



(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 34933 B1

(51) Cl. internationale :
C08D 235/00

(43) Date de publication :
01.03.2014

(21) N° Dépôt :
35149

(22) Date de Dépôt :
13.08.2012

(71) Demandeur(s) :
MASCIR (MOROCCAN FOUNDATION FOR ADVANCED SCIENCE INNOVATION & RESEARCH), Rue med eljazouli madinat alirfane rabat (MA)

(72) Inventeur(s) :
EL KADIB Abdelkrim ; ESSASSI EL MOKHTAR ; BOUHFID Rachid ; ENNAJIH Hamid

(74) Mandataire :
MOHAMED ELAMRANI

(54) Titre : **PREPARATION DE NOUVEAUX BIO-COMPOSITES CHITOSAN-ARGILE MODIFIEE**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONCERNE LA FABRICATION DES BIO-COMPOSITES UTILISABLES DANS LE DOMAINE AGROALIMENTAIRE À BASE DE BIOMATÉRIAUX; NOTAMMENT L'ARGILE ET LES POLYSACCHARIDES. LE PROCÉDÉ COMPREND LES ÉTAPES SUIVANTES : LA SYNTHÈSE DES SURFACTANTS À BASE DE MOLÉCULES BIOACTIVES PAR ALKYLATION EN CATALYSE DE TRANSFERT DE PHASE, SUIVIE PAR UNE QUATÉRNISATION SOUS IRRADIATION MICROONDE; L'INTERCALATION DES FEUILLES D'ARGILES PAR LES SURFACTANTS; ET LA PRÉPARATION DE BIO- FILMS PAR DISPERSION DE L'ARGILE MODIFIÉE DANS UNE SOLUTION DE POLYSACCHARIDE.

Abrégé :

La présente invention concerne la fabrication des bio-composites utilisables dans le domaine agroalimentaire à base de biomatériaux; notamment l'argile et les polysaccharides.

Le procédé comprend les étapes suivantes :

- La synthèse des surfactants à base de molécules bioactives par alkylation en catalyse de transfert de phase, suivie par une quaternisation sous irradiation microonde ;
- L'intercalation des feuillets d'argiles par les surfactants ; et la préparation de bio-films par dispersion de l'argile modifiée dans une solution de polysaccharide.

34933
01 MARS 2014**Domaine de l'invention :**

La présente invention décrit la préparation de nouveaux matériaux biodégradables et bioactifs, composés de polymères de polysaccharide renforcés par des argiles préalablement modifiées par intercalation avec des molécules de thiabendazole réputées pour leur activité biologique. Ces matériaux se présentent macroscopiquement sous forme de films homogènes, stables et de bonne qualité. Ces films sont des candidats potentiels pour des applications comme l'emballage alimentaire (pour améliorer et/ou augmenter la conservation des denrées alimentaires) et pour toute utilisation biologique dans le domaine biomédical (pansement et autres).

Etat de la technique :

Depuis plusieurs années, les polymères d'origine naturelle suscitent un intérêt indéniable dans divers secteurs de technologie chimique. Parmi ces polymères, ceux issus de la biomasse et tout particulièrement les polysaccharides ont connu un développement remarquable comme substituant aux polymères issus de la fraction pétrolière (polystyrène, polyéthylène, polypropylène,...) grâce en particulier à leur image très positive de matériaux biocompatibles, biodégradables et ne présentant aucun danger pour la santé et l'environnement. L'un des polymères de cette série étant le chitosane, obtenu par déacétylation de la chitine qui est elle-même extraite de la carapace des crustacés. Le chitosane a la particularité d'être le seul polymère cationique d'origine naturelle, caractéristique conférée par la présence de groupements amines transformables en espèces cationiques (ammoniums) sous l'action du pH (à partir d'un pH<6.3). Le chitosane n'est soluble que dans l'eau acidifiée (Aznaz, R. Harris, A. Heras, *CurrentOrganicChemistry*, 2010, 14, 308-330). La dissolution de ce polymère permet sa mise en œuvre sous forme de microsphères poreuses (A. El Kadib and M. Bousmina, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 8264 – 8277), de monolithes (T. Barroso, A. C. A. Roque, A. A.-Ricardo, *RSCAdvances*, DOI: 10.1039/c0xx00000x), de membranes ou de films avec des épaisseurs bien contrôlées (F. J. Pavinatto, L. Caseli, O. N. Oliveira, *Biomacromolecules* 2010, 11, 1897 –1908). Dans cette direction, les films de chitosane trouvent de nombreuses applications dans le secteur biomédical (R. A. A. Muzzarelli, A. Muzzarelli, *Advances in Polymer Science*, 186, 2005, 151-209 ; M. N. V. Ravi Kumar, R. A. A. Muzzarelli, C. Muzzarelli, H. Sashiwa, A. J. Domb, *ChemicalReview*, 104, 2004, 6017-6084) et pour l'emballage alimentaire (*ChitosanEdible Films*

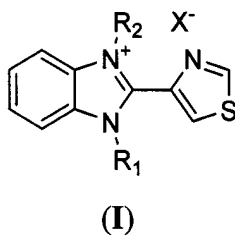
and Coating-A Review. H. M. C. Azerdo, D. d. Britto, O. B. G. Assiss, In: **Chitosan: Manufacture, Properties and Usage** Editor: Samuel P. Davis, pp 179-194). Les films de chitosane présentent cependant de sérieuses limitations concernant leurs propriétés mécaniques et leur stabilité chimique et thermique (N. Bordenave, S. Grelier, V. Coma, *Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55, 9479-9488; C. Cancer, J. P. Vergano, J. L. Wiles, *Journal of Food Science*, 63, 1998, 1049-1053). Le caractère hydrophile du chitosane étant parmi les inconvénients majeurs de ce polymère. Pour pallier cette problématique, des films de chitosane ont été renforcés avec des « charges » inorganiques, essentiellement des argiles de type montmorillonite sodique (MMT-Na) par échange cationique (L. N. Luduena, V. A. Alvarez, A. Vasquez, *Materials Science and Engineering : A*, 460-461, 2007, 121-129; H. Ennajih, R. Bouhfid, E. Essassi, M. Bousmina, A. El Kadib, *Micro. Meso. Mater.* 2012, 152, 208 –213.). Cependant, la dispersion de la charge, l'homogénéité du matériau et la qualité du film sont largement améliorés par modification de la montmorillonite. Cette modification par intercalation communément réalisée avec des chaînes ammoniums hydrophobes offre l'avantage d'augmenter la distance interfolaire de ces argiles lamellaires et puis, exalte le caractère organique/organophile de cette charge hybride (H. S. Hsu, M. C. Wang, J. J. Lin, *Applied Clay Science*, 56, 2012, 53-62). La charge devient ainsi facilement « exfoliable » dans le réseau du polymère ce qui permet d'améliorer la qualité du matériau en assurant un bon écoulement ce qui se traduit par des propriétés mécaniques remarquables. Bien qu'efficace, il est à noter que la toxicité des amines, utilisées pour la modification initiale de la montmorillonite, constitue une problématique quand ces matériaux sont destinés pour des applications médicales ou alimentaires. La recherche d'une nouvelle technologie permettant de fabriquer des films de chitosane de bonne qualité et avec des propriétés biologiques, barrières et mécaniques améliorées est un sujet d'actualité (J. W. Rhim, S. I. Hong, H. M. Park, P. K. W. Ng, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54, 5814-5822 ; A. Casariego, B. W. S. Souza, M. A. Cerqueira, J. A. Teixeira, L. Cruz, R. Diaz, A. A. Vicente, *Food Hydrocolloids*, 23, 2009, 1895-1902 ; Y. Xu, M. A. Hanna, *Journal of Applied Polymer Science*, 99, 2006, 1684-1691). Dans cette perspective, nous avons synthétisé des molécules de thiabendazole, connues pour leurs propriétés herbicides et fongicides et comme anthelminthique pour les animaux (L. Crocetti, A. Maresca, C. Temperini, R. A. Hall, A. Scozzafava, F. A. Muhlschlegel, C. T. Supuran, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 19, 2009, 1371-1375 ; N. S. Pawar, D. S. Dalal, S. R. Shimpi, P. P. Mahulikar, *European Journal of Pharmaceutical Science*, 21, 2004, 115-118 ; E. Horne, T. Coyle, M. O'Keefe, M. Alvinerie, P. Galtier, D. L. Brandon, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 2003, 5552-5555). Ces

molécules sont conçues de façon à être intercalées dans l'espace interfolaire de la montmorillonite et donc d'augmenter la distance entre les feuillets. A partir de ces argiles modifiées, des films de chitosane renforcés sont ensuite préparés. Les effets synergétiques entre le polymère de chitosane biologiquement actif, la montmorillonite et le thiabendazole connu pour ses propriétés fongicides, sont des éléments qui devraient améliorer les performances biologiques de ces matériaux.

Description détaillée de l'invention :

Le but de la présente invention est de préparer un nouveau matériau composite à base de produits naturels (argile, biopolymère) et des molécules bioactives. Dans cette perspective, nous avons synthétisé des molécules dérivés de thiabendazole, connues pour leurs propriétés herbicides et fongicides et comme anthelminthique pour les animaux.

Ainsi, nous avons synthétisé une molécule amphiphile de formule (I)



Ou ,

R1 : C_nH_{2n+1} avec n = 1-20 ; C_nH_{2n}OH avec 1-4 ou C_nH_{2n}-SO₃H avec 1-4

R2 : C_nH_{2n+1} avec n = 1-20

X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃SO₄⁻, CH₃COO⁻

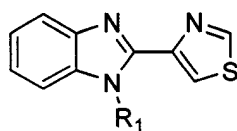
Selon des variantes de l'invention, les radicaux R1 et R2 et X sont

(A): R1 = C₈H₁₇, R2 = CH₃, et X⁻ = I⁻

(B): R1 = C₁₀H₂₁, R2 = CH₃ et X⁻ = I⁻

(C): R1 = C₁₂H₂₅, R2 = CH₃ et X⁻ = I⁻

Dans une première étape de l'invention, il est prévu de procéder à la préparation d'une molécule de formule (II) :

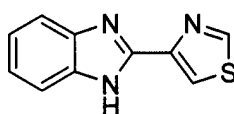


(II)

Dans laquelle :

R1 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1-20$; $C_nH_{2n}OH$ avec 1-4 ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec 1-4

Le procédé de préparation de ladite molécule (II) comprend la réaction de thiabendazole de formule (III) en présence d'une base, d'un solvant et d'un catalyseur de transfert de phase.



(III)

La deuxième étape concerne la de préparation d'une molécule amphiphile de formule (I)

Dans laquelle :

R1 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1-20$; $C_nH_{2n}OH$ avec 1-4 ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec 1-4

R2 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1-20$

$X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CH_3SO_4^-, CH_3COO^-$

Ledit procédé comprend la réaction d'un composé de formule (II) avec un produit de formule R-X avec $R = C_nH_{2n+1}$ avec $n = 1-20$ et $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, CH_3SO_4^-, CH_3COO^-$ sous irradiation micro-onde pour obtenir le produit d'alkylation de formule (I)

En troisième étape, nous avons procédé à l'élaboration d'une argile modifiée. Ladite argile comprend au moins une des molécules amphiphiles de formule (I).

En dernière phase, nous avons procédé à la fabrication d'un film bio composite en combinant un polysaccharide et l'argile modifiée décrite précédemment.

Brève description des dessins :

La figure 1 est un spectre RMN 1H de la molécule amphiphile Tbz-C10-Me

La figure 2 est un spectre RMN ^{13}C de la molécule amphiphile Tbz-C10-Me

La figure 3 est un spectre RMN 1H de la molécule amphiphile Tbz-C12-Me

La figure 4 est un spectre RMN ^{13}C de la molécule amphiphile Tbz-C12-Me

La figure 5 représente les courbes de l'analyse thermogravimétrique des argiles modifiées avec différents surfactants.

La figure 6 représente les spectres FTIR des argiles modifiées

La figure 7 représente la photo du matériau biocomposite obtenu sous forme de film homogène.

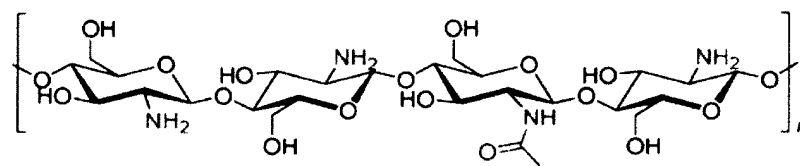
Exemples :

1- Argile : Montmorillonite

La montmorillonite utilisée, est un produit commercial qu'est la MMT-Na (Cloisite Na⁺) commercialisée par Southern Clay Products et possédant une distance interfolaire de 1.17 nm

2- Polysaccharide : Chitosane :

Le chitosane utilisé étant un copolymère possédant à la fois des groupements amine et acétamide. Ces groupements sont distribués d'une manière aléatoire. Le degré de déacétylation est estimé à 90%.

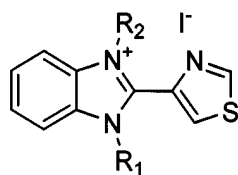


3- Surfactant : Thiabendazole *N,N*-alkylés :

Plusieurs molécules amphiphiles de thiabendazole-*N,N*-alkylées ont été employées dont les structures sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1

Référence	R ₁	R ₂	Nomenclature
Tbz-C₈-Me	C ₈ H ₁₇	CH ₃	3-méthyl-1-octyl-2-(1,3-thiazol-4-yl)-1 <i>H</i> -1,3-benzodiazol-3-ium iodide
Tbz-C₁₀-Me	C ₁₀ H ₂₁	CH ₃	1-décyl-3-méthyl-2-(1,3-thiazol-4-yl)-1 <i>H</i> -1,3-benzodiazol-3-ium iodide
Tbz-C₁₂-Me	C ₁₂ H ₂₅	CH ₃	1-dodécyl-3-méthyl-2-(1,3-thiazol-4-yl)-1 <i>H</i> -1,3-benzodiazol-3-ium iodide



Le choix des molécules dérivées du thiabendazole est émané de notre volonté à tirer profit de l'activité biologique de ces molécules tout en augmentant la distance interfolaire de la montmorillonite. Dans cette perspective, nous avons alkylé le thiabendazole au niveau des deux atomes d'azote par des halogénures d'alkyle. Cette réaction s'effectue en deux étapes, par utilisation de la catalyse par transfert de phase dans la première, ce qui permet d'isoler une série de molécules mono-alkylées, et puis, une deuxième alkylation permet d'obtenir la forme zwitterionique souhaitable pour l'échange avec le Na de la montmorillonite.

Nous avons particulièrement constaté que l'utilisation de la technique « micro-onde » lors de la synthèse permet d'accélérer le temps de la réaction (10 min) au lieu de 24 heures et d'améliorer le rendement en produits obtenus.

Protocole expérimental :

A une solution de 1 g (4.97 mmoles) du thiabendazole et 4.97 mmoles de bromure d'alkyle dans 20 mL de *N,N*-diméthylformamide, on ajoute 0.68 g (4.97 mmoles) de bicarbonate de potassium et 10 mol% de bromure de tétra-*n*-butylammonium. On porte le mélange, sous agitation énergétique, à la température ambiante. Après filtration des sels minéraux, le solvant est évaporé sous pression réduite. Le résidu obtenu est recristallisé dans l'éthanol pour obtenir 1-alkyl-thiabendazole (tbz-C_x).

4. Préparation des argiles modifiées

La montmorillonite est un matériau inorganique qui se présente sous forme de feuillets lamellaire possédant une distance d_{001} bien définie. La bonne dispersion de ce matériau dans un polymère est facilitée par la modification de ce minéral (par ajout de molécules organiques par greffage en surface ou par échange cationique) et l'augmentation de l'espace interfolaire des galeries.

Nous avons utilisé l'échange cationique comme méthode de modification. La substitution est réalisée dans un mélange eau, éthanol ; car le gonflement de l'argile facilite la diffusion des molécules organiques à l'intérieur des galeries et augmente de ce fait leur accessibilité au sodium ce qui conduit à une substitution totale des métaux et à l'insertion complète des molécules de thiabendazoles. Après filtration de la suspension et séchage du matériau solide, l'introduction de ces molécules organiques dans les feuillets de l'argile confère à ce dernier un caractère organophile et entraîne en plus une augmentation de la distance interfolaire. Ce

dernier paramètre joue un rôle très important lors de la préparation du film puisque l'argile modifiée se disperse beaucoup plus facilement dans le polymère.

Ces argiles modifiées ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) pour confirmer l'existence de molécules de nature organique, par analyse thermogravimétrique (ATG) pour évaluer la stabilité thermique de ces matériaux et puis, par diffraction des rayons X (DRX) pour quantifier l'expansion de la distance interfolaire après intercalation des molécules de thiabendazolealkylées.

5. Préparation des bio-composites chitosane-argiles modifiées

Des films de bio-composites chitosane-argile modifiées contenant en poids 95% de chitosane et 5% d'argile modifiée ont été préparés comme suite. Dans un premier temps, le chitosane(500 mg) est solubilisé dans 100mL d'eau acidifiée (1%) par ajout d'acide acétique. La solution acide permet de transformer les groupements « amine » du chitosane en groupement « ammonium » ce qui facilite la solubilisation du polymère de chitosane. Ensuite, y sont ajouté 25mg d'argile dispersée dans l'eau. Après agitation pendant 3 heures pour bien homogénéiser la solution, cette dernière est laissée sans agitation pendant trois jours. L'évaporation du solvant permet de générer des films transparents comme indiqué sur la photo (figure 7).

Les matériaux biocomposites obtenus sont caractérisés par infra-rouge et par diffraction des rayons X.

6. Procédure de caractérisation

6.1. La diffraction des rayons X (DRX)

Au cours de cette étude, nous avons analysé les différents échantillons se présentant sous forme de poudre (argiles et argiles modifiées) et sous forme de films de biocomposites (chitosane-argile modifiée).

Les enregistrements ont été réalisés à température ambiante au moyen d'un diffractomètre (Bruker D8), utilisant la raie $\text{CuK}\alpha$ du cuivre et sous une tension de 40 kV et une intensité de 100 mA. Le pas d'enregistrement est 0.1° / seconde pour un angle d'incidence 2θ variant entre 0.7 et 9° .

La diffraction des rayons X permet de confirmer la périodicité des lamelles des argiles et particulièrement d'évaluer l'écart entre les feuillets avant et après traitement organophile. En effet, la position de la réflexion (001) permet de déterminer, par application de la loi de Bragg, la périodicité d_{001} qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de l'espace interfolaire.

Dans le cas du biocomposite, la diffraction des rayons X (DRX) permet d'évaluer le caractère de la dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère, à savoir une intercalation ou une exfoliation partielle ou complète.

6.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte en masse d'un composé en fonction de la température de chauffage. Les analyses ont été réalisées sous air à l'aide d'un appareil du modèle TA instruments avec une montée en température de 20°C/min entre 20 et 800°C. La masse des échantillons introduite est de l'ordre de 20 mg. L'appareil utilisé est : Q 500 de TA instruments.

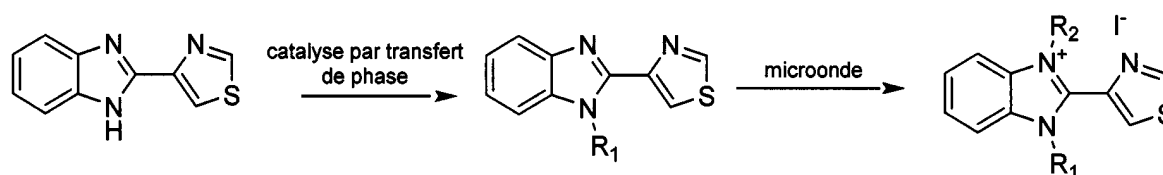
6.3 Infra-Rouge à transformée de Fourier.

Au cours de notre étude, l'infrarouge a permis de caractériser les argiles avant et après modification chimique. L'appareil utilisé étant le ABBBOMEM à transformée de fourrier.

Exemples:

1- Molécules amphiphiles dérivées du thiabendazole.

La synthèse des molécules amphiphiles *N,N*-alkylées dérivées du thiabendazole a été réalisée en deux étapes en utilisant la voie microonde pour activer davantage les substrats de départ.



Ainsi, la première étape consiste en la réaction d'alkylation de thiabendazole avec différents groupements alkyles dans les conditions de la catalyse par transfert de phase liquide solide, en utilisant le carbonate de potassium comme base, le bromure de tétra-*n*-butyl ammonium comme catalyseur. Les produits intermédiaires ont été tous isolés et bien caractérisés.

La deuxième étape consiste en la quaternisation de l'azote en position 1 du benzimidazole, cette réaction est effectuée par irradiation micro-onde de l'intermédiaire obtenu dans la réaction précédente en présence d'iodure de méthane pendant 15 min. le sel de thiabendazolium obtenu est isolé par précipitation.

Caractérisation des molécules amphiphiles dérivés du thiabendazole :

Les structures des composés mono alkylés et *N,N*-alkylés ont été élucidées sur la base des données spectroscopique IR, RMN ^1H et RMN ^{13}C .

Les spectres de RMN ^1H montrent, en plus des signaux caractéristiques de l'hétérocycle du thiabendazole, des signaux typiques des chaînes hydrophobes introduites par les deux *N*-alkylation.

2. Montmorillonite modifiée :

Les molécules amphiphiles *N,N*-alkylées du thiabendazole ont été ensuite utilisées pour l'élaboration des argiles organophiles. Grâce à leur caractère zwitterionique, l'intercalation de ces molécules à l'intérieur des galeries a été réalisée facilement par échange cationique avec le sodium localisé à l'intérieur. Nous avons étudié l'intercalation de trois molécules dérivées du thiabendazole possédant différentes chaînes ramifiées (C8, C10 et C12).

Le mode opératoire appliqué est le suivant :

Dans un erlenmeyer de 250 mL contenant un barreau magnétique, on introduit 100 mL d'un mélange d'eau/éthanol et 0.5 g de la montmorillonite ; le mélange est porté à une température de 80°C, sous une forte agitation. Après une heure d'agitation, est ajoutée une solution de 20 mL d'éthanol contenantant 2CEC de thiabendazolium. Le mélange est chauffé à 80°C pendant 3 heures d'agitation. Le matériau est récupéré par filtration, puis lavé 3 fois à l'eau distillée chaude. Ensuite, l'argile est séchée à 60°C pendant 12 heures avant d'être broyée.

2.1 Caractérisation par infrarouge :

L'infrarouge est un moyen très efficace pour la confirmation du confinement des molécules organiques dans des matrices inorganiques. Après modification de la montmorillonite, nous avons noté en particulier l'apparition de signaux à 2921 et 2852 cm^{-1} caractéristiques du groupement méthylène (CH_2), ce qui démontre l'efficacité de l'échange cationique.

2.2 Diffraction des rayons X (détermination de la distance interfolaire) :

En comparant les distances interfolaires de la MMT non modifiée avec ses analogues modifiées, nous avons remarqué un élargissement de l'espace interfolaire de la montmorillonite, illustré par un déplacement sensible du plan de diffraction (001) vers les petits angles. La substitution des cations sodiques par des molécules amphiphiles du thiabendazole provoque en effet un écartement de l'espace interfolaire.

Les résultats obtenus par DRX sont présentés dans le tableau 1.

2.3 L'analyse thermogravimétrique des argiles modifiées :

La figure 5 montre les courbes ATG de la montmorillonite modifiée avec les trois molécules amphiphiles. La stabilité des dérivés du thiabendazole a été augmentée significativement. La dégradation de ces molécules commence à 300°C ce qui montre que ces matériaux sont adaptés à toute utilisation dans cette gamme de température.

3. Biocomposites « chitosane-MMT modifiée » :

La modification de la montmorillonite avec les molécules amphiphiles dérivées du thiabendazole confère à cette argile un caractère organophile. L'enroulement de ces charges dans un polymère d'origine naturelle, le chitosane, permet de séquestrer les molécules du thiabendazole dans le matériau tout en renforçant le biocomposite qui en résulte. Le matériau est obtenu en plus sous forme d'un film homogène. L'élargissement de la distance interfolaire facilite également la dispersion de la charge inorganique et améliore les propriétés du matériau comme démontré dans le domaine des nano-composites. Il est également intéressant de noter que le chitosane comporte des groupements ammoniums qui peuvent eux même diffuser à l'intérieur des galeries et donc favoriser l'intercalation et/ou l'exfoliation des feuillets. Une photo du matériau est présentée sur la figure 7. Le spectre infrarouge dumatériau montre l'existence de pic à 2921 et 2852 cm^{-1} . La diffraction des rayons X (DRX) montre que l'argile modifiée est totalement exfoliée dans la matrice du polymère. Cette exfoliation est d'autant faciliter par l'intercalation initiale du surfactant qui dépend elle-même de la longueur de la chaîne alkyle greffée sur la molécule du thiabendazole.

Le tableau 2. Illustre cette variation.

Références	2θ °	Distance interfolaire (nm)
MMT-Na	7.3	1.21
MMT-tbz-C8-Me	6.7	1.31
MMT-tbz-C10-Me	5.3	1.66
MMT-tbz-C12-Me	3.8	2.32
Film MMT-tbz-C8-Me		-----
Film MMT-tbz-C10-Me		-----

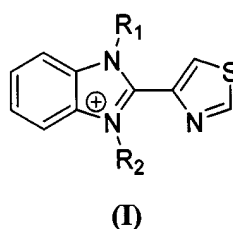
Film MMT-tbz-C12-Me		-----
---------------------	--	-------

---- : exfoliation



Revendications :

1. Procédé de fabrication d'un biocomposite comprenant au moins les étapes suivante :
 - La modification de l'argile avec des molécules amphiphiles par procédé d'intercalation.
 - L'enroulement de ces charges dans un bio-polymère par procédé d'exfoliation.
2. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** le bio-polymère est parmi le groupe de : la chitine, chitosane, cellulose, amidon, alginate, dextrine, carraghénane.
3. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** l'argile est choisie parmi la famille de la montmorillonite, la beidellite, le talc, la stevensite, la sépiolite, la saponite, la pyrophyllite, la kaolinite.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la molécule amphiphile est bioactive dérivée du thiabendazole, de type :



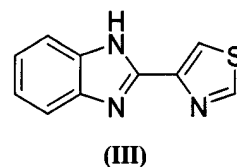
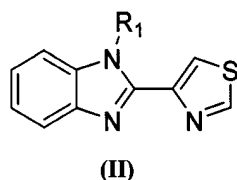
Dans laquelle :

R1 : C_nH_{2n+1} avec $n = 1 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SO_3H$ avec $n = 1 - 4$;

R2 : C_nH_{2n+1} avec $n = 0 - 20$; $C_nH_{2n}-OH$ avec $n = 1 - 4$; ou $C_nH_{2n}-SH$ avec $n = 1 - 4$;

X- : Cl-, Br-, I-, $CH_3SO_4^-$, $C_6H_5SO_3^-$, ou CH_3COO^-

Obtenue par greffage de chaîne hydrophobe, de la molécule de départ de type (III), dans les conditions de la catalyse par transfert de phase en présence d'un solvant polaire aprotique, une base faible et d'un catalyseur, suivie par une quaternisation de la molécule de type (II).



5. Procédé selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** le solvant polaire aprotique est choisi parmi le groupe constitué par l'acétone, méthyl éthyl acétone, diméthylsulfoxyde, diméthylformamide, acétonitrile, acétate d'éthyle et pyridine.
6. Procédé selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** la base est choisie parmi le groupe constitué par le carbonate de lithium, le carbonate de sodium, le carbonate de potassium et le carbonate de césium.
7. Procédé selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** le catalyseur de transfert de phase est choisi parmi le groupe constitué des sels d'ammonium quaternaires et les sels de phosphoniums. En particulier ledit catalyseur de phase est le bromure de tetra-*n*-butylammonium ou le chlorure de triméthylbenzylammonium.
8. Procédé selon les revendications 1 à 7 **caractérisé en ce que** ledit procédé est réalisé à température ambiante.
9. Procédé selon la revendication 4 **caractérisé en ce que** la quaternisation est réalisée sous irradiation micro-onde pendant 30 minutes.
10. Biocomposite obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

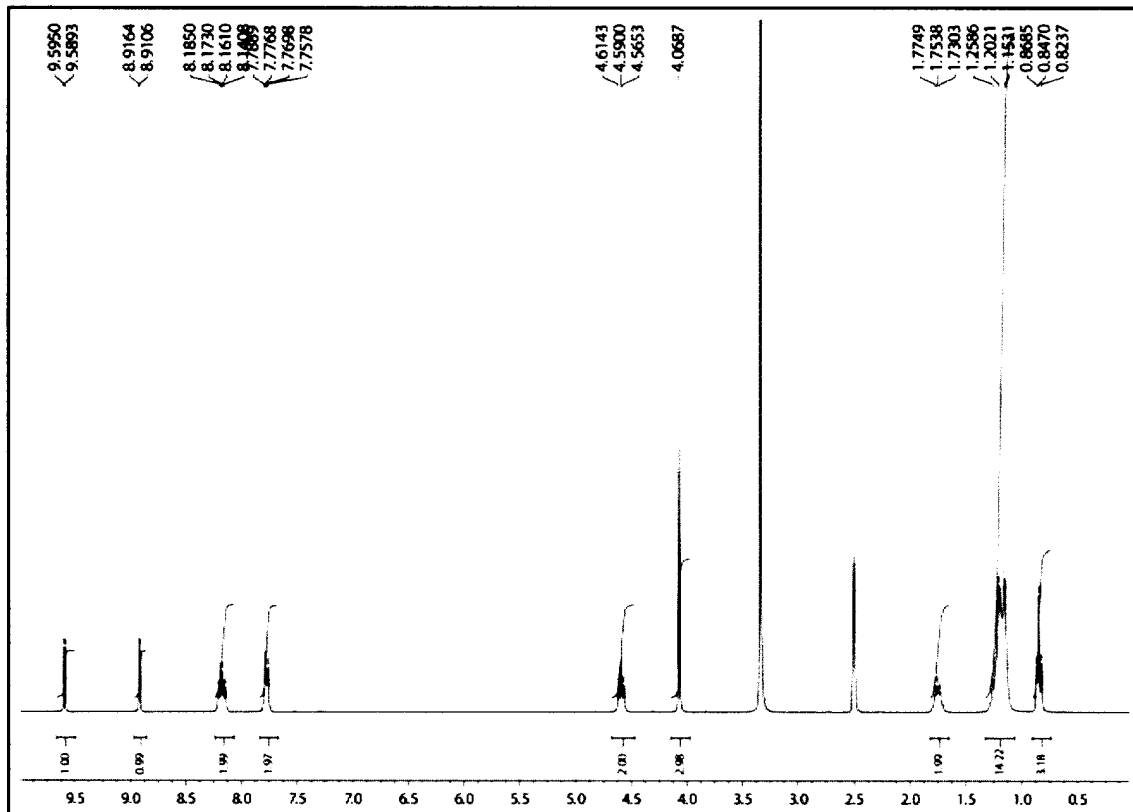


Figure 1.

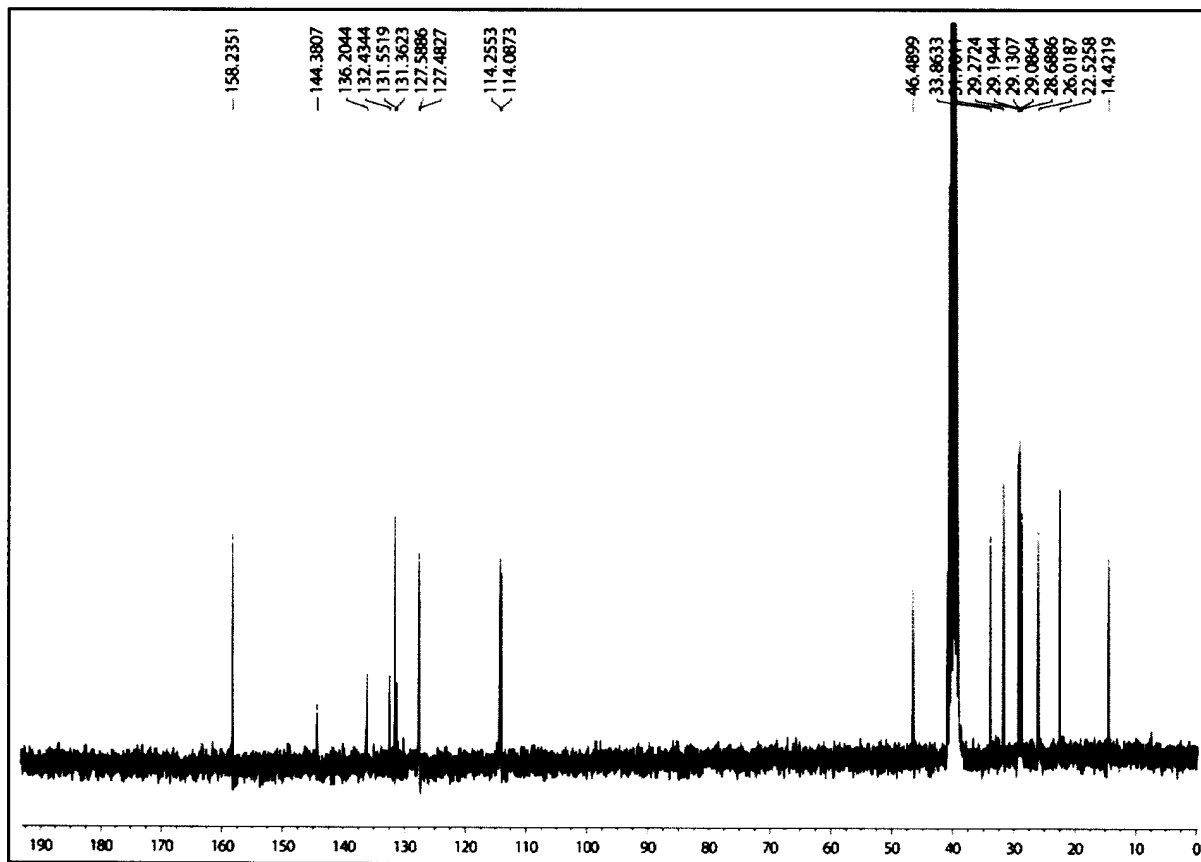


Figure 2.

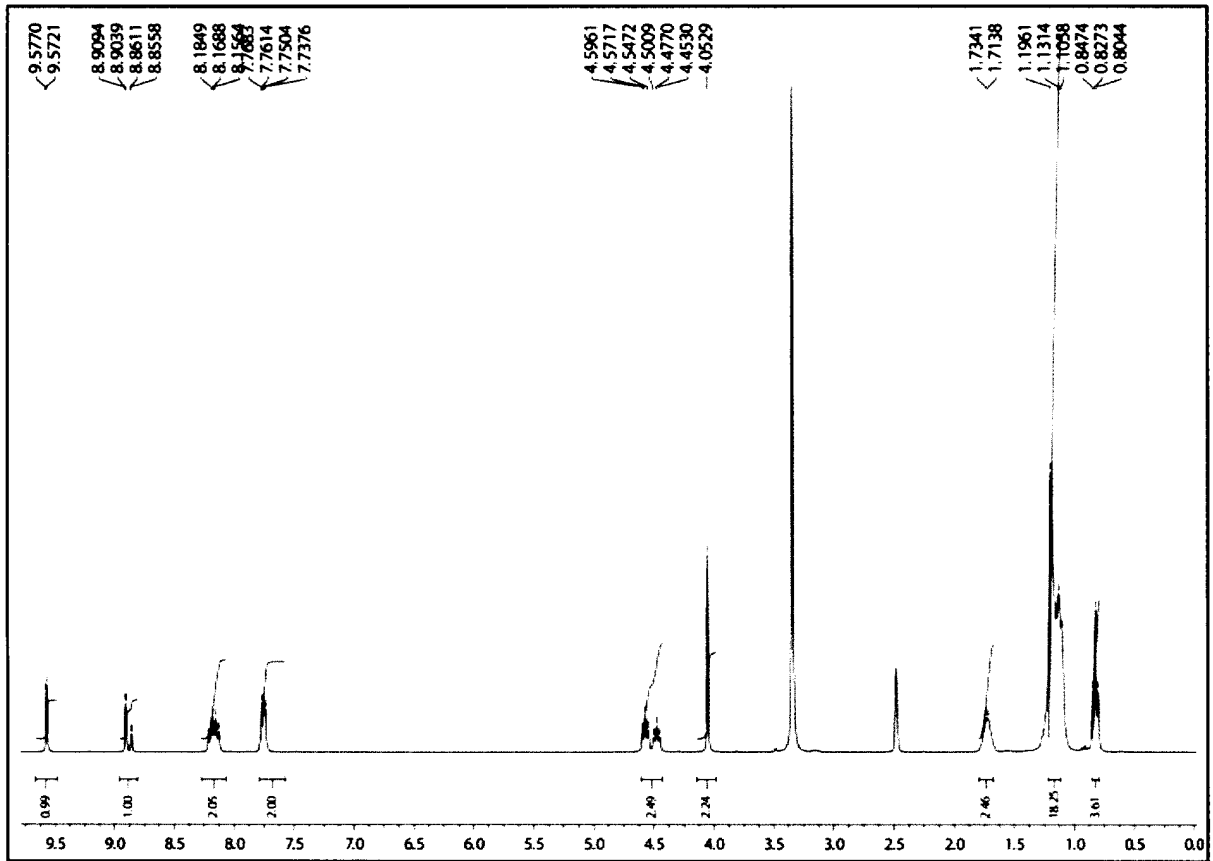


Figure 3

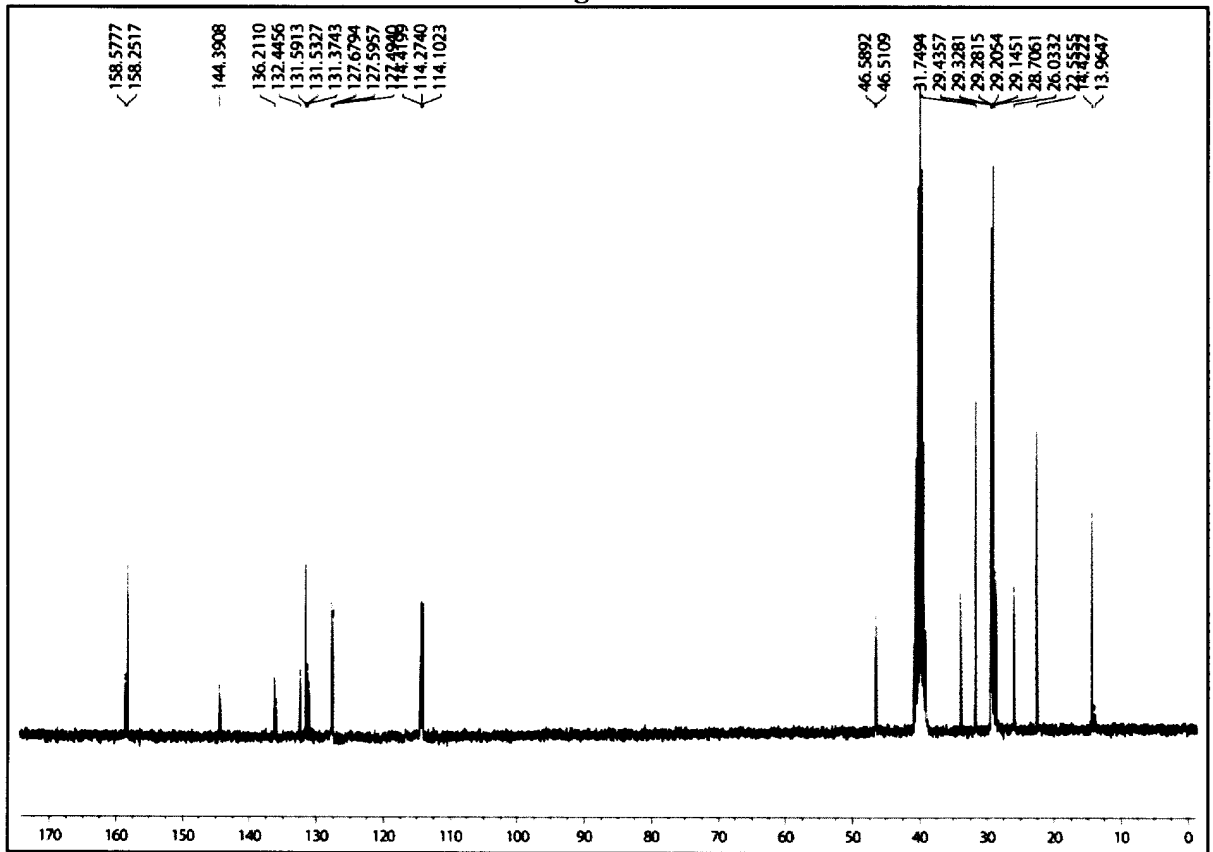


Figure 4



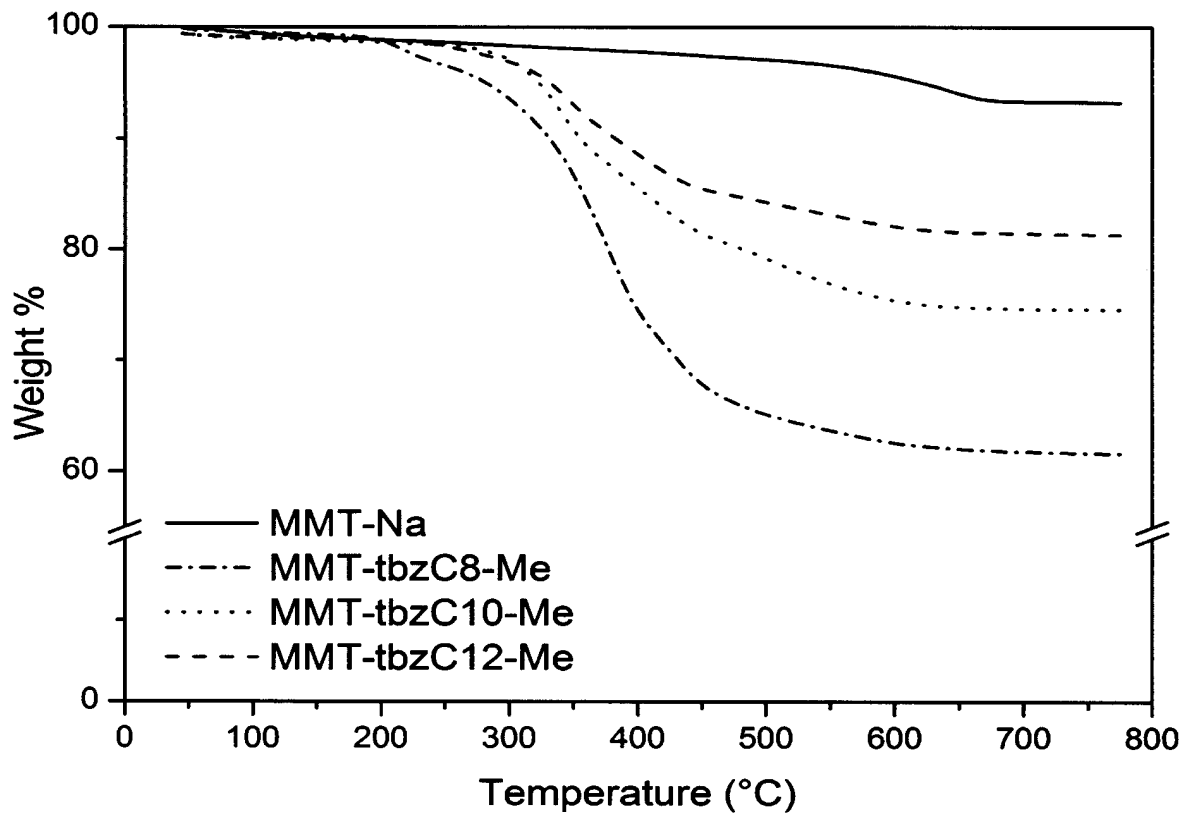


Figure 5

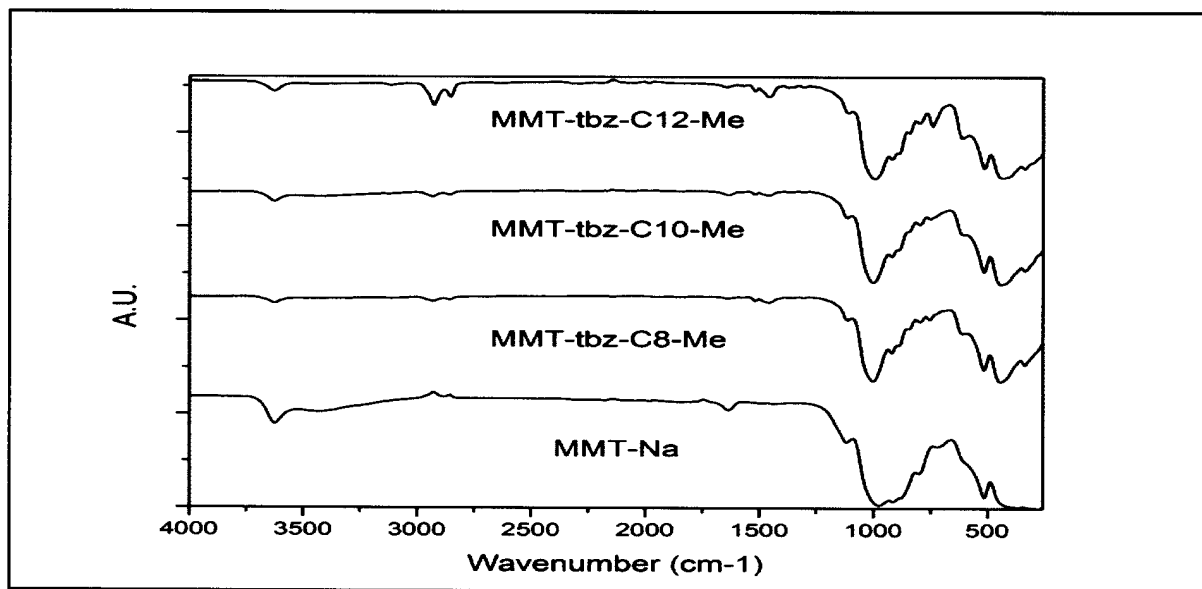


Figure 6.

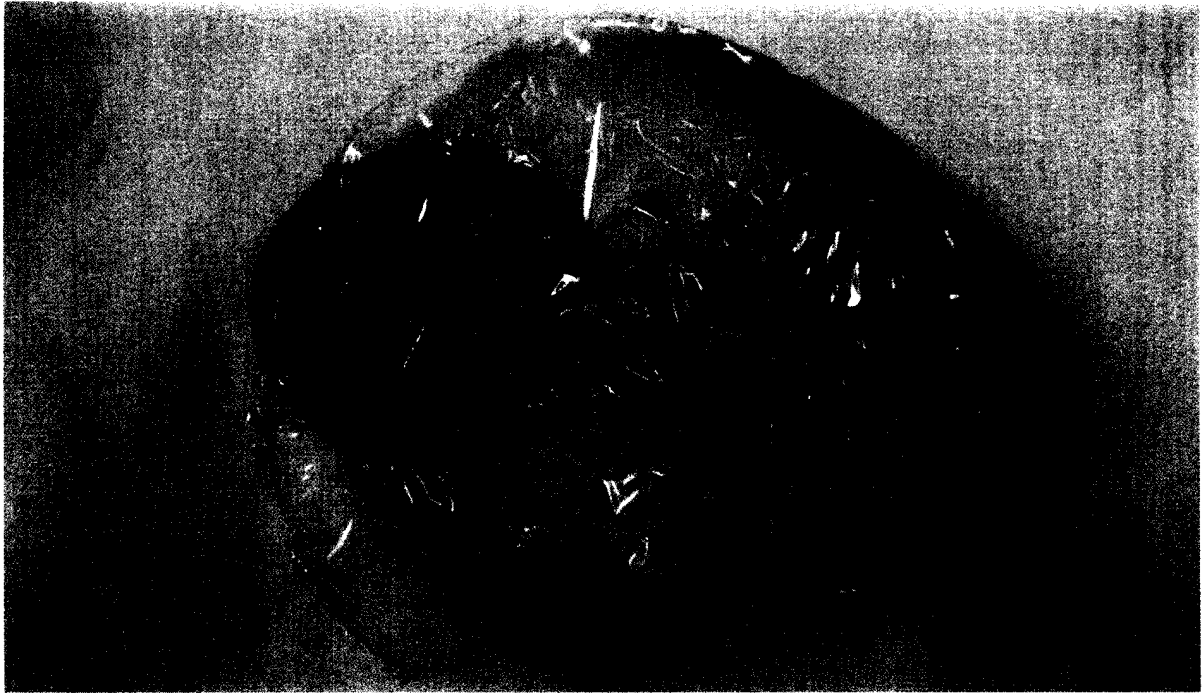


Figure 7.