Le manuscrit est organisé en trois parties principales. La première partie présente une étude bibliographique consacrée aux biocomposites à base d'amidon, aux propriétés des films biodégradables, ainsi qu'aux rôles des plastifiants, des argiles et des surfactants. La deuxième partie est dédiée à l'analyse des interactions physicochimiques au sein du biofilm, en mettant en évidence les mécanismes d'interaction entre l'amidon, le glycérol, la bentonite et le SDS. Enfin, la troisième partie porte sur l'étude expérimentale, décrivant la préparation des films, les méthodes de caractérisation mises en œuvre et la discussion détaillée des résultats obtenus.

Ce travail contribue ainsi à une meilleure compréhension des mécanismes de compatibilisation et de renforcement dans les biofilms à base d'amidon, et propose une approche structurée pour l'optimisation de matériaux biodégradables destinés à des applications d'emballage et autres domaines industriels.

Références

- [1]. Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science & Technology*, 14, 71–78.
- [2]. Reddy, M. M., Vivekanandhan, S., Misra, M., Bhatia, S. K., Mohanty, A. K. (2013). Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. *Progress in Polymer Science*, 38, 1653–1689.
- [3]. Avérous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 44, 231–274.
- [4]. Mali, S., Sakanaka, L. S., Yamashita, F., Grossmann, M. V. E. (2005). Water sorption and mechanical properties of cassava starch films. *Journal of Food Engineering*, 71, 267–274.
- [5]. Talja, R. A., Helén, H., Roos, Y. H., Jouppila, K. (2007). Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, 67, 288–295.
- [6]. Sorrentino, A., Gorrasi, G., Vittoria, V. (2007). Potential perspectives of bionanocomposites for food packaging applications. *Trends in Food Science & Technology*, 18, 84–95.
- [7]. Ray, S. S., Okamoto, M. (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28, 1539–1641.
- [8]. Paiva, L. B., Morales, A. R., Valenzuela Díaz, F. R. (2008). Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, 42, 8–24.
- [9]. Zhang, Y., Han, J. H., Kim, G. N. (2010). Structure and physical properties of starch-based nanocomposite films with montmorillonite. *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 1376–1384.
- [10]. Alexandre, M., Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering R*, 28, 1–63.

1^{ere} Partie :
Etude bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur les biocomposites

I. Évolution des nanomatériaux et des biopolymères : Enjeux et perspectives

Le domaine de la nanoscience et des nanotechnologies connaît une évolution rapide, tout en faisant face à des défis majeurs. Parallèlement, l'ingénierie environnementale entre dans une nouvelle ère scientifique, nécessitant une reconsidération de la science des matériaux, alors que la civilisation humaine progresse vers un avenir inédit. Les écomatériaux et leurs applications sont désormais des éléments centraux dans la recherche scientifique contemporaine. Les catastrophes environnementales, la perte de biodiversité et la quête d'une durabilité écologique tracent une longue route vers une émancipation véritable de la science moderne. Dans ce contexte, les nanomatériaux pour la protection de l'environnement constituent une voie innovante pour les travaux de recherche actuels [1].

Une analyse approfondie met en avant l'immense potentiel, les succès et les perspectives futures des applications des nanomatériaux et écomatériaux, que ce soit dans la protection de l'environnement ou dans d'autres secteurs. L'imagination scientifique et l'introspection occupent ici un rôle central, projetant une vision ambitieuse des plastiques, d'origine naturelle ou synthétique de l'avenir des nanomatériaux. Ce domaine émergent englobe une large gamme de technologies en développement à l'échelle nanométrique. Les nanomatériaux et écomatériaux sont aujourd'hui au cœur d'une régénération scientifique et d'une révision conceptuelle [2].

La question de la biodégradabilité des matériaux, souvent nuisibles et persistants dans l'environnement, appelle une réflexion approfondie et une anticipation scientifique accrue. Les plastiques, d'origine naturelle ou synthétique, sont des matériaux organiques pouvant être moulés et durcis. Ils sont omniprésents dans la société moderne, avec des applications allant de l'emballage aux appareils électroniques, en passant par l'industrie pharmaceutique et automobile [3, 4]. Cette polyvalence est liée à leur capacité à être modifiés pour atteindre des masses molaires élevées, une durabilité accrue et des propriétés mécaniques variées. De plus, leur faible réactivité chimique globale et leur longue durée de vie en font des matériaux rentables pour des applications à long terme [5].

Cependant, la prise de conscience croissante des impacts environnementaux des plastiques pétrochimiques a suscité des préoccupations. Ces matériaux, une fois rejetés dans l'environnement, y persistent pendant des siècles, contribuant à la pollution mondiale. En réponse, les chercheurs s'orientent vers des alternatives plus respectueuses de l'environnement, parmi lesquelles les bioplastiques apparaissent comme une solution

prometteuse [6]. Ces derniers sont conçus pour se dégrader rapidement sous l'action des micro-organismes, libérant des substances naturelles facilement assimilables [7].

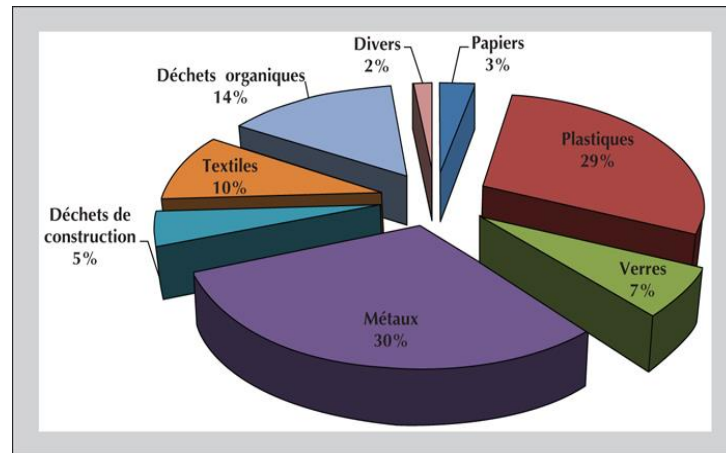


Fig. I.1. Répartition massique des constituants d'un matériau composite

Le recours à des matériaux renouvelables sont essentiels pour cette transition vers des modèles de production plus durables. Bien que les plastiques issus de ressources renouvelables représentent encore une petite fraction de la production globale, le développement des bioplastiques connaît une progression rapide, grâce à des innovations facilitant leur adoption [8]. Ces matériaux, dérivés de matières premières comme le maïs, la pomme de terre ou d'autres plantes, réduisent considérablement les risques environnementaux associés aux plastiques conventionnels [9]. Contrairement aux plastiques pétrochimiques, les bioplastiques sont généralement non toxiques et peuvent être biodégradables ou recyclables, en fonction de leur composition [10].

Les bioplastiques sont produits à partir de polymères d'origine biologique, tels que l'amidon de pomme de terre, la cellulose ou la canne à sucre. Ils se distinguent par leur origine biosourcée, leur capacité à être biodégradables, ou les deux à la fois [11]. Un plastique biodégradable peut se décomposer sous l'effet de micro-organismes, mais la vitesse de dégradation dépend de facteurs, tels que la composition et l'épaisseur du matériau [12]. En outre, des facteurs abiotiques, comme les UV et l'oxygène influencent également la dégradabilité, entraînant la fragmentation des polymères et la perte de leurs propriétés mécaniques [13].

Il convient de souligner que tous les bioplastiques ne sont pas biodégradables. La biodégradabilité dépend davantage de la structure chimique du polymère que de sa source. Ainsi, un plastique biosourcé n'est pas nécessairement biodégradable, et vice versa [14].

Les plastiques compostables, un autre type de bioplastique, sont conçus pour se décomposer sans laisser de résidus toxiques, contrairement à d'autres plastiques biodégradables. L'amidon de maïs est l'une des principales matières premières pour leur production, mais d'autres sources comme l'amidon de pomme de terre et la cellulose sont également utilisées [15]. À l'inverse, les plastiques conventionnels issus des combustibles fossiles posent d'importants défis environnementaux, notamment à cause de leur faible dégradabilité. Les plastiques biodégradables apparaissent donc comme une alternative intéressante, notamment pour les produits jetables comme les sacs, qui contribuent largement à la pollution marine [16].

Malgré les avantages des plastiques biodégradables, des défis persistent. D'une part, leur mauvaise gestion peut encore causer des dommages environnementaux, même après leur décomposition en particules plus petites. D'autre part, leur similitude avec les plastiques traditionnels nécessite des précautions pour éviter la contamination lors du recyclage [17]. De plus, les bioplastiques sont actuellement plus coûteux à produire, bien que cela pourrait s'améliorer avec la production à grande échelle [18].

Une autre critique concerne la concurrence avec les ressources alimentaires, car les matières premières utilisées pour produire des bioplastiques peuvent entrer en concurrence avec celles destinées à l'alimentation humaine. Toutefois, des initiatives pour utiliser des sous-produits alimentaires montrent qu'il est possible de minimiser cette concurrence [19]. Par exemple, des progrès technologiques permettent désormais de produire des bioplastiques à partir de ressources comme le chanvre ou les algues [20].

Les bioplastiques à base d'amidon, divisés en deux catégories, ceux directement issus de l'amidon et ceux produits par fermentation du sucre d'amidon, sont couramment utilisés dans des applications telles que les couverts jetables, les sacs ou les emballages alimentaires [21]. Une étude de 2020 indique que la production mondiale de bioplastiques a atteint environ 2,11 millions de tonnes, dont une part croissante est dédiée aux polymères à base d'amidon, principalement pour les applications d'emballage. Ce secteur continue de croître avec la demande accrue de solutions durables [22]. En 2024, la production mondiale de bioplastiques continue toujours de croître de manière significative. Selon les données récentes, la production atteint environ **2,4 millions de tonnes**, avec une hausse marquée par rapport aux années précédentes, grâce à une demande croissante pour des solutions durables et l'adoption de politiques plus strictes contre les plastiques conventionnels. De nombreuses entreprises, utilisent l'amidon, notamment celui de pomme de terre, pour produire ces matériaux parfois à partir des déchets de l'industrie de transformation de la pomme de terre [23,24].

II. Les films d'amidon comestibles et biodégradables

L'amidon est un polysaccharide naturel abondant, renouvelable et largement disponible. Il représente plus de 60 % de la composition des grains de céréales et est facile à isoler. Utilisé dans l'industrie alimentaire, l'amidon modifie la texture, la viscosité, et d'autres propriétés des produits, notamment les sauces et soupes. C'est un polysaccharide constitué de liaisons 1,4 entre des monomères de glucose. L'amidon se compose principalement de deux polymères : l'amylose, un polymère linéaire présentant une bonne aptitude à la formation de films, et l'amylopectine, un polymère ramifié responsable de la cristallinité de l'amidon. La teneur relative en amylose et en amylopectine varie selon l'origine de l'amidon. Par exemple, les amidons riches en amylose peuvent contenir jusqu'à 80 % d'amylose [25].

L'amidon natif, insoluble à froid, subit un processus de gélatinisation lorsqu'il est chauffé en présence d'eau ou d'un solvant. Ce processus provoque la rupture de la structure cristalline et l'absorption de l'eau par les granules d'amidon, conduisant à leur gonflement et à une perte de cristallinité. La gélatinisation est essentielle pour la production de films à base d'amidon, car elle permet la formation d'une solution homogène prête à être transformée en film.

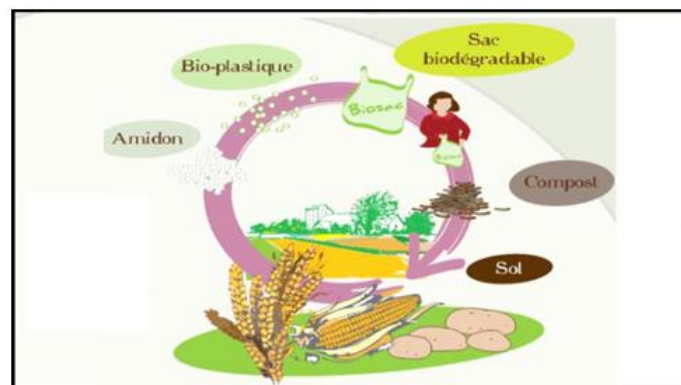


Fig.I.2. Cycle de production d'un sac biodégradable à base de l'amidon [26].

III. Formation de films à base d'amidon.

La formation de films à base d'amidon repose sur l'aptitude de ce polysaccharide naturel à constituer une matrice continue après la déstructuration de son organisation granulaire native. Cette transformation est généralement obtenue par un traitement hydrothermique en présence d'un plastifiant, tel que le glycérol ou le sorbitol, induisant la gélatinisation de l'amidon et la libération des chaînes macromoléculaires dans le milieu aqueux. Ce phénomène conduit à une dispersion homogène de l'amylose et de l'amylopectine, conditions indispensables à la formation d'un matériau filmogène homogène [27, 28].

Au cours de la gélatinisation, la structure cristalline semi-ordonnée de l'amidon est partiellement ou totalement détruite, favorisant l'établissement de nouvelles interactions intermoléculaires, principalement des liaisons hydrogène, entre les chaînes polymériques. Après la mise en forme et l'évaporation du solvant, ces interactions assurent la cohésion du réseau polymérique, conduisant à l'obtention d'un film continu et autoportant présentant des propriétés mécaniques et barrières variables selon la formulation et les conditions de transformation [29, 30].

Deux grandes approches sont généralement mises en œuvre pour l'élaboration des films à base d'amidon. La méthode humide repose sur la dissolution ou la dispersion de l'amidon dans l'eau, suivie d'une étape de séchage permettant la formation du film. La méthode sèche, quant à elle, est basée sur le comportement thermoplastique de l'amidon en présence de plastifiants, généralement mise en œuvre par extrusion ou moulage sous pression. Le choix du procédé influe significativement sur la microstructure du matériau, et par conséquent sur ses propriétés mécaniques, thermiques et de perméabilité [31, 32].

Les principes généraux de ces procédés sont présentés ici à titre conceptuel. Les protocoles expérimentaux, les conditions opératoires ainsi que les paramètres spécifiques adoptés dans ce travail sont décrites de manière détaillée dans le chapitre consacré aux matériaux et méthodes.

III. Propriétés physico-chimiques des films à base d'amidon

L'amidon, en tant que polysaccharide, est largement utilisé pour la fabrication de films biodégradables en raison de sa capacité à former une matrice continue et de sa harmoniser la numérotation [33, 34]. De plus, par rapport à d'autres films non à base d'amidon, il se distingue par un coût inférieur. Toutefois, les films à base d'amidon présentent des inconvénients, tels que leur caractère hydrophile et leurs propriétés mécaniques faibles, comparativement aux polymères synthétiques. Ces films se caractérisent par une transparence [35, 36], étant inodores, sans goût et incolores.

Concernant la structure des biopolymères d'amidon, ils sont généralement semi-cristallins, contenant des zones amorphes et cristallines qui influencent les propriétés physiques et chimiques, telles que la résistance à la traction et les propriétés barrières aux gaz [37]. La composition de l'amidon, notamment la proportion d'amylopectine et d'amylose, joue un rôle essentiel dans sa cristallinité. Un contenu élevé en amylopectine confère une cristallinité plus

marquée, alors que les films riches en amylose présentent un degré de cristallinité plus élevé, phénomène attribuable à la rétrogradation qui suit la gélatinisation [38,39].

IV.1. Formation des films et rétrogradation

Lors de la dissolution de l'amidon dans de l'eau chaude, sa structure cristalline est altérée, permettant l'hydratation des macromolécules. Au cours de la formation des films, les fractions linéaires d'amylose et d'amylopectine se réorganisent, formant des associations par liaisons hydrogène. Par conséquent, la cristallinité des films dépend de plusieurs facteurs, notamment des conditions de séchage, de température et d'humidité relative, ainsi que du contenu en plastifiant [40].

L'ajout de plastifiants (généralement des polyols) peut diminuer la rigidité des films, mais augmente également leur perméabilité à l'humidité, à l'oxygène et aux composés aromatiques. Le glycérol est le plastifiant le plus couramment utilisé, permettant d'améliorer la flexibilité des films, même si cela se fait au détriment de leur résistance à la traction [41,42]. Les films à base d'amidon plastifiés avec du sorbitol, par exemple, montrent des propriétés mécaniques différentes, les films plastifiés au glycérol étant généralement plus flexibles [43, 44].

IV.2. Effet du temps de stockage

Le temps de stockage influe également sur les propriétés des films à base d'amidon. La cristallinité des films a tendance à augmenter au fur et à mesure qu'ils vieillissent, rendant ces films plus rigides et moins flexibles [45]. Cependant, des études antérieures, comme celle de Mali et al. [46], n'ont pas observé de différences significatives dans la résistance à la traction et le module d'élasticité des films d'amidon contenant 20 % de glycérine, même si leur déformabilité diminuait avec le temps de stockage. La présence de plastifiants semble modérer la croissance des cristaux et la recristallisation.

En résumé, les films à base d'amidon présentent un potentiel considérable pour des applications écologiques, mais leur performance peut être optimisée par des ajustements dans les formulations et les conditions de traitement. Les recherches continuent d'explorer la manière dont les plastifiants et d'autres additifs peuvent améliorer la fonctionnalité de ces films tout en maintenant leurs propriétés biodégradables.

IV.3. Le renforcement des films à base d'amidon

Comme mentionné précédemment, les films d'amidon sont principalement solubles dans l'eau et présentent de faibles propriétés mécaniques [47]. Pour atténuer ces inconvénients, le renforcement des films d'amidon à l'aide de charges organiques et inorganiques pour former des biocomposites ont été explorés dans différentes études au cours des dernières années. La résistance à l'eau (ou la barrière à la vapeur d'eau) peut être améliorée par l'ajout de microparticules [48] ou de nanoparticules [49,50]. De plus, la résistance mécanique des films à base d'amidon a été améliorée grâce à l'utilisation de divers agents de renforcement, tels que les argiles [51,52] ou les fibres cellulosiques [53,54].

Carvalho et al. [55] ont utilisé le kaolin (un aluminosilicate hydraté) comme agent de renforcement dans une matrice d'amidon thermoplastique. Ils ont constaté qu'en ajoutant du kaolin à 50 % (sur base sèche) à l'amidon thermoplastique, le module élastique et la résistance à la traction augmentaient respectivement d'environ 130 et 50 % par rapport à la matrice sans argile. De plus, l'ajout de 20 % de kaolin a permis de réduire significativement l'absorption d'humidité par rapport à la matrice d'amidon pur.

L'ajout de nanoparticules est également une option pour modifier positivement les propriétés des films d'amidon. Une nanoparticule est une particule ultrafine de l'ordre du nanomètre [56] qui peut former des films nanobiocomposites lorsqu'elle est combinée avec des polymères naturels [57]. Selon Rhim et Ng [58], la dispersion de nanoparticules de polymère - argile a montré une amélioration significative des propriétés mécaniques et physiques par rapport aux polymères purs ou aux composites conventionnels. Tang et al. [59] ont obtenu un film biodégradable à base d'amidon/poly (vinylalcohol) renforcé avec des nanoparticules de dioxyde de silicium. L'ajout de cet agent de renforcement a amélioré la résistance mécanique du polymère sans affecter la biodégradabilité globale du film. De plus, l'ajout de nanoparticules peut également réduire la perméabilité à la vapeur d'eau des films à base d'amidon, comme mentionné précédemment. Par exemple, Yu et al. [60] ont utilisé des nanoparticules de ZnO en combinaison avec de l'amidon de pois et ont constaté que la perméabilité à la vapeur d'eau diminuait considérablement avec l'ajout de nanoparticules. Ils ont attribué ce phénomène à l'introduction d'un chemin tortueux pour les molécules d'eau en raison de la présence de nanoparticules dans la matrice [61].

En plus de l'amélioration de la résistance à l'eau et de la résistance mécanique des films renforcés, certaines études ont examiné l'influence des agents de renforcement sur la

transition vitreuse du polymère. Carvalho et al. [46] ont constaté que la température de transition vitreuse (T_g) diminuait à mesure que la teneur en microparticules de kaolin augmentait, et ont attribué cela à l'hétérogénéité de la matrice. En revanche, Curvelo et al. [50], travaillant avec de l'amidon de maïs ordinaire, ont rapporté une augmentation de la température de transition vitreuse en raison de l'ajout de fibres cellulosiques, ce qui est en accord avec les expériences d'absorption d'eau. Les propriétés physicochimiques des composites d'amidon - cellulose et des mélanges d'amidon - fibres cellulosiques ont été examinées par Arvanitoyannis et Kassaveti [62] et Vázquez et Álvarez [63], respectivement.

IV.4. Incorporation de composés fonctionnels et applications de films à base d'amidon

Les films et revêtements comestibles et biodégradables peuvent être formulés avec des ingrédients antimicrobiens et antioxydants pour améliorer la protection globale qu'ils offrent. Concernant les effets antimicrobiens, la chitine a montré un grand potentiel en tant que matériau d'emballage pour la préservation des aliments, en raison de son activité antimicrobienne [64]. Plusieurs études ont évalué l'efficacité de la chitine dans les films d'amidon, notamment les travaux de Vásconez, Flores, Campos, Alvarado et Gerschenson [65] et Zhai, Liu, Meng, Hou, Hu et Zhang [66] et Zhong et Holland [67]. Par exemple, Salleh [68] ont rapporté que l'ajout de chitine à des films d'amidon plastifiés contenant 8 % d'acide laurique a donné un matériau présentant de bonnes propriétés antimicrobiennes et une réduction du taux de transmission de l'oxygène de 91 % par rapport au chitine pur.

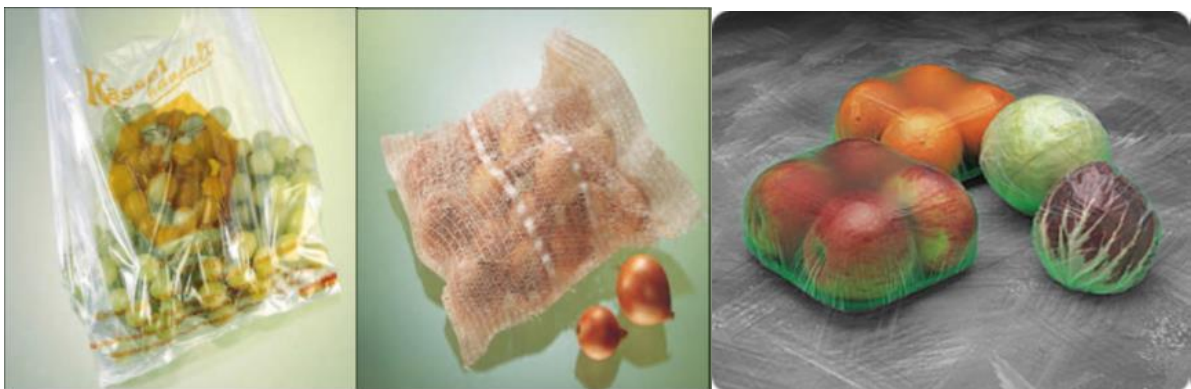


Fig.I.3. Emballages de fruits et légumes avec l'Écoflex de BASF. (Tiré de BASF, 2010, p)

Les films d'amidon/chitine ont montré une diminution des valeurs de perméabilité à la vapeur d'eau, attribuée à la nature plus hydrophobe de la chitine par rapport à l'amidon [69]. En outre, les interactions par liaison hydrogène entre l'amidon de tapioca et la chitine réduisent la disponibilité des groupes hydrophiles, diminuant ainsi leurs interactions avec les molécules

d'eau. Les chercheurs ont également observé qu'un revêtement de chitine appliqué sur des morceaux de filet de saumon avait une efficacité antimicrobienne supérieure à celle des mélanges chitine-amidon de tapioca [70].

Dans des travaux plus récents, Pyla, Kim, Silva et Jung [71] ont obtenu un film à base d'amidon présentant à la fois des effets antioxydants et antimicrobiens, en utilisant de l'acide tannique (un polyphénol hydrosoluble contenant des esters de sucre et des acides phénoliques). Ils ont étudié l'effet de l'ajout d'acide tannique à la matrice d'amidon de maïs et ont trouvé une activité antimicrobienne contre *Escherichia coli* O157 : H7 et *Listeria monocytogenes*, ainsi qu'un effet antioxydant sur l'huile de soja.

Un des principaux problèmes des produits de viande précuits est leur susceptibilité à l'oxydation lipidique, qui entraîne une saveur rance lors du stockage au réfrigérateur [72,73]. Des revêtements comestibles contenant des antioxydants ont été étudiés comme alternative pour contrôler la qualité de ces produits. Par exemple, les revêtements d'amidon-alginate, d'amidon-alginate-tocophérol, et d'amidon-alginate-romarin ont été rapportés comme étant efficaces pour réduire les saveurs indésirables des galettes de bœuf réfrigéré [74,75,76]. Les films contenant du tocophérol étaient plus efficaces que les témoins sans tocophérol.

Ediflex®, un film d'amidon à haute amylose hydroxypropylé extrudé, a été développé et utilisé comme emballage pour les viandes congelées [77,78]. Ce film était flexible, présentait une bonne barrière à l'oxygène, était résistant à l'huile et pouvait être scellé à chaud, offrant ainsi une protection efficace des produits carnés lors du stockage congelé.

De plus, les films à base d'amidon peuvent retarder la croissance microbienne en abaissant l'activité de l'eau à l'intérieur de l'emballage, réduisant ainsi la perte de gouttes de produits carnés et liant l'eau qui serait autrement disponible pour la croissance microbienne [79].

Aujourd'hui, plusieurs films à base d'amidon sont commercialisés. Par exemple, Novamont, une entreprise italienne, commercialise MaterBi®, un matériau à base d'amidon disponible sous forme granulaire pouvant être transformé en matériau thermoplastique pour former des films ou des sacs. D'autres produits disponibles incluent Bio-P-TM®, commercialisé par Bioenvelope (Japon), et BIOPAR® (Biopolymer Technologies AG, Allemagne), un matériau à base d'amidon de pomme de terre entièrement biodégradable [80].

V. Facteurs influençant les propriétés physicochimiques des films à base d'amidon.

Comme dans le cas des performances barrières vis-à-vis de l'eau, l'origine botanique de l'amidon, le type et la concentration du plastifiant, le vieillissement, l'utilisation d'une charge de renfort et bien d'autres paramètres influent sur les performances des biofilms.

V.1. Influence de l'origine botanique de l'amidon

La source botanique d'amidon, et plus particulièrement le rapport entre l'amylose et l'amylopectine, exerce une influence significative sur les propriétés mécaniques à la rupture, tout en maintenant une concentration constante de plastifiant. Les films à base d'amidon contenant 25 % d'amylose (provenant du manioc, du blé, du maïs et de la pomme de terre) présentent des contraintes de rupture supérieures à celles d'un matériau composé principalement d'amylopectine [81]. Comme l'ont indiqué Alvès et al. [81] ; l'allongement à la rupture est comparativement moins critique pour les films riches en amylose. Dans leur étude, le maintien d'un niveau constant de plastifiant (glycérol) à 32,5 % (m/m), une augmentation de la teneur en amylose de 6,3 à 25 % (m/m) entraînent une augmentation de la contrainte de rupture de 2,2 à 7,0 MPa, une augmentation du module de Young de 0,7 à 8,6 MPa, ainsi qu'une réduction de l'allongement à la rupture de 263 à 132 %. [82, 83].

Liang, Feng, Wu, Tsai, Li, Ray et Yu [84] et He [85] démontrent que l'intégration de micro ou nanoparticules minérales au sein de la matrice polymère améliore considérablement la résistance mécanique et la rigidité des films à base d'amidon, mais au détriment de leur ductilité [86].

V.2. Influence du vieillissement des films

Il existe deux types de vieillissement pour les films à base d'amidon :

- Le vieillissement physique
- Le vieillissement par rétrogradation ou recristallisation

Le vieillissement physique se produit généralement à des températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g) et n'entraîne pas de modification de la structure chimique du matériau. Il s'agit d'un phénomène lent, car la mobilité moléculaire est limitée, ce qui fait que ce vieillissement n'est observé à température ambiante que pour des matériaux peu plastifiés [87].

Lorsque les films d'amidon contiennent une forte proportion de plastifiant et/ou sont stockés dans des conditions d'humidité relative élevée, leur T_G peut être inférieure à la température

ambiante [88]. Dans ces conditions, les films adoptent un état caoutchoutique et sont donc susceptibles à la recristallisation. Ce processus se déroule en deux phases [89] :

- Phase rapide de recristallisation : Cette phase se produit lors de la mise en œuvre des films, où l'amidon gélatinisé recristallise. L'évaporation du solvant favorise alors la formation d'une structure organisée.
- Phase lente de cristallisation : Par la suite, le taux de cristallisation augmente progressivement pendant le stockage des échantillons.

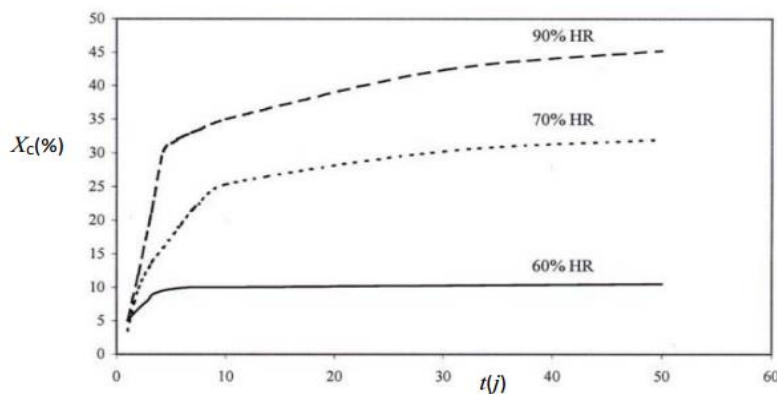


Fig.I.4. Evolution du taux de cristallisation X_c en fonction du temps de vieillissement t en jours, pour des films à base d'amidon de pomme de terre stockés à différentes humidités relatives [90]

La cristallisation de l'amidon est une étape essentielle concernant la durabilité des matériaux amylicés, car leurs propriétés mécaniques sont directement affectées par la rétrogradation [90]. Le vieillissement, qui se produit inévitablement lors du stockage de ces matériaux, se manifeste par une réduction de l'allongement à la rupture (X_c %) [91] ainsi qu'une augmentation de la contrainte à la rupture et du module de Young [90].

V.3. Influence du temps de séchage

Rindlav-Westling, et Gatenholm [92] dans leur étude sur les films d'amidon de pomme de terre, ont observé que le stockage de ces films dans des conditions d'humidité relative élevée prolonge le temps de séchage. Étant donné que l'eau agit comme plastifiant pour l'amidon, un temps de séchage plus long favorise les interactions entre l'eau et le polymère, ainsi que la mobilité moléculaire [93, 94]. Pendant cette phase de séchage, les macromolécules d'amidon ont l'opportunité de se réorganiser en cristaux [92].

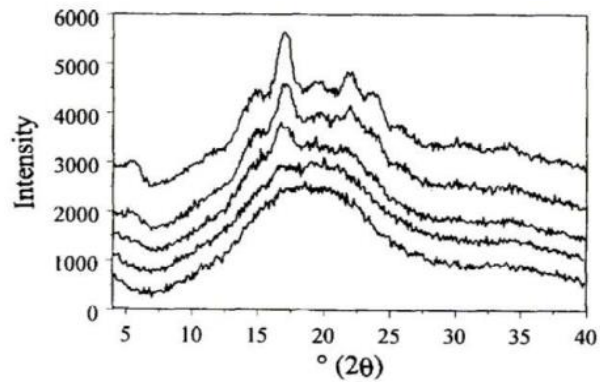


Fig.I.5. Diffractogrammes de rayons X des films à base d'amidon de pomme de terre obtenus dans différentes conditions de séchage. De haut en bas : 20 °C et 92 %HR ; 20 °C et 58 %HR ; 20 °C et 25 %HR ; 50 °C et 68 °C [92].

La cristallisation rend les films plus rigides, augmentant ainsi le module de Young et la contrainte à la rupture, tout en réduisant l'allongement à la rupture [95]. Les cristaux servent de nœuds de réticulation physiques, créant des concentrations de contraintes qui fragilisent le matériau. Cet effet a été démontré sur des films thermoplastiques à base d'amidon de pomme de terre [90]. L'augmentation du module de Young et de la contrainte à la rupture résulte d'une diminution de la mobilité moléculaire dans la phase cristalline, ce qui élève la T_G de la phase amorphe.

V.4. Influence de la charge de renfort

Les films à base d'amidon présentent des propriétés thermomécaniques limitées et une résistance à l'eau inférieure à celle des polymères synthétiques. Cela s'explique par la nature hydrophile de l'amidon, qui le rend sensible aux variations d'humidité, un facteur difficile à maîtriser [96]. Pour améliorer ces caractéristiques, l'amidon peut être modifié en le combinant avec des polymères synthétiques [97] ou des polymères naturels [98,99], ainsi qu'avec des agents de renforcement tels que les sels de calcium et de zirconium [100].

L'incorporation de charges biodégradables comme renfort dans les films à base d'amidon permet de maintenir leur biodégradabilité. Parmi ces charges prometteuses, on trouve des nanocristaux de polysaccharides, dont la taille nanométrique peut améliorer les propriétés mécaniques et la résistance à l'eau des matériaux amylicés [101].

L'amélioration des caractéristiques mécaniques peut être attribuée à la dispersion efficace des nanoparticules dans la matrice d'amidon et aux interactions interfaciales robustes établies entre ces particules et la matrice. Par conséquent, lorsqu'elles sont soumises à des forces de traction, les charges restent collées à la matrice, transmettant efficacement la force appliquée,

ce qui entraîne une réduction des contraintes de charge subies par la matrice d'amidon [86]. Cependant, la dispersion optimale des nanoparticules au sein de la matrice inhibe également le mouvement de glissement entre les molécules d'amidon, ce qui entraîne une réduction significative de l'allongement à la rupture des films à base d'amidon [102].

Références

- [1]. Smith, J. et al. (2020). The Role of Plastics in Modern Society. *Journal of Polymer Science*, vol. 56, no. 2, pp. 123-134.
- [2]. Green, L., Harris, M. (2019). Plastics: Chemistry and Applications. *Reviews of Materials Chemistry*, vol. 45, no. 4, pp. 223-245.
- [3]. Kumar, A. et al. (2018). Chemical Modification of Plastics for Improved Performance. *Journal of Chemical Engineering*, vol. 12, no. 6, pp. 567-580.
- [4]. Williams, M., Brown, R. (2021). Environmental Impact of Petrochemical Plastics. *Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 32, no. 9, pp. 478-490.
- [5]. Azios, T. (2007). Biodegradable Plastics and Environmental Benefits. *Journal of Sustainability*, vol. 21, no. 3, pp. 343-357.
- [6]. Zhou, C. et al. (2022). Bio-based Plastics: Innovation and Market Trends. *Journal of Green Chemistry*, vol. 62, no. 1, pp. 95-107.
- [7]. Li, S., Wang, Y. (2020). Renewable Feedstocks for Bioplastic Production. *Journal of Renewable Materials*, vol. 18, no. 7, pp. 542-556.
- [8]. Ramirez, F., Garcia, E. (2019). The Environmental Benefits of Bioplastics. *Journal of Ecology and Materials Science*, vol. 48, no. 4, pp. 281-294.
- [9]. Kershaw, J., Gilbert, P. (2015). The Future of Bioplastics: Sustainable Materials. *Journal of Environmental Materials*, vol. 34, no. 5, pp. 211-223.
- [10]. Gibert, R. (2015). Biodégradabilité et ses applications industrielles. *Journal of Green Chemistry*, vol. 12, no. 4, pp. 134-145.
- [11]. Gibert, R. (2015). Effets des Additifs sur la Dégradabilité des Polymères. *Review of Materials Science*, vol. 18, no. 7, pp. 401-415.
- [12]. Kershaw, J., Gilbert, P. (2015). Bioplastics: Definitions and Sustainability Challenges. *Journal of Eco-Polymers*, vol. 19, no. 2, pp. 89-102.
- [13]. Chen, W. (2010). Compostabilité et Propriétés des Plastiques Biosourcés. *Journal of Polymers and Environment*, vol. 23, no. 6, pp. 563-576.
- [14]. Sarasa, M., Gracia, C., Javierre, C. (2008). Étude Comparative des Plastiques Compostables. *Journal of Biodegradable Polymers*, vol. 11, no. 3, pp. 290-302.
- [15]. Gilbert, P. (2015). Impact des Sacs Plastiques sur l'Environnement Marin. *Journal of Marine Ecology*, vol. 21, no. 1, pp. 167-181.
- [16]. Ezgi, E., Havva, H. (2015). Industrial Production of Bioplastics and Its Future. *Journal of Sustainable Materials*, vol. 24, no. 4, pp. 142-150.

- [17]. Lagaron, J., Lopez-Rubio, A. (2011). Using Food By-products to Manufacture Bioplastics. *Journal of Bio-Resources*, vol. 6, no. 2, pp. 211-221.
- [18]. Innocenti, A. (2008). Technological Advances in Biodegradable Plastics. *Journal of Green Chemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 134-145.
- [19]. Barker, J., Stafford, M. (2009). Bioplastics: A Sustainable Future. *Journal of Polymers in Environmental Science*, vol. 13, no. 5, pp. 62-63.
- [20]. Brown, W. H., Poon, T. (2016). *Introduction to organic chemistry*. John Wiley and Sons.
- [21]. Unoka, E. C., Otedo, J. O., Michael, S. O., Isoje, A. O., Onosakponome, I., Okoji, C. N., Musa, S. I. (2025). 20 Future of Bioplastics Perspectives. *Journal of Environmental Footprint of Bioplastic Additives*, 330.
- [22]. Nhat, H. C., Quang, T. N., Tien, D. N., Hoang, A. L. T., Truong, V. M., Nguyen, N. B., Truong, M. N. (2025). Polylactic Acid Manufacturing Technologies: Toward Standardized Production and Policy Frameworks for National Bioplastic Adoption—A Case Study in Vietnam.
- [23]. Van Beilen, C., Poirier, Y. (2007). Biopolymers from Renewable Resources: Opportunities for the Future. *Journal of Green Materials*, vol. 14, no. 7, pp. 85-99.
- [24]. Commission Européenne. (2005). Rapport sur les Déchets et la Production de Bioplastiques. *Review of European Environmental*, vol. 9, no. 3, pp. 45-57.
- [25]. Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H., Colonna, P. (1995). Influence de l'humidité et de la concentration en plastifiant sur la transition vitreuse de l'amidon. *Journal of Polymer*, 36(8), 1775-1779.
- [26]. Bastioli, C., (1998). Biodegradable materials-Present situation and future perspectives. *Macromolecular symposia*, 135, 193-204. Bailey S.W.
- [27]. Avérous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(3), 231–274.
- [28]. Avérous, L., Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: Thermal and mechanical behaviours. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 56(2), 111–122.
- [29]. Guilbert, S., Gontard, N., Gorris, L. G. M. (1997). Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *LWT – Food Science and Technology*, 30(1), 10–17.
- [30]. Lourdin, D., Coignard, L., Bizot, H., Colonna, P. (1995). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Journal of Polymer*, 36(19), 3541–3546.
- [31]. Talja, R. A., Helén, H., Roos, Y. H., Jouppila, K. (2007). Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 67(3), 288–295.

- [32]. Van Soest, J. J. G., Hulleman, S. H. D., de Wit, D., Vliegthart, J. F. G. (1996). Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation to changes in molecular structure. *Industrial Crops and Products*, 5(1), 11–22.
- [33]. Dai et al. (2023). Structure-Property Relationships in Starch Nanocomposites. *Journal of Polymer Research*.
- [34]. Bagheri et al. (2022). Development of Functional Films for Food Packaging. *Journal of Food Packaging Science*.
- [35]. Khan et al. (2024). Optimization of Wet Process Conditions in Polymer Production. *Journal of MDPI Polymers*.
- [36]. Averous, L., Boquillon, N. (2004). Starch-Based Materials: Recent Developments. *Journal of Materials Science and Engineering*.
- [37]. Liu et al. (2009). Processing Technologies for Starch. *Review of Food Research International*.
- [38]. Fishman et al. (2000). Starch-Based Biopolymers: Processing and Applications. *Journal of Polymers*.
- [39]. Kim, Lee. (2002). Thermoplastic Starch and Its Blends with Synthetic Polymers. *Journal of Polymer Science*.
- [40]. Burros et al. (1987). Mechanisms of Starch Gelatinization. *Journal of Food Chemistry*.
- [41]. Frost et al. (2011). Understanding the Mechanical Properties of Thermoplastic Starch. *Journal of Polymers*.
- [42]. Thunwall et al. (2008). Film Blowing Process of Thermoplastic Starch Films. *Journal of Food Engineering*.
- [43]. Chung et al. (2010). Thermo-pressing of Starch-Based Materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
- [44]. Li et al. (2011). Thermal Processing of Starch and Its Effects on Film Properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- [45]. Pushpadass et al. (2008). Influence of Processing Temperature on Starch Film Properties. *International Journal of Food Properties*.
- [46]. Müller et al. (2011). Understanding the Structural Changes in Starch Biopolymers. *Journal of Biomacromolecules*.
- [47]. Xiong, H., Tang, S., Tang, H., Zou, P. (2008). The structure and properties of a starch-based biodegradable film. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 71(2), 263-268.
- [48]. Dole, P., Joly, C., Espuche, E., Alric, I., Gontard, N. (2004). Gas transport properties of starch-based films. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 58(3), 335-343.

- [49]. Thiam, M. (2021). Development and Engineering Properties of Construction Materials Made Using Melted Plastics Wastes as the Only Binding Phase. Doctoral dissertation. University of Ottawa.
- [50]. Jiménez, A., Fabra, M. J., Talens, P., Chiralt, A. (2012). Effect of sodium caseinate on properties and ageing behaviour of corn starch-based films. *Journal of Food Hydrocolloids*, 29(2), 265-271.
- [51]. Cano, A., Jiménez, A., Cháfer, M., González, C., Chiralt, A. (2014). Effect of amylose: amylopectin ratio and rice bran addition on starch films properties. *Journal of Carbohydrate polymers*, 111, 543-555.
- [52]. Liu, Q. (2005). Understanding starches and their role in foods. *Journal of Food carbohydrates: Chemistry, physical properties and applications*, 30.
- [53]. Rindlava, Å., Hulleman, S. H., Gatenholma, P. (1997). Formation of starch films with varying crystallinity. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 34(1-2), 25-30.
- [54]. Sothornvit, R., Krochta, J. M. (2001). Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. *Journal of food engineering*, 50(3), 149-155.
- [55]. Ibrahim, M. I. J., Sapuan, S. M., Zainudin, E. S., Zuhri, M. Y. M. (2019). Physical, thermal, morphological, and tensile properties of cornstarch-based films as affected by different plasticizers. *International journal of food properties*, 22(1), 925-941.
- [56]. Famá, L. M., Goyanes, S., Pettarin, V., Bernal, C. R. (2015). Mechanical behavior of starch-carbon nanotubes composites. In *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application: Volume B: Carbon Nanotube Based Polymer Composites* (pp. 141-171). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [57]. Bergo, P. V. A., Carvalho, R. A. D., Sobral, P. J. D. A., Dos Santos, R. M. C., Da Silva, F. B. R., Prison, J. M., ... Habitante, A. M. Q. B. (2008). Physical properties of edible films based on cassava starch as affected by the plasticizer concentration. *International Journal of Packaging Technology and Science*, 21(2), 85-89.
- [58]. Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N., Zaritzky, N. E. (2006). Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of food engineering*, 75(4), 453-460.
- [59]. DE Carvalho, G. R., Marques, G. S., de Matos Jorge, L. M., Jorge, R. M. M. (2021). Effect of the addition of cassava fibers on the properties of cassava starch composite films. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 38(2), 341-349.
- [60]. Tang, H., Xiong, H., Tang, S., Zou, P. (2009). A starch-based biodegradable film modified by nano silicon dioxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 113(1), 34-40.
- [61]. Dai, L., Qiu, C., Xiong, L., Sun, Q. (2015). Characterisation of corn starch-based films reinforced with taro starch nanoparticles. *Journal of Food chemistry*, 174, 82-88.

- [62]. Avella, M., De Vlieger, J. J., Errico, M. E., Fischer, S., Vacca, P., Volpe, M. G. (2005). Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. *Journal of Food chemistry*, 93(3), 467-474.
- [63]. Curvelo, A. A. D. S., De Carvalho, A. J. F., Agnelli, J. A. M. (2001). Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. *Journal of Carbohydrate polymers*, 45(2), 183-188.
- [64]. Dutta, P. K., Tripathi, S., Mehrotra, G. K., Dutta, J. (2009). Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. *Food chemistry*, 114(4), 1173-1182
- [65]. Vásconez, M. B., Flores, S. K., Campos, C. A., Alvarado, J., Gerschenson, L. N. (2009). Antimicrobial activity and physical properties of chitosan–tapioca starch based edible films and coatings. *Food research international*, 42(7), 762-769.)
- [66]. Zhai, M., Zhu, R., Liu, J., Meng, Q., Hou, Q., Hu, S., Zhang, H. (2004). Time range of Mesozoic tectonic regime inversion in eastern North China Block. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 47(2), 151-159.
- [67]. Zhong, Y. F., Holland, P. W. (2011). HomeoDB2: functional expansion of a comparative homeobox gene database for evolutionary developmental biology. *Evolution & development*, 13(6), 567-568.
- [68]. Salleh, A. (Ed.). (2009). *Eco-sufficiency & global justice: Women write political ecology*. London: Pluto Press.
- [69]. Bangyekan, C., Aht-Ong, D., Srikulkit, K. (2006). Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate polymers*, 63(1), 61-71.
- [70]. Müller, C. M., Laurindo, J. B., Yamashita, F. (2009). Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Journal of Food hydrocolloids*, 23(5), 1328-1333.
- [71]. Pyla, R., Kim, T. J., Silva, J. L., Jung, Y. S. (2010). Enhanced antimicrobial activity of starch-based film impregnated with thermally processed tannic acid, a strong antioxidant. *International journal of food microbiology*, 137(2-3), 154-160
- [72]. Angelo, A. S., Vercellotti, J. R., Legendre, M. G., VinnelT, C. H., Kuan, J. W., James Jr, C., Dupuy, H. P. (1987). Chemical and instrumental analyses of warmed-over flavor in beef. *Journal of Food Science*, 52(5), 1163-1168.
- [73]. Love, H. K., Rakow, G., Raney, J. P., Downey, R. K. (1990). Development of low glucosinolate mustard. *Canadian Journal of Plant Science*, 70(2), 419-424.
- [74]. Hargens-Madsen, M., Schnepf, M., Hamouz, F., Weller, C., Roy, S. (1995). Use of edible films and tocopherols in the control of warmed-over flavor. *Journal of the American Dietetic Association*, 95(9), A41.

- [75]. Eudy, J. D., Weston, M. D., Yao, S., Hoover, D. M., Rehm, H. L., Ma-Edmonds, M., Sumegi, J. (1998). Mutation of a gene encoding a protein with extracellular matrix motifs in Usher syndrome type II a. *Science*, 280(5370), 1753-1757.
- [76]. Bessman, M. J., Frick, D. N., O'Handley, S. F. (1996). The MutT proteins or "Nudix" hydrolases, a family of versatile, widely distributed, "housecleaning" enzymes. *Journal of Biological Chemistry*, 271(41), 25059-25062.
- [77]. Cutter, C. N. (2006). Opportunities for bio-based packaging technologies to improve the quality and safety of fresh and further processed muscle foods. *Meat science*, 74(1), 131-142.
- [78]. Morgan, W. J. (1971). Convection plumes in the lower mantle. *Nature*, 230(5288), 42-43.
- [79]. Wong, P. (1994). Apoptosis, retinitis pigmentosa, and degeneration. *Biochemistry and cell biology*, 72(11-12), 489-498.
- [80]. Narayanan, A., Sharma, P., Moudgil, B. M. (2013). Applications of engineered particulate systems in agriculture and food industry. *Journal of KONA Powder and Particle*, 30, 221-235.
- [81]. Alves, R. R., & Rosa, I. L. (2007). Zootherapy goes to town: The use of animal-based remedies in urban areas of NE and N Brazil. *Journal of ethnopharmacology*, 113(3), 541-555.
- [82]. Ilyas, R. A., Aisyah, H. A., Nordin, A. H., Ngadi, N., Zuhri, M. Y. M., Asyraf, M. R. M., Ibrahim, R. (2022). Natural-fiber-reinforced chitosan, chitosan blends and their nanocomposites for various advanced applications. *Journal of Polymers*, 14(5), 874.
- [83]. Rhim, J. W., Ng, P. K. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical reviews in food science and nutrition*, 47(4), 411-433.
- [84]. Liang, Y., Feng, D., Wu, Y., Tsai, S. T., Li, G., Ray, C., Yu, L. (2009). Highly efficient solar cell polymers developed via fine-tuning of structural and electronic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 131(22), 7792-7799.
- [85]. He, B. J. (2011). Scale-free properties of the functional magnetic resonance imaging signal during rest and task. *Journal of Neuroscience*, 31(39), 13786-13795.
- [86]. Kristo, E., Biliaderis, C. G. (2007). Physical properties of starch nanocrystal-reinforced pullulan films. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 68(1), 146-158.
- [87]. Jimenez, A., Fabra, M. J., Talens, P., Chiralt, A. (2012). Edible and biodegradable starch films: a review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(6), 2058-2076.
- [88]. Gutiérrez, T. J., Alvarez, V. A. (2017). Cellulosic materials as natural fillers in starch-containing matrix-based films: A review. *Polymer Bulletin*, 74(6), 2401-2430.

- [89]. Tripathi, S., Mehrotra, G. K., Dutta, P. K. (2009). Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan–PVA film for food packaging applications. *International journal of biological macromolecules*, 45(4), 372-376.
- [90]. Van Soest, P. J. (1996). Allometry and ecology of feeding behavior and digestive capacity in herbivores: a review. *Zoo Biology: Published in affiliation with the American Zoo and Aquarium Association*, 15(5), 455-479.
- [91]. Van Soest, J. J. G., Knooren, N. (1997). Influence of glycerol and water content on the structure and properties of extruded starch plastic sheets during aging. *Journal of Applied Polymer Science*, 64(7), 1411-1422.
- [92]. Rindlav-Westling, Å., Gatenholm, P. (2003). Surface composition and morphology of starch, amylose, and amylopectin films. *Biomacromolecules*, 4(1), 166-172.
- [93]. Sun, L., Sun, J., Chen, L., Niu, P., Yang, X., Guo, Y. (2017). Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 163, 81-91.
- [94]. Salleh, E., Muhamad, I. I., Khairuddin, N. (2009). Structural characterization and physical properties of antimicrobial (AM) starch-based films. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 55, 432-440.
- [95]. Pyla, R., Kim, T. J., Silva, J. L., Jung, Y. S. (2010). Enhanced antimicrobial activity of starch-based film impregnated with thermally processed tannic acid, a strong antioxidant. *International journal of food microbiology*, 137(2-3), 154-160.
- [96]. Ustunol, Z. (2009). Edible films and coatings for meat and poultry. In *Edible films and coatings for food applications* (pp. 245-268). New York, NY: Springer New York.
- [97]. Avérous, L., Fringant, C., Moro, L. (2001). Plasticized starch–cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*, 42(15), 6565-6572.
- [98]. Arvanitoyannis, I. S., Nakayama, A., Aiba, S. I. (1998). Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate polymers*, 37(4), 371-382.
- [99]. Curvelo, A. A. D. S., De Carvalho, A. J. F., Agnelli, J. A. M. (2001). Thermoplastic starch–cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate polymers*, 45(2), 183-188.
- [100]. Chatakanonda, P., Varavinit, S., Chinachoti, P. (2000). Effect of crosslinking on thermal and microscopic transitions of rice starch. *LWT-Food Science and Technology*, 33(4), 276-284.
- [101]. Baldwin, E. A., Nisperos-Carriedo, M. O., Baker, R. A. (1995). Edible coatings for lightly processed fruits and vegetables. *Journal of Hort Science*, 30(1), 35-38.

[102]. Zhang, L., Li, R., Dong, F., Tian, A., Li, Z., Dai, Y. (2015). Physical, mechanical and antimicrobial properties of starch films incorporated with ϵ -poly-L-lysine. *Food Chemistry*, 166, 107-114.

Chapitre II :
Les biofilms à base
d'amidon

Introduction

Les biofilms à base d'amidon jouent un rôle important dans divers écosystèmes naturels et applications industrielles. Formés par des communautés de microorganismes qui s'adhèrent à des surfaces et produisent une matrice extracellulaire, ces biofilms tirent parti de l'amidon, un polysaccharide d'origine végétale, comme source de carbone et d'énergie [1].

L'importance des biofilms à base d'amidon se manifeste dans plusieurs domaines. En agriculture, ils améliorent la santé des sols en favorisant la fertilité et la rétention d'eau, tout en stimulant l'activité microbienne bénéfique. Dans l'industrie, ces biofilms sont utilisés pour des applications telles que la bioremédiation, où ils aident à décomposer les polluants, et la production de bioproduits, comme les bioplastiques.

De plus, les biofilms à base d'amidon présentent des avantages en matière de durabilité. En utilisant des matériaux naturels et renouvelables, ils s'inscrivent dans une démarche d'économie circulaire, visant à réduire les déchets et à minimiser l'impact environnemental. Leur capacité à se former dans des conditions variées en fait également un sujet d'étude important pour comprendre des interactions entre les microorganismes et leur environnement.

En somme, les biofilms à base d'amidon sont essentiels non seulement pour la santé des écosystèmes, mais aussi pour le développement de solutions innovantes et durables face aux défis environnementaux contemporains.

I. Matériaux biocomposites

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. Il est constitué dans le cas le plus général d'une ou de plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différentes, le composite est dit hybride. A côté des composites naturels tels que le bois, l'homme a, depuis l'antiquité, élaboré un grand nombre de matériaux ou de structures composites. Citons, dans le domaine de la construction, les fibres naturelles incluses dans la boue. Les origines des composites datent toutefois des années 1930. Les premières résines et fibres synthétiques ont été développées au cours de cette décennie. Un composite est formé d'un élément appelé renfort qui assure la tenue mécanique et un autre élément appelé matrice qui est généralement une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) et qui assure la cohésion de

la structure et la retransmission des efforts vers le renfort. Les propriétés des matériaux composites résultent principalement :

- Des propriétés des matériaux constituants,
- De leur distribution géométrique,
- De leurs interactions, ...

Ainsi, pour accéder à la description d'un matériau composite, il sera nécessaire de spécifier :

- La nature de constituants et leurs propriétés,
- La géométrie du renfort, sa distribution,
- La nature de l'interface matrice-renfort,

De nos jours, le développement de biomatériaux attire de plus en plus les chercheurs et les industriels. Vu leurs nombreux avantages, ils entrent en forte compétition avec les matériaux traditionnels déjà existants sur le marché. Un biocomposite est un matériau composite dont l'une des parties au moins, renfort ou matrice, est issue de ressources renouvelables [2].

II. L'amidon

Parmi les polymères biodégradables dérivés de la biomasse, l'amidon se classe parmi les polysaccharides. Ce matériau est particulièrement prometteur en raison de ses propriétés avantageuses, de sa large disponibilité et de son coût relativement bas. Synthétisé par photosynthèse par les plantes, l'amidon est ensuite stocké dans les racines, les graines et les fruits, pouvant constituer de 30 à 70 % du poids des céréales [3].

II.1. Définition de l'amidon

L'amidon est un polysaccharide naturel composé d'unités de glucose, se présentant sous forme de granules. Abondant et peu coûteux, il peut être extrait de diverses sources telles que le blé, la pomme de terre, le manioc, le riz et les pois. Parmi celles-ci, les amidons de céréales constituent la source la plus significative. Lorsqu'il est extrait des végétaux, l'amidon se présente généralement sous forme de poudre [4].

II.2. Morphologie des grains d'amidon

Selon son origine botanique, l'amidon natif se manifeste sous forme de grains, caractérisés par des formes variées telles que sphères, ellipsoïdes, polygones, plaquettes et tubules, ainsi que par des dimensions allant de 0,1 à 200 μm [5]. Les variations dans la structure et les propriétés de l'amidon sont liées à des facteurs tels que l'espèce végétale, les conditions de croissance, l'environnement et les mutations génétiques des plantes.

L'amidon, une fois extrait et purifié, se présente sous forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau froide. Selon son origine botanique, cette poudre est composée de grains d'amidon microscopiques et denses ($\approx 1,5$), dont la taille varie entre 1 et 100 μm . Ces grains ont une forme qui dépend de la plante d'origine. Lorsqu'ils sont observés au microscope optique à lumière polarisée, les grains d'amidon apparaissent biréfringents et présentent une structure caractéristique en forme de croix de Malte, dont les branches convergent vers le hile, le point de départ de la croissance du grain (Biot, 1844). La biréfringence est positive, ce qui indique une organisation radiale des chaînes macromoléculaires à l'intérieur du grain.

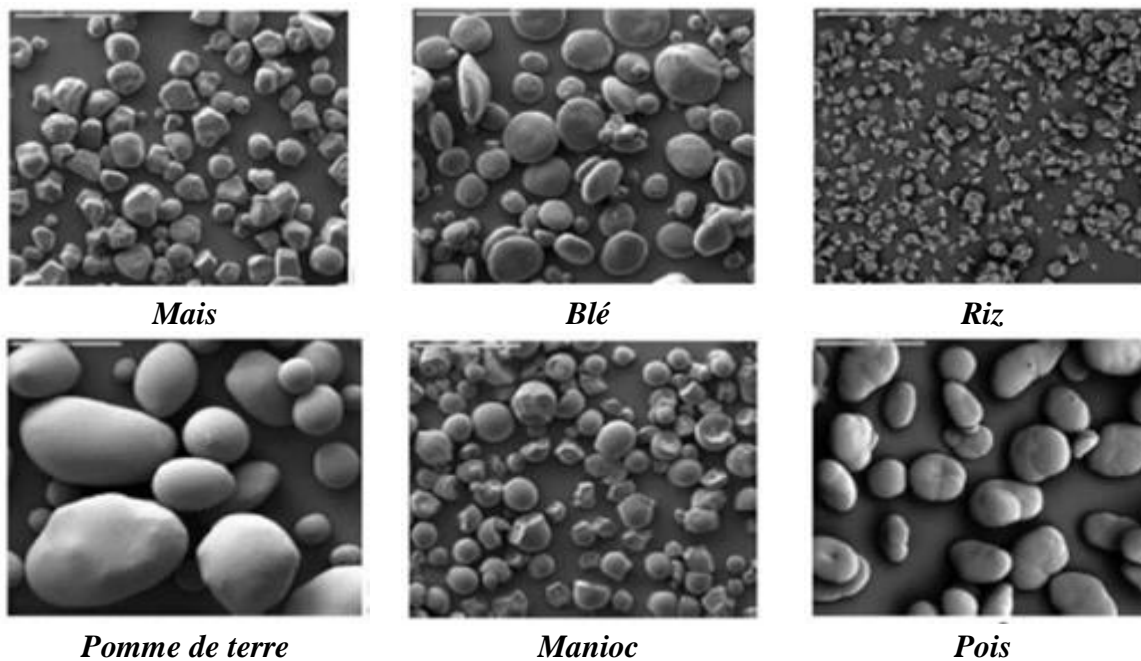


Fig. II.1. Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (grossissement $\times 280$) [6].

II.3. Structure de l'amidon

Une fois extrait des cellules végétales, l'amidon se présente comme un mélange de deux homopolymères d'unités de α -D-glucopyranosyle, accompagné d'une faible proportion de composés non glucidiques tels que des lipides, des protéines et des phosphates. Ces deux homopolymères sont l'amylose et l'amylopectine.

II.3.1. L'amylose

L'amylose est une macromolécule linéaire constituée d'unités de D-glucose reliées par des liaisons α -(1,4). On y trouve cependant quelques chaînes légèrement ramifiées par des liaisons α -(1,6) (< 1 %). Sa masse molaire se situe entre 10^5 et 10^6 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, variant en fonction de son

origine botanique. Le degré de polymérisation (DP) peut aller de 100 à 10 000. Chaque macromolécule d'amylose est terminée par une unité réductrice et une unité non réductrice [7].

II.3.2. L'amylopectine

L'amylopectine est une macromolécule qui présente des similitudes avec l'amylose. Elle est également composée d'unités de D-glucose reliées par des liaisons α -(1,4), mais inclut des chaînes ramifiées connectées par des liaisons α -(1,6) tous les 20 à 25 unités de D-glucose en moyenne. Cette structure entraîne une ramification significative.

La conformation et les liaisons α -(1,4) permettent aux chaînes d'adopter des formes hélicoïdales, avec 6, 7 ou 8 unités de glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène entre les unités glucosyl. C'est ainsi que l'amylose complexée avec l'iode produit une coloration bleue caractéristique en solution iodée. Grâce à l'amylose, l'amidon possède des propriétés filmogènes et peut former des films solides, transparents, isotropes et inodores [8].

L'amylopectine, quant à elle, a une masse molaire pouvant atteindre dix fois celle de l'amylose et constitue le principal composant de l'amidon. Elle présente deux types de chaînes : courtes et longues. Les chaînes courtes s'organisent en double hélices reliées à une chaîne longue, formant ainsi une structure en grappe. Contrairement à l'amylose, l'amylopectine est insoluble dans l'eau. La cristallinité des grains d'amidon est principalement due aux molécules d'amylopectine, organisées en lamelles cristallines. La phase amorphe est composée d'amylose ainsi que des chaînes et des ramifications de l'amylopectine, qui ne sont pas orientées [9]. La représentation de la structure de la macromolécule d'amylopectine et l'amylose sont présentées sur la figure ci-dessous [10] :

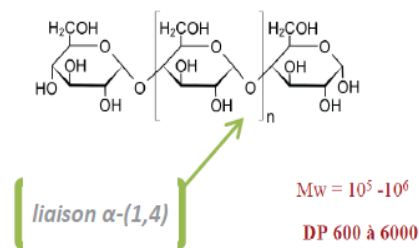


Fig. II.2.a. Structure de l'amylose.

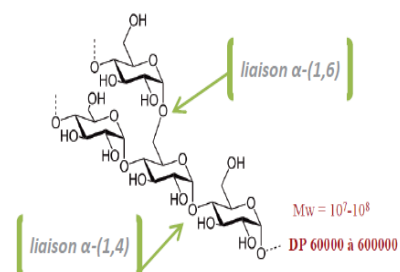


Fig. II.2.b. Structure de l'amylopectine.

Le tableau suivant donne les composants dans différents types d'amidon :

Tab II.1. Composition des différents types d'amidon et leurs caractéristiques physico-chimiques [11].

Amidon	Amylose (%)	Amylopectine (%)	Lipides (%)	Protéines (%)	Minéraux (%)	Teneur en eau (%)
Blé	26-27	67-68	0,63	0,3	0,1	13
Mais	26-28	71-74	0,63	0,3	0,1	12-13
Pomme de terre	20-24	65-85	0,03	0,05	0,3	18-19

Remarquons que les différentes variétés d'amidons sont liées aux plantes dont elles proviennent. Au-delà des longueurs des chaînes, les distinctions entre les amidons proviennent des taux et des rapports d'amylose et d'amylopectine. En général, la plupart des amidons contiennent entre 70 et 85 % d'amylopectine et de 13 à 30 % d'amylose.

II.4. L'amidon de pomme de terre

Les tubercules de pomme de terre renferment environ 15 à 20 % de leur poids en amidon. L'amidon extrait de ces tubercules est particulièrement pur par rapport à celui provenant d'autres sources, car il ne contient pas de matières étrangères telles que des lipides. La fécule de pomme de terre (Stch) se distingue également par plusieurs caractéristiques uniques. Les granules d'amidon varient en taille et possèdent une surface lisse et uniforme. De plus, l'amidon de pomme de terre est riche en phosphates liés de manière covalente et comprend des chaînes longues d'amylopectine et d'amylose à poids moléculaire élevé. Ces propriétés confèrent à la fécule de pomme de terre des qualités exceptionnelles qui en font une matière première idéale pour la production de bioplastiques et de matériaux scientifiques [12].

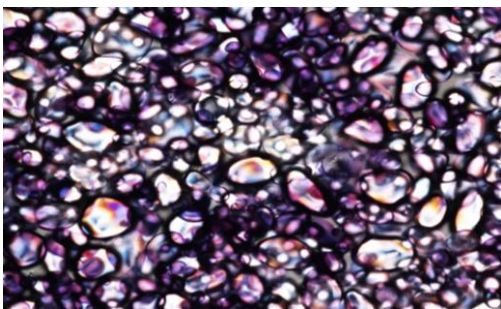
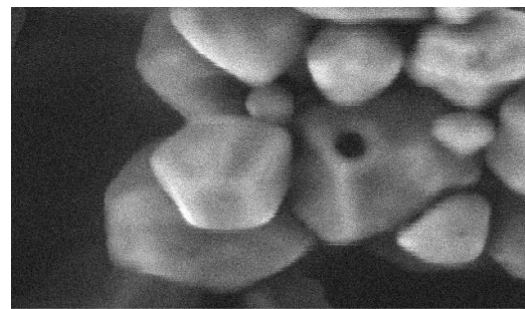


Fig. II.3.a Photo MOP de fécule de la pomme de terre [13].



TM1000-FS_Univ-TLEMCCEN

Fig. II.3.b Photo MEB de fécule de l'amidon de pomme de terre [13].

II.5. Mise en œuvre de l'amidon

Les granules d'amidon sont insolubles à température ambiante dans l'eau en raison des liaisons hydrogène qui maintiennent les chaînes ensemble. Cependant, les amidons présentent une température de gélatinisation d'environ 60 °C, à laquelle le granule perd sa structure cristalline, permettant une solubilisation partielle. Le comportement de l'amidon lors des étapes de chauffage et de refroidissement, est illustré sur la figure suivante [14].

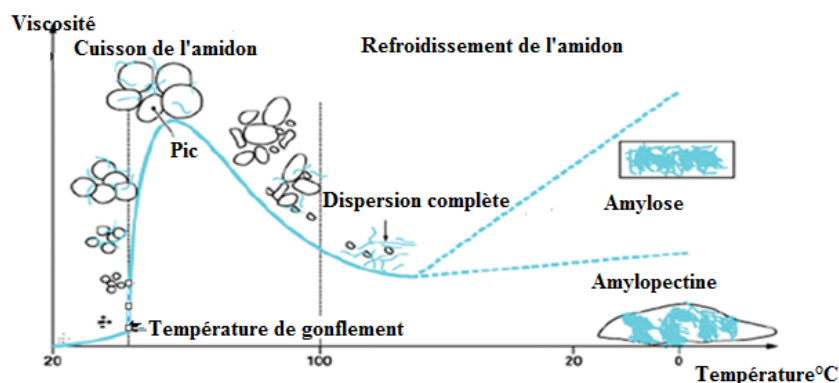


Fig. II.4. Comportement général des amidons à différents cycles de température : gonflement irréversible des granules jusqu'à éclatement puis, libération des petites chaînes solubles jusqu'à la dispersion totale de l'ensemble des chaînes vers 100°C. Séparation des phases amylose et amylopectine au refroidissement de la dispersion complète. [15].

Pour éviter la séparation de phase entre l'amylose et l'amylopectine, il est essentiel de ne pas trop chauffer tout en maintenant une température suffisamment élevée pour permettre le gonflement des grains d'amidon et leur solubilisation. L'amidon de pomme de terre a une température de gélatinisation allant 65 °C à 80°C.

La méthode de solvant consiste à évaporer une solution de polymère dans un moule ou un plan horizontal, ce qui permet d'obtenir, après évaporation complète du solvant, un résidu solide sous forme de film. L'amidon, lorsqu'il est gonflé à une certaine température dans l'eau, se prête bien à cette technique de mise en forme. Cependant, l'amidon de pomme de terre seul est cassant et nécessite l'ajout d'un plastifiant pour en faciliter la manipulation [16].

II.6. Transformation de l'amidon

À l'exception des cas où l'amidon natif est utilisé comme charge, toutes les autres applications reposent sur la destruction de la structure cristalline. Cela peut être facilement réalisé par extrusion en milieu condensé (plastification) ou par solubilisation en solution (gélatinisation). L'amidon natif présente une température de transition vitreuse (T_g) plus élevée que sa température de décomposition thermique ($T_d \approx 200$ °C), en raison des fortes interactions dues aux liaisons hydrogène entre les chaînes. Lorsque l'amidon subit une

transformation et devient majoritairement amorphe, la température de transition vitreuse (T_g) diminue, ce qui rend possible son utilisation dans les procédés conventionnels des polymères synthétiques, telles que l'extrusion et l'injection. Les différentes étapes menant à la formation d'un film d'amidon les suivants :

II.6.1. La sorption de l'amidon

Le phénomène de sorption s'explique par la fixation de molécules d'eau, par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes, sur les groupements hydroxyles de l'amidon. Dès le commencement de l'adsorption, les molécules d'eau rompent les liaisons existantes entre les groupes hydroxyles présents sur les chaînes d'amidon, établissant ainsi un pontage par des liaisons hydrogènes ayant pour effet une dilatation du réseau macromoléculaire [17].

II.6.2. La gélatinisation de l'amidon

La gélatinisation est un terme employé pour décrire les changements irréversibles qui accompagnent la destruction de la structure du granule d'amidon. Xie et al ont proposé plusieurs étapes pour le phénomène de gélatinisation [18] :

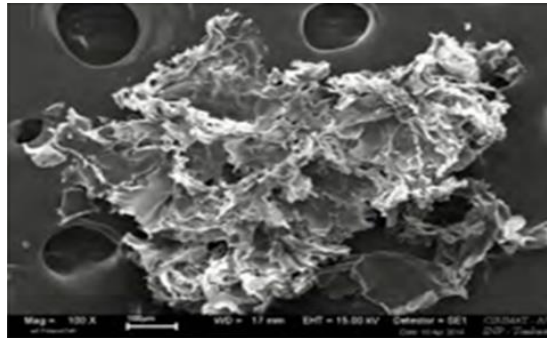


Fig. II.5. L'amidon de pomme de terre gélatinisé [19].

- *La diffusion du plastifiant* : en présence de cisaillement et de chauffage, le plastifiant entre dans les granules, occupant les espaces vides et les zones peu denses (amorphes), sans casser les liaisons hydrogènes entre couches.
- *L'amylose s'infiltré dans le plastifiant* : les chaînes d'amylose commencent à bouger et s'extirpent du granule par diffusion.
- *Le gonflement du grain* : après la migration des chaînes d'amylose dans le plastifiant, le granule commence à gonfler et à perdre la biréfringence. Cela va entraîner la création d'espace nécessaire pour la fusion de la partie cristalline et l'augmentation de l'entropie du système.

- *La fusion de la cristallinité* : les doubles hélices de l'amylopectine se désenroulent, évoluant d'une structure semi-cristalline à une structure amorphe analogue à celle de l'amylose.
- *La plastification ou gélation* : les chaînes libérées d'amylose ou d'amylopectine commencent à former de nouvelles liaisons hydrogènes, formant un nouveau réseau de polymère.

II.6.3. Plastification de l'amidon

L'amidon sous forme de granules a peu d'applications dans l'industrie. À l'état natif, il présente une température de fusion supérieure à sa température de dégradation, ce qui est dû à la densité des interactions hydrogène intermoléculaires. Il est donc nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique à l'aide de procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères. Cette transformation s'effectue par l'incorporation d'un plastifiant et par des traitements hydro-thermiques et/ou thermo-mécaniques, entraînant la destruction de la structure cristalline de l'amidon.

Comme illustré sur le schéma ci-dessous, le plastifiant (molécules bleues) s'insère par diffusion entre les chaînes d'amidon, rompt les liaisons hydrogène inter-chaînes et crée de nouvelles liaisons hydrogène amidon/plastifiant. Cela augmente considérablement la mobilité des chaînes macromoléculaires, entraînant une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) et de la température de fusion (T_f). En présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, un granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et se solubilise [20].

L'amidon possède ainsi des propriétés thermoplastiques qui se développent lors de la déstructuration du granule natif en présence d'eau et de plastifiants, sous contraintes thermomécaniques. Cette déstructuration aboutit à un mélange homogène d'amidon plastifié, qui peut être mis en forme par des techniques traditionnelles de plasturgie (injection, extrusion). Les plastifiants utilisés sont généralement des polyols (glycérol, sorbitol, etc.) ou leurs mélanges, qui ont un point d'ébullition élevé et ne s'évaporent pas durant le processus. [21, 22]

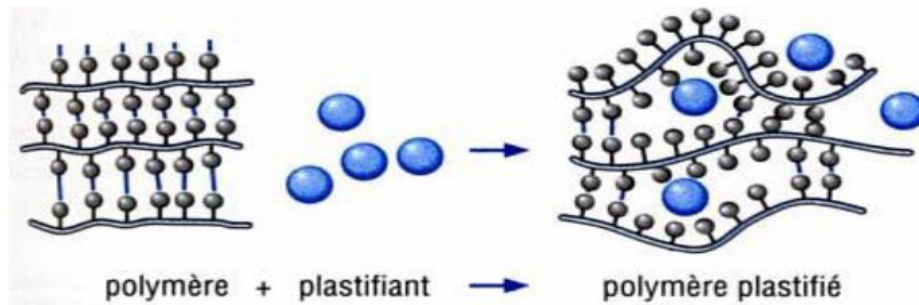


Fig. II.6. Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [23].

II.6.4. Rétrogradation de l'amidon

La rétrogradation, dans le domaine des films à base d'amidon, désigne le processus par lequel les chaînes d'amylose et d'amylopectine, après gélification, se réorganisent et forment des structures cristallines plus ordonnées au fil du temps. Cela se produit généralement lors du refroidissement ou du stockage des films, entraînant une augmentation de la cristallinité et une perte de l'hydratation. Ce phénomène peut affecter les propriétés mécaniques et la flexibilité des films, les rendant plus fragiles et moins maniables. La rétrogradation est souvent un défi dans le développement de films à base d'amidon, car elle peut compromettre leur performance et leur durabilité [24].

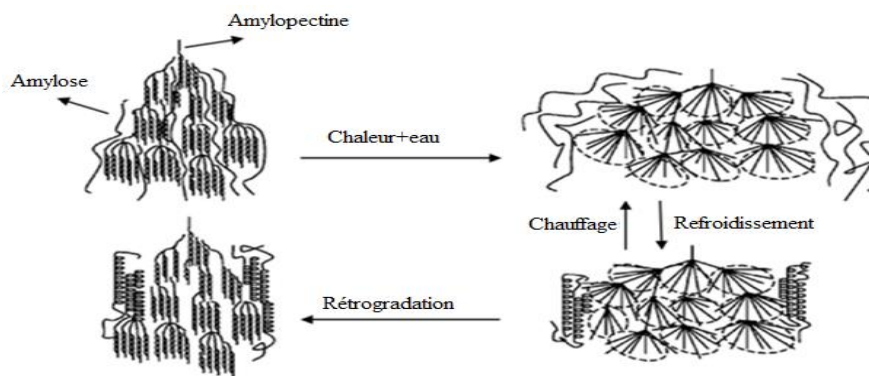


Fig.II.7. Représentation schématique de la transition de phase de l'amidon pendant la gélatinisation et la rétrogradation [25].

II.7. Les applications de l'amidon

L'amidon possède de nombreuses applications en tant que matériau brut dans l'industrie. Dans sa forme granulaire native, ses utilisations restent relativement limitées. Cependant, grâce à des modifications physiques ou chimiques, l'amidon trouve des applications variées dans de nombreux produits industriels, notamment dans les textiles, les ingrédients

alimentaires et les bioplastiques. Le tableau ci-dessous résume les différentes applications de l'amidon dans divers secteurs d'activité.

Tab II.2. Les utilisations de l'amidon dans l'industrie. [26]

Industrie	Utilisation d'amidon
Adhésif	Production d'adhésif
Agrochimique	Paillis, livraison de pesticides, enrobages de semences
Produits de beauté	Poudres pour le visage et le talc
Détergent	Surfactants, constructeurs, co-constructeurs
Aliments	Modificateur de viscosité, agent de placage
Médical	Extendeur/substitut de plasma
Forage pétrolier	Modificateur de viscosité
Médicaments	Diluant, liant, administration de médicament
Plastiques	Enduit biodégradable
Textile	Dimensionnement, finition et impression, résistance au feu

III. Généralités sur les argiles

En tant que matière première, l'argile se compose d'un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux d'une composition très variée.

Les argiles, qu'elles soient naturelles ou synthétiques, forment une large famille de charges minérales en feuillets, organisées en mille-feuilles. L'espace entre ces feuillets, appelé espace inter foliaire, peut être électriquement neutre ou chargé positivement, comme c'est le cas pour les smectites. Une argile se compose de plaquettes hexagonales irrégulières, chargées négativement, et d'un espace inter lamellaire contenant des cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) qui équilibrent les charges [27].

Chaque feuillet est constitué de couches d'octaèdres et de tétraèdres, avec des cavités hexagonales. Les unités tétraédriques sont formées de groupements SiO_4 , tandis que les unités octaédriques contiennent des oxydes métalliques (Al, Fe, Mg). Ces unités se présentent généralement dans un rapport de 2/1 (deux tétraèdres pour un octaèdre) ou de 1/1, ce qui détermine le type de phyllosilicates [28].

L'intérêt croissant pour l'étude des argiles dans de nombreux laboratoires à travers le monde est justifié par leur abondance naturelle, la grande surface qu'elles présentent, la charge électrique sur cette surface, et surtout, la capacité d'échange des cations interfoliaires. Ces cations compensateurs jouent un rôle important dans l'hydratation, le gonflement, la plasticité et la thixotropie des argiles, leur conférant ainsi des propriétés hydrophiles.

III.1. Les smectites

Ce type de phyllosilicates est formé de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux les plus significatifs de cette famille incluent la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. Ces argiles se composent de particules plates présentant une grande extension latérale, avec des diamètres variant de quelques microns à plusieurs centaines de microns. Ces particules sont constituées d'un empilement de feuillets unitaires, créant ainsi une structure spatiale évoquant un « jeu de cartes » [29].

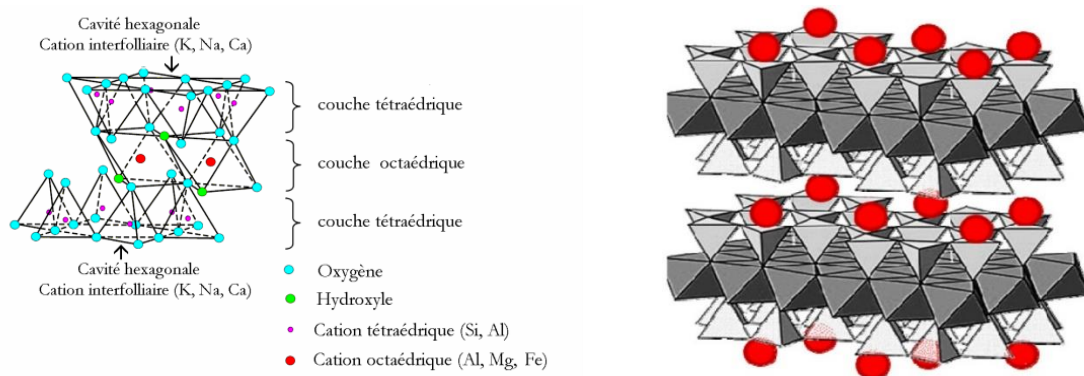


Fig.II.8. a. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate [29]. **Fig.II.8. b.** Structure de la smectite [29].

L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 12,99 Å. Des molécules d'eau peuvent s'intercaler dans l'espace interfoliaire, et le degré d'hydratation varie selon la nature du cation hydraté et l'humidité relative. Cette capacité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à qualifier ces argiles "d'argiles gonflantes".

Les études électrocinétiques sur les smectites montrent qu'à partir d'un pH supérieur à 2 ou 3, ces minéraux possèdent une charge négative à leur surface, compensée par des cations appelés "compensateurs". Cette charge de surface provient principalement de substitutions isomorphiques dans le réseau cristallin, où des cations métalliques sont remplacés par des cations de même taille, mais de charge inférieure. On parle souvent de charge structurale permanente, qui est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau.

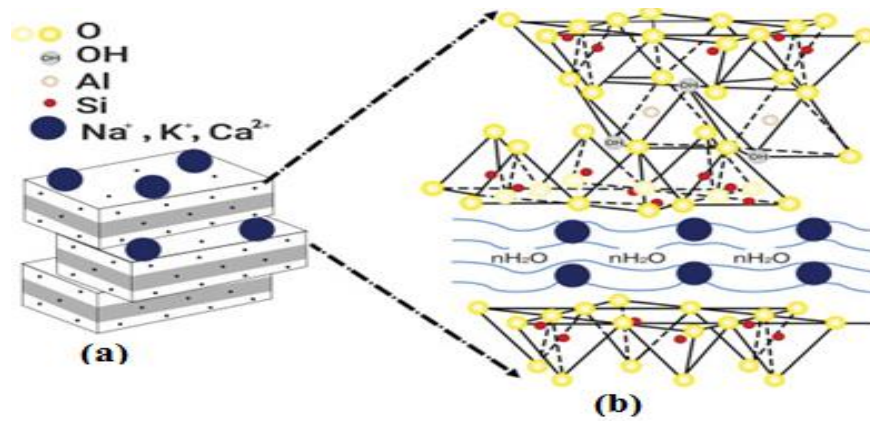


Fig.II.9. (a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. (b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite [30].

D'autres facteurs contribuent également à la formation de la charge de surface, telles que des imperfections dans le réseau cristallin, des liaisons rompues en bordure des particules, ou la présence d'hydroxyles structuraux à la surface. Pour les phyllosilicates, les espaces entre les feuillets peuvent être vides ou occupés. Ils sont vides lorsque les feuillets sont neutres, mais remplis de cations lorsque les feuillets présentent un déficit de charge dû à des substitutions isomorphiques. Ces cations rétablissent l'électroneutralité du système et assurent également la liaison ionique entre les feuillets adjacents.

Ces cations peuvent être à l'état sec ou hydratés, les plus courants étant Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ et Li⁺. Dans le cas des smectites, où les cations compensateurs sont hydratés et où un film d'eau se forme entre les feuillets, on parle de minéraux expansibles. L'une des propriétés clés de ces minéraux est leur capacité à se disperser au contact de l'eau, formant des suspensions plus ou moins stables. En général, les cations interfoliaires peuvent être échangés contre des cations organiques et minéraux présents dans les solutions en contact avec le phyllosilicate [31].

III.2. La bentonite

La bentonite (Bt) est un matériau argileux naturel, composé principalement de 85 % de montmorillonite, des particules minérales très fines. Cette dernière a été découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). En contact avec l'eau, la bentonite est généralement plastique, mais elle devient dure après déshydratation [32].



Fig. II.10.a. Photo de la roche de la bentonite. [33]

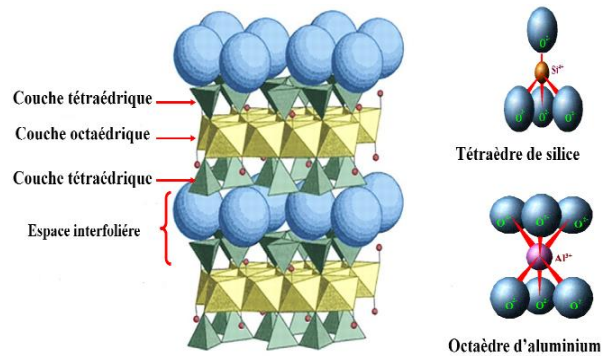


Fig.II.10. b. Structure de la bentonite.[32]

Ce matériau se présente comme une roche tendre, friable et très douce au toucher, avec des teintes blanches, grises ou légèrement bleues. Elle est caractérisée par une forte capacité d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques.

Cette définition repose sur les notions de "plasticité" et de "durcissement" des argiles. En général, les argiles se forment principalement par l'altération des roches et évoluent continuellement à l'échelle géologique, passant d'un minéral argileux à un autre et modifiant leurs propriétés en fonction de l'environnement. L'argile, abondante à la surface de la Terre, se retrouve également dans certaines météorites.

III.2.1. Composition de la bentonite

La bentonite est principalement constituée de montmorillonite, mais peut également contenir d'autres minéraux naturels appelés « minéraux argileux » (quartz, feldspaths, oxyde de fer, oxyde titane, oxyde terreux et alcalinoterreux, etc.) [34].

Dans une argile, les minéraux argileux à plus fortes teneurs sont :

- La silice (quartz, cristobalite, tridymite)
- Les oxydes et hydroxydes d'aluminium (corindon, gibbsite, diaspore, boehmite, ...)
- Les carbonates (dolomite, giobertite, sidérite, calcite, aragonite, ...)

III.2.2. Microstructure de la bentonite

La montmorillonite (MMT) composé majoritaire de la bentonite se compose de feuillets formés d'une couche d'octaèdre Al_2O_3 (couche octaédrique) située entre deux couches de tétraèdres SiO_2 (couches tétraédriques). Les montmorillonites ont la particularité de présenter

différents niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. Nous présentons dans cette partie les différents « objets » caractéristiques de cette structure multi-échelle [35].

De plus, des substitutions isomorphiques peuvent survenir, notamment au niveau des sites octaédriques des feuillets, où des ions Al^{3+} peuvent être remplacés par des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Les feuillets de montmorillonite sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfoliaire, qui est régie par les forces de Van der Waals. Lorsqu'un état exfolié est atteint, les feuillets présentent alors une surface spécifique très élevée, pouvant atteindre $700 \text{ m}^2/\text{g}$ [36].

III.2.2.1. Le feuillet

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

Dans la famille de smectites, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électron par maille, selon la localisation des substitutions, et le taux d'occupation des couches octaédriques. La montmorillonite possède environ 0,3 à 0,4 électron par maille. Les cations compensateurs à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. On emploie généralement les termes de montmorillonite « calcique » et de montmorillonite « sodique » pour faire référence à la nature de ces cations [37].

III.2.2.2. La particule primaire

Elle est constituée de cinq à dix feuillets empilés, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante, c'est-à-dire que lorsqu'une montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté et il y a moins de feuillets dans une particule. La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. Ce type de localisation des charges empêche les cavités hexagonales de deux feuillets adjacents de se superposer. L'arrangement global des feuillets, au sein d'une particule primaire de montmorillonite, est donc turbostratique. Ils présentent un désordre dans le plan ($x ; y$) mais sont tous perpendiculaires à la direction z [38].

III.2.2.3. L'agrégat

C'est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns. Cette structure multi-échelle développe différents niveaux de porosité qui expliquent l'aptitude de la montmorillonite au gonflement. L'absorption d'eau se fait à plusieurs niveaux : par l'hydratation des cations compensateurs mais aussi par capillarité au sein des galeries et des porosités inter particulaires et inter agrégats. Les carbonates (dolomite, giobertite, sidérite, calcite, aragonite...) [39].

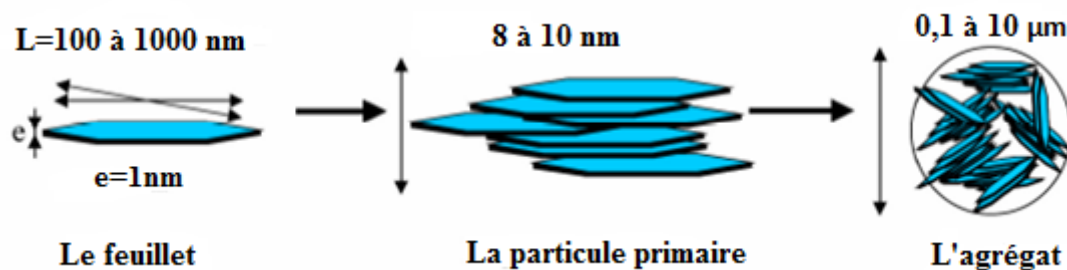


Fig.II.11. Structure multi-échelle de la montmorillonite [40].

III.3. Types de bentonite

Il existe deux types principaux de bentonite ; on site :la bentonite sodique et la bentonite calcique.

III.3.1. Bentonite sodique

La bentonite sodique, également composée de montmorillonite, contient principalement des cations de sodium. Elle possède une plus grande capacité d'expansion et d'absorption d'eau par rapport à la bentonite calcique. Cette forme de bentonite est souvent utilisée dans des applications nécessitant une forte viscosité, comme dans la formulation de boues pour le forage, et dans des produits comme les masques cosmétiques et les argiles pour la purification. Possède une capacité de gonflement élevée et une excellente capacité d'absorption [41].

III.3.2. Bentonite calcique

A une capacité de gonflement plus faible mais est plus stable chimiquement. La bentonite calcique est une argile absorbante principalement composée de montmorillonite, un minéral du groupe des phyllosilicates. Elle est caractérisée par sa capacité à gonfler au contact de l'eau et contient principalement des cations de calcium. Utilisée dans divers domaines, elle est

appréciée pour ses propriétés de liant, de gélification et d'adsorption, notamment dans l'industrie alimentaire, la cosmétique, et la construction [42].

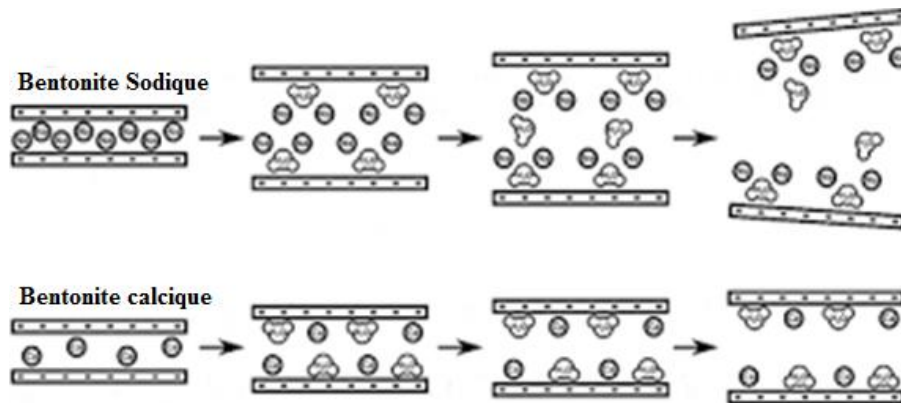


Fig.II.12. Schéma représente le gonflement de la bentonite sodique et calcique [40].

III.4. Les caractéristiques physiques de la bentonite

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

La capacité d'échange cationique de la bentonite est l'un des paramètres clés à prendre en compte lors de la modification des propriétés hydrophiles de la montmorillonite naturelle. Elle indique la capacité de l'argile à échanger ses cations compensateurs situés dans son espace interfoliaire.

Elle se définit comme étant le nombre de cations monovalents pouvant remplacer les cations compensateurs pour neutraliser la charge négative de 100 grammes d'argile sèche. Elle est généralement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g). La détermination de cette valeur peut être effectuée par plusieurs méthodes. En général, on immerge la montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, suivie d'une analyse élémentaire pour évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution [43]. En règle générale, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite se situe entre 80 et 150 meq/100g.

- *Substitutions isomorphiques (CEC interne)* : La substitution la plus courante est celle de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique, représentant le mécanisme principal d'échange pour la montmorillonite. Dans ce cas, la distance entre les sites négatifs de la couche octaédrique et les cations échangeables à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique peuvent également se produire [44].

- *Phénomènes de bordure (CEC externe)* : Aux bords d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène dans la couche tétraédrique, ainsi que celles de l'aluminium et de l'oxygène dans la couche octaédrique, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent, entraînant la formation de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, selon le pH, peuvent capturer ou libérer des protons. Ces protons peuvent être échangés contre d'autres cations. Le nombre et la nature des charges de bordure dépendent directement du Ph. Langmuir [45] a montré que ces charges de bordure deviennent plus significatives lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20 % de la capacité totale d'échange d'une smectite [46].

En résumé, la charge négative des particules argileuses est compensée par l'adsorption de cations, principalement du sodium et du calcium dans le cas des smectites. Ces contre-ions se trouvent à la fois sur les surfaces externes des particules et entre les feuillets unitaires. Ces cations peuvent être échangés avec d'autres, présents dans le système, permettant ainsi de définir une capacité d'échange cationique pour un échantillon donné. Cette capacité dépend du pH de la solution et est généralement mesurée à pH neutre, ce qui facilite la comparaison des différentes données expérimentales [48].

III.4.2. Surface spécifique

Les montmorillonites présentent une surface spécifique très élevée, variant de 600 à 800 m²/g, ainsi qu'une grande anisotropie, ce qui les rend particulièrement intéressantes pour la fabrication de nanocomposites.

La surface spécifique est mesurée expérimentalement en ajoutant progressivement un réactif à une suspension aqueuse jusqu'à atteindre la saturation. Ce réactif doit interagir de manière spécifique avec l'argile étudiée, et son volume est directement lié à la surface spécifique, en particulier aux surfaces des espaces inter foliaires [38].

III.4.3. Propriétés de gonflement

Le gonflement se définit comme la séparation des feuillets jusqu'à atteindre une distance inter foliaire d'équilibre sous une pression donnée. Pour certaines montmorillonites sodiques, cette distance peut atteindre 100 Å à pression atmosphérique. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de la montmorillonite sera prononcé, car leur forte hydratabilité réduit les forces attractives entre les feuillets. Le gonflement de la montmorillonite se divise en deux phases [49] :

III.4.3.1. Gonflement cristallin

Également désigné comme gonflement en présence de vapeur d'eau, ce phénomène permet d'augmenter la distance inter foliaire de 9,6 à 20 Å. Cet effet est directement lié au nombre de couches d'eau absorbées entre les feuillets de montmorillonite. Il est important de noter qu'une argile séchée à une température de 105 °C présente généralement une distance basale d'environ 12 Å, ce qui indique la présence d'eau liée entre ses feuillets [49].

III.4.3.2. Gonflement macroscopique (ou libre)

Dans ce second type, la distance inter lamellaire peut atteindre 100 Å. Contrairement au gonflement cristallin, l'eau pénètre également dans les pores inter particulaires et entre les agrégats [49].

III.5. Les propriétés physiques et chimiques de la bentonite

- **Gonflement** : La bentonite sodique peut absorber plusieurs fois son poids en eau, ce qui la fait gonfler considérablement.
- **Viscosité** : En présence d'eau, elle forme une suspension visqueuse.
- **Adsorption** : Elle a une forte capacité d'adsorption des ions et des molécules, ce qui en fait un bon agent de purification et de clarification.
- **Plasticité** : Elle est très plastique, ce qui signifie qu'elle peut être moulée et façonnée facilement lorsqu'elle est humide.

III.6. Applications de la bentonite

La bentonite, un matériau naturel, trouve des applications dans de nombreux secteurs industriels en raison de ses propriétés uniques, telles que sa grande surface spécifique, sa capacité d'échange cationique et sa capacité à se gonfler en présence d'eau. Dans l'industrie de la construction, elle est utilisée pour fabriquer des boues de forage, essentielles pour les forages de puits de pétrole et de gaz, ainsi que pour assurer l'étanchéité des bassins et des digues. En agriculture, elle sert d'additif dans l'alimentation animale pour lier les mycotoxines, contribuant ainsi à une meilleure digestion des animaux [50]. Dans les industries pharmaceutique et cosmétique, la bentonite est prisée pour ses propriétés absorbantes et apaisantes, notamment dans les produits de soins de la peau. Elle est également un composant clé dans le traitement de l'eau, où elle est utilisée pour clarifier l'eau potable et traiter les eaux usées grâce à sa capacité à adsorber les contaminants [51]. Dans l'industrie du

papier, la bentonite est un agent de rétention et améliore la clarification des suspensions de papier. Sur le plan environnemental, les nanocomposites à base de bentonite jouent un rôle majeur dans la dépollution de l'eau et des sols, grâce à leur grande capacité d'adsorption des contaminants, ce qui les rend efficaces pour la purification. En outre, dans le domaine de l'emballage, la bentonite est incorporée dans des matériaux pour améliorer leurs propriétés barrières et leur résistance à l'humidité, réduisant ainsi la perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau, ce qui prolonge la durée de conservation des aliments emballés [52].

III.7. Avantages de la bentonite

- Renforcement des polymères : La bentonite est utilisée pour renforcer les polymères, améliorant ainsi leurs propriétés mécaniques, thermiques et barrières.
- Amélioration de la résistance à la traction, augmentation de la stabilité thermique, réduction de la perméabilité aux gaz.
- Amélioration de la dispersion des nanoparticules, optimisation des propriétés structurelles et fonctionnelles.
- Les nanocomposites à base de bentonite peuvent être fabriqués en dispersant des nanoparticules de bentonite dans une matrice polymère, créant ainsi des matériaux avec des propriétés améliorées.
- Grande surface spécifique : Permet une meilleure interaction avec la matrice polymère.
- Capacité d'échange cationique : Facilite la modification chimique et la compatibilité avec divers polymères.
- Capacité à se gonfler : Améliore la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère.
- Excellente capacité de gonflement et d'absorption.
- Non toxique et naturelle.
- Facile à utiliser et polyvalente.

IV. Les polyols – les plastifiants

IV.1. La notion de plastifiant

Dans le domaine des biofilms, qui sont des films minces fabriqués à partir de polymères naturels et biodégradables, les plastifiants jouent un rôle clé pour améliorer la flexibilité, la résistance mécanique et la durabilité.

Son pouvoir plastifiant est particulièrement efficace à des températures faibles (~ 60 °C), grâce à sa masse molaire relativement faible et à son grand nombre de groupes hydroxyles par molécule. Cependant, un problème majeur avec l'amidon plastifié au glycérol est sa sensibilité à la rétrogradation. D'autres polyols, comme les glycols, le sorbitol, le xylitol, ainsi que des sucres tels que le saccharose, le fructose ou le glucose, sont également utilisés pour plastifier l'amidon.

Des mélanges de polyols sont également explorés. Par exemple, Qiao et al., ont combiné le glycérol avec des polyols de masse molaire plus élevée, tels que le xylitol, le sorbitol ou le maltitol. Ils ont constaté que l'ajout d'un plastifiant à haute masse molaire à un plastifiant conventionnel (le glycérol) améliorerait la stabilité thermique et la résistance à la rupture. Follain et al., ont étudié l'impact de l'ajout de maltose sur les propriétés mécaniques du système amidon/glycérol/eau, observant que le maltose agissait comme un co-plastifiant efficace lorsque la concentration de glycérol dépassait le point de saturation de l'amidon. Ils ont également noté une augmentation de la déformation à la rupture jusqu'au point de saturation, suivie d'une diminution.

Les polyols sont des composés chimiques utilisés comme substituts de sucre et comme ingrédients dans la fabrication de matériaux comme les mousses, les revêtements, les adhésifs, et les élastomères

IV.2. Quantité de plastifiant

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

IV.2.1. Saturation

Une saturation des sites hydroxyles de l'amidon se produit lorsque la concentration en plastifiant dépasse 30 %. Taguet, Huneault et Favis [53] ont observé qu'à des concentrations élevées de glycérol, une fine couche de glycérol d'une épaisseur de 10-20 nm se forme autour de la phase dispersée d'amidon dans les mélanges. Cela peut influencer l'interface des polymères et le processus de compatibilisation en raison de la saturation de l'amidon. Cette saturation constitue un critère déterminant, car la présence de zones riches en plastifiant ou la migration du plastifiant à l'interface a des conséquences sur l'efficacité du compatibilisant. Ainsi, une teneur en plastifiant de 30 % devrait permettre une plastification efficace de l'amidon, tout en prévenant sa dégradation thermique et la saturation des sites hydroxyles de l'amidon thermoplastique [54].

IV.2.2. Contrôle de la viscosité

La quantité de plastifiant ajoutée à l'amidon permet de contrôler la viscosité du système pendant l'extrusion. Une faible quantité de plastifiant ne modifie pas suffisamment la viscosité de l'amidon. En microcompoundeur, l'extrusion est limitée par une force maximale de 10 000 N, une limite qui est rapidement atteinte lorsque la teneur en plastifiant est inférieure à 20 %. Bien que l'extrusion soit possible avec moins de matière dans le microcompoundeur, cela réduit le taux de remplissage. Sur cette base, cette étude choisit une teneur en plastifiant de 30 % [40].

IV.3. Types de polyols

Malgré les nombreux avantages associés aux polyols, il est impératif de reconnaître que certaines personnes peuvent éprouver des inconforts gastro-intestinaux lorsqu'elles consomment ces substances en grande quantité, soulignant ainsi la nécessité d'une consommation prudente. Chacun de ces polyols possède des caractéristiques et des applications distinctes, qui seront détaillées dans les sections suivantes.

Tab II.3. Les différents types des polyols et ses applications.

Plastifiants	Caractéristiques	Applications
Sorbitol	Présent fréquemment dans divers fruits	D'agent édulcorant et d'humectant dans les formulations alimentaires
Mannitol	Faible valeur calorique	Produits sans sucre
Xylitol	Le plus sucré	Possède des propriétés bénéfiques pour la santé dentaire et démontre une efficacité dans la réduction des caries.
Érythritol	Caractérisé par son absence de calories	Il est souvent incorporé dans des produits destinés à une réduction de l'apport calorique, y compris divers aliments et boissons.
Lactitol	Se caractérise par un niveau de douceur inférieur à celui du saccharose	Utilisé dans la production de produits à faible teneur en calories et sans sucre.
Maltitol	Présente un profil de douceur comparable à celui du saccharose	Utilisé dans la formulation de chocolats sans sucre.
Isomalt	Est connu pour son faible indice glycémique	Présent dans les formulations de bonbons durs et les produits sans sucre.

Acide citrique	Il permet d'améliorer la résistance mécanique et de réduire la solubilité à l'eau des biofilms.	Conduire à la formation de biofilms plus stables et plus résistants, adaptés aux emballages alimentaires.
Triacétine	Améliore la flexibilité et réduit la tendance des films à se rétracter.	L'avantage de maintenir la flexibilité des films même à faible humidité, ce qui la rend idéale pour les emballages alimentaires.
Polyéthylène glycol	Améliorer la souplesse et la maniabilité des matériaux à base de biopolymères.	Permet de produire des biofilms plus homogènes avec une meilleure élasticité, bien que des proportions élevées puissent diminuer la solidité mécanique.
Urée	Améliorer la flexibilité et réduire la cristallinité des matériaux. Il agit en perturbant les liaisons hydrogène entre les molécules du biopolymère,	Ce qui rend les films plus flexibles, bien qu'ils puissent devenir plus sensibles à l'humidité.
Glycérol	Réduit la fragilité des biofilms en augmentant leur élasticité	Améliore les propriétés mécaniques, rhéologiques et optiques

IV.4. Le glycérol

Le glycérol est le plastifiant le plus fréquemment utilisé pour les biofilms, en particulier pour les films à base de biopolymères comme l'amidon, la gélatine et la cellulose. Sanyang et al. (2016) expliquent que le glycérol réduit la fragilité des biofilms en augmentant leur élasticité, ce qui améliore considérablement leurs propriétés mécaniques et leur transparence. Cependant, une concentration excessive de glycérol peut entraîner une perméabilité accrue à la vapeur d'eau [55].

Il est efficace pour réduire les interactions intermoléculaires entre les chaînes polymères, ce qui accroît la flexibilité du matériau et diminue sa fragilité. Il est donc essentiel de favoriser les liaisons hydrogènes entre l'amidon et le plastifiant. Étant donné sa structure polysaccharidique, l'amidon utilise des polyols comme plastifiants, notamment le glycérol et le sorbitol. La compatibilité entre le plastifiant et la matrice est cruciale, et il est important que la stabilité des deux composants soit équivalente, surtout dans le procédé par solvant, où la matrice et le plastifiant doivent sécher simultanément. Bien que l'urée soit également mentionnée dans la littérature, le glycérol demeure le plastifiant privilégié pour l'amidon.

Le glycérol a été choisi comme plastifiant pour les films d'amidon. Sa formule chimique est illustrée sur la figure ci-dessous. C'est un liquide visqueux, transparent et soluble dans l'eau. Les plastifiants pour l'amidon sont généralement utilisés à des taux massiques variant entre 5 et 25 % selon la littérature. Bien que le glycérol améliore les propriétés mécaniques, des concentrations supérieures à 30 % rendent les films d'amidon glycérol collants. Le glycérol utilisé provient de Sigma Aldrich© et a une pureté de 99 % [56].

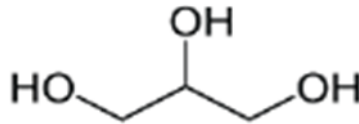


Fig. II.13. Formule semi développée du glycérol [56].

V. Les surfactants-tensioactif ou agent de comptabilisation

V.1. Définition des tensioactifs

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles, constituées de deux parties de polarités différentes. Ils possèdent une tête hydrophile, qui est soluble dans l'eau et dans les milieux polaires, ainsi qu'une partie hydrophobe, composée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées, qui est insoluble dans l'eau. Pour les tensioactifs commerciaux, la partie apolaire est généralement constituée de mélanges de chaînes hydrocarbonées de différentes longueurs. Ces tensioactifs proviennent principalement de trois sources : la pétrochimie, les huiles végétales et les graisses animales. Les deux dernières sources offrent des mélanges de chaînes hydrocarbonées aliphatiques linéaires, comportant entre 8 et 19 atomes de carbone. Les groupements hydrocarbonés d'origine pétrochimique peuvent présenter des variations en longueur de chaîne ou des ramifications, selon le procédé de synthèse utilisé.

V.2. Propriétés fondamentales des agents tensioactifs

Les agents tensioactifs sont des molécules capables de modifier les propriétés d'une interface (liquide/air ou liquide/liquide) en abaissant la tension superficielle ou interfaciale. Un tensioactif présente deux affinités, illustrées par ses deux parties essentielles : une partie hydrophile, souvent un groupe fonctionnel comme un sulfate ou un sulfonate, qui interagit fortement avec les solvants polaires, notamment l'eau, et une partie hydrophobe, composée de groupes hydrocarbonés. Pour conserver leur caractère surfactif, ces molécules doivent avoir

une affinité suffisante à la fois pour l'eau et pour l'huile ; sinon, l'une de ces affinités l'emportera sur l'autre.

V.2.1. La concentration micellaire critique (CMC)

Lorsqu'un tensioactif a une partie hydrophile de poids moléculaire élevé, il est qualifié d'agent tensioactif de type polymère. La capacité d'association des tensioactifs se développe à partir d'une concentration critique appelée concentration micellaire critique (CMC). Les micelles, structures d'association semblables à des polymères, résultent d'une énergie libre plus faible des molécules de surfactant par rapport à leur état en solution. La micellisation est le résultat d'un compromis entre les forces qui favorisent l'extraction du surfactant de la phase aqueuse, comme l'effet hydrophobe, et celles qui favorisent sa dissolution dans l'eau ou qui s'opposent à la formation de micelles.

La concentration micellaire critique est souvent utilisée pour mesurer l'hydrophilie relative d'un tensioactif ou d'un mélange dans un environnement physico-chimique donné. L'hydrophilie d'un mélange de surfactants dépend des interactions entre leurs groupes polaires et l'eau, ainsi que des interactions entre ces groupes eux-mêmes. Les micelles jouent un rôle essentiel dans les propriétés des solutions de surfactants et leur capacité à solubiliser.

V.2.2. La solubilisation micellaire

La solubilisation micellaire est un processus par lequel une substance peu soluble ou insoluble dans un solvant, comme l'eau, devient soluble grâce à la présence de micelles dans une solution aqueuse, généralement à une concentration supérieure à la concentration micellaire critique (CMC). Dans une solution aqueuse, les queues hydrophobes des surfactants s'agrègent pour former un cœur hydrophobe, entouré par les têtes hydrophiles orientées vers le solvant. Ce cœur hydrophobe peut encapsuler des molécules non polaires, augmentant ainsi leur solubilité dans un milieu aqueux [57].

La solubilisation micellaire peut se produire par divers mécanismes, permettant de dissoudre de l'huile dans de l'eau, de dissoudre des composés organiques non polaires dans des solutions aqueuses en utilisant des surfactants qui forment des micelles, où la partie hydrophobe de la molécule de surfactant permet d'enfermer la substance peu soluble, utilisation micellaire est largement utilisée en chimie, en pharmacie, et en cosmétique pour faciliter la dissolution et la formulation de substances actives difficiles à solubiliser, comme certains médicaments

hydrophobes. Ce qui est d'un grand intérêt pratique dans de nombreuses applications, telles que la détergence, la séparation ou l'extraction sélective.

Par exemple, les formulations micellaires sont couramment utilisées pour améliorer la biodisponibilité de médicaments hydrophobes en milieu biologique [58].

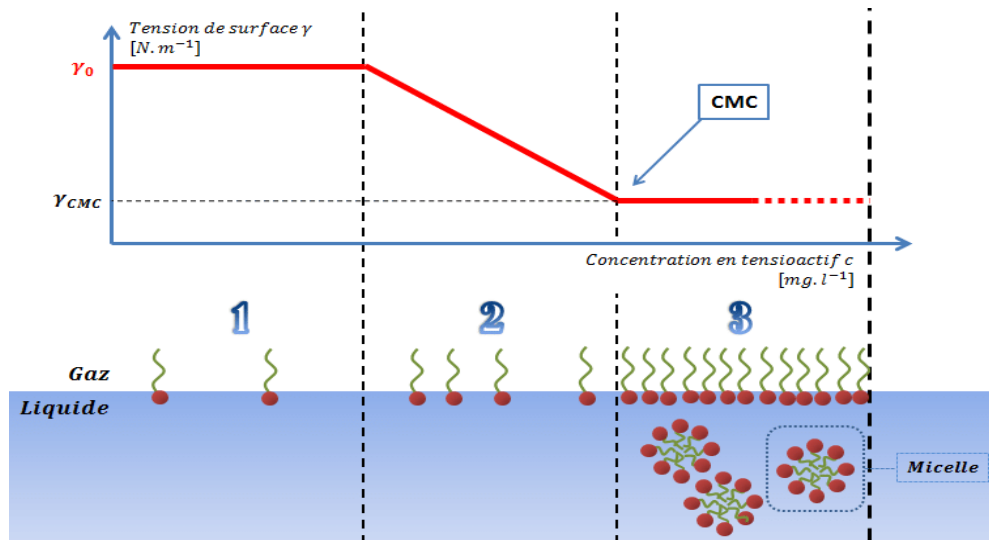


Fig. II.14. Tension de surface et la formation d'une micelle en fonction de la concentration en tensioactif.

V.3. Les types de surfactants

Les surfactants peuvent être classés selon diverses catégories déterminées par leurs caractéristiques ioniques, ainsi que par les propriétés de leurs parties hydrophiles et hydrophobes. Une compréhension approfondie de ces classifications est essentielle pour leur utilisation dans des secteurs variés, incluant, sans s'y limiter, les détergents, les produits pharmaceutiques et l'agriculture. Les sections suivantes décrivent les catégories fondamentales de surfactants.

V.3.1. Surfactants anioniques

Les surfactants anioniques possèdent une charge négative au sein de leur partie hydrophile (dissous dans l'eau), ce qui les rend efficaces pour capturer les saletés et les graisses. Ces surfactants sont largement utilisés dans les détergents ménagers pour leurs excellentes propriétés moussantes et leur capacité à éliminer les graisses [59, 60].

V.3.2. Surfactants cationiques

Les surfactants cationiques portent une charge positive en solution, ce qui leur confère des propriétés antistatiques et désinfectantes. Sont couramment utilisés dans les adoucissants pour tissus et les désinfectants en raison de leur efficacité antimicrobienne. Ces composés sont particulièrement efficaces contre les bactéries et sont souvent incorporés dans les produits de nettoyage industriels [59, 61].

V.3.3. Surfactants non ioniques

Les surfactants non ioniques ne portent pas de charge électrique, ce qui les rend compatibles avec une grande variété de substances, y compris celles sensibles à la dureté de l'eau. En raison de leur douceur, ils sont souvent utilisés dans les cosmétiques et les produits de soins personnels agents de nettoyage domestiques en raison de leur capacité à éliminer la saleté et la graisse et les formulations de soins personnels en raison de leur nature douce [61, 62].

V.3.4. Surfactants zwitterioniques (ou amphotères)

Ces surfactants contiennent à la fois des charges positives et négatives en fonction du pH de la solution, ce qui leur confère une stabilité unique et une douceur sur la peau. Les bétaines, comme la cocamidopropyl bétaine, sont des exemples de surfactants zwitterioniques souvent utilisés dans les shampooings doux et les nettoyants pour le visage pour minimiser les irritations cutanées. Leur capacité à être à la fois doux et biodégradable en fait un choix populaire pour les produits écologiques [61].

V.3.5. Surfactants réactifs

Les surfactants réactifs sont des agents tensioactifs capables de réagir chimiquement avec d'autres substances, souvent pour créer des liaisons permanentes avec des matériaux spécifiques. Ces réactions peuvent modifier la surface du matériau de manière durable, ce qui en fait des outils précieux dans des applications spécialisées. Par exemple, dans l'industrie textile, les surfactants réactifs sont utilisés pour des processus de finition, permettant d'améliorer la résistance aux frottements ou de fixer des colorants sur les fibres textiles. Cette capacité à former des liens chimiques les rend également utiles dans la production de polymères et de matériaux composites [61].

Les surfactants réactifs sont particulièrement importants lorsqu'une stabilité accrue et une durabilité sont requises, comme dans la formulation de peintures et de revêtements spécialisés, où ils jouent un rôle clé dans la dispersion et l'adhésion des pigments [62].

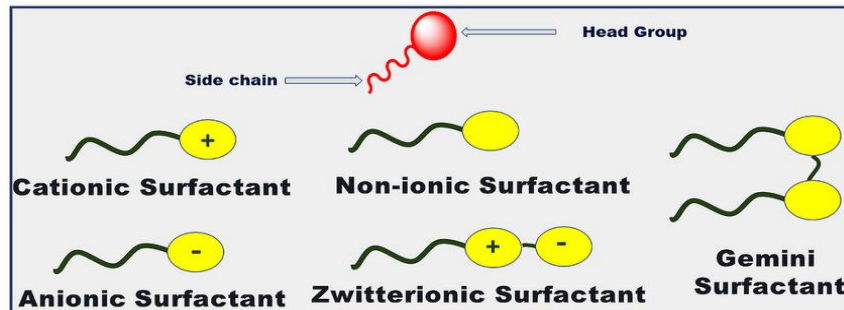


Fig.II.15. Différents types des tensioactifs.

V.4. Le dodécyl sulfate de sodium (SDS)

Le surfactant dodécyl sulfate de sodium (SDS) parmi les surfactants anioniques, possède une tête polaire chargée négativement. Le SDS joue un rôle important dans la modification des composites en raison de ses propriétés tensioactives. Sa structure est schématisée sur la figure suivante [63] :



Fig. II.16.a. SDS poudre.

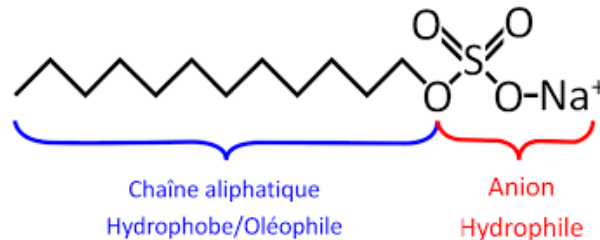


Fig. II.16.b. La structure chimique de SDS.

Voici quelques points clés sur son rôle [64] :

- **Stabilisation des mélanges** : Le SDS agit comme un agent stabilisant dans les mélanges de polymères en réduisant la tension de surface entre les différentes phases. Cela permet d'obtenir des mélanges plus homogènes et stables. Sa capacité à former des micelles dans des solutions aqueuses permet de maintenir les nanoparticules dispersées et de prévenir leur agrégation.
- **Amélioration de la compatibilité** : Dans les systèmes de polymères immiscibles, le SDS peut améliorer la compatibilité des polymères en modifiant les interfaces entre les phases, ce qui facilite leur mélange et peut améliorer les propriétés mécaniques et physiques des

matériaux résultants. Par exemple, une meilleure dispersion peut conduire à une meilleure conductivité électrique ou à une absorption améliorée dans certaines plages de longueurs d'onde

- **Contrôle de la morphologie** : L'utilisation de SDS peut influencer la morphologie des mélanges de polymères, notamment en contrôlant la taille et la distribution des domaines de phase dispersée. Cela peut être essentiel pour optimiser les propriétés des matériaux composites.
- **Réduction de la viscosité** : Le SDS peut réduire la viscosité des mélanges de polymères, ce qui facilite leur traitement et leur mise en forme. Cela peut être particulièrement important dans les procédés de fabrication tels que l'extrusion et le moulage.
- **Modification de la surface des polymères** : SDS peut modifier la surface des nanoparticules en introduisant des groupes fonctionnels qui peuvent interagir avec d'autres composants du nanocomposite. Cela peut améliorer l'adhésion des nanoparticules à la matrice du nanocomposite et améliorer les propriétés globales du matériau.

Références

- [1]. Syazwani, M. A., Norzila, O. N., Shaylinda, M. Z. (2018). Performance Assessment of Cassava Peel Starch and Alum as Dual Coagulant for Turbidity Removal in Dam Water August. *International Journal of Integrated Engineering*.10(4) :185-192.
- [2]. Cutter, AG. (2008). Development and Characterization of Renewable Resource-based Structural Composite Materials. Mémoire de Master. Université de Californie, San diego.
- [3]. Vardhan, H., Singhal, N., Vashistha, P., Jain, R., Bist, Y., Gaur, A., Wagri, N. K. (2025). Starch–biomacromolecule complexes: A comprehensive review of interactions, functional materials, and applications in food, pharma, and packaging. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 101001.
- [4]. Martin, R. A., Yue, S., Hanna, J. V., Lee, P. D., Newport, R. J., Smith, M. E., Jones, J. R. (2012). Characterizing the hierarchical structures of bioactive sol–gel silicate glass and hybrid scaffolds for bone regeneration. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1963), 1422-1443.
- [5]. Alcázar-Alay, S. C., Meireles, M. A. A. (2015). Physicochemical properties, modifications and applications of starches from different botanical sources. *Food Science and Technology*, 35, 215-236.
- [6]. Chakraborty, I., N, P., Mal, S. S., Paul, U. C., Rahman, M. H., Mazumder, N. (2022). An insight into the gelatinization properties influencing the modified starches used in food industry: A review. *Food and Bioprocess Technology*, 15(6), 1195-1223.
- [7]. Tissandier, F. (2011). Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon. N° d'ordre 2011 ISAL0125. *Ingénierie des Matériaux Polymères – IMP@UCBL*.
- [8]. Thompson, D.B. (2000). On the non-random nature of amylopectin branching. *Journal of Carbohydrate Polymers*. 43(3) : p. 223-239.
- [9]. Mati-Baouche, N. (2015). Conception d'isolants thermiques à base de broyats de tiges de tournesol et de liants polysaccharidiques. Université Blaise Pascal – Clermont II N° D.U: 2548. N° d'ordre : 661.
- [10]. Lourdin, D. (2011). *Matériaux À Base D'amidon : État Des Connaissances et Perspectives*.
- [11]. Guilbot, J. (1994). Absorption ultrasonore et célérité de groupe : analyse temps-fréquence d'un mécanisme de relaxation. *Le Journal de Physique IV*, 4(C5), C5-721.
- [12]. Bertoft, E., Blennow, A. (2016). Structure of potato starch. In *Advances in potato chemistry and technology* (pp. 57-73). Academic Press.

- [13]. Angellier-Coussy, H., Putaux, J. L., Molina-Boisseau, S., Dufresne, A., Bertoft, E., Perez, S. (2009). The molecular structure of waxy maize starch nanocrystals. *Carbohydrate Research*, 344(12), 1558-1566.
- [14]. Chakraborty, I., N, P., Mal, S. S., Paul, U. C., Rahman, M. H., Mazumder, N. (2022). An insight into the gelatinization properties influencing the modified starches used in food industry: A review. *Food and Bioprocess Technology*, 15(6), 1195-1223.
- [15]. Boursier, B. (2014). *Amidons Natifs et Amidons Modifiés Alimentaires*. Tech. Ing. Addit. Adjuv. Aliment. TIB426DUO.
- [16]. Perrine Ch. (2015). Nanostructuration de films nanocomposites amidon / argent et amidon / argent / montmorillonites par procédé de « chimie verte » : influence des voies de génération des nanoparticules métalliques sur la structure et les propriétés de transport. Université Claude Bernard - LYON 1.
- [17]. Siddaramaiah, M.K.S. Gowda, J.H., Lee. (2005). Structure - Property Relationship of Castor Oil Based Chain Extended Polyurethane/Starch Biocomposites, in *Multi-Functional Materials and Structures Iii, Pts 1 and 2*, Trans Tech Publications Ltd: Stafa-Zurich. p. 371-374.
- [18]. Ma, X.F., J.G. Yu, F. Jin. (2004). Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *International Journal of Polymer*. 53(11): p. 1780-1785.
- [19]. Xiaofei, M., Jiugao, Y., Jin, F. (2004). Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. *Polymer International*, 53(11), 1780-1785.
- [20]. Guerrero, S.J. (1989). Anti plasticization and Crystallinity in Polyvinyl-Chloride. *Journal of Macromolécules*. 22(8): p. 3480-3485).
- [21]. Jackson, W.J., Caldwell, J.R. (1967). Anti plasticization .2. Characteristics of Anti plasticizers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1967. 11(2): p. 211.
- [22]. Teyssandier, F. (2011). *Formulation et morphologies de mélanges de polymères thermoplastiques à base d'amidon*. Thèse doctorat. Université de Lyon, France, 37-38.
- [23]. Patel AK, Michaud P, Petit E, de Baynast H, Grédiac M et Mathias JD. (2013). Preparation of chitosan-based adhesives and assessment of their mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 127, 3869-3876.
- [24]. Ring, SG., Colonna, P., I'Anson, KJ., Kalichevsky, MT., Miles, MJ., Morris, VJ., Orford, PD. (1987). The gelation and crystallisation of amylopectin. *Journal of Carbohydrate Research*.162(2): 277-293.
- [25]. Yu, S., Ma, Y., Sun, D.-W. (2009). Impact of amylose content on starch retrogradation and texture of cooked milled rice during storage. *Journal of Cereal Science*, 50(2), 139–144.

- [26]. Ellis, R.P. (1998). Starch production and industrial use. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 77(3): p. 289-311.
- [27]. Fripiat, J. J., Servais, A., Leonard, A. (1962). Etude de l'adsorption des amines par la montmorillonite. *Bulletin of Sco. Chim.* 617-644.
- [28]. Brindley, G. W., Ray, S. (1964). Complexes of Ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols (clay-organic studies—VIII). *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 49(1-2), 106-115.
- [29]. Viallis-Terrisse, H. (2000). Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. Thèse, Université de Bourgogne.
- [30]. Jozja, N. (2003). Étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Université d'Orléans.
- [31]. Raussell-Colom, J. A. (1987). Reactions of clays with organic substances. *Chemistry of Clays and Clay Minerals*, Mineralogical Society monograph, (6), 412-415.
- [32]. Boudjema, S. (2015). Synthèse de polyoxometalates à base de vanadium et/ou de ruthenium. Application à l'époxydation du cyclohexene. Thèse de doctorat. Université de Tlemcen.
- [33]. Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, 600p. New Jersey.
- [34]. Abdelouahab, C., AITAMAR, H., Obretenov, T. Z., Gaid, A. (1988). physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays from northwestern Algeria. *Journal of Analysis*, 16(5), 292-299.
- [35]. Glejzer-Glaeser, R. (1953). Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Université Paris VI, Faculté des Sciences.
- [36]. LE Pluart, L. (2002). Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [37]. Ben chaabane, A. (2006). Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse doctorat. Université de Louis Pasteur – Strasbourg.

- [38]. Dams, J.M. A., Evans, S. (1978). Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies chemical laboratories. University college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K.
- [39]. Akcay, G., Akcay, M., Yurdakoc, K. (2006). The characterization of prepared organomontmorillonite (DEDMAM) and sorption of phenoxyalkanoic acid herbicides from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Sci.* 296, 428-433.
- [40]. Le Pluart, L. ; Duchet, J. ; Sautereau, H. ; Halley, P. ; Gerard, J.-F. (2004). *Appl. Clay Sci.* 25, 207-219.
- [41]. Mering, J., Pedro, G. (1969). Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1. *Bulletin du groupe français des argiles*, 21 ; 1-30.
- [42]. Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M. (1982). *Minéralogie des argiles*. Edition Masson. Tome 1 et 2, p. 184
- [43]. Alain, M. (2002). *Argiles*. Edition scientifique GB.
- [44]. Langmuir, D. (1997). *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, p. 600.
- [45]. Langmuir, D. (1997). *Aqueous environmental geochemistry*. New Jersey.
- [46]. Adams, J. M., Evans, S. (1978). Determination of cation-exchange capacity (layer charge) of small quantities of clay minerals by nephelometry. Edward Davies Chemical Laboratories. University college of Wales, Aberystwyth, Dyfed, SY23NE, U.K.
- [47]. Luckham, P. F., Rossi, S. (1999). Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Journal of Advance of Colloidal Interface Sciences.*, 82 ; 43-92.
- [48]. Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M. (1982). *Minéralogie des argiles*. Masson, Tomes 1 et 2, 184p et 189p.
- [49]. Brindley, G. W. (1966). Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Journal of Clays and Clay Minerals*, 14; 27-34.
- [50]. Mc Kenzie, R. C. (1975). The classification of soil silicates and oxydes" in "Soil Components (Inorganic Components). Giesecking J. E. eds. Spring-Verlag., vol. 2, New York, Berlin, Heidelberg, 1-25.
- [51]. RONASI, S. (2012). Etude d'élaboration des mélanges de matériaux bio-sourcés à base d'amidon plastifié et de poly (acide lactique) et de leur compatibilisation. Université de Lorraine.
- [52]. Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., Sahari, J. (2016). Recent developments in sugar palm (*Arenga pinnata*) based biocomposites and their potential industrial applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 533-549.

- [53]. Taguet, A., Huneault, M. A., Favis, B. D. (2009). Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. *Polymer*, 50(24), 5733-5743.
- [54]. Torchilin, V. P. (2006). Multifunctional Pharmaceutical Nanocarriers. *Journal of Springer Science Business Media*.
- [55]. Djebbari. M. (2016). Etude des propriétés structurales d'un matériau à base d'Amidon, polymère et argile préparé par mélange à l'état fondu. Thèse de Doctorat. Université de Biskra.
- [56]. Attwood, D., Florence, A. T. (2012). *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*. *Journal of Chapman Hall*.
- [57] Martin, R. A., Yue, S., Hanna, J. V., Lee, P. D., Newport, R. J., Smith, M. E., Jones, J. R. (2012). Characterizing the hierarchical structures of bioactive sol-gel silicate glass and hybrid scaffolds for bone regeneration. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 370(1963), 1422-1443.
- [58]. Azarmi, R., Ashjarian, A. (2015). Type and application of some common surfactants. *Chemical and Pharmaceutical Research - Vol. 7, Iss: 2*, pp 632-640.
- [59]. Brown, J. R., Madsen, M. D., Ateş, A., Islam, R., Ham, S., Agbo, B., Long, T. E. (2023). Revealing foam stability for cationic and zwitterionic triethylsilyl-containing surfactants. *Journal of Physics of Fluids*, 35(7).
- [60]. Moldes, A. B., Rodríguez-López, L., Rincón-Fontán, M., López-Prieto, A., Vecino, X., Cruz, J. M. (2021). Synthetic and bio-derived surfactants versus microbial biosurfactants in the cosmetic industry: An overview. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(5), 2371.
- [61]. Zaccarian, F., Baker, M. B., Webber, M. J. (2020). Biomedical uses of sulfobetaine-based zwitterionic materials. *Journal of Organic Materials*, 2(04), 342-357.
- [62]. Moreira, L.M., Lyon, J.P. (2022). Ionic and non-ionic surfactants: Micelles, reverse micelles and micro heterogeneous systems. *Journal* • ISSN: 1982-1263 Pubvet.
- [63]. Vishnu mahesh, K. R., Narasimha Murthy, H. N., Kumaraswamy, B. E., Raghavendra, N., Sridhar, R., Krishna, M., pattar, N., PAL, R., Sherigara, B. S. (2011). Synthesis and characterization of organomodified Na-MMT using cation and anion surfactants. ©Higher Education Press and Springer-Verlag Berlin Heidelberg. *Front. Chem. China*, 6(2): 153–158.
- [64]. Rindlav-Westling, A., Stading, M., Hermansson, AH., Gatenholm, P. (1998). Structure, mechanical and barrier properties of amylase and amylopectin films. *Journal of Carbohydrate Polymers*. 36(2-3) : 217-224.

Chapitre III :
Les interactions au sein du
biofilm

Introduction

La fabrication de films biodégradables à base d'amidon implique une optimisation des proportions de plastifiant et de nanoparticules d'argile organophylisé pour atteindre un équilibre entre la flexibilité, la résistance mécanique et les propriétés de barrière. Les interactions multiples et complexes créant une synergie entre ces composants déterminent la qualité et les performances finales du film, offrant une alternative écologique et ajustable pour différentes applications technologiques.

Nous allons présenter les interactions se manifestant entre les différents composants du biofilm à base d'amidon, de glycérol et de bentonite organophylisé par le SDS.

I. Interactions amidon–plastifiant

Les interactions entre l'amidon et les plastifiants, en particulier le glycérol, sont d'une importance capitale pour la mise au point de biofilms fonctionnels destinés à diverses applications, notamment dans le domaine des emballages biodégradables. L'amidon, composé principalement d'amylose et d'amylopectine, est un polymère hydrophile qui présente des propriétés intrinsèques, telles qu'une rigidité élevée, une faible flexibilité, et une sensibilité marquée à l'humidité. Ces caractéristiques limitent son utilisation directe dans des applications nécessitant des matériaux souples et durables. L'ajout de plastifiants comme le glycérol est donc une stratégie courante pour modifier la structure et les propriétés mécaniques des films à base d'amidon.

I.1. Effet sur la flexibilité

Les plastifiants interagissent fortement avec les chaînes d'amidon en formant des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyles présents sur les polymères. Cette interaction réduit les forces intermoléculaires entre les chaînes d'amidon, augmentant ainsi leur mobilité et abaissant la température de transition vitreuse (T_g). Cette diminution de la rigidité permet une meilleure élasticité et flexibilité des films. Ces effets sont particulièrement prononcés lorsque le glycérol est homogènement dispersé dans la matrice d'amidon, créant une structure plus lâche et moins cristalline [1,2].

Dans les films à haute teneur en amylose, les plastifiants réduisent les interactions hydrogène entre les molécules d'amylose, augmentant la flexibilité du film. Une quantité excessive de

plastifiant peut entraîner une réduction de la résistance mécanique, car l'amylose forme des réseaux rigides et cohésifs [3].

1.2. Effet sur la structure et les propriétés mécaniques

Les plastifiants réduisent les interactions entre les molécules d'amidon, ce qui augmente la mobilité des chaînes et diminue la rigidité. Cela améliore la flexibilité mais peut également entraîner une réduction de la résistance mécanique si la concentration est trop élevée [4].

En réduisant les interactions hydrogène inter chaînes, le plastifiant perturbe également la cristallinité de l'amidon, favorisant une matrice amorphe. Cette modification améliore la capacité du matériau à s'étirer sous contrainte, mais peut également entraîner une diminution de la résistance mécanique, notamment en cas d'ajout excessif de glycérol. Cette réduction de la résistance est particulièrement marquée dans les films à forte teneur en amylose, où l'organisation moléculaire rigide de l'amylose est perturbée par le plastifiant [5,6]. Ainsi, il est essentiel de contrôler soigneusement la concentration en glycérol pour atteindre un équilibre optimal entre flexibilité et résistance mécanique.

Comme pour les polymères classiques, l'effet des plastifiants sur les films issus des agroressources se manifeste généralement par une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture, ainsi qu'une augmentation de la déformation. Dans les films d'amidon, la teneur en glycérol influence la contrainte et l'allongement à la rupture : la contrainte diminue tandis que la déformation augmente significativement avec l'ajout de glycérol.

Un phénomène similaire a également été noté dans les films d'amidon plastifiés avec du sorbitol. Bien que les mécanismes à l'origine de l'anti-plastification ne soient pas encore complètement compris, ils semblent être liés à la mobilité locale des chaînes macromoléculaires.

Les observations de Lourdin et al, indiquent que lorsque la teneur en plastifiant dépasse 12 %, le comportement en élongation des films est principalement influencé par la transition vitreuse, ce qui favorise une plus grande mobilité des molécules. En revanche, lorsque la quantité de plastifiant est inférieure à cette valeur critique, des propriétés inhabituelles apparaissent, ressemblant à celles observées dans certains polymères, en raison d'un effet d'anti-plastification. Ce phénomène, illustré dans la figure III.1.a, montre une diminution de l'allongement à la rupture pour des proportions de glycérol variant de 0 à 12 %.

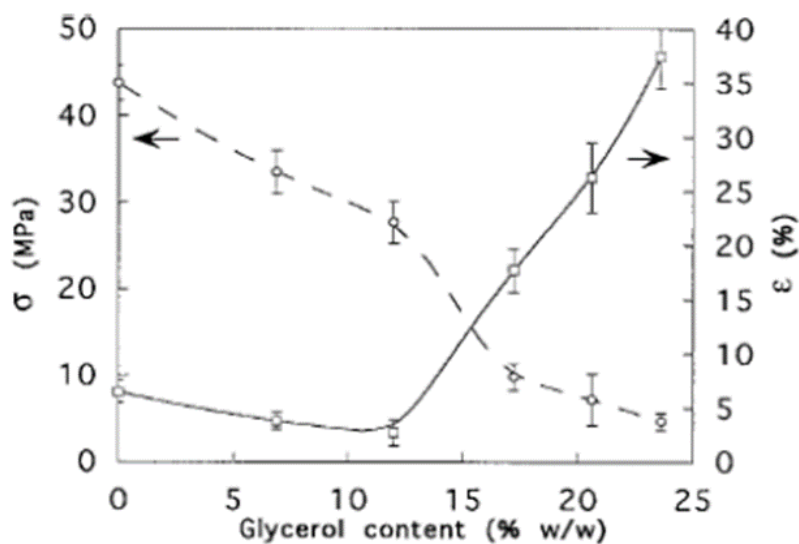


Fig.III.1. a. Évolution de l'allongement à la rupture (ordonnée droite) et de la contrainte maximale (ordonnée gauche) en fonction de la proportion en glycérol [7].

Les résultats préliminaires de Mbey a révélé qu'avec moins de 20 % de glycérol par rapport à la masse d'amidon, le film était cassant et difficile à manipuler. Les essais de traction réalisés sur les films contenant 20 % de glycérol n'ont pas fourni de résultats quantifiables, car le film se brisait lors de la fixation. Les diagrammes de traction présentés par les auteurs dans la figure III.1.b montrent les résultats obtenus pour les doses de 30, 40 et 50 %, où des mesures étaient possibles.

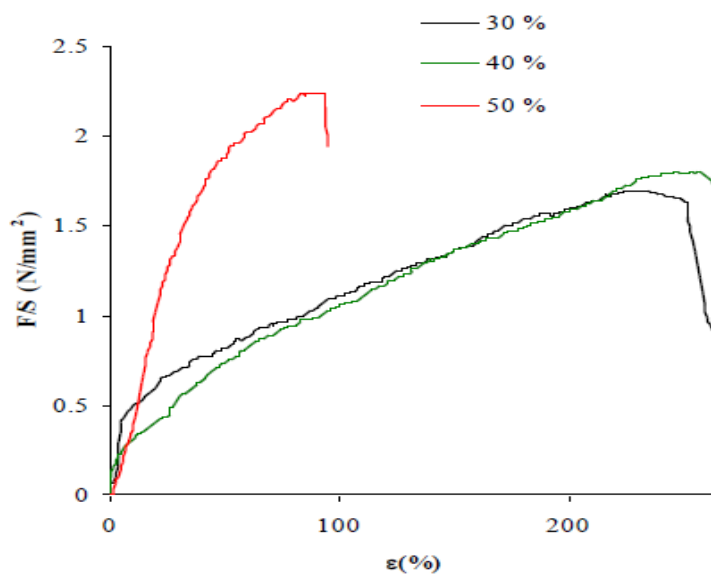


Fig. III.1.b. Courbe de traction des films d'amidon à 5 % d'argile et à diverses teneurs de glycérol [8].

1.3. Compatibilité amidon-plastifiant

L'amidon et le plastifiant sont bien compatibles. La compatibilité entre l'amidon et le glycérol est excellente en raison de leur nature hydrophile commune. Le glycérol se répartit uniformément et facilement dans la matrice d'amidon, diminuant la Tg et créant ou facilitant la formation d'un film homogène. Cependant, une concentration excessive de glycérol peut induire une phase de séparation, où des zones de concentration élevée de glycérol se forment, compromettant l'homogénéité du matériau. Cela peut également augmenter la sensibilité du film à l'humidité et provoquer une diminution de ses propriétés mécaniques globales [9].

1.4. Effets sur la perméabilité et la stabilité

Bien que le plastifiant améliore la flexibilité, il augmente également la perméabilité des films à l'humidité et aux gaz. Cette augmentation est due à l'élargissement des espaces intermoléculaires dans la matrice d'amidon, ce qui facilite le passage des molécules d'eau et des gaz. Cette caractéristique peut limiter l'utilisation des films dans des applications où des propriétés barrières élevées sont nécessaires [10, 11]. Pour surmonter ces limitations, des charges renforçantes, telles que des nanoparticules comme la montmorillonite, sont souvent ajoutées à la matrice. Ces charges permettent de réduire la perméabilité tout en augmentant la résistance mécanique et la stabilité structurelle [12,13].

1.5. Approches pour améliorer les films amidon-plastifiant

Pour atténuer les effets indésirables de l'ajout de glycérol, des approches, telles que la modification chimique de l'amidon (greffage de groupes hydrophobes) ou l'ajout de charges renforçantes sont adoptés. Ces techniques permettent de réduire la sensibilité à l'humidité et d'améliorer la durabilité des films, tout en maintenant leur flexibilité [6, 9]. Par ailleurs, le contrôle précis des conditions de traitement, comme la température et la teneur en eau lors de la gélatinisation, est indispensable pour optimiser les propriétés mécaniques et barrières des films [1,14].

1.6. Interaction amidon-plastifiant avec l'eau

L'eau joue également un rôle clé dans l'interaction amidon-plastifiant. Elle agit comme un co-plastifiant et contribue à la gélatinisation de l'amidon en présence de chaleur, un processus où les granules d'amidon se désorganisent et forment une structure polymérique cohésive. L'interaction de l'eau avec le glycérol peut également influencer la répartition du plastifiant et

la stabilité du film. Une humidité excessive peut toutefois accélérer la migration du glycérol à la surface du film, provoquant une perte de flexibilité au fil du temps [15,16].

L'eau peut également influencer la cristallisation des polymères d'amidon, affectant la flexibilité et la transparence du film. À basse température, une teneur élevée en amylose peut entraîner une gélatinisation partielle ou incomplète, créant des réseaux de polymères qui contribuent à la résistance mécanique du film. L'amylose, étant linéaire, favorise la formation de gels rigides lorsque l'eau est présente. Cela peut augmenter la cohésion et la densité du film, mais également réduire sa flexibilité [3,17].

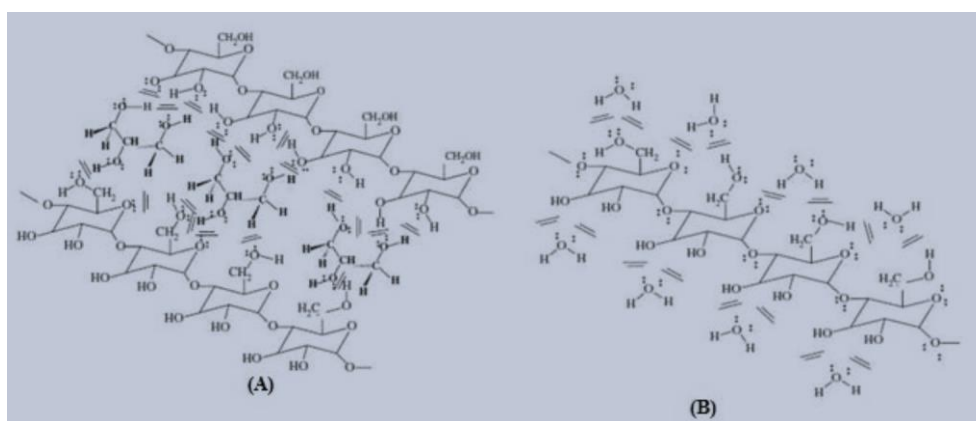


Fig.III.2. (A) Interactions entre l'amidon et le glycérol, (B) entre l'amidon et l'eau [18].

En conclusion, les interactions entre l'amidon et le plastifiant sont complexes et influencent de manière significative les propriétés structurales, mécaniques et fonctionnelles des films à base d'amidon. La compréhension approfondie de ces interactions permet de concevoir des biofilms adaptés à des applications spécifiques, en équilibrant flexibilité, résistance mécanique et propriétés barrières [19].

IV. Interactions amidon-surfactants

Les interactions entre l'amidon et les surfactants jouent un rôle clé dans la modification des propriétés fonctionnelles et mécaniques des films à base d'amidon, qui sont largement utilisés dans des applications tels que les emballages biodégradables, les gels alimentaires, et les matériaux composites. Ces interactions sont influencées par la nature chimique des surfactants : la charge (cationiques, anioniques ou non ioniques) ainsi que la structure de l'amidon (granulaire ou en solution). Elles affectent profondément des processus comme la gélatinisation, la viscosité, la formation de films, et les propriétés barrières.

II.1. Nature des interactions amidon-surfactant

II.1.1. Interactions structurales et formation de complexes

Les surfactants, en raison de leur nature amphiphile, interagissent avec les chaînes polymériques d'amidon, principalement à travers :

- **Interactions hydrophobes** : Les queues hydrophobes des surfactants s'insèrent dans les hélices d'amylose, formant des complexes d'inclusion. Ces interactions sont particulièrement marquées avec les surfactants non ioniques.
- **Liaisons électrostatiques** : Les surfactants cationiques (ex. : bromure de cetyltriméthyl ammonium, CTAB) se lient aux groupes hydroxyles chargés négativement de l'amidon, créant des complexes fortement stabilisés. Les surfactants anioniques (ex. : dodécyl sulfate de sodium, SDS), en revanche, déstabilisent la structure cristalline de l'amidon, favorisant la formation de suspensions homogènes.

Ces interactions influencent directement la cristallinité de l'amidon. Par exemple :

- **Réduction de la cristallinité** : Les surfactants anioniques diminuent l'ordre cristallin, augmentant la proportion de phase amorphe, ce qui facilite la gélatinisation.
- **Stabilisation des structures cristallines** : Les surfactants cationiques augmentent la rigidité des granules en réduisant leur solubilité [6, 9].

II.1.2. Formation de complexes d'inclusion

Les chaînes d'amylose forment souvent des complexes d'inclusion avec les surfactants, encapsulant leurs queues hydrophobes dans leurs hélices en double spirale. Ces complexes sont caractérisés par :

- **Une augmentation de la stabilité thermique** : Les complexes nécessitent plus d'énergie pour rompre les liaisons hydrogène, ce qui se traduit par une hausse de la température de gélatinisation (T_G) [11].
- **Une modification des propriétés barrières** : Les films d'amidon enrichis en complexes d'inclusion présentent une meilleure imperméabilité, car les surfactants réduisent la mobilité des molécules d'eau dans la matrice polymérique.

Ces complexes sont particulièrement utiles pour améliorer les propriétés barrières et mécaniques des films à base d'amidon.

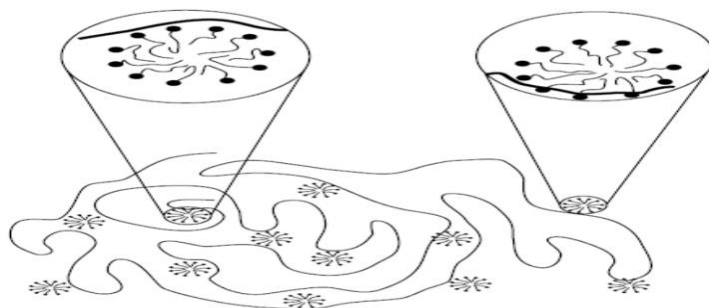


Fig.III.3. Model (colliers de perles) d'association polymère – tensioactif [20].

II.2. Effets des surfactants sur les propriétés de l'amidon

II.2.1. Modification de la gélatinisation

Les surfactants influencent la gélatinisation de l'amidon, un processus clé dans la formation de films et de gels :

- Les surfactants anioniques réduisent la température de gélatinisation en perturbant l'ordre cristallin, facilitant la transition vers une phase amorphe.
- Les surfactants cationiques, en stabilisant les interactions intermoléculaires, augmentent la température de gélatinisation, nécessitant plus d'énergie pour déstructurer les granules [13].

II.2.2. Effet sur la viscosité

En solution, les surfactants modifient les interactions entre les chaînes d'amylose, influençant la rhéologie :

- À faible concentration, les surfactants réduisent la viscosité en rompant les liaisons hydrogène entre les chaînes.
- À concentration élevée, les micelles formées par les surfactants encapsulent les molécules d'amidon, augmentant la stabilité de la suspension et parfois la viscosité [21].

II.3. Propriétés fonctionnelles et mécaniques des films

II.3.1. Flexibilité et résistance mécanique

Les interactions amidon-surfactant modifient les propriétés mécaniques des films :

- Les surfactants non ioniques, favorisent la flexibilité des films en améliorant la dispersion des chaînes polymériques.
- Les surfactants cationiques, en formant des complexes stabilisés, augmentent la rigidité des films, mais peuvent réduire leur flexibilité.

II.3.2. Propriétés barrières

Les surfactants réduisent la perméabilité à l'humidité et aux gaz en renforçant l'interaction entre les chaînes d'amylose et d'amylopectine. Cette amélioration est particulièrement prononcée avec les surfactants cationiques, qui augmentent la densité de la matrice polymérique [22].

II.4. Applications pratiques

II.4.1. Emballages biodégradables

Les films d'amidon enrichis en surfactants offrent une résistance mécanique et des propriétés barrières adaptées aux emballages alimentaires, en particulier pour les produits nécessitant une faible perméabilité à l'humidité.

II.4.2. Stabilisation des gels et émulsions

Les surfactants favorisent la formation de gels stables à base d'amidon, utilisés dans les formulations alimentaires et cosmétiques. Dans les matériaux composites, les surfactants améliorent l'adhésion entre l'amidon et les charges hydrophobes (ex. : fibres naturelles), renforçant les propriétés mécaniques globales du produit [23].

En conclusion, les interactions amidon-surfactant illustrent la complexité et la richesse des mécanismes physico-chimiques sous-jacents, influençant la cristallinité, la solubilité, et la stabilité des matrices polymériques. Ces interactions permettent d'adapter les propriétés des films et des gels d'amidon pour des applications spécifiques. Une meilleure compréhension de ces phénomènes ouvre la voie à des innovations dans le développement de matériaux biodégradables performants, répondant aux besoins des industries modernes.

III. Interactions argile–surfactant

Les interactions entre les argiles lamellaires, telles que la bentonite et la montmorillonite, et les surfactants (cationiques et anioniques) sont essentielles dans le développement de matériaux fonctionnels pour des applications variées, allant des matériaux composites aux systèmes de dépollution. Ces interactions influencent profondément les propriétés physico-chimiques des argiles, notamment leur structure cristalline, leur capacité d'échange cationique (CEC), leurs propriétés rhéologiques, et leur stabilité colloïdale.

III.1. Interactions entre ions et surfaces chargées des argiles

III.1.1. Interaction argile-eau

L'interaction entre l'argile et l'eau est un phénomène complexe influencé par les propriétés physico-chimiques de l'argile et la nature de l'eau environnante. Lorsque l'argile entre en contact avec l'eau, les particules d'argile, qui sont très fines et souvent chargées négativement, attirent les molécules d'eau polaires. Cela entraîne une hydratation de la surface de l'argile et parfois une expansion du réseau cristallin dans les argiles gonflantes comme la montmorillonite. Ce phénomène d'adsorption de l'eau modifie les propriétés mécaniques et chimiques de l'argile, augmentant son volume et réduisant sa résistance au cisaillement, ce qui peut entraîner des modifications dans la stabilité des sols et des matériaux de construction.

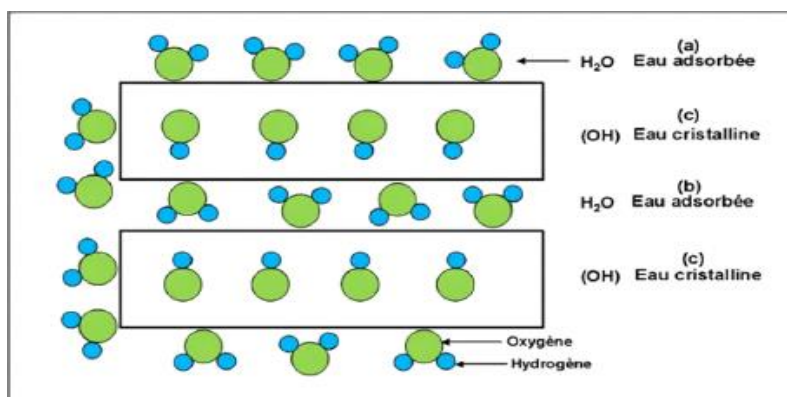


Fig.III.4. Localisation de l'eau dans les particules argileuses [24].

III.1.2. Interaction argile-ions

Les interactions ioniques jouent également un rôle important, car la présence d'ions dissous dans l'eau (comme le sodium ou le calcium) peut influencer la manière dont les couches d'argile se lient entre elles et réagissent à l'eau.

Dans la littérature, deux modèles différents de phénomènes d'interaction ion-argile ont été présentés.

- Le premier se concentre sur la composante moléculaire de l'adsorption en tenant compte des mécanismes de complexation de surface entre les ions et la surface du matériau chargé. Ce type de modélisation dépend du pH de la solution car il utilise les sites acides qui se trouvent sur les bords des feuillets d'argileux.

- The second type of modeling, called ion exchange theory, takes into account the phenomena at the macroscopic scale. It involves the structural charge of smectites, which is compensated by cations.

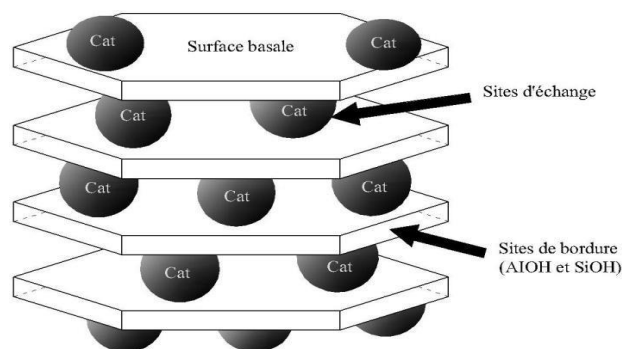


Fig. III.5. Sites d'adsorption présents à la surface de minéraux argileux présentant une charge structurale [25].

III.1.2.1. Modèles de complexation de surface

Les complexes qui se forment entre les groupes fonctionnels de surface et les constituants d'une solution aqueuse peuvent être divisés en deux catégories principales.

Le complexe est appelé sphère interne s'il n'y a pas une seule molécule d'eau entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié. Le complexe est appelé sphère externe si au moins une molécule d'eau s'interpose entre eux (figure III.6). En général, les complexes de sphère externe impliquent des mécanismes électrostatiques et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui impliquent des liaisons ioniques ou même covalentes [26]. L'importance relative des deux mécanismes de sorption dépend de la composition chimique de la solution.

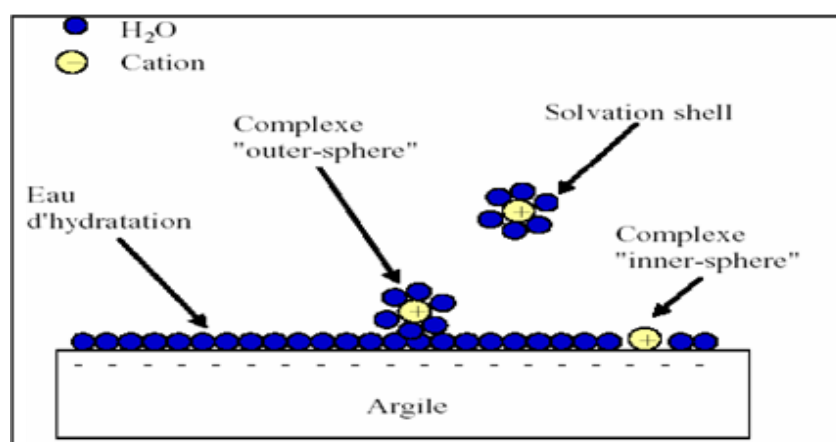


Fig. III.6. Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe" [25].

Trois mécanismes principaux d'adsorption ont été clairement identifiés [27] :

- Ces complexes sphériques internes activent ensuite la cavité hexagonale des argiles.
- Les cations adsorbants peuvent se manifester sous forme de complexes sphériques externes, qui peuvent inclure la sphère de solvatation des cations.
- Enfin, si l'ion solvaté n'interagit avec la surface que de manière délocalisée au lieu de former un complexe avec un groupement fonctionnellement chargé de la surface, il forme une couche diffuse. Ce dernier mécanisme « d'adsorption » implique des ions complètement séparés de la surface et libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante. Cette interprétation est proche de la théorie DLVO développée par Derjaguin et Landau 1941 et Verwey et Overbeek 1948. Pour expliquer comment une particule solide immergée dans une solution forme des couches d'ions plus ou moins structurées.

En effet, lorsque la surface d'une particule solide est chargée négativement, un champ électrique local attire les cations par des connexions dont le potentiel électrique, Ψ , diminue avec la distance à la surface chargée, comme l'indique la densité de charge, σ_0 . La distribution des charges, ou le potentiel électrique, diminue exponentiellement avec la distance par rapport à la surface chargée (x), en supposant que les ions sont assimilés à des charges ponctuelles (modèle Gouy-Chapman). Cependant, lorsque l'encombrement des ions - c'est-à-dire l'accessibilité des ions à la surface chargée - est pris en considération, la distribution des charges ne suit plus une décroissance exponentielle au voisinage de la surface, jusqu'à une distance critique définie par le plan de Helmholtz externe (**OHP**), qui est défini par la densité de charge σ_d . Cette région est connue sous le nom de couche compacte de Stern (Stern, 1924) et représente la plus petite distance d'approche pour les ions, qu'ils soient hydratés ou non.

Le modèle de Stern divise la couche compacte en deux parties. La première partie est constituée de la surface chargée de la particule et du plan de Helmholtz interne (**IHP**), qui sont liés à la densité de charge σ_β . Elle comprend également des ions fortement liés à la surface (complexes de sphères internes). La seconde composante, située entre les plans de Helmholtz interne et externe, contient les ions hydratés qui sont maintenus en place par des forces électrostatiques (complexes de sphère externes). La stabilité des suspensions argileuses est donc influencée par les interactions électrostatiques et la distribution des ions dans ces couches [28].

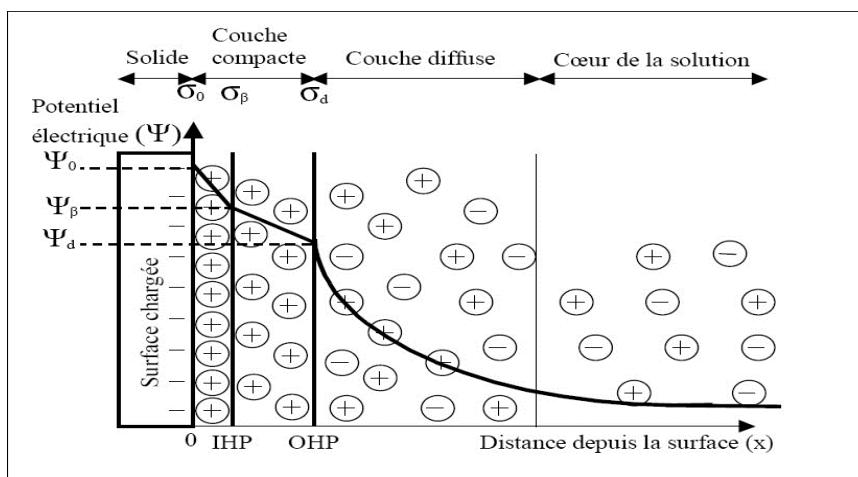


Fig.III.7. Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique [29].

Il est enfin à mentionner que trois principaux facteurs sont à prendre en considération concernant les interactions avec les surfaces des argiles chargées négativement, (Jolivet, 1994) :

- Le rayon des cations non hydratés,
- Leur charge,
- Leur énergie d'hydratation.

Notons que les cations présentant un faible rayon ionique, une charge élevée ou une énergie d'hydratation importante ont une affinité accrue pour les surfaces négativement chargées, formant ainsi des liaisons fortes. Pour des cations de même valence, l'efficacité d'adsorption diminue généralement avec l'augmentation du rayon ionique [30].

III.1.2.2. Théorie des échangeurs d'ions

L'échange d'ions implique l'interaction entre une phase solide chargée et des ions d'une solution liquide pour équilibrer les charges. Ces charges proviennent de groupements fonctionnels ionisés ou de substitutions dans le réseau cristallin, localisés sur des sites d'échange ionique. La capacité d'échange ionique (exprimée en milliéquivalents par unité de masse ou de surface) mesure la quantité maximale d'ions adsorbables par le solide, comme la capacité d'échange cationique (CEC) pour les argiles.

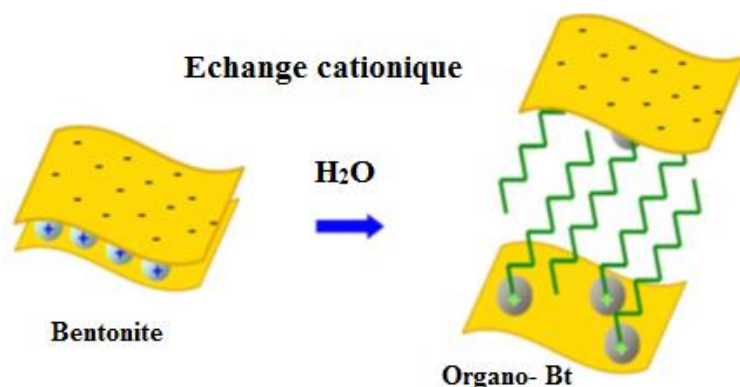


Fig.III.8. Schéma de la modification de la MMT par la réaction d'échange cationique [31].

Le phénomène d'échange d'ions s'applique à tout système composé d'au moins deux phases non miscibles présentant les caractéristiques suivantes [32] :

- **Phase solide** : L'échangeur d'ions, imprégné de liquide, développe des charges électriques positives ou négatives à sa surface. Ces charges sont compensées exactement par des ions de charge opposée provenant de la solution. L'ensemble constitué du solide et des ions compensateurs forme la phase échangeuse d'ions, dont la charge totale nette est nulle.
- **Nature des charges** : Les charges du solide peuvent être soit localisées sur des groupements fonctionnels ionisés (par exemple, les groupes silanol ou aluminol situés aux bords des feuillets d'argile), soit délocalisées, comme dans le cas de la charge permanente due à des substitutions isomorphiques dans le cristal argileux. Les zones de surface où ces charges électrostatiques se concentrent sont définies comme des sites d'échange d'ions [33].

III.2. Adsorption des surfactants sur les argiles

III.2.1. Surfactants cationiques–argile

Les surfactants cationiques, tels que le bromure de cetyltriméthyl ammonium (CTAB), s'adsorbent fortement sur les sites négatifs des feuillets d'argile. Cette adsorption provoque une intercalation des molécules de surfactant dans les espaces interlamellaires, augmentant l'espacement interlamellaire (d-spacing). Cela est souvent observé par diffraction des rayons X (XRD) et se traduit par une modification de la structure cristalline, rendant l'argile plus compatible avec les milieux organiques [34, 35].

III.2.2. Surfactants anioniques–argile

Les surfactants anioniques, comme le dodécyl sulfate de sodium (SDS), interagissent avec les sites positifs de l'argile, modifiant la structure de la couche double électrique. À faible concentration, ces surfactants favorisent l'agglomération des particules d'argile par réduction des forces de répulsion électrostatique. À des concentrations plus élevées, ils stabilisent les suspensions en augmentant la dispersion des particules [36, 37].

III.2.3. Surfactants zwitterioniques–argile

L'interaction entre la bentonite et les surfactants zwitterions comme par exemple le constitue un phénomène à multiples facettes qui modifie profondément les caractéristiques de la bentonite, augmentant ainsi son utilité dans une multitude de domaines. Les surfactants, en particulier les variétés zwitterioniques, influencent les propriétés de surface de l'argile et, par conséquent, son potentiel d'adsorption et sa cohésion structurelle [38].

À des concentrations réduites d'agents de surface, les agents de surface zwitterioniques s'infiltreront principalement dans les espaces intercouches par échange d'ions, tandis que des concentrations élevées entraînent une adsorption en surface [39, 40].

Ces surfactants s'infiltreront dans les vides intercalaires de la montmorillonite, ce qui entraîne une expansion et une augmentation de l'espacement basal, qui renforce par conséquent la capacité de l'argile à adsorber divers polluants [41].

III.2.4. Surfactants réactifs–argile

L'interaction entre la bentonite et les agents de surface réactifs est un domaine de recherche important, en particulier dans le contexte du traitement des eaux usées et de l'adsorption des polluants. La bentonite, peut être modifiée par divers agents de surface afin d'améliorer ses capacités d'adsorption des polluants organiques et inorganiques. Les sections suivantes décrivent les principaux aspects de cette interaction.

L'interaction entre la bentonite, et les surfactants réactifs constitue un sujet d'intérêt dans divers domaines industriels, notamment les forages pétroliers, les revêtements et les traitements des eaux. Les surfactants réactifs, qui possèdent des groupes fonctionnels capables de former des liaisons chimiques ou d'interagir fortement avec les surfaces, modifient significativement les propriétés de la bentonite.

Ces interactions reposent principalement sur des mécanismes électrostatiques, d'échange cationique et de liaison hydrophobe. La bentonite, étant naturellement chargée négativement sur ses feuillets, attire les surfactants cationiques qui peuvent remplacer les cations échangeables présents dans les interstices de l'argile. Cette substitution entraîne des modifications structurelles et chimiques, comme une augmentation de l'espacement basal des feuillets (d-spacing), ce qui modifie la capacité de gonflement et les propriétés rhéologiques de la bentonite [42].

Les surfactants réactifs amphiphiles, qui possèdent des chaînes hydrophobes et des groupes hydrophiles réactifs, favorisent également la formation de structures lamellaires ou micellaires hybrides avec la bentonite. Cela permet d'améliorer sa compatibilité avec des milieux non polaires, une propriété particulièrement recherchée pour des applications, comme les polymères renforcés ou les fluides de forage dans des conditions difficiles [43].

De plus, l'interaction entre la bentonite et les surfactants réactifs influence la stabilité des suspensions et la capacité de rétention des polluants organiques, comme démontré dans des études sur le traitement des eaux usées [44]. Ces modifications chimiques et structurales élargissent les applications possibles de la bentonite dans des environnements où ses propriétés naturelles ne suffiraient pas.

III.2.5. Surfactants non ioniques–argile

La bentonite interagit de manière spécifique avec les surfactants non ioniques en fonction de leurs caractéristiques chimiques et de la structure du système. Ces interactions sont largement influencées par les propriétés hydrophiles-lipophiles des surfactants non ioniques et la charge de surface de la bentonite.

Les surfactants non ioniques interagissent avec la bentonite principalement par adsorption physique, où des forces de Van der Waals et des interactions hydrophobes sont prédominantes. Cette adsorption est favorisée lorsque les molécules de surfactant possèdent une longue chaîne hydrophobe et un faible indice hydrophile-lipophile (HLB). À faible concentration, les molécules de surfactants forment une monocouche sur la surface de la bentonite, maximisant ainsi l'interaction entre les deux composants [45].

Une fois adsorbés, les surfactants modifient les propriétés de surface de la bentonite, notamment en rendant celle-ci plus hydrophobe. Ce changement résulte d'une altération de sa mouillabilité et de son énergie de surface. Ces modifications influencent directement les applications de la bentonite dans divers domaines, tels que les peintures et les cosmétiques, où une hydrophobie accrue peut améliorer les performances des formulations [46].

Les interactions entre la bentonite et les surfactants non ioniques jouent également un rôle important dans la dispersion des particules d'argile en milieu aqueux. À des concentrations modérées, ces interactions améliorent la dispersion et augmentent la stabilité du système. Cependant, à des concentrations élevées, une saturation de la surface de la bentonite peut survenir, conduisant à la floculation des particules et à une réduction de leur efficacité dispersante [47].

Enfin, le pH et la force ionique du milieu influencent considérablement ces interactions. Un environnement basique tend à stabiliser les interactions entre les surfactants et la bentonite, renforçant ainsi leur adsorption et la dispersion des particules dans la solution [45].

III.3. Modifications structurales

L'adsorption des surfactants sur les feuillets d'argile entraîne une modification structurale, mesurée par l'augmentation du d-spacing et la réduction de l'ordre cristallin initial. Cette modification permet une meilleure compatibilité des argiles dans les systèmes polymères ou dans les milieux non aqueux, ouvrant la voie à leur utilisation dans les matériaux composites et les catalyseurs [48, 49].

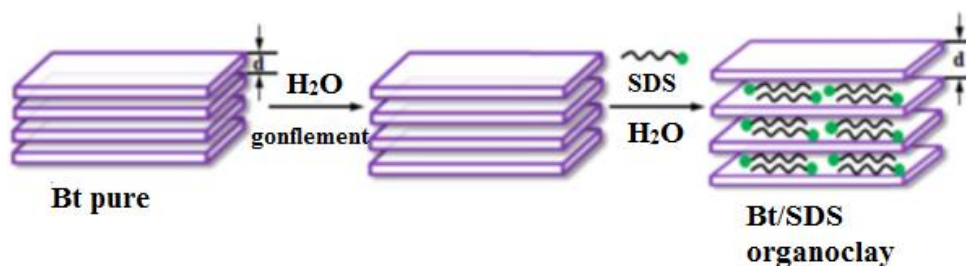


Fig.III.9. Représentation schématique de l'organophilisation de l'argile par le SDS [50].

III.4. Propriétés rhéologiques et colloïdales

III.4.1. Les propriétés colloïdales

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

III.4.2. Effet sur la viscosité

Les surfactants modifient les interactions interparticulaires dans les suspensions d'argile :

- À faible concentration, la viscosité augmente en raison de la floculation des particules.
- À concentration élevée, les surfactants favorisent la défloculation, réduisant ainsi la viscosité tout en maintenant la dispersion homogène des particules [51].

III.4.3. Stabilité et potentiel zêta

Les surfactants anioniques modifient le potentiel zêta des particules d'argile en augmentant la charge négative de leur surface, ce qui favorise la dispersion des particules dans les suspensions colloïdales. Les surfactants cationiques, quant à eux, réduisent cette charge négative, favorisant ainsi l'agglomération [52,53].

III.4.4. Formation de réseaux colloïdaux

Les surfactants peuvent influencer la formation de réseaux colloïdaux :

- Les surfactants cationiques renforcent la cohérence des structures colloïdales, augmentant la résistance mécanique.
- Les surfactants anioniques réduisent la cohérence en favorisant la dispersion [54].

III.5. Applications pratiques des interactions argile–surfactant

III.5.1. Matériaux composites

L'intercalation des surfactants dans les feuillets d'argile augmente leur compatibilité avec les polymères, permettant la formation de nanocomposites aux propriétés mécaniques et barrières améliorées. Ces matériaux sont utilisés dans les emballages, les peintures et les adhésifs [55].

III.5.2. Fluides de forage

Les suspensions d'argile modifiées par des surfactants sont couramment utilisées dans les fluides de forage. L'ajout de surfactants permet un contrôle précis de la viscosité, essentiel pour optimiser les performances de forage [56].

III.5.3. Dépollution et traitement des eaux

Les argiles modifiées par des surfactants cationiques, comme le CTAB, sont efficaces pour l'adsorption des contaminants organiques, tandis que les surfactants anioniques, tels que le SDS, augmentent la capacité des argiles à piéger les cations métalliques [57].

En conclusion, les interactions entre les argiles lamellaires et les surfactants constituent une base scientifique solide pour la conception de matériaux innovants et performants. Ces interactions permettent d'optimiser les propriétés physico-chimiques des argiles, telles que la structure, la rhéologie et la stabilité colloïdale. En fonction de la nature du surfactant (cationique ou anionique), il est possible de moduler ces propriétés pour répondre à des besoins spécifiques dans divers secteurs industriels.

Inversement, bien que les surfactants améliorent les caractéristiques d'adsorption de la bentonite, une application excessive de surfactants peut précipiter l'instabilité structurelle et diminuer l'efficacité de l'élimination des polluants, soulignant la nécessité d'une optimisation méticuleuse dans les applications pratiques.

IV. Interaction amidon –bentonite modifiée

L'interaction entre les particules argileuses et les solutions de polymères revêt un grand intérêt à l'échelle industrielle.

Les principaux défis liés à la fabrication de nanocomposites à base d'argile concernent l'exfoliation des charges (c'est-à-dire la séparation des feuillets individuels), leur dispersion dans la matrice, et la gestion de l'interaction entre les charges et le polymère. Le traitement et la modification organophile de la surface de cette argile, mène à une dispersion homogène des feuillets phyllosilicates dans la matrice polymérique. La nature du cation organique intercalé, la composition de la matrice polymérique, ainsi que les méthodes et les conditions de préparation, sont des paramètres essentiels qui influencent l'état de dispersion de la montmorillonite dans la matrice polymérique [58, 59].

IV.1. L'intercalation

L'intercalation est le processus d'insertion d'atomes ou de molécules dans la zone située entre les surfaces cristallines, fréquemment dans les matériaux lamellaires tels que le graphène ou l'argile. Au cours de l'analyse DRX, l'intercalation se manifeste par un déplacement des images de diffraction vers des angles plus faibles (augmentation de l'espacement interplanaire). Le degré d'intercalation peut être mesuré en comparant les diagrammes de diffraction avant et après l'intercalation [60].

Une chaîne de polymère est intercalée entre les couches d'argile, ce qui donne lieu à une structure lamellaire inorganique relativement ordonnée et dilatée.

IV.2. L'exfoliation

L'exfoliation est le processus de séparation des couches d'un matériau en fines feuilles, ce qui est souvent le cas pour les matériaux 2D. Il est courant d'observer une augmentation des images de diffraction et une diminution de l'intensité dans les matériaux exfoliés. L'analyse des changements dans le profil de diffraction permet d'évaluer à la fois l'épaisseur des feuillets obtenus et l'efficacité de l'exfoliation.

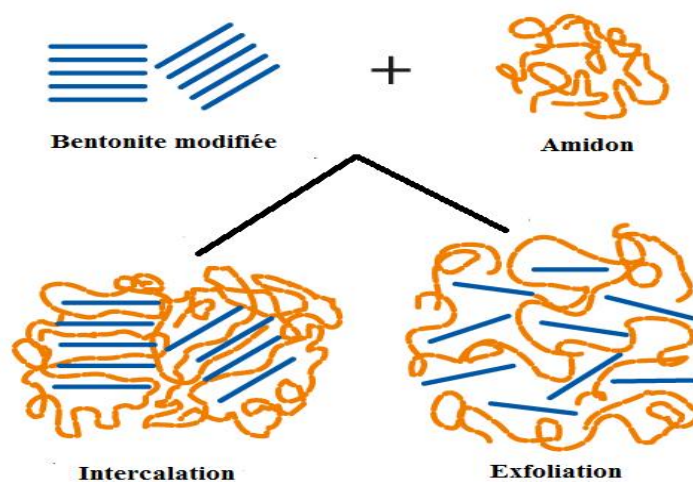


Fig. III.10. Représentation schématique de l'intercalation de l'argile dans la matrice polymérique [61].

Ce sont des structures délaminées où les couches d'argile sont complètement et uniformément dispersées dans la matrice polymérique. La délamination permet d'optimiser les interactions entre le polymère et l'argile, augmentant ainsi considérablement la surface de contact.

Cependant, la production de nanocomposites argile/polymère pose un défi majeur : assurer une bonne dispersion et distribution des nano-renforts [62, 63].

- (a) Lorsque le polymère ne pénètre pas dans les galeries interfoliaires, dont la distance est d'environ 10 Å, les propriétés du nanocomposite restent similaires à celles des composites classiques. Dans ce cas, les feuillets forment des agrégats agglomérés à l'échelle micrométrique, dispersés dans le polymère, appelés tactoïdes.
- (b) Dans un nanocomposite intercalé, une partie du polymère s'insère entre les feuillets, augmentant légèrement la distance interfoliaire (20 à 30 Å) tout en maintenant une organisation régulière, où les feuillets restent parallèles.
- (c) Une structure intercalée désordonnée peut également apparaître, avec des feuillets éloignés par de grandes distances et une perte d'organisation. Cet état intermédiaire est fréquemment observé.
- (d) Dans un état exfolié, les nanofeuillets sont dispersés de manière homogène et individuelle, maximisant les interactions avec le polymère. Cette configuration augmente considérablement la surface de contact, améliorant les propriétés thermiques et barrières, et dans certains cas, les propriétés mécaniques, tout en conservant la densité et la transparence du polymère. C'est la morphologie la plus recherchée. [64]

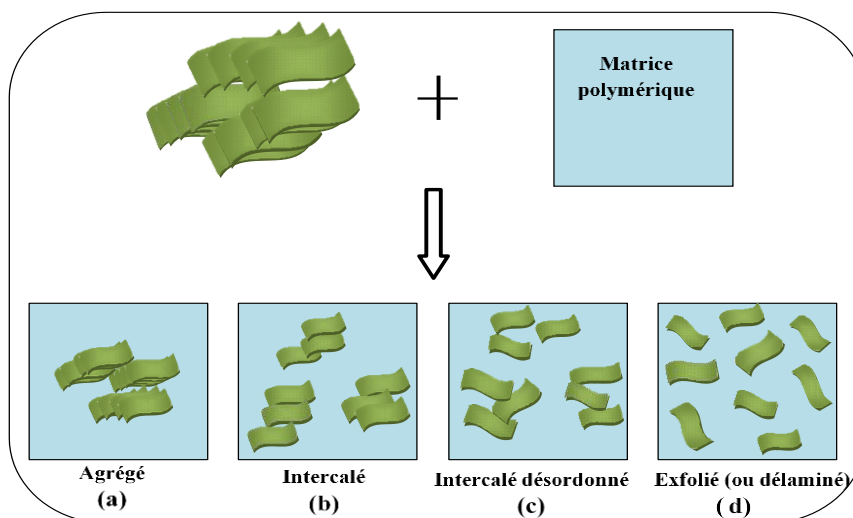


Fig. III.11. Différentes morphologies des nanocomposites à base d'argile lamellaires. MMT/eau/amidon [64].

Les feuillets d'argile sont liés par des forces électrostatiques et de van der Waals, qui influencent leur comportement complexe. Les forces électrostatiques, à la fois attractives et répulsives, provoquent la répulsion entre particules chargées négativement, comme les feuillets d'argile, mais favorisent leur agglomération en présence d'ions positifs. Les forces de

van der Waals, d'origine quantique et faibles, jouent un rôle clé dans l'agrégation et la dispersion des particules dans une matrice polymérique. Ces forces deviennent dominantes lorsque les feuillets sont rapprochés, rendant l'énergie d'adhérence supérieure à l'énergie de liaison covalente carbone-carbone (E_{c-c}).

Lorsque la distance entre les feuillets dépasse une valeur critique, l'énergie d'adhérence diminue en dessous de E_{c-c} . Cela explique que séparer des lamelles d'argile non modifiées peut nécessiter une énergie suffisante pour rompre les liaisons C-C des polymères. Ce n'est que si l'espace interlamellaire dépasse la distance critique et que les interactions entre l'argile et la matrice polymérique sont favorables que l'énergie de délaminage devient comparable ou inférieure à E_{c-c} [65].

Références

- [1]. Sothornvit, R., Krochta, J. M. (2001). Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*.
- [2]. Fama, L., Goyanes, S., Gerschenson, L., Marotta, J. (2005). Starch-glycerol films: Influence of amylose and amylopectin on tensile, barrier, and optical properties. *Journal of Carbohydrate Polymers*.
- [3]. Alejandra Bertuzzi, M. (2012). Mechanical properties of a high amylose content corn starch-based film, gelatinized at low temperature. *Brazilian Journal of Food Technology*. Campinas, v. 15, n. 3, p. 219-227, Jul./set.
- [4]. Souza, A.C., Benze, A.C., Ferrão, E.S., Ditchfield, C., Coelho, A.C.V., Tadini, C.C. (2012). Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Science and Technology* 46; 110-117.
- [5]. Mali, S., Grossmann, M. V. E., García, M. A., Martino, M. N., Zaritzky, N. E. (2006). Effects of controlled storage on thermal, mechanical, and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*.
- [6]. Lourdin, D., Della Valle, G., Colonna, P. (1997). Influence of amylose content on starch films and foams. *Journal of Carbohydrate Polymers*.
- [7]. Lourdin, D., Bizot, H., Colonna P. (1997). "Anti plasticization" in starch-glycerol films. *Journal of Applied Polymer Science* ; 63(8) : 1047-1053.
- [8]. Mbey, J. (2013). Films composites amidon de manioc-kaolinite : influence de la dispersion de l'argile et des interactions argile-amidon sur les propriétés des films. Université de lorraine.
- [9]. Forssell, P. M., Mikkilä, J. M., Moates, G. K., Parker, R. (1997). Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Journal of Carbohydrate Polymers*.
- [10]. Müller, C. M. O., Yamashita, F., Laurindo, J. B. (2008). Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol on the hydrophilic and mechanical properties of cassava starch films. *Journal of Food Hydrocolloids*.

- [11]. Van Soest, J. J. G., Hulleman, S. H. D., de Wit, D. (1996). Changes in the mechanical properties of thermoplastic potato starch in relation with changes in B-type crystallinity. *Journal of Carbohydrate Polymers*.
- [12]. Rhim, J. W., Ng, P. K. W. (2007). Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*.
- [13]. Mathew, A. P., Dufresne, A. (2002). Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. *Journal of Biomacromolecules*.
- [14]. Donghan, Lu., Yudi, Ku., Gang, Ch., Qitong, Ku., Chengcheng, W., Penghui, Z., Congxin, P., Zhiqiang, Fang. (2017). Enhancing moisture resistance of starch-coated paper by improving the film forming capability of starch film. *Journal of Industrial Crops and Products* 100; 12–18.
- [15]. Zuo, Y. Y., Gu, J., Wang, X., Wu, J. (2008). Interactions between glycerol and water in starch-based films. *Journal of Applied Polymer Science*.
- [16]. Lu, D. R., Xiao, C. M., Xu, S. J. (2009). Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Journal of Express polymer letters*, 3(6), 366-375.
- [17]. López, O. (2013). Talc Nanoparticles Influence on Thermoplastic Corn Starch Film Properties. *International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials, SAM -CONAMET. Journal of Procedia Materials Science* 8 (2015) 338 – 345.
- [18]. Lourdin D., Coignard, L., Bizot, H., Colonna P. (1997). Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Journal of Polymer*.38(21), 5401-5406.
- [19]. Poutanen, K., Forsell, P. (1996). Modification of starch properties with plasticizers. *Trends in polymer science*, 4(4), 128-132.
- [20]. Nattakan, S., Nittaya, L., Atitaya, N., Natthawut, Y., Tawee, T. (2012). Reinforcing potential of micro-and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. *Journal of Compos Sci Technol*.72 :845-52.
- [21]. Rhim, J. W., Ng, P. K. W. (2007). Barrier properties of starch-based films. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*.

- [22]. Müller, C. M. O., Yamashita, F., Laurindo, J. B. (2008). Effect of surfactants on tensile strength of starch films. *Journal of Food Hydrocolloids*.
- [23]. Zuo, Y. Y., Gu, J., Wang, X., Wu, J. (2008). Interactions between starch and surfactants. *Journal of Applied Polymer Science*.
- [24]. Velde, B. (1995). Composition and mineralogy of clay minerals. In *Origin and mineralogy of clays: clays and the environment* (pp. 8-42). Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg.
- [25]. Amirouche, A. (2011). Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Université de UMMTO.
- [26]. Hyun, S. P., Kim, S. J. (2001). Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. Vol. 250 (1), 55-62.
- [27]. Kraepiel, L. (1999). A model for metal adsorption on montmorillonite. *Journal of colloid and interface science* 210, 43-54.
- [28]. ERRAIS, Emna. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Université de Strasbourg : Géochimie de l'Environnement.
- [29]. Konan, K. L. 2006. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Université de Limoges. 144p.
- [30]. Hoche pied, J. F. (2009). Précipitation d'hydroxydes et d'oxydes métalliques en solution aqueuse : vers le contrôle morphologique d'objets multi-échelles (Doctoral dissertation, Université Paris-Diderot-Paris VII).
- [31]. Logaly, G., (1986). Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Journal of Solid-State Ionics* 22, 43-51.
- [32]. Viallis-Terrisse, H. (2000). Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles. These, Université de Bourgogne.
- [33]. White, R. E. (2005). *Principles and Practice of Soil Science: The Soil as a Natural Resource*; 348 p. John Wiley and Sons.

- [34]. Olphen, H. V. (1977). An introduction to clay colloid chemistry, for clay technologists, geologists, and soil scientists. No. 2nd edition, p. 318pp.
- [35]. Avérous, L., Halley, P. J. (2009). Biocomposites based on plasticized starch. *Journal of Biofuels, bioproducts and biorefining*, 3(3), 329-343.
- [36]. Alemdar, A., Gungor, N. (2005). The rheological properties and characterization of bentonite dispersions in the presence of non-ionic polymer PEG. *Journal of Materials Science* 40,171-77.
- [37]. Müller, C. M., Laurindo, J. B., Yamashita, F. (2011). Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. *Journal of Industrial Crops and Products*, 33(3), 605-610.
- [38]. Zhu. (2011). Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites. *Journal of colloid and interface science*.
- [39]. Zhu, J., Qing, Y., Ma, L., Zhu, R., He, H. (2015). The structure of montmorillonites modified with zwitterionic surfactants and their sorption ability. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 109(3), 349-355.
- [40]. Taubaeva. (2015). Electrokinetic potential and flocculation of bentonite suspensions in solutions of surfactants, polyelectrolytes and their mixtures. *Journal of Colloid*.
- [41]. Zhu, X. J., Howell, E., Regimbau, T., Blair, D., Zhu, Z. H. (2011). Stochastic gravitational wave background from coalescing binary black holes. *The Astrophysical Journal*, 739(2), 86.
- [42]. Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33(12), 1119–1198.
- [43]. Lagaly, G., Weiss, A., Meunier, A. (2013). Clay minerals and their surfaces. *Handbook of Clay Science*, 5(2), 141-199.
- [44]. Murray, H. H. (2006). *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays (Vol. 2)*. Elsevier.
- [45]. Huang, L., Xu, Z. (2019). Interaction of nonionic surfactants with bentonite: Adsorption and modification mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 540, 345-352.

- [46]. Theng, B. K. G., Churchman, G. J., Gates, W. P., Yuan, G. (2008). Organically modified clays for pollutant uptake and environmental protection. In *Soil Mineral Microbe-Organic Interactions: Theories and Applications* (pp. 145-174). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- [47]. Smith, D. E., Mc Carter, W. J. (2018). Influence of surfactant concentration on the rheological properties of bentonite suspensions. *Journal of Applied Clay Science*, 165, 233-240.
- [48]. Wan, Y., Wu, C., Xiong, G., Zuo, G., Jin, J., Ren, K., Luo, H. (2015). Mechanical properties and cytotoxicity of nanoplate-like hydroxyapatite/polylactide nanocomposites prepared by intercalation technique. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 47, 29-37.
- [49]. Shirzad-Siboni, M., Khataee, A., Hassani, A., Karaca, S. (2015). Preparation, characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies. *Comptes Rendus Chimie*, 18(2), 204-214.
- [50]. Huang, Z., Li, Y., Chen, W., Shi, J., Zhang, N., Wang, X., Zhang, Y. (2017). Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. *Journal of Materials Chemistry and Physics*, 202, 266-276.
- [51]. Zhao, R., Torley, P., Halley, P. J. (2008). Emerging biodegradable materials: starch-and protein-based bio-nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 43(9), 3058-3071.
- [52]. Angellier-Coussy, H., Dufresne, A. (2013). Mechanical properties of starch-based nanocomposites. *Journal of Biopolymer nanocomposites: processing, properties, and applications*, 261-292.
- [53]. Souza, A. C. D., Benze, R. F. E. S., Ferrão, E. S., Ditchfield, C., Coelho, A. C. V., Tadini, C. C. (2012). Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *Journal of LWT-Food Science and Technology*, 46(1), 110-117.
- [54]. Tunç, S., Duman, O., Kancı, B. (2012). Rheological measurements of Na-bentonite and sepiolite particles in the presence of tetradecyltrimethylammonium bromide, sodium

tetradecyl sulfonate and Brij 30 surfactants. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 398, 37-47.

[55]. Sjöberg, M., Bergström, L., Larsson, A., Sjöström, E. (1999). The effect of polymer and surfactant adsorption on the colloidal stability and rheology of kaolin dispersions. *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 159(1), 197-208.

[56]. Gul, S., Kausar, A., Muhammad, B., Jabeen, S. (2016). Research progress on properties and applications of polymer/clay nanocomposite. *Journal of Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(7), 684-703.

[57]. Li, Y., Guo, J., Wang, X., Wu, P., & Song, Y. (2025). Water-Based Drilling Fluids Rheological Properties and Clay-Silty Sediments Mechanical Behavior Response. *Journal of Energy and Fuels*, 39(34), 16223-16241.

[58]. Xia, Y., Xiang, X. M., Dong, K. Y., Gong, Y. Y., Li, Z. J. (2020). Surfactant stealth effect of microplastics in traditional coagulation process observed via 3-D fluorescence imaging. *Journal of Science of The Total Environment*, 729, 138783.

[59]. Alexandre, M., Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Journal of Materials science and engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.

[60]. Ojijo, V., Ray, S. S. (2013). Processing strategies in bionanocomposites. *Journal of Progress in Polymer Science*, 38(10-11), 1543-1589.

[61]. Chivrac, F., Pollet, E., Avérous, L. (2009). Progress in nano-biocomposites based on polysaccharides and nanoclays. *Journal of Materials Science and Engineering: R: Reports*, 67(1), 1-17.

[62]. Chang, J. H., An, Y. U., Cho, D., Giannelis, E. P. (2003). Poly (lactic acid) nanocomposites: comparison of their properties with montmorillonite and synthetic mica (II). *Journal of Polymer*, 44(13), 3715-3720.

[63]. Ogata, N., Jimenez, G. H., Kawai, T. (1997). Ogihara, *Polymer Science ; Part B, PolymPhys*, vol.35, 389-961.

[64]. Namazi, H., Mosadegh, M. (2011). Preparation and Properties of Starch Nanosilicate Layer Polycaprolactone Composites. *Journal of Polymer and Environ* 19 :980–987.

[65]. Thomasukutty, J., Soney, C. G., Maya, M. G., Hanna, J. M, Runcy, W., Sabu, T. (2014). Effect of Bentonite Clay on the Mechanical, Thermal, and Pervaporation Performance of the Poly (vinyl alcohol) Nanocomposite Membranes. *Journal of Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 53, 16820–16831.

2^{eme} Partie :

Etude expérimentale

Chapitre I :

Matériaux et méthodes

Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons les matériaux utilisés, les protocoles expérimentaux mis en œuvre, ainsi que les techniques de caractérisation employées pour l'élaboration et l'analyse de films nanocomposites biodégradables à base d'amidon de pomme de terre, plastifiés au glycérol et renforcés par de la bentonite modifiée au Dodécyl Sulfate de Sodium (SDS). L'objectif est d'examiner l'impact de la concentration en SDS sur les propriétés physico-chimiques des films produits.

I. Matériaux

I.1. Types de matériaux

Les matières premières utilisées dans nos expériences sont disponibles sous forme de produits commerciaux.

I.1.1. Amidon de pomme de terre (Stch)

La fécule de pomme de terre, une poudre fine blanche avec une teneur en humidité de 10 % en poids contenant 15 à 35 % en poids d'amylose et 65 à 85 % en poids d'amylopectine, a été achetée auprès de Tuoketuohua Starch Company (Neimeng, Chine). Tous les autres constituants suivent : Lipides : 0,009%, Protéines : 0,05%, Cendre : 0,3%, Phosphore : 0,04% de formule brute (C₆H₁₀O₅)_n.

I.1.2. La bentonite (Bt)

Le deuxième produit utilisé dans ce travail était l'argile bentonite achetée auprès de Sigma-Aldrich, aux États-Unis et composé de Al₂O₃, 4SiO₂, H₂O. La perte au séchage ≤ 8 % et le PH= (7-10,5), la valeur de concentration est 4 g/200 ml, H₂O, avec une capacité d'échange cationique CEC=66 mEq/100g.

I.1.3. Le surfactant : Dodécyl sulfate de sodium

Le Troisième produit utilisé est le surfactant Sulfate Dodécyl de Sodium noté SDS. Sa formule est C₁₂H₂₅SO₄⁻Na⁺. C'est un composé anionique. Sa masse molaire est de 288,38 g/mol. La valeur de sa CMC en milieu aqueux est d'environ 8,2 mmol/l à T = 25 °C, le nombre d'agrégation d'environ 64 et le point de Krafft est de l'ordre de 15 °C. Nous avons choisi le dodecyl sulfate de sodium pour sa charge négative quel que soit la gamme de pH étudiée et de charge opposée au polymère étudié.

I.1.4. Le glycérol

Le glycérol utilisé comme plastifiant dont les caractéristiques sont amenées au tableau est pourchassé de chez Sigma-Aldrich de N° de CAS : 65-81-5.

Caractéristiques	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)
Glycérol	C ₃ H ₈ O ₃	92.09	1.23	18-20	290

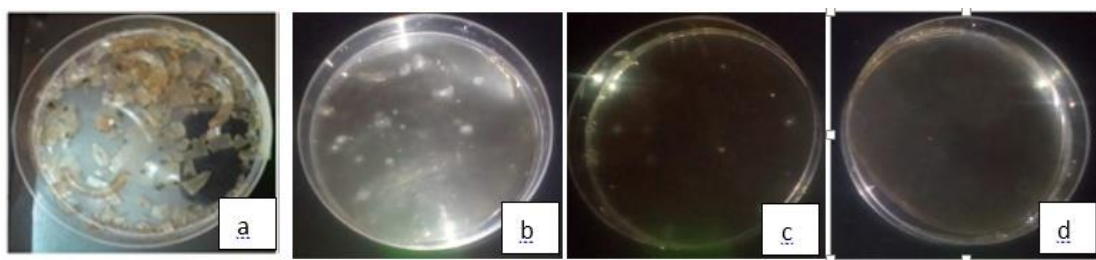


Fig.I.1. Photographies des différents films obtenus (a) Bt/ /Stch, (b) Bt/SDS_{<CMC}/Stch, (c) Bt/SDS_{=CMC}/Stch et (d) Bt/SDS_{>CMC}/Stch.

II. Préparation des films

II.1. Préparation des solutions

Quatre solutions aqueuses contenant de la bentonite (0,125 g dans 45 g d'eau) ont été préparées comme suit :

Quatre solutions aqueuses contenant de la bentonite (0,125 g dans 45 g d'eau) ont été préparées comme suit ; Premièrement, les solutions ont été sous agitation magnétique pendant 24 h. Ensuite, les suspensions ont été soumises à un traitement par ultrasons durant 1 heure pour améliorer la dispersion de l'argile.

Trois solutions ont été organophilisées ; modifiées par l'ajout de SDS ; à des concentrations différentes :

- SDS inférieur à la CMC : 0,0018 g/mL.
- SDS égal à la CMC : 0,0025 g/mL.
- SDS supérieur à la CMC : 0,0035 g/mL.

Une solution témoin sans SDS a également été préparée.

II.2. Fabrication des films

Les étapes suivantes ont été réalisées pour chaque solution :

1. Ajout d'amidon et de glycérol : 2,5 g d'amidon et 0,75 g de glycérol ont été incorporés dans chaque suspension.
2. Agitation thermique : Les mélanges ont été agités mécaniquement à une vitesse de l'hélice de 900 tours/minute et à une température 80°C pendant 15 minutes pour favoriser l'homogénéisation.
3. Coulage (casting) et séchage : Les solutions obtenues ont été versées dans des boîtes de Pétri posées sur un plan bien horizontal (épaisseur uniforme du biofilm) et laissées sécher à température ambiante (pH ajusté à 5,5) durant une semaine et à une valeur d'humidité relative RH=64% et 25 °. Notons qu'il existe une autre méthode plus performante consistant à verser sur une surface tournant autour d'un axe à une certaine vitesse ; la solution filmogène se propagera alors d'une façon uniforme grâce à la force centrifuge.

II.3. Épaisseur des films

Les films obtenus sont démoulés leurs épaisseurs ont été mesurés à l'aide d'un micromètre manuel (Mitutoyo, modèle 102 - 707, Japon, précision : 0,001 mm) à partir de la moyenne d'au moins dix mesures a été adoptée.

Les différentes compositions choisies pour la préparation des échantillons sont données dans les deux tableaux suivants :

Tab.I.1. Représentant les différences solutions préparées.

Films composites	Bt (g)	SDS (g)	Stch (g)
Bt/Stch	0.125	-	2.5
Bt/SDS_{<CMC}	0.125	0.085	-
Bt/SDS_{=CMC}	0.125	0.1165	-
Bt/SDS_{>CMC}	0.125	0.1581	-
Bt/SDS_{<CMC} /Stch	0.125	0.085	2.5
Bt/SDS_{=CMC} /Stch	0.125	0.1165	2.5
Bt/SDS_{>CMC} /Stch	0.125	0.1581	2.5

Tab.I.2. Représentant les différences films préparés.

Le produit	Film1	Film2	Film3	Film4	Film5	Film6	Film7
------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Stch	2.5	0	0	0	2.5	2.5	2.5
Bt	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
SDS	0	0.085	0.1165	0.1581	0.085	0.1165	0.1581

III. Méthodes de caractérisation : Principes et appareillages

III.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La DRX a été utilisée pour analyser la structure cristalline et mesurer les distances interréticulaires des films. Les conditions expérimentales incluaient :

- Source : Tube de Cu (longueur d'onde : 1,54 Å).
- Paramètres : 40 kV, 15 mA, balayage entre 2 et 30° (2θ) à une vitesse de 10°/min.

III.1.1. Principe de la méthode

La DRX utilise l'interaction des rayons X avec les plans atomiques d'un matériau cristallin pour fournir des informations sur sa structure interne. Lorsque les rayons X frappent un matériau, ils sont réfléchis par les plans atomiques, produisant des interférences qui suivent la loi de Bragg :

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

Tel que :

- n : ordre de diffraction,
- λ : longueur d'onde des rayons X,
- d : distance interréticulaire,
- θ : angle d'incidence.



Fig.I.2. a. Diffractomètre des rayons X (Rigaku D/Max-RC)

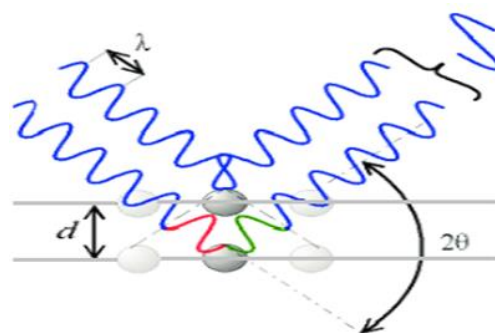


Fig.I.2. b. Loi de Bragg donnant les valeurs de la distance interréticulaire d.

III.1.2. Mécanisme

1. Rayons incidents : Les rayons X sont dirigés vers l'échantillon, où ils interagissent avec les électrons des atomes.

2. Diffraction : Les rayons réfléchis par des plans atomiques successifs interfèrent.
3. Spectre : Un détecteur mesure l'intensité des rayons réfléchis en fonction de θ , créant un diagramme de diffraction.

III.1.3. Informations obtenues

- Structure cristalline : Identification des phases présentes dans l'échantillon.
- Distance interréticulaire d : Fournit des informations sur l'organisation atomique et les phénomènes d'intercalation/exfoliation.
- Taille des cristallites : Estimée grâce à l'élargissement des pics.
- Homogénéité structurale : Les changements dans les pics de diffraction indiquent l'efficacité de la dispersion des charges (ex : bentonite).

III.1.4. Avantages

- Non destructif.
- Sensible aux structures atomiques et aux défauts cristallins.

III.1.5. Application dans cette étude

La DRX est utilisée pour évaluer l'intercalation ou l'exfoliation des particules de bentonite modifiées au SDS dans la matrice d'amidon.

III.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Les spectres FTIR ont été enregistrés pour examiner les interactions chimiques entre les composants. Les échantillons ont été analysés dans la plage de 400 à 4000 cm^{-1} avec un spectrophotomètre Agilent Cary 640.



Fig.I.3. a. Spectromètre infrarouge à transformée de fourrier (Agilent Cary 640 FTIR)

III.2.1. Principe de la méthode

La FTIR repose sur l'absorption de la lumière infrarouge par les liaisons chimiques des molécules, entraînant des vibrations spécifiques. Ces vibrations incluent :

- Élongation (stretching) : Variation de la longueur de la liaison.
- Déformation (bending) : Variation de l'angle entre deux liaisons.

Chaque vibration est caractéristique d'un groupe fonctionnel, permettant d'identifier les composants chimiques et leurs interactions.

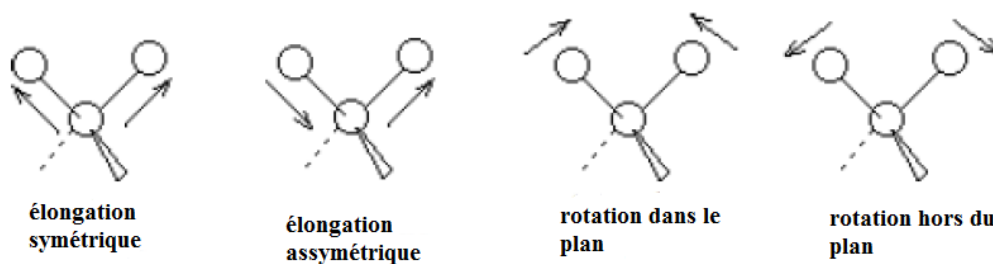


Fig.I.3. b. Exemples de modes de vibration possibles [1].

III.2.2. Mécanisme

1. Irradiation infrarouge : Un faisceau IR traverse l'échantillon.
2. Absorption sélective : Les groupes fonctionnels absorbent des fréquences spécifiques, causant des vibrations moléculaires.
3. Spectre : Le spectre FTIR montre des pics d'absorption à des nombres d'ondes cm^{-1} caractéristiques des liaisons chimiques.

III.2.3. Informations obtenues

- Groupes fonctionnels : Identification des composants chimiques (ex : OH, CH, SO₄).
- Interactions moléculaires : Déplacement ou disparition des pics indiquant des interactions chimiques (ex : liaison hydrogène entre bentonite et SDS).
- Compatibilité chimique : Vérification de l'intégration homogène des composants dans le film.

III.2.4. Avantages

- Rapide et non destructif.
- Adapté aux solides, liquides et gaz.

III.2.5. Application dans cette étude

La FTIR permet de vérifier les interactions chimiques entre l'amidon, le SDS et la bentonite, et d'évaluer la compatibilité entre ces composants.

III.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le comportement thermique des films a été étudié à l'aide d'un analyseur Linseis ATG PT1600. Les échantillons (9-10 mg) ont été chauffés jusqu'à 600°C à une vitesse de 10°C/min sous atmosphère d'azote.



Fig.I.4. Appareil de l'analyse thermogravimétrique (Linseis ATG PT1600).

III.3.1. Principe

L'ATG mesure les variations de masse d'un matériau en fonction de la température, révélant les étapes de dégradation thermique.

III.3.2. Mécanisme

1. Chauffage contrôlé : L'échantillon est chauffé à une vitesse constante dans une atmosphère contrôlée (généralement azote ou air).
2. Perte de masse : Les variations de masse sont mesurées en temps réel.
3. Courbe ATG : Les transitions thermiques sont représentées sous forme de pourcentage de perte de masse en fonction de la température.

III.3.3. Informations obtenues

- Stabilité thermique : Identification des températures où des pertes de masse significatives se produisent.
- Étapes de dégradation
 - 25–200°C : Évaporation de l'eau et des composés volatils.

- 200–400°C : Dégradation des polymères organiques (amidon, glycérol).
 - >400°C : Formation de résidus inorganiques.
- Compatibilité des composants : Les variations dans les étapes de dégradation peuvent refléter une meilleure intégration des charges.

III.3.4. Avantages

- Donne des informations quantitatives sur la dégradation thermique.
- Adapté aux films minces et composites.

III.3.5. Application dans cette étude

L'ATG est utilisée pour comparer la stabilité thermique des films selon les concentrations de SDS.

III.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie de surface a été observée avec un microscope électronique VEGA3 TESCAN pour évaluer la dispersion des particules et l'homogénéité.



Fig.I.5. a. Microscopie électronique à balayage (VEGA3 TESCAN)

III.4.1. Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique permettant d'observer la surface des matériaux avec une résolution bien supérieure à celle d'une microscopie optique. Le principe repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec l'échantillon, générant différents signaux qui contiennent des informations sur la topographie, la composition chimique et la structure de la surface.

1. Source d'électrons :

- Un faisceau d'électrons est généré par une source (par exemple, un filament de tungstène ou une source à émission de champ) et accéléré sous un potentiel électrique élevé (1 à 30 kV).

- Les électrons accélérés sont focalisés en un faisceau étroit à l'aide de lentilles électromagnétiques.
2. Balayage de la surface :
- Le faisceau d'électrons est dirigé sur la surface de l'échantillon suivant un motif de balayage (ligne par ligne).
 - Lorsqu'il atteint la surface, il interagit avec les atomes de l'échantillon, produisant divers signaux.
3. Types d'interactions et signaux générés :
- *Électrons secondaires* : Produits lorsque les électrons du faisceau déplacent des électrons de faible énergie de l'échantillon. Ils fournissent des informations détaillées sur la topographie de surface, en mettant en évidence les reliefs et les irrégularités.
 - *Électrons rétrodiffusés* : Électrons primaires diffusés de manière élastique par le noyau des atomes de l'échantillon. Ils révèlent des informations sur la composition atomique et la densité des matériaux (les éléments lourds apparaissent plus brillants que les éléments légers).
 - *Rayons X caractéristiques* : Produits lorsque des électrons d'une couche électronique inférieure sont remplacés par des électrons d'une couche supérieure, émettant un photon caractéristique. Ces rayons X sont utilisés pour l'analyse chimique (microanalyse par EDS/EDX).
4. Imagerie : Les signaux collectés sont convertis en images numériques qui montrent les détails de la surface à des échelles allant de quelques microns à quelques nanomètres.

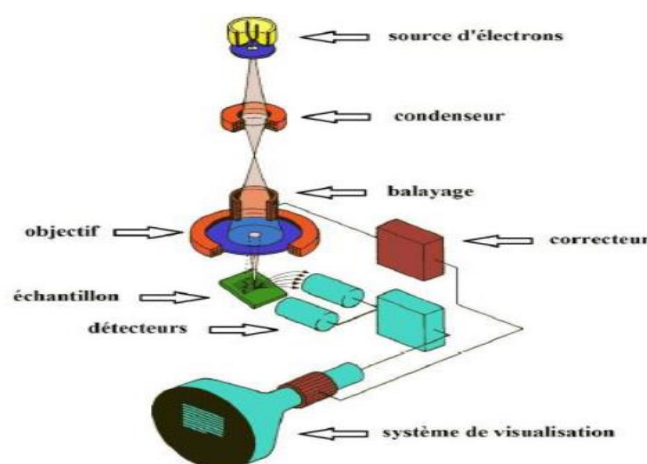


Fig.1.5. b. Schéma simplifié de microscope à balayage électronique [2].

III.4.2. Informations obtenues

Le MEB fournit des données essentielles sur :

1. Topographie :

- Observation des reliefs, rugosités et textures de surface.
- Évaluation des zones homogènes et des défauts de dispersion des particules.

2. Morphologie :

- Analyse de la forme, de la taille et de la distribution des particules dans la matrice.
- Détection de l'exfoliation ou de l'intercalation des particules de bentonite dans les films.

3. Composition chimique (EDS/EDX) : Identification qualitative et semi-quantitative des éléments présents dans les films.

4. Dispersion et homogénéité : Détection des clusters ou regroupements de particules, indiquant une dispersion imparfaite des charges dans la matrice d'amidon.

III.4.3. Avantages de la méthode

- Haute résolution : Permet une observation détaillée jusqu'à l'échelle nanométrique.
- Flexibilité : Adaptée à l'analyse de divers types de matériaux, qu'ils soient conducteurs, semi-conducteurs ou isolants (après métallisation).
- Analyse localisée : Peut cibler des zones spécifiques pour des études approfondies.



Fig.I.5. c. La chambre de métallisation.

III.4.4. Application dans cette étude

Dans le contexte des films nanocomposites, le MEB permet de :

- Visualiser la dispersion du SDS et de la bentonite dans la matrice d'amidon.
- Identifier les différences morphologiques en fonction des concentrations de SDS.
- Vérifier l'effet de l'exfoliation ou de l'intercalation sur l'uniformité des films.

III.5. Microscopie optique polarisée (MOP)

Une analyse morphologique complémentaire a été réalisée avec un microscope optique OLYMPUS BX41 pour observer l'état des surfaces selon les différentes concentrations de SDS.

III.5.1. Principe

La MOP utilise la lumière visible pour produire une image agrandie d'un échantillon. Les variations de lumière réfléchié ou transmise révèlent les caractéristiques macroscopiques de la surface.

III.5.2. Mécanisme

1. Éclairage : L'échantillon est illuminé par une source lumineuse.
2. Grossissement : Les lentilles optiques agrandissent l'image.
3. Observation : Les caractéristiques de la surface sont observées directement ou capturées par une caméra.

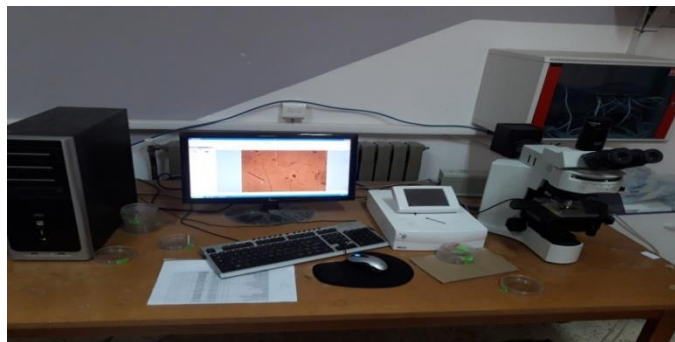


Fig.I.6. Microscopie optique polarisée (Olympus BX41).

III.5.3. Informations obtenues

- Morphologie macroscopique : Identification des défauts, comme des agrégats ou des zones de séparation de phase.
- Compatibilité des composants : Une surface homogène indique une meilleure dispersion des charges.

III.5.4. Avantages

- Simple et rapide.
- Permet une observation directe sans préparation complexe.

III.5.5. Application dans cette étude

La MOP complète les observations MEB en identifiant les défauts macroscopiques dans la dispersion du SDS et de la bentonite.

III.6. Opacité et spectroscopie UV-Vis

Les propriétés optiques des films ont été mesurées avec un spectrophotomètre UV-Vis (Analytikjena).

L'opacité a été calculée selon la formule :

$$\text{Opacité} = \frac{\text{Abs}_{600}}{\text{épaisseur}}$$

Où Abs_{600} est l'absorbance à 600 nm.

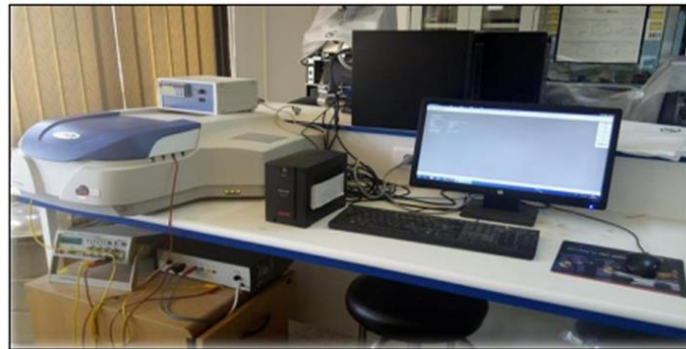


Fig.I.7. a. Spectrophotomètre UV-visible (Analytik jena Specord 200 plus).

III.6.1. Principe

La spectroscopie UV-Vis mesure l'absorbance ou la transmission de la lumière à différentes longueurs d'onde.

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log I_0/I = \epsilon lc$$

Où:

- I/I_0 : est la transmittance de la solution (sans unité).
- A : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .

- ε : est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.
- ℓ : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).
- C : est la concentration molaire de la solution (en mol. L^{-1}).

III.6.2. Mécanisme

1. Irradiation lumineuse : Un faisceau lumineux traverse l'échantillon.
2. Absorbance sélective : Les composants du film absorbent certaines longueurs d'onde, en fonction de leur structure.
3. Spectre UV-Vis : L'absorbance est enregistrée en fonction de la longueur d'onde.

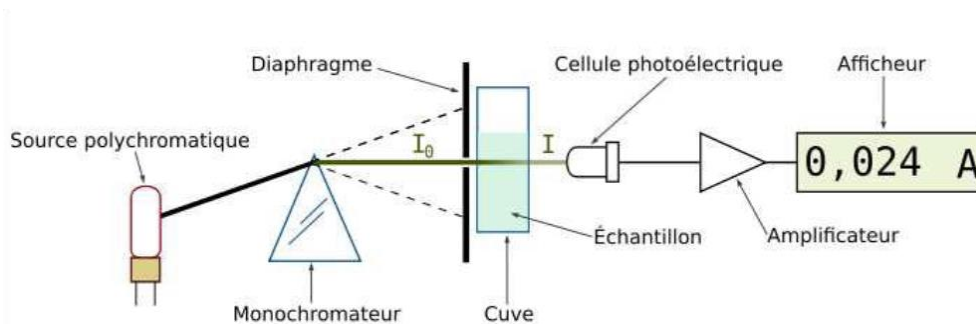


Fig. I. 7.b. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau [3,4].

III.6.3. Informations obtenues

- Propriétés optiques : Transparence et capacité à bloquer les rayons UV.
- Homogénéité : Une opacité uniforme indique une meilleure dispersion.
- Impact du SDS : Les variations d'absorbance révèlent l'effet de la concentration en SDS sur la structure interne.

III.6.4. Avantages

- Non destructif.
- Permet d'étudier les propriétés optiques et la transparence.

III.6.5. Application dans cette étude

L'analyse UV-Vis évalue la transparence des films et leur potentiel pour des applications dans l'emballage.

Références

- [1]. Buchwalter, P. (2013). Thèse de doctorat. Université de haute alsace.
- [2]. Skoog. (2007). Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Brooks/Cole. 169173.
- [3]. Xu, Y., Lebrun, R., Gallo PG. (1999). Blond P Sep Sci Technol 34 :2501-2519.
- [4]. Leshaf, A. (2019). Synthèse et caractérisation de composites biopolymères/montmorillonite organiquement modifiée. Application à l'adsorption de colorants. Thèse de Doctorat. Université de Tlemcen.

Chapitre II :
Résultats et discussions

Introduction

Afin d'explorer les propriétés physiques, chimiques, thermiques et morphologiques de nos films réalisés à base de la matrice Amidon-bentonite-glycérol, renforcés par le SDS, une série de techniques de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR), le microscope électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG), le microscope optique à polariseur (MOP) et spectroscopie (UV-Visible) ont été entreprises. Ces méthodes de caractérisations s'avèrent complémentaires, permettant de comprendre au mieux les interactions se manifestant au sein de nos composites.

I. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Les résultats obtenus par spectroscopie FTIR, présentés sur les figures II.1.a et II.1.b, mettent en évidence les interactions chimiques entre les différents composants des films composites à base d'amidon, de bentonite et de SDS.

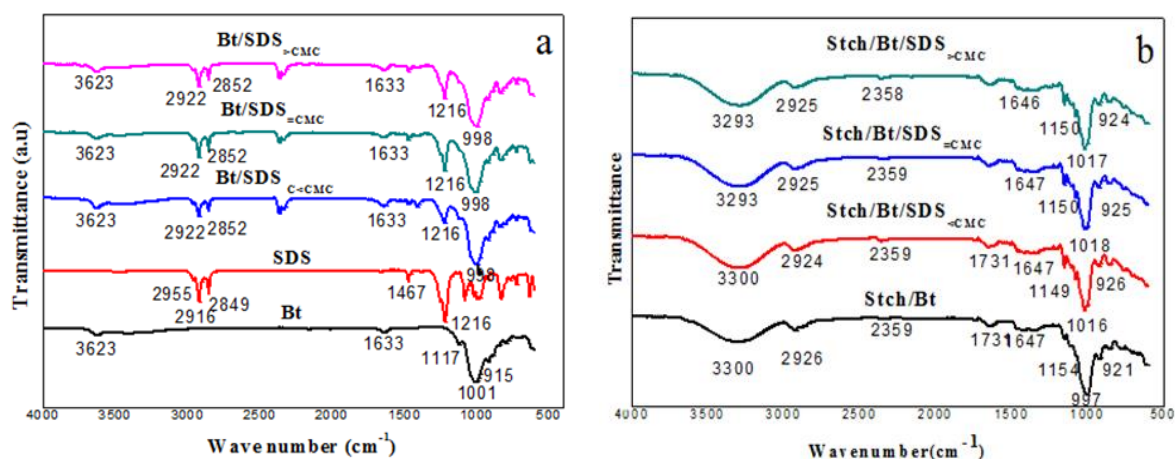


Fig.II.1. Spectres FTIR du biofilm à base d'amidon avec les trois concentrations de SDS
(a) Stch/SDS (b) Stch/Bt/SDS

Pour la bentonite pure, les bandes à 915 cm^{-1} et 1001 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations des liaisons AL-OH et Si-O, caractéristiques de la structure cristalline de l'argile [1]. Les pics 3623 cm^{-1} et 1633 cm^{-1} traduisent la présence de groupes OH provenant de l'eau absorbée dans la matrice silicatée [2, 3]. Dans le spectre du SDS, les bandes à 2955 , 2916 et 2849 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des groupes CH_3 et CH_2 , tandis que le pic intense à 1216 cm^{-1} est lié aux vibrations du groupe sulfate [4, 5]. Pour les composites Bt/SDS, un décalage du pic Si-O vers 998 cm^{-1} indique une interaction physique entre le SDS et la bentonite [6]. Dans les films Stch/Bt/SDS, les spectres montrent une superposition des bandes principales des composants, sans modifications majeures. Cela suggère une interaction

principalement physique entre les composants, bien que l'intensification des bandes OH indique une compatibilité chimique modérée entre l'amidon et les charges.

II. Diffractogramme des rayons X (DRX)

L'analyse DRX, illustrée sur les figures II.2.a et II.2.b, fournit des informations importantes sur l'organisation structurale des films.

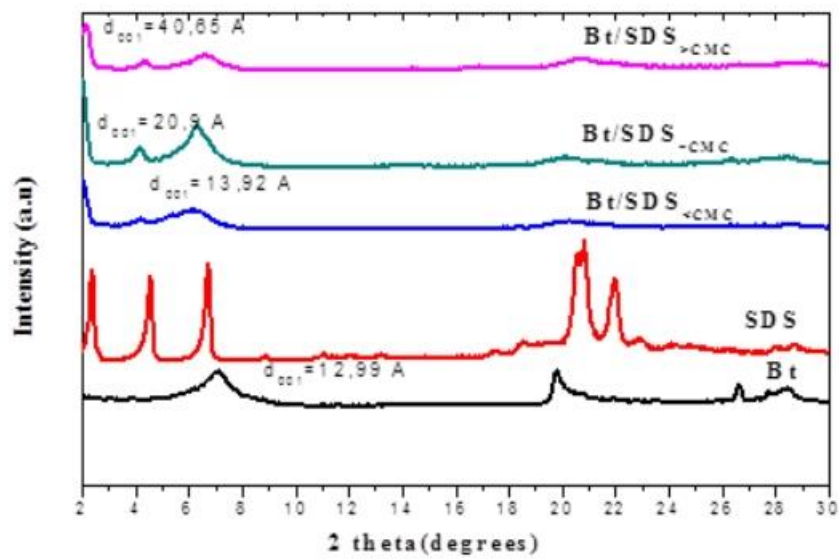


Fig.II.2. a. Diffractogramme de rayons-X de la Bt ; SDS ; Bt/SDS_{<CMC} ; Bt/SDS_{=CMC} ; Bt/SDS_{>CMC}

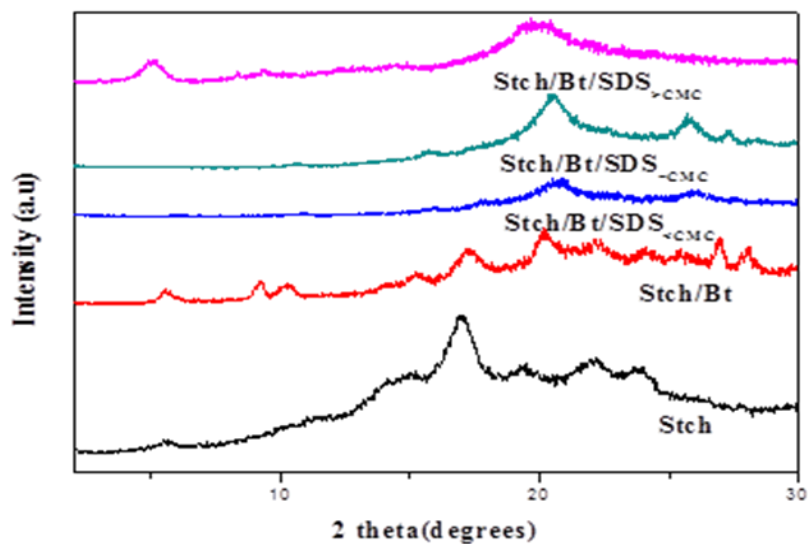


Fig.II.2. b. Diffractogramme de rayons-X de la Stch ; Stch/Bt ; Stch /Bt/SDS_{<CMC} ; Stch/Bt/SDS_{=CMC} ; Stch /Bt/SDS_{>CMC}

Pour la bentonite pure, le pic caractéristique à $2\theta = 6.8^\circ$, $d_{001} = 12.99 \text{ \AA}$ reflète la structure interstratifiée de l'argile avec une faible intercalation d'eau entre les couches (gonflement). Avec l'ajout de SDS, ce pic disparaît, remplacé par de nouveaux pics à $2\theta = 6.35^\circ$, 4.23° , et 2.17° , correspondant à des espacements interréticulaires d de 13.92 \AA , 20.9 \AA et 40.65 \AA [7, 8]. Cela traduit une intercalation progressive et une exfoliation partielle des couches de bentonite, en accord avec les travaux précédents [9].

Les films Stch/Bt/SDS montrent des comportements distincts selon la concentration en SDS. À des concentrations inférieures ou égales à la CMC, les pics caractéristiques de la bentonite disparaissent presque complètement, indiquant une exfoliation complète des couches. En revanche, à des concentrations supérieures à la CMC, des pics réapparaissent légèrement, traduisant une intercalation partielle plus marquée due à un excès de SDS qui limite la dispersion optimale des particules [10, 11]. Ce comportement est conforme aux études antérieures sur les nano composites polymères. Cela influence directement les propriétés physicochimiques et optiques des films [12,13].

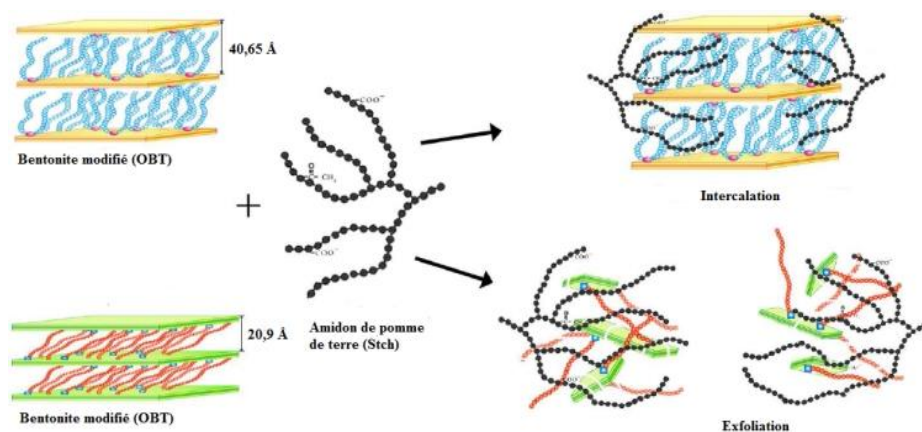


Fig.II.3. Représentation schématique de la dispersion de bentonite modifiée dans la matrice d'amidon [14].

III. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique analytique essentielle pour étudier les biofilms. Elle permet de déterminer la stabilité thermique et la composition des biofilms en mesurant la variation de leur masse en fonction de la température. Ces informations sont importantes pour comprendre les processus de dégradation thermique, de décomposition, ainsi que leur teneur en eau et en substances organique et inorganiques des biofilms.

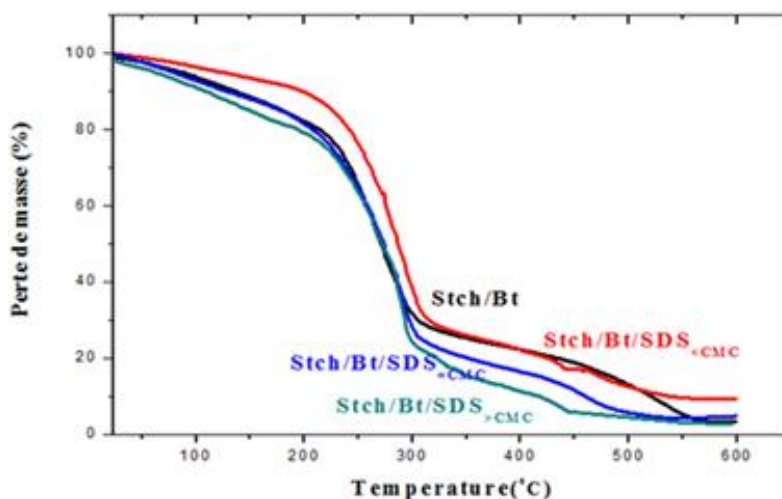


Fig.II.4. Courbes ATG de Stch/Bt ; Stch/Bt/SDS_{_{C_{MC}}} ; Stch/Bt/SDS_{=C_{MC}}</sub> ; Stch/Bt/SDS_{>C_{MC}}</sub>

Les courbes thermogravimétriques des films, présentées sur la figure II.4, révèlent des informations sur leur stabilité thermique. Une première perte de masse modérée (3-7%) est observée entre 25 °C et 100 °C, correspondant à l'évaporation de l'eau adsorbée. Cette perte est légèrement plus importante pour les films contenant du SDS, ce qui reflète une plus grande affinité pour l'eau due à la nature hydrophile du tensioactif [15]. Entre 100 °C et 300 °C, une perte de masse significative (~50%) est attribuée à la dégradation thermique de l'amidon plastifié au glycérol et à la décomposition partielle du SDS. Les films contenant des concentrations élevées de SDS montrent une dégradation légèrement plus rapide, probablement en raison de la déstabilisation thermique induite par l'excès de surfactant [16, 17]. À des températures supérieures à 300 °C, la dégradation continue jusqu'à atteindre un plateau à 450 °C, indiquant la volatilisation complète des composants organiques. Les films avec une concentration en SDS égale à la CMC présentent une stabilité thermique optimale, tandis que des concentrations plus élevées induisent une réduction de la masse résiduelle [18, 19].

Le tableau II.1 montre une augmentation de la perte de masse avec les quatre films Stch/Bt, Stch /Bt/ SDS_{_{C_{MC}}}, Stch /Bt/ SDS_{=C_{MC}}</sub>, Stch /Bt/ SDS_{>C_{MC}}</sub> en fonction de la température.

Temperature (°C)	% Δm Stch/Bt	% Δm Stch /Bt/ SDS _{<CMC}	% Δm Stch /Bt/ SDS _{=CMC}	% Δm Stch /Bt/ SDS _{>CMC}
25-100	5.06	3.54	6.76	6.84
100-200	11.62	6.51	11.25	11.91
200-300	50.40	51.78	53.53	54.85
300-400	9.48	15.72	11.55	12.95
400-500	9.24	9.80	10.79	-
500-600	9.66	3.23	0.95	-

Tab.II.1. ATG de Stch/Bt et des différents films Stch/Bt/SDS et la masse résiduelle à différentes températures.

Les résultats montrent que l'ajout de SDS affecte significativement la stabilité thermique des films. Les concentrations élevées diminuent la stabilité thermique globale, tandis que des concentrations modérées maintiennent une meilleure intégrité.

IV. Opacité et l'analyse UV visible

Les résultats des propriétés optiques, présentés sur la figure II.5 et le tableau II.2, montrent que l'ajout de SDS améliore significativement la transparence des films. Les films sans SDS présentent une capacité relativement élevée (0.694 mm^{-1}), tandis que ceux avec des concentrations croissantes de SDS voient leur opacité diminuer, atteignant une valeur minimale de 0.393 mm^{-1} pour les films à une concentration supérieure à la CMC. Cette amélioration de la transparence peut être attribuée à une dispersion plus uniforme des charges renforçantes. Cependant, les spectres UV révèlent une absorption accrue dans la plage de 200 à 400 nm pour les films contenant du SDS, particulièrement à des concentrations élevées [20, 21]. Cette augmentation de l'absorbance traduit une interaction efficace entre les composants, mais pourrait également indiquer un excès de SDS contribuant à une absorption spécifique.

Échantillon	Opacité	Épaisseur (mm)	Opacité/ Épaisseur (mm^{-1})
Bt/Stch	0.517	0.744	0.694
Bt/ SDS _{<CMC} /Stch	0.343	0.426	0.805
Bt/ SDS _{=CMC} /Stch	0.327	0.501	0.652
Bt/ SDS _{>CMC} /Stch	0.213	0.544	0.393

Tab.II.2. Mesures effectuées pour les quatre films étudiés.

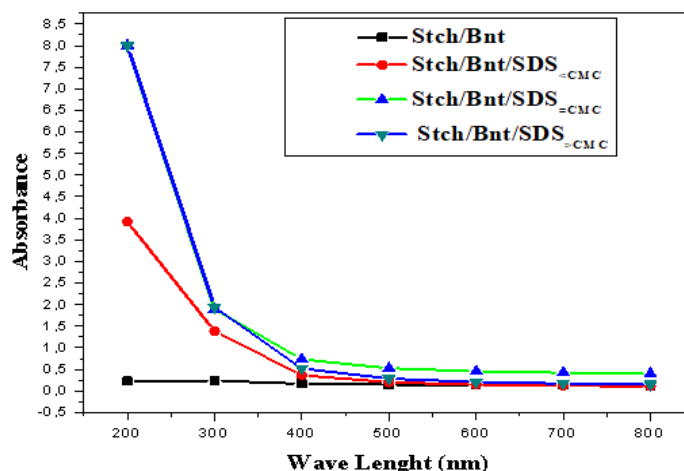


Fig.II.5. Opacité des films de Stch/Bt ; Stch/Bt/SDS_{<CMC} ; Stch/Bt/SDS_{=CMC} ; Stch/Bt/SDS_{>CMC}

Les propriétés optiques des films sont directement liées à la dispersion des particules. Une concentration en SDS supérieure à la CMC favorise la transparence tout en augmentant l'absorption UV.

V. Microscopie électronique à balayage (MEB)

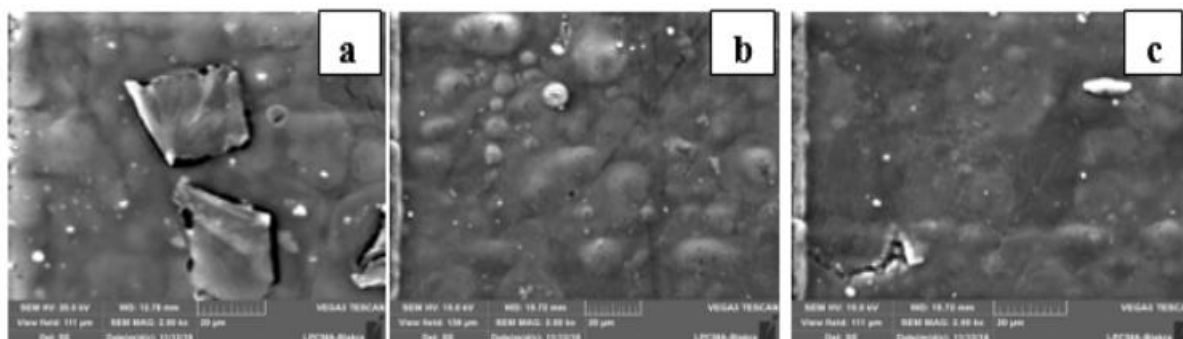


Fig.II.6. Images MEB des films à base d'amidon avec (a) Stch/Bt ; (b) Stch/Bt/SDS_{=CMC} ; (c) Stch/Bt/SDS_{>CMC}.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB), visibles sur la figure II. 6, mettent en évidence la morphologie des films selon les différentes concentrations en SDS. La surface des films sans SDS (Stch/Bt) est rugueuse et présente des zones de regroupement de particules, indique une dispersion imparfaite de la bentonite. À des concentrations inférieures ou égales à CMC, les surfaces deviennent plus homogènes, témoignant d'une meilleure dispersion des particules et d'une exfoliation accrue. Cependant, à des concentrations supérieures à la CMC, des agrégations réapparaissent, suggérant que l'excès de SDS forme des regroupements au lieu de s'intégrer uniformément dans la matrice. Ces

observations confirment que la concentration optimale en SDS se situe autour de la CMC pour maximiser l'homogénéité de la structure [20, 22].

Les observations MEB confirment que les concentrations de SDS proches de la CMC assurent une dispersion optimale des particules de bentonite, tandis que des concentrations excessives entraînent des effets de regroupement.

VI. Microscope optique polarisé (MOP)

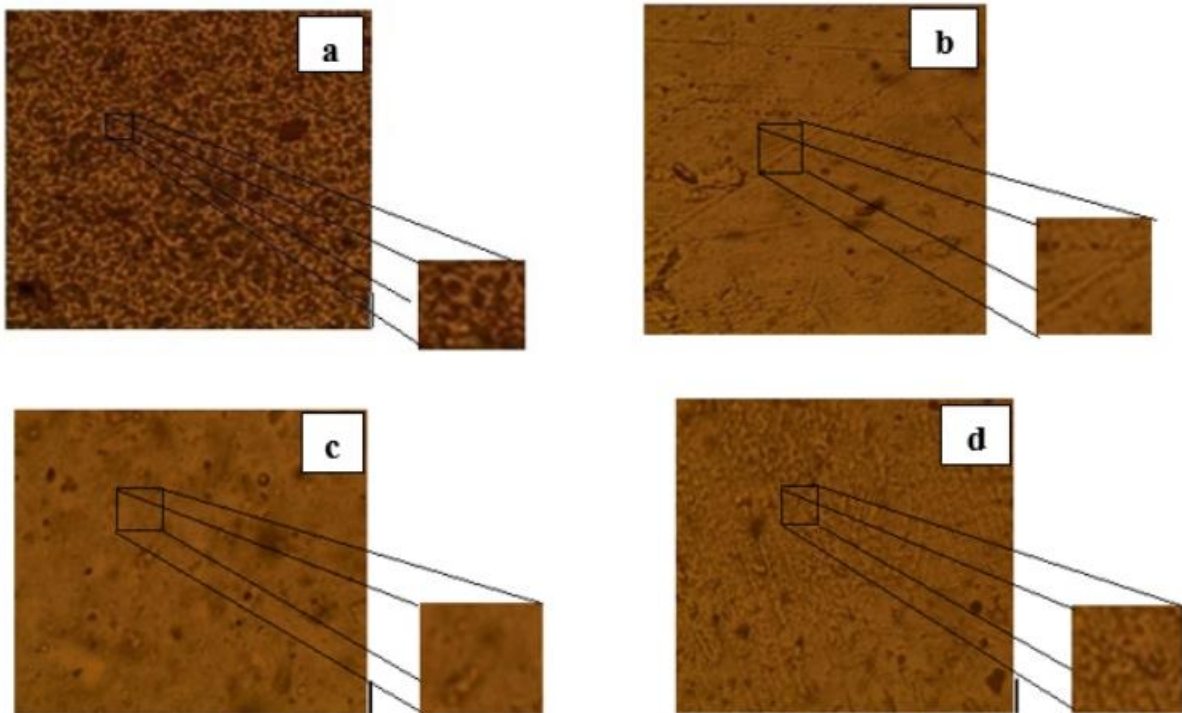


Fig.II.7. Images MOP des films à base d'amidon avec (a) *Stch/Bt* ; (b) *Stch/Bt/SDS*_{<CMC} ; (c) *Stch/Bt/SDS*_{=CMC} ; (d) *Stch/Bt/SDS*_{>CMC}.

Pour analyser de manière exhaustive la morphologie des films produits, nous avons utilisé la microscopie optique à polariseur (MOP) afin d'étudier l'impact de l'ajout de SDS sur les caractéristiques de surface des films en fonction des différentes concentrations de SDS, comme illustré sur la figure précédente.

Sur la figure II. 8, l'image met en évidence des amas et des particules agrégées, probablement dus à une compatibilité limitée entre l'amidon et la bentonite [23]. En revanche, les images b et c montrent une compatibilité limitée nettement améliorée, attribuable à l'effet d'exfoliation, particulièrement prononcé pour des concentrations de SDS inférieures ou égales à la concentration micellaire critique (CMC). L'image d présente une apparence distincte par rapport aux images précédentes, suggérant un niveau intermédiaire de compatibilité. Cela

pourrait être dû à une intercalation marquée des molécules de SDS au sein de la matrice de bentonite. Ces observations soulignent l'influence subtile mais significative de la concentration en SDS sur la morphologie des films, fournissant ainsi des informations précieuses sur l'évolution structurale des composites [24].

Pour enrichir cette analyse, il est important de noter que la comptabilité améliorée observée sur les images b et c est probablement liée à la dispersion uniforme des particules de bentonite exfoliée dans la matrice d'amidon, ce qui contribue à une surface plus homogène et à des propriétés mécaniques renforcées. En revanche, l'apparition d'agrégats dans l'image a pourrait résulter d'un mauvais mélange initial ou d'une absence d'interactions stabilisantes entre les composants. À des concentrations supérieures à la CMC, bien que l'intercalation du SDS dans la bentonite (image d) améliore les interactions chimiques, elle peut également induire un regroupement excessif des particules, limitant leur dispersion homogène. Ces résultats sont cohérents avec les observations de morphologie obtenues par MEB et mettent en évidence la nécessité d'un dosage précis du SDS pour optimiser les performances des films composites.

Conclusion

En conclusion, les résultats montrent que la concentration en SDS influence significativement les propriétés des films composites. Des concentrations proches de la CMC favorisent une exfoliation maximale des charges, une meilleure homogénéité de la matrice, et des propriétés thermiques et optiques optimales. À des concentrations supérieures à la CMC, bien que la transparence soit améliorée, des défauts morphologiques et une dégradation thermique accrue sont observés. Ces résultats soulignent l'importance d'un contrôle précis de la concentration en SDS pour optimiser les performances des films biodégradables.

Les résultats obtenus montrent que les films nanocomposites renforcés avec SDS présentent des propriétés optimales lorsque la concentration en SDS est égale à la CMC. Cela se traduit par une exfoliation maximale, une morphologie homogène, et des propriétés thermiques et optiques améliorées. Des concentrations plus élevées, bien qu'elles augmentent la transparence, induisent des effets de regroupement et une dégradation thermique plus rapide.

Références

- [1]. Demirgoz, D., Elvirs, C., Mano, J. F., Cunha, A. M., Piskin, E., Reis, R. L. (2000). Chemical modification of starch based biodegradable polymeric blends: Effects on water uptake, degradation behavior and mechanical properties. *Journal of Polymer Degradation and Stability*, 70, 161-170.
- [2]. Kim, M., Lee, S. J. (2002). Characteristics of crosslinked potato starch and starch-filled linear low-density polyethylene films. *Journal of Carbohydrate Polymers*, 50, 331-337.
- [3]Khalil, M. I. Aly, A.A. (2001). Evaluation of some starch derivatives containing amide groups as flocculants. *Journal of Starch- Stärk*, 53, 323.
- [4]. Aouada, F. A., Mattoso, L. H. C., Longo, E. (2011). New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch–montmorillonite nanocomposites. *Journal of Industrial Crops and Products*, 34, 1502-1508.
- [5]. Hossain, M. M., Mondal, M. I. H., Rahman Khan, M. M., Al Am, A. B. M. F., Hasan, A. T. M. K. (2012). Interactions between starch and surfactants by ternary phase diagram. *Journal of Canadian on Scientific and Industrial Research*, 3.
- [6]. Mbey, J. A., Thomas, F. (2012). Starch-Kaolinite interactions as a tool to understand starch-kaolinite composite films properties. *Journal of Charmois*, B.P. 40.
- [7]. Zhuang, G., Zhang, Z., Guo, J. (2015). A new ball milling method to produce organo-montmorillonite from anionic and nonionic surfactants. *Journal of Applied Clay Science*, 104, 18-26.
- [8]. Cao, X., Wang, J., Liu, M., Chen, Y., Cao, Y., Yu, X. (2015). Chitosan-collagen/organo montmorillonite scaffold for bone tissue engineering. *Journal of Frontiers in Materials Science*.
- [9]. Gao, Y., Dai, Y., Zhang, H., Diao, E. (2014). Effects of organic modification of montmorillonite on the performance of starch-based nanocomposite films. *Journal of Applied Clay Science*, 99, 201-206.
- [10]. Mohanty, S., Nayak, S. K. (2007). Effect of clay exfoliation and organic modification on morphological, dynamic mechanical, and thermal behavior of melt-compounded polyamide-6 nanocomposites. *Journal of Polymer Composites*, 28, 153-162.

- [11]. Chivrac, F., Pollet, E., Schmutz, M., Avérous, L. (2008). New approach to elaborate exfoliated starch-based nanobiocomposites. *Journal of Biomacromolecules*, 9 (3).
- [12]. Pavlidou, S., Papaspyrides, C. D. (2008). A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Journal of Progress in Polymer Science*, 33, 1119-1198.
- [13]. Xi, Y., Frost, R. L., He, H. (2007). Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants' alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl, and trialkyl methyl ammonium bromides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 305, 150-158.
- [14]. Zhang, H., Zhang, J., Gao, Y., Wang, W., Dong, H., Hou, H., Liu, X. (2017). Effect of modification extent of montmorillonite on the performance of starch nanocomposite films. *Journal of P.R. China*.
- [15]. Pozsgay, A. (2004). Gallery structure and exfoliation of organophilized montmorillonite: Effect on composite properties. *Journal of European Polymer*, 40, 27-36.
- [16]. Vazquez, A., López, M., Kortaberria, G., Martín, L., Mondragon, I. (2008). Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination. *Journal of Applied Clay Science*, 41, 24-36.
- [17]. Xu, Z. B., Kong, W. W., Zhou, M. X., Peng, M. (2010). *Chinese Journal of Polymer Science*, 28, 615-662.
- [18]. Wang, Y. D., Zhang, S., Ma, C. L., Li, H. D. (2007). Synthesis and room temperature photoluminescence of ZnO/CTAB ordered layered nanocomposite with flake-like architecture. *Journal of Luminescence*, 126, 661-664.
- [19]. Babae M., Jonoobi M., Hamzeh Y., Ashori A. (2015). Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. *Journal of Carbohydr. Polym* ;132 :1-8.
- [20]. Bodirlau, R., Teaca, C. A., Spiridon, I. (2013). Influence of natural fillers on the properties of starch-based biocomposite films. *Journal of Composites Part B: Engineering*, 44, 575-583.
- [21]. Lara S.C., Salcedo F. (2016). Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol/water ratios. *Journal of Carbohydr. Polym.* ;151 :206-212.

[22]. Pelissari, F. M., Andrade Mahecha, M. M., José, P., Sobral, A., Menegalli, F. C. (2017). Nanocomposites based on banana starch reinforced with cellulose nanofibers isolated from banana peels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 154-167.

[23]. Mondal, M. I. H., Hossain, M. M., Sharif, M. R. (2014). Study of starch based biodegradable polymeric surfactants for better cleansing activity. *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 4(6), 805-818.

[24]. Mbey, J. A., Hoppe, S., Thomas, F. (2012). Cassava starch-kaolinite composite film: Effect of clay content and clay modification on film properties. *Journal of Chamois*, B.P. 40.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les travaux présentés dans cette thèse ont permis de mettre en évidence le potentiel des films biodégradables à base d'amidon de pomme de terre, plastifiés au glycérol et renforcés par de la bentonite modifiée au dodécyl sulfate de sodium (SDS). Les résultats obtenus démontrent que l'incorporation contrôlée du SDS joue un rôle déterminant dans l'amélioration de la compatibilisation entre les différentes phases du biofilm, favorisant ainsi une structure plus homogène et stable. Cette synergie entre l'amidon, la bentonite et le surfactant se traduit par une amélioration notable des propriétés physico-chimiques, thermiques et morphologiques des films élaborés.

Les différentes techniques de caractérisation mises en œuvre ont confirmé l'efficacité des mécanismes d'intercalation et d'exfoliation de la bentonite au sein de la matrice polymérique, en particulier pour des concentrations en SDS supérieures à la concentration micellaire critique. Par ailleurs, l'utilisation du glycérol a permis de conférer aux films une flexibilité compatible avec les exigences industrielles, tandis que l'action combinée de la bentonite et du SDS a contribué à stabiliser la structure du matériau et à améliorer sa biodégradabilité.

Dans un contexte marqué par les enjeux environnementaux liés à l'utilisation massive des plastiques d'origine pétrochimique, les biofilms développés dans cette étude apparaissent comme une alternative crédible et durable. Ils offrent des perspectives prometteuses pour des applications telles que l'emballage, où des performances mécaniques et barrières satisfaisantes sont requises, tout en garantissant un impact environnemental réduit. Ainsi, ce travail s'inscrit dans une démarche visant à concilier innovation technologique et respect de l'environnement, ouvrant la voie à de futures recherches pour l'optimisation et l'industrialisation de ces matériaux biodégradables.

