

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIER ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA DE BEJAIA



FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

Mémoire
En vue de l'obtention du diplôme de
Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Thème :

**Etude de la Durabilité des Composites PHA/Fibre Ligno-
Cellulosique**

Présenté par :

SAADA Sihem

MANSOUR Meriam

Soutenues le : 01/07/2018

Devant le Jury :

Présidente : Dr. HAMMICHE Dalila

Examinatrice : Dr. IHEMOUCHEN Chadia

Promotrice : Dr. HAMOUR. Noura

Co-Promoteur : Pr. BOUKEROU Amar

Année Universitaire : 2017/2018

REMMERCIMENT

Au terme de notre projet de fin de cycle, nous tenons à exprimer nos sentiments de respect et de la gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nous tenons à remercier notre promotrice Mem HAMOUR Noura de nous avoir encadré, orienté, aider et conseillé et nous avoir permis de mener ce travail dans des bonnes conditions.

Nous tenons également à remercier notre Co-promoteur le Pr. Amar BOUKERROU.

On remercie aussi tous les ingénieurs et les techniciens du laboratoire de Génie des Procédés de l'Université de Bejaia.

Nos sincères remerciements au présidente et aux membres de jury pour avoir accepté de corriger et juger notre travail.

Enfin, on remercie profondément nos chers parents pour leur soutien moral et matériel durant nos études.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

À Ceux qui j'ai tant aimé avec beaucoup d'affection et que je suis très fière exprimer l'amour et le respect que je leur porte, ma mère Zahra et mon père Hamid, pour leur soutien et leur sacrifices énormes.

À mes chères sœurs :

Nassira et son mari Mustapha et ses deux filles : Massilia et Thanina

Pour toi ma belle Lidia

À mes chers frères :

Lahecn et Mohand

À ma binôme et amie Meriam et sa famille

À toutes mes copines de chambre 1505

À toi Younes merci pour ton aide

À toute la promotion polymères et composites 2017 -2018, chacun à son nom

À toutes les personnes pour lesquelles j'ai une place dans leur cœur.

Sihem

dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ceux qui ont beaucoup sacrifié de
leur temps*

Pour mon bonheur et ma réussite.

*Aux êtres les plus chers et les plus proches au monde et qui
symbolisent le*

*Courage et la tendresse, mes très chers parents, ma mère
hammama et mon père Mouhand qui m'ont toujours aidée et
encouragée.*

A mes très chères grands-mères Taouse et Fatima

*Mes adorables sœurs : Taklit , Hayat et son mari Nourdine, Wiza
et son mari Hassen, Samira et son mari Yassin,*

*Mes frères : Nourdine, Karim et sa femme Radia, Nassir et sa
femme Sahra*

*Mes chers (es) nièces et neveux : Ikram, Imane, Fifi, Mariya
Alilo, Adem, Maxim, Housseem, Mouade,*

A toute ma famille sans exception.

A ma très chère Sicheem (binôme), et sa famille,

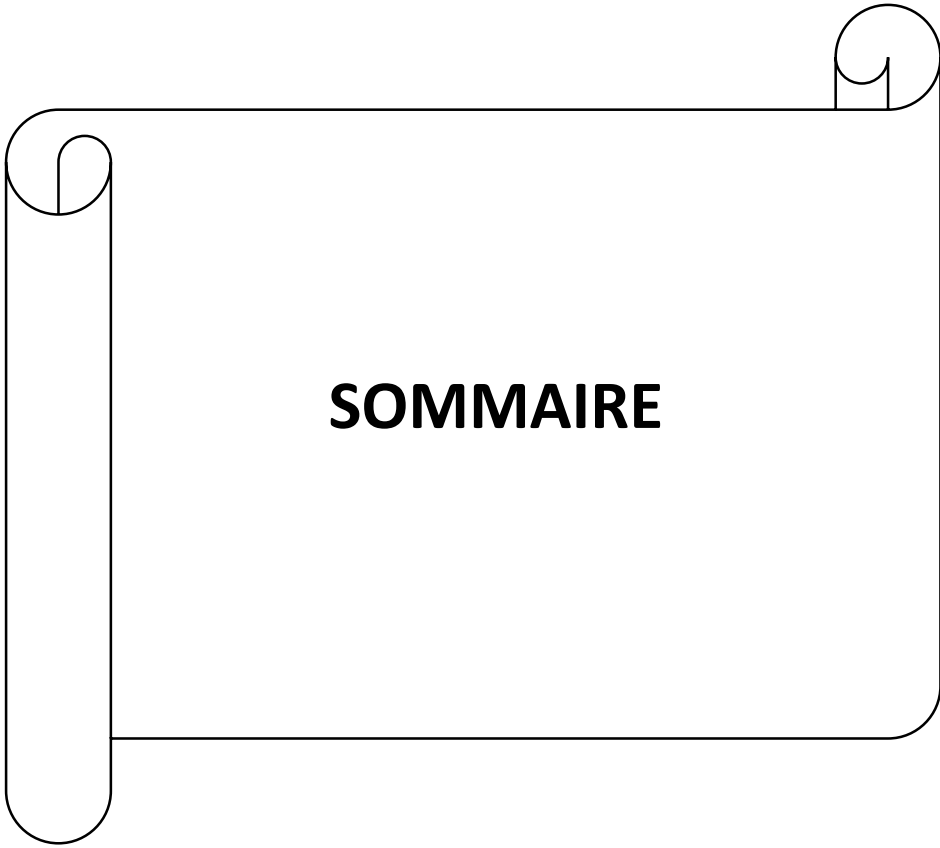
A mes copines de chambre

*A mes amies, et tous ceux qui m'ont toujours soutenue sans
oublier tous*

Mes camarades de promotion « polymères et composites ».

2017-2018

Meriam



SOMMAIRE

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des schémas

Liste des figures

Introduction générale..... 1

Chapitre I : Généralités sur les biopolymères

I.1.Définition des biopolymères 4

I.1.1.Marché des biopolymères..... 4

I.1.2.Evolution des capacités 4

I.2.Les polymères biodégradables..... 6

I.2.1.Les différentes sources de polymères biodégradables..... 7

I.3.Les polyhydroxyalcanoates (PHA)..... 9

I.3.1.Synthèse du PHA..... 9

I.3.1.1.Structure des PHA..... 11

I.3.2.Présentation de PHBV 12

I.3.2.1.Structure de PHBV 13

I.3.2.2.Biosynthèse du PHBV 13

I.3.2.3.Propriétés du PHBV 14

I.3.2.4.Applications du PHBV 15

I.3.2.5.Les inconvénients..... 17

Référence bibliographique

Chapitre II : Composite à base de PHBV/farine de grignons d'olive

II.1.Les matériaux composites.....	18
II.1.1.1.Définition.....	18
II.1.2.Classification des composites.....	18
II.2.Les fibres végétales.....	19
II.2.1.Définition de la fibre végétale.....	19
II.2.2.Classification de la fibre végétale.....	19
II.2.3.Composition chimique des fibres végétales.....	20
a. La cellulose.....	21
b. L'hémicellulose.....	21
c. La lignine.....	22
c. Les pectines.....	23
II.2.4.Intérêt de l'utilisation des fibres naturelles.....	24
II.3.Production oléicole.....	25
II.3.1.Production oléicole dans le monde.....	25
II.3.2.L'oléiculture en algérie.....	26
II.3.2.1.Superficies plantées.....	26
II.3.2.2.Production d'huile d'olives.....	27
II.3.3.Les sous-produits de l'oléiculture.....	28
II.3.3.1.Les margine.....	28
II.3.4.Les grignons d'olive.....	28
II.3.4.1.Composition physico-chimique du grignon d'olive	30
II.3.4.2.Valorisation des grignons d'olives	30
II.4.Adhésion des composites PHA/charge lignoncellulosique.....	32

II.4.1.Modification chimique par greffage radicalaire par extrusion réactive.....	33
II.4.2.Procédé de greffage radicalaire par extrusion réactive.....	34
II.5.Dégradation hydrolytique des polymères.....	37
II.5.1.Définition du vieillissement.....	37
II.5.2.Paramètres déterminants pour le vieillissement.....	37
II.5.3.Conséquences de vieillissement hydrolytique sur les propriétés physiques des polymères.....	37
a. Plastification	38
b.Gonflement.....	38
II.5.4.Vieillessement chimique des polymères en présence d'eau : l'hydrolyse...	39
II.5.5.Conséquence du vieillissement hydrothermique	40
II.5.6.Vieillessement des PHA dans l'eau.....	41
II.5.7.Mécanisme de dégradation des PHA dans l'eau.....	42

Référence bibliographique

Chapitre III : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

III.1.Matériaux utilisés.....	44
III.1.1.Le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	44
III.1.2.L'anhydride maléique.....	45
III.1.3.Le peroxyde de benzoyle.....	45
III.1.4.Fibre du grignon d'olive.....	46
III.2.Préparation des mélanges par extrusion.....	47
III.3.Vieillessement des composites PHBV/FGO.....	49
III.4.Techniques de caractérisation.....	50

III.4.1. Test d'absorption d'eau	50
III.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF).....	50
III.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG).....	51
III.4.4. Analyse calorimétrique à balayage (DSC).....	51
III.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	51

Référence bibliographique

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Altération physique des échantillons au cours de la dégradation.....	52
IV.2. Teste d'absorption d'eau.....	53
IV.3. Evolution de la structure chimique par spectroscopie IRTF.....	55
IV.4. Propriétés thermique.....	59
IV.4.1. Analyse Calorimétrique différentielle.....	59
IV.4.2. Analyse thermogravimétrique(ATG).....	61
IV.5. Observations microscopiques.....	64

Référence bibliographiques

Conclusion générale

Liste des abréviations

Liste des abréviations

PHA : polyhydroxyalcanoates

PLA : poly(acide lactique)

PHBV: poly [3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate]

PP : polypropylène

PE :polyéthylène

PET : Polyéthylène téréphtalate

CH₃COOH : Acide Acétique

HV :HydroxyValérate

PCL : Poly(ϵ -caprolactone)

PEA :Polyesteramides

PH :Potentiel d'hydrogène

ISO :Organisation Internationale De Normalisation

AM :Anhydride Maléique

GO : Grignons d'olive

FGO: Fibre de grignons d'olive

PHBV-g-MA : poly [3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate]
greffé anhydride maléique

PEG : polyéthylène glycol

MEB :microscopieélectronique à balayage

DMTA : analyse thermique mécanique dynamique

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

PHB : poly (3-hydroxybutyrate)

ATG : L'analyse thermogravimétrique

DTG : L'analyse thermogravimétrique dérivée

T_f (°C) : Température de fusion

Liste des tableaux

N° de tableau	Titre de tableau	Page
Tableau. I.1	Quelques normes internationales de caractérisation de la dégradabilité.	7
Tableau. I.2	Structure générale des PHA(homopolymères) .	12
Tableau. I.3	Caractéristiques physiques du PHBV.	15
Tableau. II.1	La teneur en cellulose de quelques espèces végétale.	21
Tableau. II.2	Principaux avantage et inconvénients des fibres végétales comme renforts de matériaux composites.	25
Tableau. II.3	Composition physico-chimique du grignon d'olive .	30
Tableau. III.1	Caractéristiques de PHBV.	44
Tableau .III.2	Caractéristiques de l'anhydride maléique.	45
Tableau .III.3	Caractéristiques de peroxyde de benzoyle .	46
Tableau. III.4	Différentes formulations préparées.	48
Tableau. IV.1	Evolution de l'aspect visuel des films de PHBV et des différentes biocomposites avant et après 120 heures dans un milieu acide à 100C°	53
Tableau. IV.2	Evolution des températures de fusion des enthalpies de fusion et des taux de cristallinité du PHBV et des différents biocomposites avant et après 120 heures d'immersion dans le milieu acide à 100C°	60
Tableau. IV.3	Propriétés thermiques déterminées par ATG et DTG.	63

Liste des schémas

Liste des schémas

N° de schéma	Titre de schéma	Page
Schéma III.1	Structure moléculaire de l'anhydride maléique (AM).	45
Schéma III.2	Structure moléculaire du peroxyde benzoyle.	45

Liste des figures

Liste des figures

N° de figure	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Evolution des capacités mondiales de production des bioplastiques.	5
Figure I.2	capacités mondiales de productions des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2014.	6
Figure I.3	Classification des polymères biodégradables selon leur origine, source : Avérous L (2004).	9
Figure I.4	cycle de vie des PHA.	10
Figure I.5	clichés MEB de granules de PHA à l'intérieur d'une cellule [10].	10
Figure I.6	Aspect des PHA après purification.	11
Figure I.7	Formule générale des PHA.	12
Figure I.8	Structure chimique du PHBV.	13
Figure I.9	Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'Alcaligeneseutrophus.	14
Figure II.1	Schéma de matériau composite.	18
Figure II.2	Classification schématique des différents types de composites.	19
Figure II.3	Représentation schématique d'une fibre de bois.	20
Figure II.4	Structure chimique de la cellulose.	21
Figure II.5	Structure moléculaire de l'hémicellulose.	22
Figure II.5	Structure moléculaire de l'hémicellulose.	22
Figure II.6	Structure de la lignine.	23
Figure II.7	structure de la pectine.	24
Figure II.8	Répartition de la production de l'huile d'olive dans le monde.	26
Figure II.9	Répartition des huileries algériennes par zone [Source : Observatoire à partir des données de l'ONFAA].	27
Figure II.10	Répartition géographique de la production des olives destinés à la fabrication de l'huile en Algérie (moyenne 2009-2015) [Source : Observatoire à partir des données DSASI].	28
Figure II.11	Section transversale d'une olive.	29

Liste des figures

Figure II.12	Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère.	38
Figure II.13	Phénomènes susceptibles de se produire dans les composites lignocellulosiques.	40
Figure II.14	Proposition d'un modèle de dégradation par Sudeshet <i>al.</i>	43
Figure III.1	Broyeur universel de laboratoire pour matière plastique et bois.	47
Figure III.2	La forme des carres obtenues.	47
Figure III.3	Mini-extrudeuse bis-vis Co-rotative.	48
Figure III.4	Presse de compression.	49
Figure III.5	Dispositif expérimental.	49
Figure. IV.1	Variation du taux d'absorption d'eau en fonction du temps du PHBV vierge (F0) et des composites PHBV/FGO (F1) et PHA/FGO/1%AM (F2).	55
Figure. IV.2	Spectres IRTF-ATR de PHBV(a) et de biocomposites PHBV/FGO(b) et PHBV/FGO/AM(c) avant et après d'immersion à 100°C de (3800-800 cm ⁻¹).	57
Figure .IV.3	Thermogrammes ATG (a1), (a2) et DTG (b1,b2)du PHBV et des biocompositesPHBV/FGO et PHBV/FGO/AM avant (a1) et après (a2) le vieillissement.	62
Figure IV. 4	Micrographies en MEB de la surface fracturée d du PHBV, PHVB/FGO et PHBV/FGO/AM a1, b1, c1) avant, et a2, b2, c2) après 120 heures d'immersion en milieu acide.	66



INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les matières plastiques ont acquis une position majeure dans notre environnement quotidien. Un tel degré d'intégration est la conséquence des bonnes propriétés que présentent ces matériaux. En revanche ces matières plastiques ont des défauts inhérents à leurs qualités telles que leur durabilité conduisant à des problèmes écologiques de taille tels que la gestion des déchets. Bien que des solutions aient été mises en place, telles que le recyclage, ces dernières sont coûteuses, conduisent malheureusement à des propriétés dégradées et nécessitent la mise en place de systèmes de collecte plus efficaces. Par ailleurs, un deuxième problème lié à l'utilisation de ces matériaux est qu'ils soient majoritairement issus du pétrole, ce qui implique qu'ils représentent une source potentielle d'apport de CO₂ dans l'atmosphère. L'éveil récent des populations et des autorités aux problèmes liés à l'écologie a permis la mise en place de programmes de recherche afin de résoudre cette problématique. Ainsi, de nouveaux plastiques sont actuellement en développement pour objectif de préserver l'environnement et de mieux gérer les ressources naturelles.

L'utilisation de plastiques biodégradables, par exemple, peut résoudre partiellement le problème des déchets de matière plastique en permettant de valoriser ces derniers sous forme de compost. Les plastiques biodégradables peuvent en effet être décomposés par des systèmes biologiques avant d'être assimilés, sous forme de molécule, par la nature. Par ailleurs, une deuxième option consiste à utiliser des plastiques issus de ressources renouvelables, ces derniers présentent un net avantage sur les plastiques issus du pétrole, notamment au niveau des émissions de gaz à effet de serre et l'évolution du cycle du carbone [1].

Parmi les polymères biodégradables susceptibles de constituer une alternative intéressante aux polymères dits pétrochimiques, il ya les poly (hydroxyalcanoates) (PHA) qui sont des thermoplastiques aliphatiques et semi cristallins produits par fermentation bactérienne. Ils sont commercialisés sous diverses appellations de plus, ils sont biocompatibles et biorésorbables. Parmi les PHA, le poly (3-hydroxybutyrate-

Introduction générale

co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) est l'un des copolymères le plus utilisé en raison de sa température de fusion abaissée et ses propriétés mécaniques améliorées [2,3].

En effet, ils sont des polyesters synthétisés par un grand nombre de microorganismes en réponse à des conditions de déséquilibres énergétique et nutritionnel. Les conditions de culture, la nature du substrat carboné ainsi que naturellement les microorganismes, vont déterminer la nature chimique et les caractéristiques de ces polyesters [4]. Les possibilités d'applications de ces biopolymères dans différents domaines, l'emballage, dans le domaine biomédical ou dans la pharmacie en raison de leur biocompatibilité, biorésorbabilité et les propriétés non toxiques.

Les mélanges polymères-charges cellulosiques conduit souvent à des matériaux composites fragiles et très peu performants en raison du manque de compatibilité entre les deux composants [5-6]. En effet, la nature hydrophile des charges lignocellulosiques et le caractère hydrophobe de la matrice polymère sont responsables de cette "*incompatibilité*". D'où la nécessité de modifier les contraintes interfaciales pour les rendre favorables et par voie de conséquence, améliorer la morphologie et les propriétés.

Le développement des matériaux composites à matrice polymère et à fibre naturelle occupent une place grandissante dans notre univers quotidien, grâce aux nombreux avantages qu'ils présentent, à savoir, la légèreté, le coût, la résistance, la facilité de la mise en œuvre, la biodégradabilité ... ainsi, ils permettent de répondre à des besoins parfois contradictoires que les matériaux classiques ne peuvent satisfaire [7]. Une des difficultés de la fabrication des biocomposites est de créer une bonne adhésion interfaciale de la fibre à la matrice polymère. La cellulose, principal composant de la fibre végétale est peu compatible à cause de son caractère hydrophile avec les matrices thermoplastiques ce qui nécessite l'incorporation d'un agent compatibilisant (EBAGMA, PP-g-MA...etc.).

L'objectif de ce mémoire est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau biocomposite à base de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) comme matrice polymérique renforcée par la Farine de grignon d'olive FGO modifiée chimiquement par un procédé de type « greffage » qui ce produit dans une

Introduction générale

extrudeuse qui permet de transformer le polymère à l'état fondu et mettre au point un procédé en continu que l'on appelle procédés « d'extrusion réactive ». Pour cela, on a utilisé l'anhydride maléique AM et le peroxyde de benzoyle comme amorceur.

Les échantillons obtenus seront ensuite caractérisés par différentes techniques d'analyse à savoir les tests morphologiques (MEB), physiques (l'absorption d'eau), thermiques (DSC), L'analyse thermogravimétrique (ATG, DTG) et une caractérisation structurale par le spectrale infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Ce travail est divisé en quatre chapitres :

Le chapitre I : Généralités sur les biopolymères .

Le chapitre II : biocomposite à base de PHBV/farine de grignon d'olive.

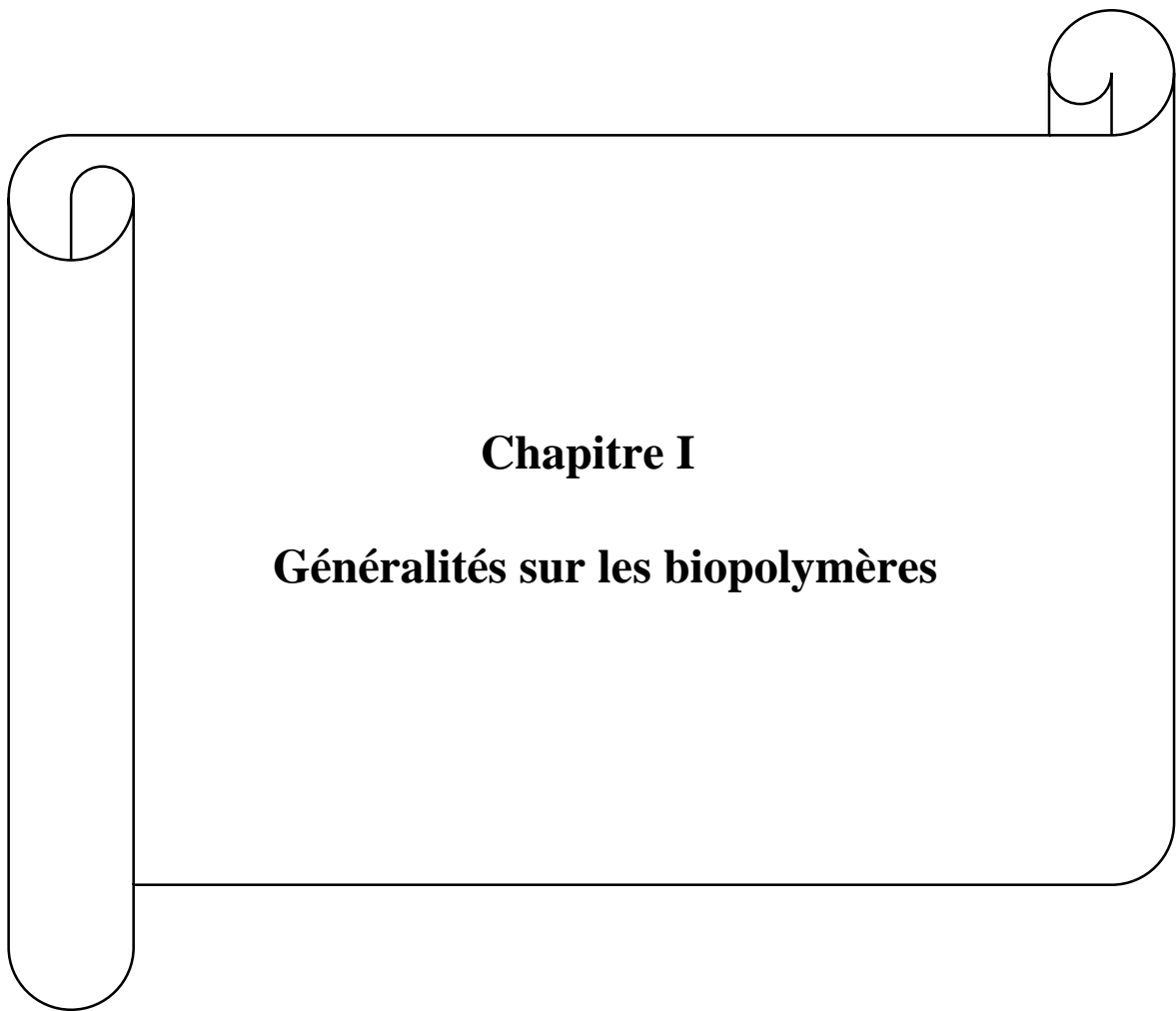
Le chapitre III : matériaux utilisés et techniques expérimentales.

Le chapitre IV : Résultats et discussion.

Enfin, on termine par une conclusion générale.

Référence

- [1] B. Vincent., “ Développement de mélanges à base de polylactide à durée de vie contrôlée. Etude des relations microstructure / propriétés / mise en œuvre”, These de l’école nationale supérieure des mines de paris, 2015.
- [2] T. Bluhm ,G. Hamer ,R. Marchessault ,C. Fyfe ,A. Veregin, Isodimorphism in bacterial poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate), *Macromolecules*, 19, 2871–2876, 1986
- [3] P. Sarazin, G. Li, W. Orts, B. Favis, Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch, *Polymer*, 49, 599–609, 2008
- [4] J. Guezennec, Y. Corre, C. Simon-Colin. Polyhydroxyalcanoates (PHA) applications dans le domaine de la santé. 7200034513 - université paris nord 13, 2014.
- [5] A. Dufresne, D. Dupeyre, M. Paillet. Lignocellulosic flour-reinforced poly(hydroxybutyrate-covalerate) composites, *Journal Applied Polymer Science*, 87, 1302–1315, 2003
- [6] A. Hamma, M. Kaci, A. Pegoretti, Polypropylene/date stone flour composites: Effects of filler contents and EBAGMA compatibilizer on morphology, thermal, and mechanical properties, *Journal Applied Polymer Science*; 128, 4314–4321, 2013.
- [7] A. Zaidi ‘ ‘Etude du comportement de matériaux composites à matrice polymère en fatigue effet du vieillissement’ ’, Mémoire de magister, Université de Bejaia, 28/02/2014.



Chapitre I

Généralités sur les biopolymères

Chapitre I : Généralités sur les biopolymères

I.1. Définition des biopolymères

Le développement de nouveaux grades de polyesters s'inscrit dans celui des « biopolymères » et plus généralement des « biomatériaux ». Le terme biopolymère englobe aujourd'hui à la fois des polymères « issus de ressources renouvelables » et des polymères dits « biodégradables ». Le premier aspect est défini par une norme (ASTM, 2005). Cette dernière est basée sur une méthode de mesure du taux de carbone issu de la biomasse. Les termes « biosourcé », ou « issu de ressources naturelles », ou encore « issu de ressources renouvelables » s'appliquent aux polymères dont la majorité des constituants proviennent de la biomasse. La source peut être végétale ou animale. Ce terme s'applique aussi bien aux polymères directement extraits de la biomasse (amidon, chitine, PHA) qu'à ceux obtenus par polymérisation d'un monomère naturel (PLA).

Les matériaux issus de ressources renouvelables ont été étudiés de façon intensive ces 20 dernières années, et ce pour deux raisons. Tout d'abord la prise de conscience générale de l'épuisement des stocks de pétrole, dont est issue la majorité des plastiques de commodité, a motivé la recherche de sources alternatives pour ces matériaux. Par ailleurs, les attentes de la société moderne vis-à-vis des matériaux plastiques ont évolué face aux problèmes environnementaux que posent ces composés (notamment la gestion des déchets).

I.1.1. Marché des biopolymères

I.1.2. Evolution des capacités de production

Il existe de nombreux verrous à lever avant de pouvoir exploiter pleinement le potentiel de substitution des polymères pétrochimiques par des polymères biosourcés et des fibres [1], il s'agit de barrières économiques (en particulier les coûts de production trop élevés pour le moment), de défis techniques pour passer de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle, de « la disponibilité à court terme des matières premières biosourcées nécessaires à la fabrication des polymères » ainsi que du besoin pour les transformateurs de s'adapter à ces nouveaux plastiques . L'association

European Bioplastics a réactualisé son étude annuelle sur les bioplastiques qui est présentée sur la Figure(I.1), qui montre la capacité de production de bioplastiques progresse de 3,952 million de tonnes en 2015, elle devrait passer à 6,111 millions tonnes en 2021.

Global production capacities of bioplastics

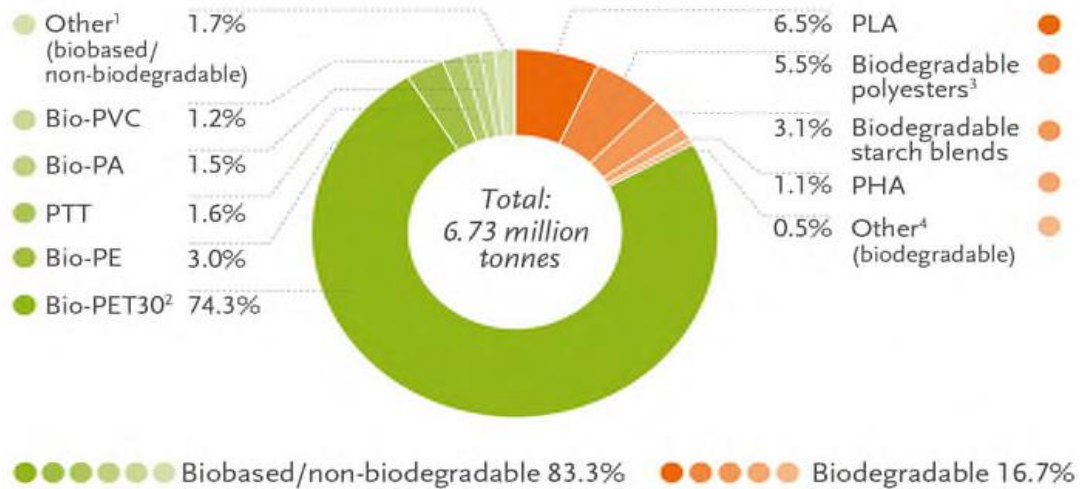


Source: European Bioplastics, nova-Institute (2016).
More information: www.bio-based.eu/markets and www.european-bioplastics.org/market

Figure I.1 : Evolution des capacités mondiales de production des bioplastiques [2].

La Figure(I.2) présente les plastiques biosourcés non-biodégradables comme le bio PE ou le bio PET sont ceux qui progressent le plus (ne sont pas biodégradables mais tiennent une grosse part du marché). Le PLA affiche la plus grosse croissance dans la catégorie des biodégradables, biosourcés.

Global production capacities of bioplastics 2018 (by material type)



¹Contains durable starch blends, Bio-PC, Bio-TPE, Bio-PUR (except thermosets), Bio-PP, PEF ²Biobased content amounts to 30%, increase of volume subject to realisation of planned production facilities ³Contains PBAT, PBS, PCL ⁴Contains regenerated cellulose and biodegradable cellulose ester

Source: European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, nova-Institute (2014)
More information: www.bio-based.eu/markets and www.downloads.ifbb-hannover.de

Figure I.2 : capacités mondiales de productions des bioplastiques par type de polymère pour l'année 2014 [3].

I.2. Les polymères biodégradables

Le terme « **biodégradable** » s'applique aux polymères issus de ressources renouvelables ou non. En effet, la biodégradabilité dépend de la structure chimique du polymère et des caractéristiques du milieu dans lequel il est placé. Selon la norme NF EN 13432 [4], la biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure et finalement se convertir facilement en eau, CO₂ et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse.

Tableau I.1 : Quelques normes internationales de caractérisation de la dégradabilité

Norme	Milieu	Système	Mesure
ISO14851 : 1999	aqueux	aérobie	O ₂
ISO 14852 : 1999	aqueux	aérobie	CO ₂
ISO 14853 : 2005	aqueux	anaérobie	Biogaz
ISO 14855 : 2005	compost	aérobie	CO ₂
ISO 17556 : 2003	sol	aérobie	O ₂

I.2.1. Les différentes sources de polymères biodégradables

Les polymères biodégradables, peuvent être classés selon leur mode de synthèse et l'origine et la nature de la matière première [5]. On y dénombre quatre catégories différentes dont seules les trois premières catégories sont obtenues à partir de ressources renouvelables (Figure I.3) :

- a-** Les polymères issus directement de la biomasse tels que les polymères d'agroressources ou agropolymères, on trouve par exemple, les polysaccharides (amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine) ou les protéines (animales ou végétales).
- b-** Les polymères obtenus par production microbienne ou fermentation ; cela concerne la famille des poly (hydroxyalcanoates) (PHA).
- c-** Les polymères synthétisés par voie conventionnelle et dont seuls les monomères sont obtenus à partir d'agro ressources et/ou par biotechnologie, le membre le plus connu de ce groupe étant le poly (acide lactique) (PLA).
- d-** Les polymères dont les monomères et les polymères sont obtenus de façon classique, par synthèse chimique à partir de ressources fossiles. Il s'agit des polycaprolactones (PCL), polyesteramides (PEA) et différents copolyesters aromatiques ou aliphatiques. On trouve par exemple, le poly (butylèneadipate-co-téréphtalate) (PBAT e.g. Ecoflex) et le poly (butylène succinate-co-adipate) (PBSA e.g. Bionolle).

Ces trois derniers groupes présentent le caractère chimique commun d'être des polyesters.

Les matériaux polymères biodégradables, et plus particulièrement ceux obtenus à partir de ressources renouvelables, présentent actuellement un attrait indiscutable dans le cadre du développement durable. Ils connaissent un fort développement et cette croissance va se poursuivre dans le futur. Ces polymères biodégradables et biosourcés sont néanmoins très attractifs car ils ont des architectures macromoléculaires originales tout en proposant une nouvelle fin de vie, par exemple par compostage. Ce sont par ailleurs des matériaux à valeur ajoutée qui permettent de préserver l'équilibre et la pérennité des bioraffineries. Enfin, ils peuvent être considérés comme une réponse aux limitations des ressources pétrochimiques, tout en participant à la réduction des émissions de CO₂.

Néanmoins, l'utilisation industrielle massive des polymères biodégradables est freinée par plusieurs inconvénients, tels que les propriétés physiques parfois limitées jugées insuffisantes pour de nombreuses applications industrielles. L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé (coût + faible production). Ils ne sont donc pas totalement destinés à remplacer massivement les matières plastiques conventionnelles.

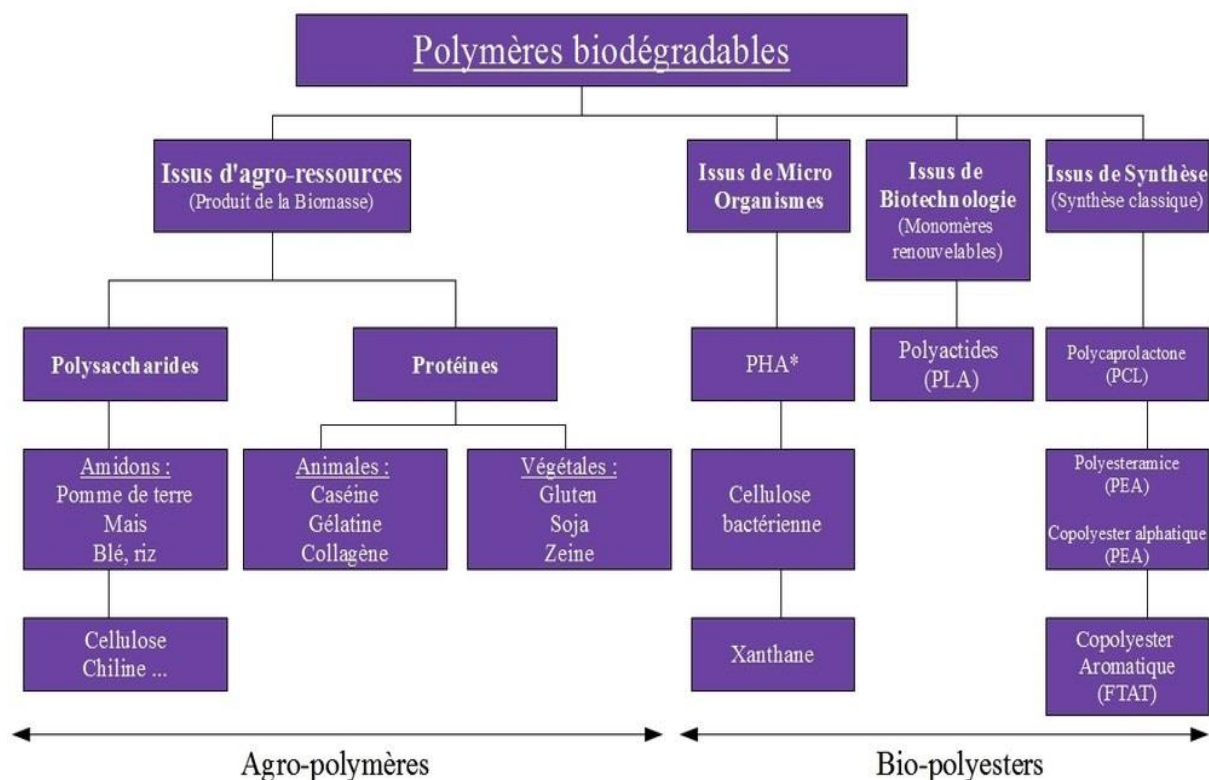


Figure I.3 : Classification des polymères biodégradables selon leur origine, source :

Avérous L (2004)

I.3. Les polyhydroxyalcanoates (PHA)

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polyesters naturels qui servent de réserve d'énergie et de source de carbone à de nombreuses bactéries. Les PHA sont des polymères biodégradables et biocompatibles. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques très variées, ils pourraient être utilisés dans de nombreuses applications. Ils représentent une alternative aux matériaux plastiques non biodégradables actuellement utilisés, mais leurs coûts de production restent encore peu compétitifs [6].

I.3.1. Synthèse du PHA

Les polyhydroxyalcanoates (PHA) sont des polyesters aliphatiques biodégradables, d'origine bactérienne (Figure 6). Ils sont produits par une grande variété de bactéries (*Ralstonia*, *Pseudomonas*, ...) en tant que réserve énergétique intracellulaire. Actuellement, une centaine de bactéries sont recensées comme étant capable de produire des PHA [7].

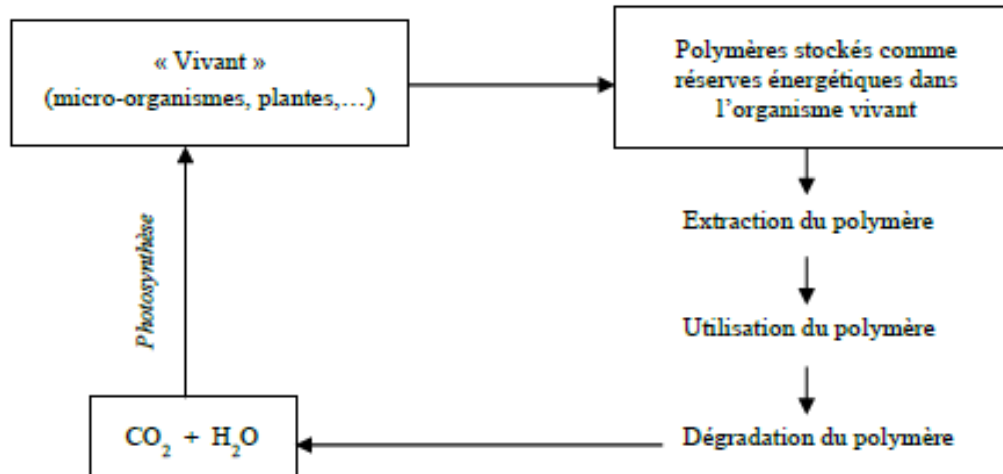


Figure I.4 : cycle de vie des PHA

La production de PHA par des bactéries est aujourd'hui maîtrisée et nécessite plusieurs étapes successives [8]. La fermentation bactérienne est la première étape. Tout d'abord, les bactéries mises en présence d'une source de carbone (glucose, dextrose, acide gras, déchets issus de mélasse de betterave et de canne à sucre [9]) et/ou de nutriments (azote, phosphore et oxygène) vont se multiplier. L'apport d'éléments nutritifs est ensuite réduit pour leur provoquer un état de stress. Pour répondre à cette situation, les bactéries vont convertir par voies enzymatiques les sources de carbone disponibles en PHA qui vont être stockés comme réserves énergétiques, sous forme de granules, à l'intérieur des cellules (Figure 7). Certaines bactéries peuvent être composées de plus de 90 % en masse de PHA lorsqu'elles sont dans les conditions appropriées.

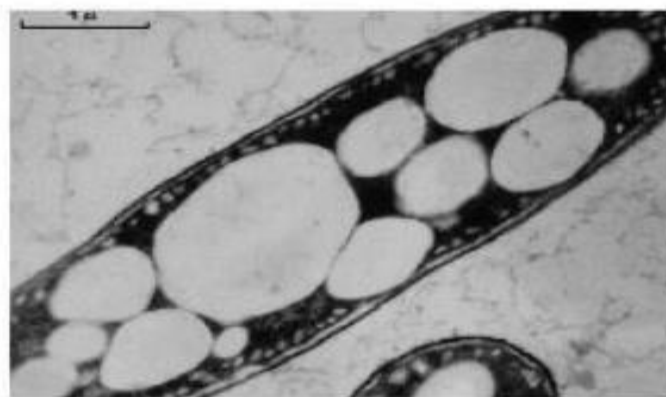


Figure I.5 : clichés MEB de granules de PHA à l'intérieur d'une cellule [10].

La deuxième étape concerne l'extraction des PHA du cytoplasme de la cellule. Cette phase pour objectif de provoquer la lyse des parois cellulaires et de libérer les PHA. Différentes méthodes peuvent être utilisées afin de récupérer le polymère et la plus conventionnelle est l'extraction chimique du PHA des cellules par des solvants organiques. Elle est basée sur la solubilité des PHA dans des solvants polaires mais a pour inconvénient d'utiliser une importante quantité de solvants nocifs. L'élimination des débris cellulaires s'effectue par filtration et les PHA bruts sont obtenus par évaporation du solvant. Gumel *et al* [11] ont résumé les autres méthodes d'extraction par voie mécanique, enzymatique ou encore thermique. La dernière étape concerne la purification du polymère. En effet, une fois le polymère extrait, il est nécessaire de le purifier afin d'éliminer les différents résidus cellulaires (Figure 8) La principale méthode utilisée consiste à précipiter le polymère dans un solvant, tel que le méthanol [12], [13]. Plusieurs cycles de solubilisation/précipitation sont souvent nécessaires pour atteindre la pureté souhaitée [14].



Figure I.6 : Aspect des PHA après purification [14].

Enfin, on peut noter que quelques PHA peuvent être obtenus par synthèse chimique classique à partir de lactones substituées [15]. Par exemple, le PHBV peut être produit par polymérisation par ouverture de cycle de butyrolactone [16], [17].

I.3.1.1. Structure des PHA :

Les PHA sont des polyesters linéaires produits par des bactéries possédant des chaînes latérales de longueur variable. La nature de cette chaîne latérale dépend de la nature du substrat carboné et de la souche bactérienne. Leur structure chimique générale est donnée sur la Figure I.9.

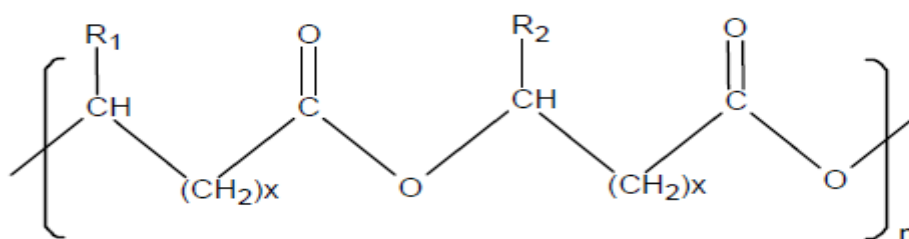


Figure I.7 : Formule générale des PHA [6].

La longueur des groupes alkyles (R_1 et R_2) peut varier d'un atome de carbone à plus de 14 atomes de carbone. Il existe trois grandes classes de PHA, en fonction de la longueur de la chaîne carbonée de l'unité monomère : on parle de PHA à chaîne court (scl) si le groupe alkyle comporte 1 ou 2 atomes de carbone, de PHA à chaînes moyennes (mcl) pour 3 à 13 atomes de carbone et de PHA à chaînes longues pour plus de 14 atomes de carbone. Les valeurs pour x varient de 1 à 4 selon les PHA et le degré de polymérisation peut être compris entre 100 et 30 000 [18].

Tableau I.2 : Structure générale des PHA (homopolymères)

R	PHA
CH_3	Polyhydroxybutyrate (PHB)
C_2H_5	Polyhydroxyvalérate (PHV)
C_3H_7	Polyhydroxyhexanoate (PHH)
C_5H_{11}	Polyhydroxyoctanoate (PHO)
C_7H_{15}	Polyhydroxydecanoate (PHD)

I.3.2. Présentation de PHBV :

Le poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-hydroxyvalérate), communément connu sous le PHBV, est un polymère de type Polyhydroxyalcanoates. Il est biodégradable, non toxique, biocompatible, plastique produit naturellement par les bactéries et une bonne alternative pour de nombreux polymères synthétiques non biodégradables. En général c'est un polyester aliphatique linéaire thermoplastique. Il est fragile, a un faible allongement à la rupture et la résistance faible à l'impact [19].

I.3.2.1 Structure de PHBV :

Les monomères, acide 3-hydroxybutanoïque et l'acide 3-hydroxypentanoïque, sont reliés par des liaisons ester, l'épine dorsale du polymère est constituée d'atomes de carbone et d'oxygène. L'acide 3-hydroxybutanoïque fournit la rigidité tandis que l'acide 3-hydroxypentanoïque favorise la souplesse. Ainsi, PHBV peut être faite pour ressembler soit du polypropylène ou du polyéthylène en modifiant le rapport des monomères [20]. augmentation du rapport de l'acide 3-hydroxybutanoïque aux résultats d'acide 3-hydroxypentanoïque une augmentation du point de fusion, la perméabilité à l'eau, la température de transition vitreuse (T_g) et la résistance à la traction. Cependant la résistance au choc est réduite [21] [22].

La structure du PHBV est présentée sur la Figure 2 :

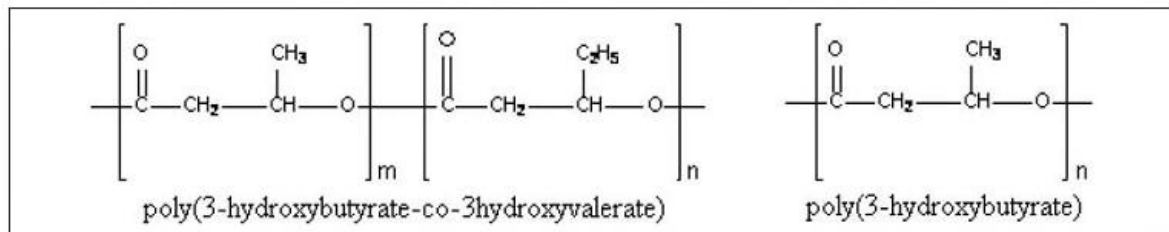


Figure I.8 : Structure chimique du PHBV [23].

I.3.2.2. Biosynthèse du PHBV

La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly3-hydroxybutyrate-3hydroxyvalérate (PHBV), proposée par Doi, 1990 et Steinbüchel, 1991 ; Lee, 1996, et illustrée dans la figure (11) débute avec la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétyl-CoA en présence de l'enzyme 3cétotiolase (*3-ketothiolase*). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA-synthase polymérise alors le R (-) -3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-) -3-hydroxyvalerylCoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou *P (3HB-co-3HV)* (Doi, 1990 et Lee, 1996).

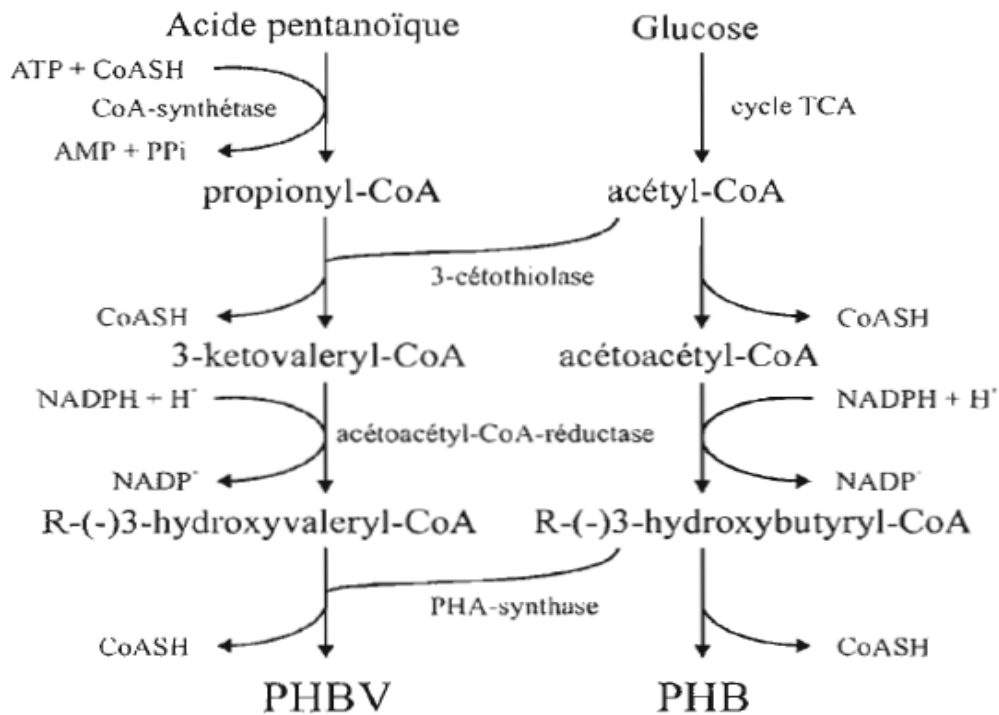


Figure I.9 Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'*Alcaligenes eutrophus*.

I.3.2.3 Propriétés du PHBV :

Les PHA ont de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et aux odeurs ainsi que d'excellentes propriétés de surface (adhésion et impression) favorisant son utilisation dans le secteur de l'emballage. Enfin, ils sont biocompatibles, ils peuvent donc aussi être utilisés dans des applications médicales [24].

Les PHA possèdent des propriétés très variables suivant la source carbonée employée, allant du plastique rigide et cassant au plastique tenace et ductile (élastomère). De manière générale, plus un PHA sera composé de chaînes longues, plus le polymère sera ductile. La température de fusion du PHBV diminue en fonction du taux de HV [24].

Le PHBV possède un degré de cristallinité légèrement moins élevé que celui du PHB, compris entre 50 et 70%. Ce taux diminue également en fonction du pourcentage de copolymère HV. La particularité des cristaux de PHBV est qu'ils sont isodimorphiques : c'est à-dire que les deux monomères peuvent cristalliser et les unités monomères de l'un sont incluses dans le cristal de l'autre, et vice versa [24].

La température de ramollissement du PHBV est plus faible. Sa grande imperméabilité à l'eau constitue une propriété intéressante dans le domaine de l'emballage. Les propriétés des matériaux peuvent être ajustées en variant les proportions de valérate dans le copolymère PHBV [25]. En effet, une augmentation des proportions de celui-ci permet d'augmenter la résistance aux impacts, ainsi que de diminuer la température de ramollissement, la résistance à la traction et la perméabilité à l'eau [26].

Le PHBV est un matériau résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. En plus, il se métabolise complètement et rapidement. Le PHBV a toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courants en PHBV comme les couverts, articles ménagers... ont une couleur plaisante et une surface brillante [27].

Tableau I.3 : Caractéristiques physiques du PHBV Y1000

Caractéristiques	Valeurs
Densité	1,25
Indice de fluidité (g /10min) [190°C ,2,16Kg]	15-30
Température de fusion (°C)	165-170
Température de transition vitreuse(C°)	5
Taux de cristallinité(%)	60
Masse molaire moyenne en poids (g.mol ⁻¹)	340 000
Indice de polymolécularité	2,5

I.3.2.4. Applications du PHBV

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

En médecine et pharmacie, les applications actuelles des polymères biodégradables comprennent notamment les implants chirurgicaux en chirurgie vasculaire et orthopédique. Les polyesters biodégradables sont largement utilisés comme structure poreuse en ingénierie tissulaire, car ils ont généralement une bonne résistance et une vitesse de dégradation réglable. Les polymères biodégradables sont également utilisés

comme matrices implantables pour la libération contrôlée de médicaments dans le corps ou en tant que fils résorbables. Ils sont utilisés aussi dans certains dispositifs thérapeutiques comme par exemple les prothèses temporaires.

Dans le domaine de l'agriculture, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement des paillis en polymères conventionnels. Leur fonction principale est de réduire l'évaporation de l'eau et d'accroître la température du sol pour favoriser la croissance des jeunes plantes au printemps [28].

La fabrication des PHA est assez complexe. En effet, les différentes opérations unitaires ne sont pas encore optimisées car le procédé fonctionne toujours en mode discontinu. Les quantités produites sont donc limitées. Par conséquent, les PHA sont les biopolymères les plus chers du marché. Les caractéristiques physico-chimiques du PHBV permettent d'utiliser cette résine pour la confection d'une multitude d'objets pour divers applications. En effet, le polymère se travaille sensiblement comme du polypropylène et peut donc être extrudé, thermoformé et moulé selon l'application qu'on veut lui donner.

Le PHBV est biocompatible, c'est-à-dire il peut être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il est aussi biorésorbable, c'est-à-dire que le corps humain peut l'assimiler tranquillement jusqu'à ce que le produit soit totalement absorbé. Le PHBV possède également une structure chimique permettant la fonctionnalisation, de ce fait il est possible d'attacher des principes actifs (médicaments) sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. Voici quelques exemples d'applications médicales : médicaments à libération contrôlée (Procédé Breveté), implant osseux (breveté), attaches de suture, maille chirurgicale, dispositifs de réparation de ménisque, tendon, valvules, pièces cardiovasculaires, implants de toutes sortes.

En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et il est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce polymère un ingrédient de premier choix pour les applications cosmétiques [29].

Cependant, pour certaines applications, les propriétés du PHBV sont insuffisantes (fragilité, instabilité thermique, perméabilité...) pour des applications

industrielles pérennes. Par conséquent pour améliorer sa compétitivité, notamment sur le plan technique, et développer son champ d'application, divers approches sont proposées dans la littérature. L'approche la plus répandue demeure l'incorporation de renforts au sein de la matrice PHBV.

I.3.2.5. Les inconvénients

Le PHBV présente les inconvénients suivants, [9] :

- *Coûteux.
- *Faible stabilité thermique.
- *Fragile.
- *propriétés mécaniques primitives.
- *traitement difficulté.

Reference

- [1] L. Shen, E. Worrell, M. Patel, "Present and future development in plastics from biomass", *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 2010.
- [2] European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, en.europeanbioplastics.org, 2016.
- [3] European Bioplastics, Institute for Bioplastics and Biocomposites, en.europeanbioplastics.org, 2014.
- [4] 4"NF EN 13432 -Exigences relatives aux emballages valorisables par compostage et biodégradation - Programme d'essai et critères d'évaluation.
- [5] L. Avérous. "Biodégradable multi-phase systems based on plasticized starch: a review", *Journal .Macromolecular Science Part C, Polymer Rev*, 3, 231–74, 2004.
- [6] S. Chanprateep "Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates", *Journal Biosci Bioeng*,; 110, 621–632,2010.
- [7] E. Vink, K. Rábago, D. Glassner, and P. Gruber, "Applications of lifecycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production," *Polymer Degradation and Stability*, 80, 3, 403–419, 2003.
- [8] I. Pillin, N. Montrelay, Y. Grohens, "Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor?" *Polymer*, 47, 13, 4676–4682, 2006.
- [9] A. Le Duigou, I. Pillin, A. Bourmaud, P. Davies, and C. Baley, "Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(l-lactide) composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39, 9, 1471–1478, 2008.
- [10] I. Chodak, "Polyhydroxyalkanoates, Origin, Properties and applications. Elsevier, 2011.
- [11] S. Chardron, S. Bruzard, B. Lignot, A. Elain, and O. Sire, "Characterization of bionanocomposites based on medium chain length polyhydroxyalkanoates synthesized by *Pseudomonas oleovorans*," *Polymer Testing*, 29, 8, 966–971, 2010.
- [12] K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi, "Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters," *Progress in Polymer Science*, 25, 10, 1503–1555, 2000.

- [13] R. Lenz and R. Marchessault, "Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology," *Biomacromolecules*, 6, 1, 1–8, 2005.
- [14] A. Gumel, M. Anuar, and Y. Chisti, "Recent Advances in the Production, Recovery and Applications of Polyhydroxyalkanoates," *Journal of Polymers and the Environment*, 21, 2, 580–605, 2013.
- [15] R. Ashby, D. Solaiman, and T. Foglia, "The synthesis of short- and medium-chain-length poly(hydroxyalkanoate) mixtures from glucose- or alkanolic acid grown *Pseudomonas oleovorans*," *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 28, 3, 147–153, 2002.
- [16] E. Fernandes, M. Pietrini, and E. Chiellini, "Bio-Based Polymeric Composites Comprising Wood Flour as Filler," *Biomacromolecules*, 5, 4, 1200–1205, 2004.
- [17] S. Chardon, "Optimisation d'un film d'emballage : approche intégrée de la production, formulation et de l'aptitude au contact alimentaire d'un biocomposite," Thèse de l'Université de Bretagne-Sud, Lorient, 2009.
- [18] S. Philip, T. Keshavarz, I. Roy, "Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 82, 233–247, 2007
- [19] S. Pilla, "Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications. John Wiley & Sons. 20 July 373–396, 2011.
- [20] R. Barbucci, *Integrated Biomaterials Science*, Springer. 31 October 144, 2002.
- [21] E. Rudnik, "Compostable Polymer Materials. Elsevier. 3 January, 21, 2008.
- [22] "Bioplastics - Biodegradable polyesters (PLA, PHA, PCL ...)". *biodeg. net*. Retrieved July 11, 2012.
- [23] A. Betancourt, "Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présente dans la biomasse", Thèse doctorat, université du Québec à Montréal, 01, 2008.
- [24] A. Zaidi, "Etude du comportement de matériaux composites à matrice polymère en fatigue (effet du vieillissement)", Mémoire de magister, 28/02/2014.
- [25] A. Boukerrou, S. Krim, H. Djidjelli, C. Ihamouchen, J. Martinez. Juan, "Study and Characterization of Composites Materials Based on Polypropylene Loaded with

Olive Husk Flour, study and characterization of composites materials'', Journal of Applied Polymer Science, 122, 1382–1394, 2011.

[26] A. Seyni, '' Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par Co-broyage'', Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 11/12/2008.

[27] A. Betancourt, '' analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse'', Thèse de doctorat, Université de Québec à Montréal, 01/2008.

[28] A. Simar, '' Impact du vieillissement humide sur le comportement d'un composite à matrice organique tissé fabriqué par injection RTM : Mise en évidence d'un couplage entre absorption d'eau et thermo-oxydation de la matrice'', Thèse doctorat, 04/12/2014.

[29] M. Malha, ''mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymère thermoplastique renforce par des fibres de doum'', Thèse de doctorat, 02/03/2013.



Chapitre II

Composite à base de PHBV /fibre de grignons d'olive

Chapitre II : Composite à base de PHBV /fibre de grignons d'olive

II.1. Les matériaux composites :

II.1.1.Définition :

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de plusieurs matériaux de natures différentes. Les composites sont le plus souvent constitués d'une matrice dans laquelle nous dispersons de façon contrôlée ou non des renforts (fibres). La matrice maintient les renforts et assure les transferts de charge, tandis que les renforts apportent principalement leurs caractéristiques mécaniques élevées (modules et limites d'élasticité, résistance mécanique...) [1]. Cette association a pour but d'obtenir un matériau dont les propriétés spécifiques sont supérieures à celles des composants pris séparément. Le concept de matériau composite, par le choix des constituants et de leurs proportions respectives, ainsi que par le choix de la forme, des dimensions et de la disposition des renforts, permet donc de concevoir un matériau présentant les caractéristiques spécifiques recherchées.

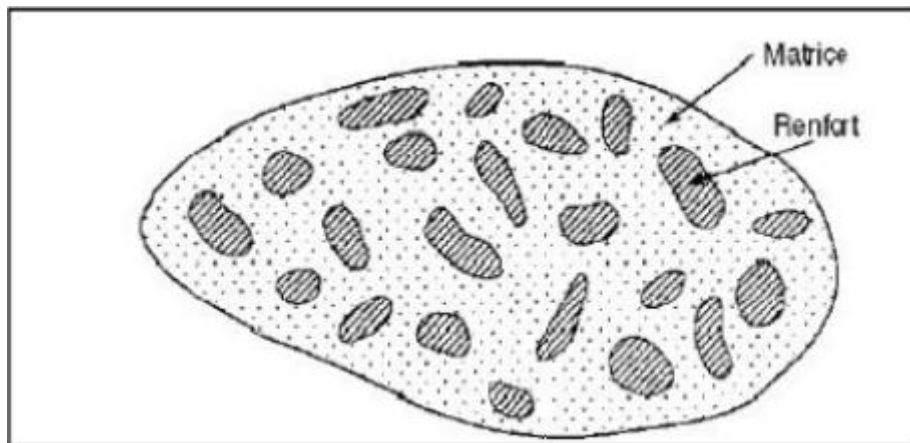


Figure II.1 : Schéma de matériau composite [1].

II.1.2.Classification des composites :

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites qu'on peut classer soit selon la forme des composants ou suivant la nature des composants [2].

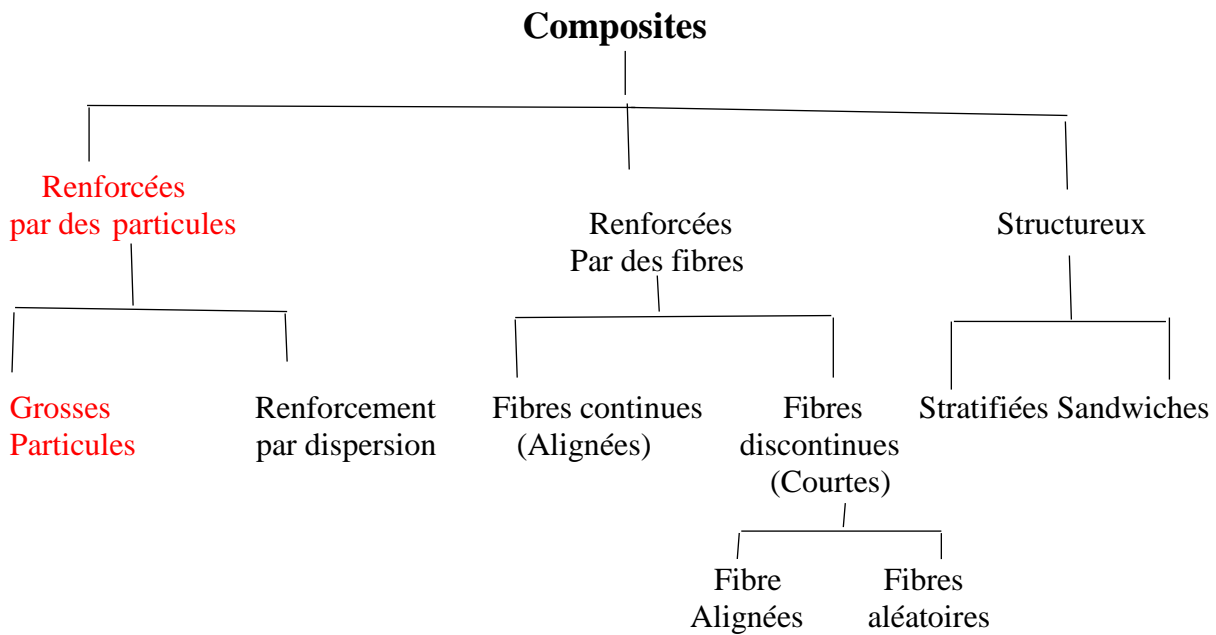


Figure II.2 : Classification schématique des différents types de composites.

II.2. Les fibres végétales

II.2.1. Définition de la fibre végétale

Les fibres végétales sont des structures biologiques fibrillaires composées de cellulose, hémicellulose et de lignine. En proportion relativement faible d'extractibles non azoté, de matière protéique brute, de lipide et de matières minérales. Les proportions de ces constituants dépendent énormément de l'espèce, de l'âge et des organes de la plante [3].

II.2.2. Classification des fibres végétales

Il existe plusieurs critères de différenciation des fibres :

✓ Suivant l'organe de la plante dont elles sont issues, les fibres végétales peuvent être classées en fibres de tiges (Kénafe, jute, lin, ramie), et de feuilles (Sisal, abace, paille de graminée) [4].

✓ Suivant leur teneur en holocellulose (cellulose et hémicellulose) et en lignine, on peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigide provenant de matériels ligneux tels que le bois d'œuvre, les résidus de l'industrie du bois et les fibres non ligneuses (douces, souples, issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tels que le kénafe, le chanvre, le sisal, le jute et le lin) [3].

✓ Suivant leur longueur, les fibres végétales peuvent être groupées en deux catégories : fibres longues, dites libérienne, provenant des tiges et d'écorce de tiges de plantes annuelles. Elles sont douces, tandis que les fibres longues issues de feuilles ou de troncs d'arbre sont plus dures et plus rigides à cause de leur richesse en lignine. Et fibres courtes ou étoupes qui sont associées aux fibres longues [4].

II-2-3-Composition chimique des fibres végétales

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Comme nous l'avons vu précédemment les composés les plus majoritaires sont la cellulose, l'hémicellulose les pectines et les lignines. Ces différents constituants sont agencés de manière très complexe. Dans le bois, la cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre (figure II.3). Les parois extérieures de la fibre sont composées principalement de lignines et d'hémicelluloses et les lamelles de jonction inter fibres sont composées presque uniquement de lignine. Un réseau supplémentaire de pectines (polymères de polysaccharides acides) augmente la complexité de la matrice. Le réseau polysaccharidique peut également être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxyproline Rich Glyco Proteins).

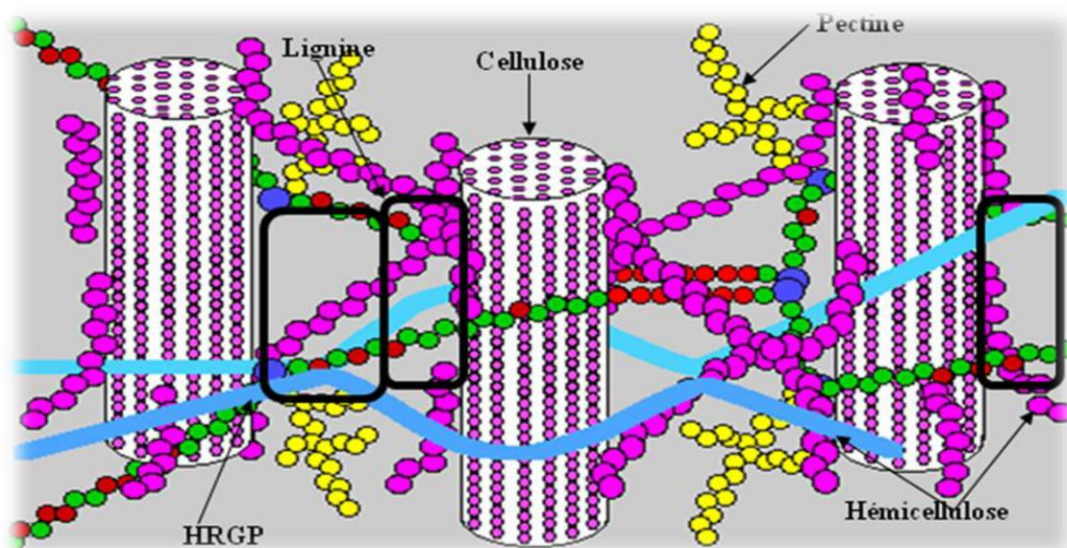


Figure II.3 : Représentation schématique d'une fibre de bois [5]

a. La cellulose :

La cellulose est le principal constituant de la paroi des cellules végétales et de bois, est un glucide constitué de monomères de D-Glucose qui sont liés par des liaisons β -(1 \rightarrow 4) (Figure II.4), conduisant à des polymères linéaires. Ces polymères s'associent par des liaisons intermoléculaires de type liaisons hydrogène, conférant ainsi une structure fibreuse à la cellulose.

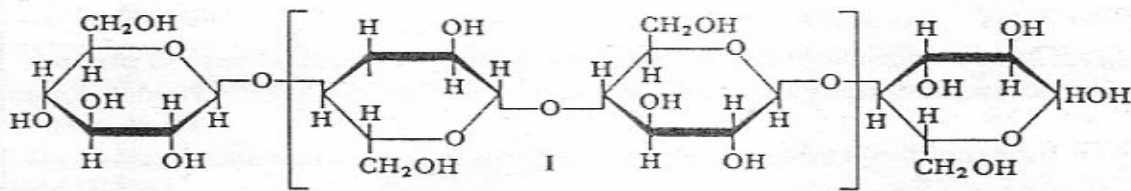


Figure II.4 : Structure chimique de la cellulose [6]

Tableau II.1. La teneur en cellulose de quelques espèces végétales [7]

Espèces végétales	Teneur en cellulose(%)
Grignon d'olive	35-50
Coton	95-99
Lin	70-75
Mais	17-20
Jute	64,4
Sisal	65,8
Bois	45
Flax	64,1

b. L'hémicellulose [8]

L'hémicellulose est présente avec la cellulose dans les parois des cellules des plantes. Sa structure correspond fortement à celle de la cellulose. Néanmoins quelques différences importantes existent, la cellulose a une structure cristalline mais l'hémicellulose est amorphe et donc moins forte. De plus la cellulose est faite de β -glucose comme seul monomère, mais pour la polymérisation d'hémicellulose plusieurs

monomères glucidiques, comme la xylose, le mannose, le galactose, le rhamnose (un désoxy-hexose du mannose) et l'arabinose, sont possibles. Comme la lignine, l'hémicellulose existe également sous différentes formes, parmi lesquelles le xylène est la molécule la plus abondante. Ce qui fait, que la cellulose est un composant désiré et non pas l'hémicellulose, et la (Figure II.5) présente la structure moléculaire de l'hémicellulose.

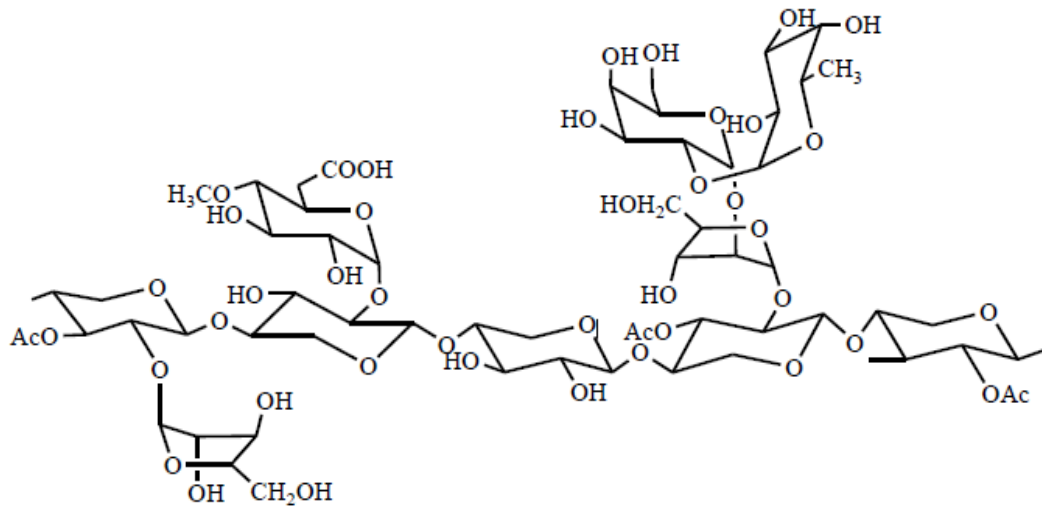


Figure II.5 : Structure moléculaire de l'hémicellulose.

C. La lignine

Comme biopolymère, la lignine est inhabituelle en raison de son hétérogénéité et de son manque de structure primaire définie. La lignine est la colle qui maintient les parois cellulaires ensemble et est la seule source de carbone aromatique généré dans la nature [9]. La lignine est le troisième composant de la paroi cellulaire des végétaux et le deuxième constituant le plus abondant de la biomasse après la cellulose. Dans la paroi végétale, la lignine agit comme un ciment, remplissant les espaces entre et autour de la cellulose et des hémicelluloses. Cette propriété rigidifie fortement la structure du matériau avec l'inconvénient qu'elle limite grandement l'accessibilité des fractions cellulosiques et hémicellulosiques contenues dans la biomasse.

Contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine n'est pas un polymère polysaccharidique. La lignine est un complexe tridimensionnel amorphe composé de structures phenylpropanes dont les précurseurs sont des alcools

aromatiques incorporés dans la lignine sous forme de p-hydroxyphenyle, guaiacyle et syringyle dont la proportion varie fortement suivant le type de biomasse. Cette variabilité, couplée aux changements apportés lors de l'extraction, rend difficile la présentation de leur structure et fait de la lignine un composé encore mal connu dont la valorisation reste aujourd'hui limitée.

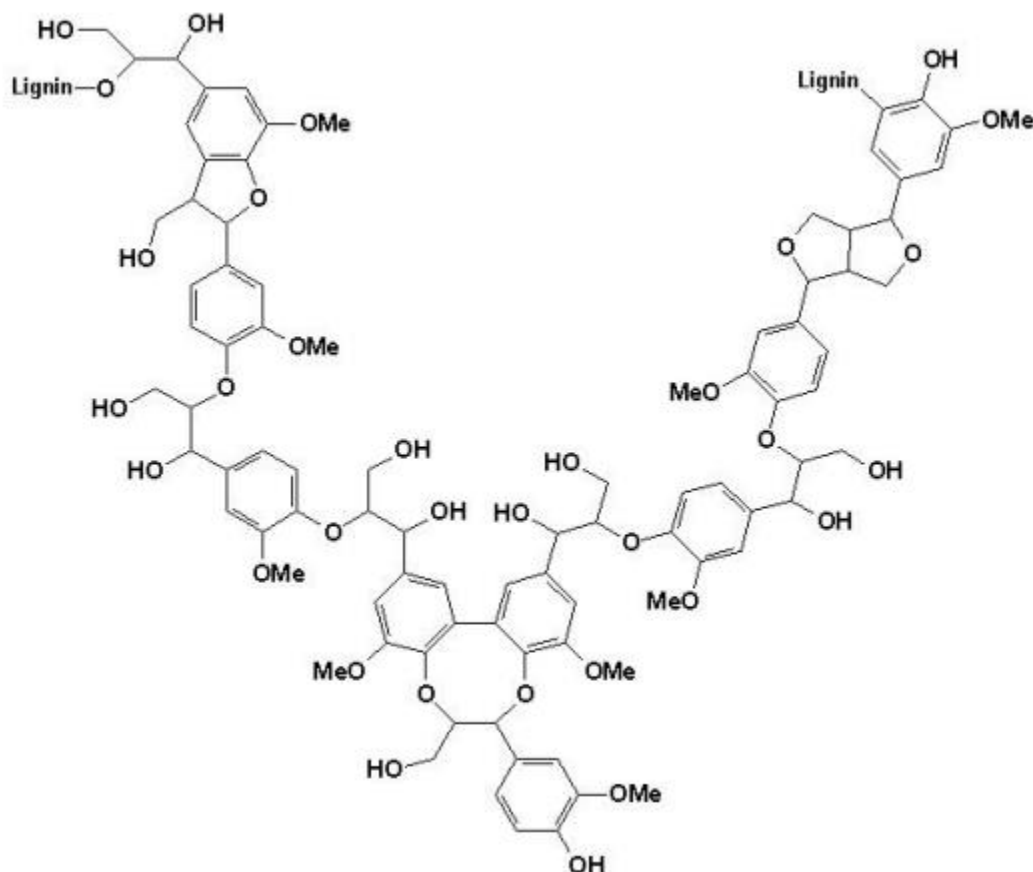


Figure II.6 : Structure de la lignine [10]

d. Les pectines [8]

Les pectines font également partie des plantes, plus spécifiquement de leurs tiges et de leurs fruits. Quant à l'alfa, les pectines se trouvent dans les tiges.

La fonction des pectines est la liaison des faisceaux de fibres. Leurs structures ressemblent beaucoup à celles des hémicelluloses. En outre, pendant la maturation des fruits, des pectines sont souvent transformées en hémicelluloses, ce qui montre la similarité entre les deux structures.

Les pectines sont donc, comme les hémicelluloses, composées de polysaccharides, c'est-à-dire des polymères formés à partir de monomères glucidiques.

Une différence entre la structure chimique des pectines et celle des hémicelluloses est le fait que les pectines possèdent des groupes carboxyle (-COOH) tandis que l'hémicellulose n'en a pas. De plus, l'arrangement des pectines est similaire à celui de la cellulose, c'est-à-dire des chaînes linéaires grâce à la rotation des monomères par rapport aux monomères voisins. La combinaison des chaînes linéaires avec les groupes carboxyl rend possible les fortes liaisons d'hydrogène entre les chaînes.

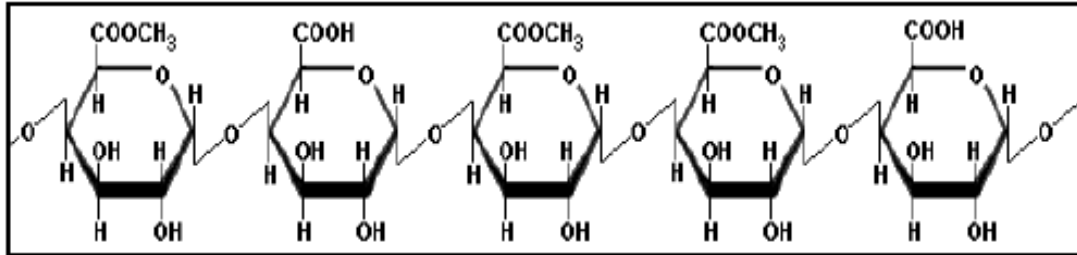


Figure II.7 : structure de la pectine [11].

II.2.4. Intérêt de l'utilisation des fibres naturelles

D'une manière générale, l'utilisation des fibres naturelles comme renfort de matériaux Composites se justifie pour :

- valoriser une ressource locale dans des pays peu industrialisés, les composites à fibres naturelles ouvrant de nouveaux débouchés aux produits agricoles.
- développer des matériaux et des technologies prenant en compte les impacts sur l'environnement. Les fibres naturelles sont des matériaux de qualité qui se fabriquent et se recyclent naturellement sur terre depuis des millions d'années (matériaux biodégradables et renouvelables par culture).

Les principaux avantages des fibres naturelles (Tableau II.2) sont leur coût, leur légèreté, leur disponibilité et leurs propriétés mécaniques spécifiques élevées. Grâce à un compromis idéal rigidité/résistance/légèreté, les composites renforcés par des fibres végétales concurrencent efficacement les matériaux traditionnels contenant des charges ou fibres minérales [12].

Tableau II.2 : Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales comme renforts de matériaux composites.

Avantages	Inconvénients
Faible cout	Absorption d'eau
Propriétés mécaniques spécifiques importantes (Résistance et rigidité)	Faible stabilité dimensionnelle
Biodégradabilité	Biodégradabilité
Non abrasif pour les outillages	Faible tenue thermique (200°C à 300 °C max)
Neutre pour l'émission de CO2	Fibres anisotropes
Demande peu d'énergie pour être produite	Variation de qualité en fonction de lieu de croissance, de météo
Pas de résidu après incinération	Pour des applications industrielles, demande de la gestion
Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres	Renfort discontinu
Bonne isolation thermique et acoustique	
Ressource renouvelable	

II.3. Production oléicole

II.3.1. Production oléicole dans le monde

En 50 ans, la production et la consommation mondiales d'huile d'olive ont triplé, passant de 1 à 3 millions de tonnes. L'Europe est un acteur important de ce marché avec l'Espagne, premier producteur mondial, et la Grèce, premier pays consommateur. Face à la baisse de la production européenne, due aux mauvaises conditions climatiques (sécheresse de l'été et douceur de l'hiver), la Tunisie est devenue le premier exportateur mondial en 2015 [13].

Les données relatives à la production mondiale d'huile d'olive (Figure II.8) font état d'une quantité de 2,4 millions de tonnes au cours de la campagne 2014/2015 [13]. On estime que 10 à 30 millions de m³ de margines sont générés chaque année à partir de la production d'huile d'olive [14]. En adoptant la moyenne de 35% pour le pourcentage de grignons bruts par rapport aux olives traitées, la production mondiale de grignons bruts est estimée à environ 2,9 millions de tonnes. Sachant qu'en moyenne 100 kg d'olives traitées engendrent 100 litres de margines, la production mondiale de margines rait de 8,4 millions de mètres cubes [15].

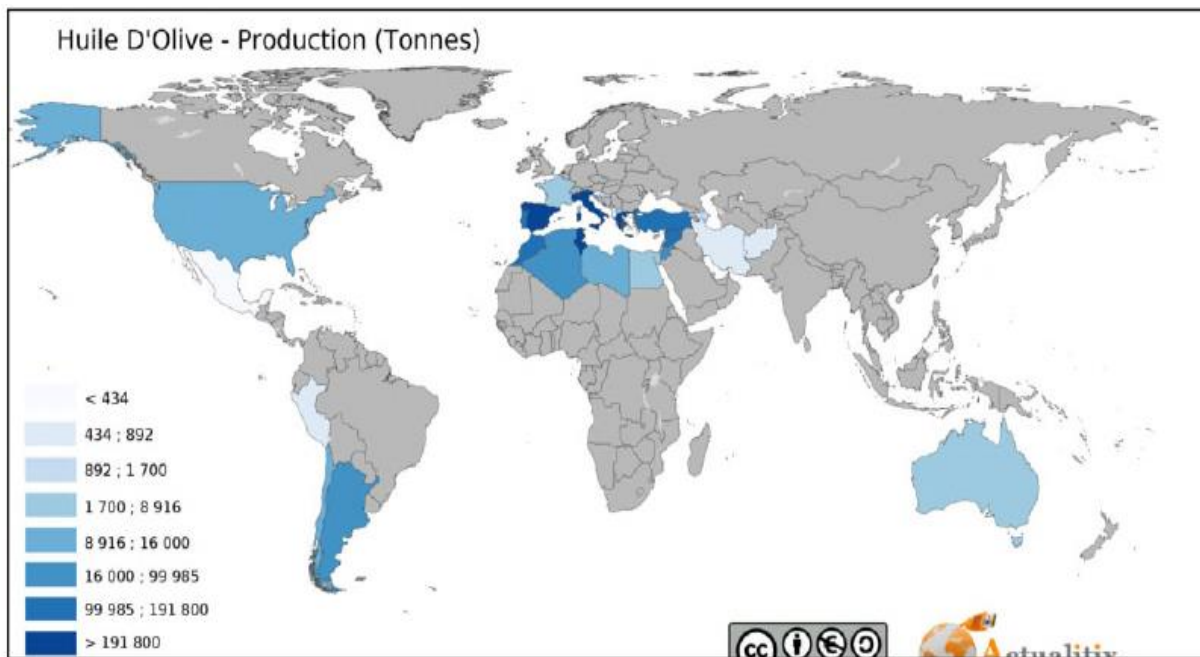


Figure II.8 : Répartition de la production de l'huile d'olive dans le monde [16].

II.3.2. L'oléiculture en Algérie

II.3.2.1. Superficies plantées

En Algérie, l'oléiculture est la première richesse arboricole, elle constitue une source de subsistance pour plusieurs familles. Le nombre d'oliviers y est estimé à environ 20 millions et occupent une superficie de l'ordre de 239 350 hectares. Il se repartit principalement dans trois régions : le Centre, l'Est et l'Ouest. La région du centre vient en tête de série avec la présence de 1048 huileries représentant ainsi 74% du parc de transformation national (Figure II.9) (COI, 2015).

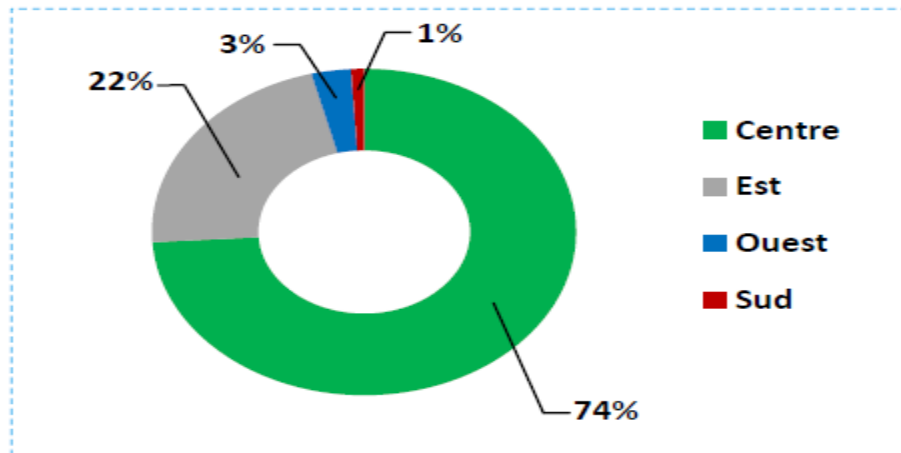


Figure II.9: Répartition des huileries algériennes par zone [Source : Observatoire à partir des données de l'ONFAA].

II.3.2.2. Production d'huile d'olives

L'Algérie fait partie des pays méditerranéens dont le climat est un des plus propices à la culture de l'olivier. Elle se positionne après l'Espagne, l'Italie, la Grèce et la Tunisie qui sont par ordre d'importance, les plus grands producteurs au monde [17]. Avec les nouvelles mesures de restructuration du développement agricole, l'Algérie veut développer son secteur oléicole, en augmentant les surfaces plantées et en modernisant les industries d'extraction d'huile d'olives dans un objectif de se placer parmi les premiers pays producteurs d'huile d'olives. Au cours des dix campagnes oléicoles (1990/1991 à 1999/2000), la production moyenne a atteint 31250 tonnes, avec un minimum en 1990/1991 de 6000 tonnes d'huile d'olives. En 1998/1999, la production a atteint un maximum avec 54500 tonnes d'huile d'olives. Durant la campagne 2003/2004, la production atteint son maximum avec plus de 69500 tonnes d'huiles d'olives par comparaison avec les années précédentes. Les surfaces oléicoles ont doublé ces 15 dernières années. Entre 2014 et 2015, 20 000 ha ont été plantés avec une densité de 100-120 pieds d'oliviers/ha, l'augmentation de la production a été constante au cours des dernières campagnes, dans le cadre de l'ambitieux programme du gouvernement algérien pour atteindre le million d'hectares (COI, 2015) [18].

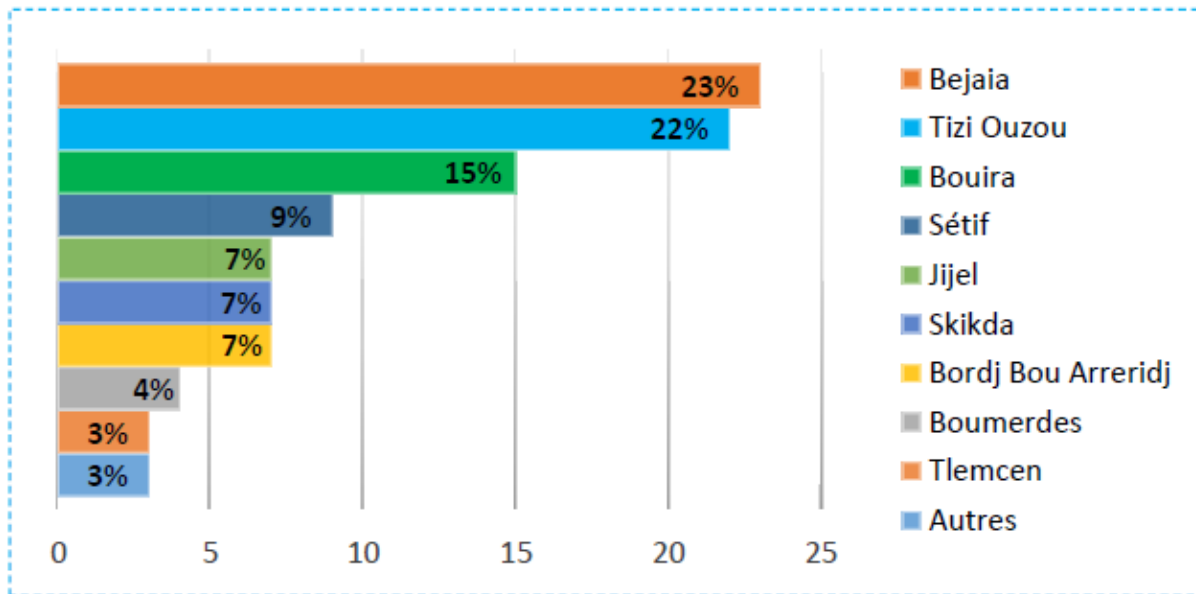


Figure II.10: Répartition géographique de la production des olives destinés à la fabrication de l'huile en Algérie (moyenne 2009-2015) [Source : Observatoire à partir des données DSASI].

II.3.3. Les sous-produits de l'oléiculture

II.3.3.1. Les margines

Les margines, l'ensemble de déchets liquides, sont constituées, en fonction du système de séparation utilisé dans l'opération d'extraction : des eaux de lavage du fruit, des eaux de rinçage de trémies de stockage, des eaux ajoutées au cours du malaxage, des eaux de nettoyage d'huile et des eaux de végétation de l'olive elle-même, qui représentent à elles seules 40 à 50% des eaux (Nefzaoui, 1991).

II.3.4. Les grignons d'olive

Définition

Ce sous-produit résulte de l'extraction de l'huile d'olives. Il renferme la plus grande partie de la matière sèche de l'olive. Sa composition dépend de sa variété, du sol et du climat.

Le contenu de l'olive est composé du noyau (17,3%-23% m), d'amandon (2%-5,5% m), d'épicarpe (2%- 2,5% m) et de la pulpe (71,5%-80,5% m) (Figure II.11) [19].

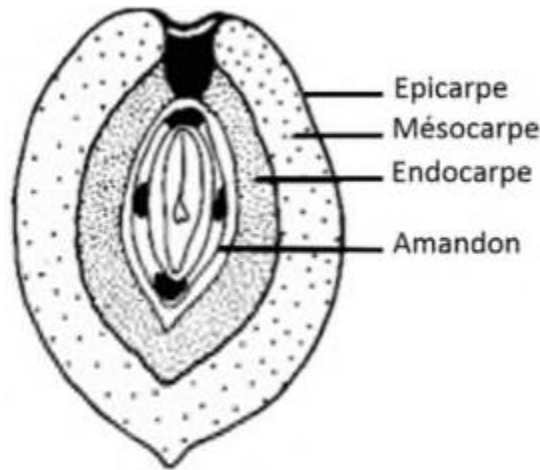


Figure II.11 : Section transversale d'une olive [19].

De plus, il peut contenir une certaine proportion d'eau de végétation qui contient à son tour les composants hydrosolubles de l'olive. Ces derniers dépendent du système d'extraction utilisé. De ce fait, le grignon d'olives a été classé comme suit [20]

- Grignon brut : c'est le résidu de la première extraction de l'huile d'olives.
- Grignon épuisé : produit après une seconde extraction avec un solvant chimique tel que l'hexane. Il est caractérisé par une faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'il a été déshydraté pour permettre le processus de l'extraction.
- Grignon d'olives partiellement dénoyauté : produit après dénoyautage du grignon brut.
- Grignon épuisé et partiellement dénoyauté : les grignons épuisés et partiellement dénoyautés sont constitués essentiellement par la pulpe et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent pas être séparés complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation.

II.3.4.1. Composition physico-chimique du grignon d'olive

Cet effluent semi-solide a une teneur en eau d'environ 65%, un pH légèrement acide, une teneur très élevée en matière organique et une proportion considérable de graisses (Tableau II.3) (Cucci et *al.* 2008)

Tableau II.3 : Composition physico-chimique du grignon d'olive (valeur en poids sec) (Gucci et al, 2008).

Paramètres	Valeurs
PH	5,15
Humidité (g.100g-1)	55,80
Carbone organique (g.100g-1)	51,77
Phénol (mg-1)	12,37
Graisses (g.100g-1)	10,93
Azote Total (mg.g-1)	1,18
Phosphore Total (mg.g-1)	0,15
Potassium Total (mg.g-1)	1,03
Zinc (mg.g-1)	20,00
Manganèse (mg.g-1)	10,00

II.3.4.2. Valorisation des grignons d'olives

Les grignons d'olives sont disponibles en quantités importantes dans tout le bassin méditerranéen. Son rejet dans la nature constitue une importante source de pollution environnementale (pollutions des cours d'eau, nappes phréatiques, sols, etc.). La valorisation de ces sous-produits contribuerait à limiter l'impact de cette industrie sur l'environnement.

La première étape de valorisation des grignons bruts, quand ils ne sont pas destinés à la fermentation, est l'extraction de l'huile résiduelle par solvant. Cette technique permet la récupération d'au moins 6% d'huile alimentaire appelée souvent « huile de grignons » [21].

Les grignons épuisés constituent, entre autre une matière première pour la production du furfural. En effet, les débris de coques sont assez riches en pentosanes (hydrates de carbone complexes) qui, par hydrolyse, engendrent des pentoses et après dessiccation du furfural. La même réaction produit du méthanol et de l'acide acétique [21].

Dans le domaine agricole, les grignons d'olives peuvent être employés comme fertilisant, après avoir subi une pré décomposition ou un compostage pour faciliter sa dégradation et éliminer ses effets phytotoxiques [19]. Par ailleurs, l'analyse de la composition de cendres issus de la combustion des grignons d'olives permet de les utiliser comme un fertilisant [22].

Mieux encore, ce sous-produit de l'industrie oléicole peut être utilisé en tant qu'aliment pour bétail. Les grignons épuisés tamisés (sans noyaux), sont de conservation facile et ont une meilleure valeur alimentaire. Ils constituent des réserves alimentaires disponibles pendant les périodes de disette [19].

La fermentation des grignons d'olives en milieu solide par des champignons thermophiles et filamenteux produit une panoplie de composés d'arômes d'intérêt dans les domaines agroalimentaire, cosmétique et même pharmaceutique [23]. Tandis que la fermentation anaérobique des lisiers de vaches avec des grignons d'olives produit du méthane à 57-65% du biogaz produit. Ce méthane est utilisé comme une source d'énergie pour le chauffage de l'eau (direct) et en production de l'électricité à usage domestique (indirect) [24].

La biosorption des métaux lourds et de phénols par les grignons d'olives est une technologie alternative dans le traitement des eaux usées et de la margine [28,25]. Cette technique remplace les méthodes conventionnelles qui sont très chères et peu efficaces. Pagnanelli *et al.* [26], a conclu que les grignons d'olives ont une capacité élevée de rétention de plusieurs métaux à savoir, le cadmium, le plomb, le zinc, etc. Cela dit, la valorisation thermique des grignons d'olives constitue l'alternative la plus pertinente pour la réduction de ces sous-produits oléicoles. En effet, des procédés thermiques convertissent ces grignons en énergie utilisable sous différentes formes. Les trois principales conversions thermochimiques des grignons d'olives couramment développées correspondent à la combustion, la pyrolyse, et à la gazéification.

En Algérie, la majeure quantité des grignons d'olives servent à alimenter les chaudières ou carrément incinérées dans la nature en provoquant des désagréments majeurs pour l'environnement. Différentes méthodes de traitement biologique et chimique, ont été employées par élimination ou transformation des résidus d'huile d'olives. Néanmoins, aucune de ces approches ne paraît une solution viable [27].

C'est pour cette raison que cette étude a été entreprise dans l'objectif de mettre à profit ce déchet en élaborant un matériau biocomposite à base du PHBV chargé de la farine de grignons d'olive. L'idée principale derrière l'introduction de la farine de grignons d'olive dans une matrice PHBV est de réduire le coût du matériau biocomposite, tout en produisant des matériaux avec des propriétés acceptables.

Cependant, l'association de charges lignocellulosiques avec des polymères (biodégradables ou non) pour la fabrication des matériaux composites pose plusieurs problèmes :

- Les caractéristiques d'adhésion entre la matrice et la charge peuvent donner des composites de piètre qualité.
- La dispersion de la charge dans la matrice est délicate. Les interactions entre les particules de la charge résultant des liaisons hydrogènes entraînent une non-uniformité de la dispersion des particules de la charge au sein de la matrice.

L'optimisation des propriétés mécaniques des composites à base de charges naturelles passe donc essentiellement par une amélioration de l'interface matrice/charge. En effet, une forte adhésion à l'interface est nécessaire pour un transfert de contrainte efficace. On utilise, à cet effet, des méthodes physiques ou chimiques.

II.4. Adhésion des composites PHBV /charge lignocellulosique

La nature chimique de la matrice PHBV (hydrophobe) et de la charge cellulosique (hydrophile) a fait qu'ils présentent un caractère antagoniste. Ce comportement de l'un vis-à-vis de l'autre interdit tout lien entre ces deux éléments ce qui augmente davantage leur incompatibilité.

La faible adhésion et dispersion de la charge dans la matrice sont la cause de la baisse dans les propriétés mécaniques du produit mais également de sa stabilité thermique. En effet, les interactions fibre-fibre aussi bien que les interactions fibre-matrice jouent un rôle important dans le transfert de contraintes de la matrice vers la fibre. Compte tenu de cela, il est apparu nécessaire de mettre au point des solutions palliatives pour améliorer la qualité de cette interphase [29, 30].

II.4.1. Modification chimique par greffage radicalaire par extrusion réactive

La recherche et le développement dans le domaine des polymères ont progressivement changé d'orientation au cours des dernières décennies. En effet, il existe une importante réduction du nombre de nouveaux polymères introduits sur le marché et un besoin permanent d'améliorer les propriétés physiques et chimiques des polymères déjà existants. Ce besoin actuel contribue au développement de techniques telle que la modification chimique in situ d'un polymère afin d'améliorer certaines de ses propriétés. Parmi les techniques de cette dernière, le greffage par un monomère polaire qui a reçu une attention particulière du fait du grand nombre d'applications potentielles [31, 32]. En effet le greffage d'un monomère polaire peut améliorer l'adhésion et la compatibilité des polymères apolaires que sont les PHA avec les substrats polaires (farine de grignon d'olive) [33- 34].

Ce greffage peut être réalisé en solution dans un solvant inerte ou en phase solide mais d'un point de vue économique et environnemental, la technique privilégiée est le greffage direct de la fibre sur le polymère en voie fondu, procédé dit « extrusion réactive » lorsqu'il est réalisé en extrudeuse. En effet, ce procédé permet de ne pas utiliser de solvant et représente un moyen à la fois continu et rapide (temps de réaction de l'ordre de la minute) de modifier chimiquement le thermoplastique. Cependant, la faible réactivité des chaînes hydrocarbonées des thermoplastiques limite les moyens de modification chimique à la voie radicalaire. Il est ainsi nécessaire de travailler à haute température et d'utiliser des radicaux (provenant généralement de la décomposition thermique d'un peroxyde) ce qui rend la réaction de greffage sélective.

Les polymères greffés AM ont ainsi trouvé beaucoup d'applications commerciales en tant qu'agent inter-facial dans les mélanges de polymères, dans les composites ou encore dans les feuilles de papier multicouches [35- 36], et ce malgré tous les problèmes rencontrés lors de leur synthèse en voie fondu par greffage radicalaire.

II.4.2. Procédé de greffage radicalaire par extrusion réactive

L'utilisation d'une extrudeuse en tant que réacteur présente plusieurs contraintes. En effet l'extrudeuse impose des temps de séjour pour la réaction relativement courts, de l'ordre de la minute. La cinétique doit donc être suffisamment

rapide pour que le procédé soit économiquement viable. De plus, la dissipation visqueuse, due au cisaillement, est telle que la température de la matière est rarement équivalente à la température de consigne.

L'extrusion réactive est une technologie adaptée à la réaction de greffage sur polymère, entre autre par sa capacité de mélange intense. Toutefois, certaines contraintes, notamment de temps et de température, illustrent parfaitement toute la difficulté à allier la chimie et le procédé sur les propriétés du matériau final. D'autres paramètres d'influence que la température sont alors à prendre en compte : le design et la vitesse de rotation des vis, le dédit ou plus classiquement les concentrations des divers réactifs.

De nombreuses études [38-37] ont rapporté que l'incorporation du PHBV-g-MA comme agent compatibilisant dans des biocomposites à base de PHA et de différentes fibres lignocellulosiques a amélioré nettement leurs propriétés. En effet, Avella et al. [38] et Jiang et al. [39] ont préparé des biocomposites à base de PHBV et des fibres de kénaf et de bambou, respectivement. Ces auteurs ont montré que l'incorporation du PHBV-g-MA comme agent compatibilisant dans ces biocomposites améliore l'adhésion interfaciale fibres/matrice.

Par conséquent, les propriétés mécaniques ont été considérablement améliorées. Salim et al. [40] ont démontré que l'introduction du PHBV-g-MA comme agent compatibilisant au sein de biocomposites PHBV/fibres de palmier, améliore nettement l'adhésion interfaciale fibres/matrice, augmente le taux de cristallinité, améliore la stabilité thermique et la résistance à la traction des biocomposites. Srubaret al. [37] ont évalué les propriétés de biocomposites à base de PHBV et de farine de chêne. Ils ont également démontré que l'introduction du PHBV-g-MA ou le traitement de la charge avec des organo-silanes améliore les propriétés mécaniques de ces biocomposites.

Ces auteurs ont supposé que les groupes terminaux réactifs du PHBV-g-MA peuvent se lier chimiquement avec les fibres lignocellulosiques et la matrice, ce qui facilite la compatibilité. D'une part, les groupements anhydride maléique de l'agent compatibilisant, interagissent chimiquement avec la fibre lignocellulosique par la formation de liaisons covalentes avec les groupements hydroxyle sur la surface des fibres. D'autre part, la longue chaîne moléculaire du PHBV-g-MA est responsable des

enchevêtrements de chaînes avec la matrice PHBV non-polaire, améliorant ainsi la compatibilité entre la fibre et la matrice.

Seggiana et al (2015) ont fait une étude sur des mélanges de poly (3 hydroxybutyrate) (PHB), avec des fibres de bois ont été étudiés pour évaluer la faisabilité de produire des matériaux biodégradables adaptés aux environnements agricoles et d'emballage. En raison de sa cristallinité élevée, le PHB est rigide et fragile, ce qui entraîne de très mauvaises propriétés mécaniques avec une faible extension à la rupture, ce qui limite sa plage d'application. Le PHB a été combiné avec succès avec des fibres de bois jusqu'à 30% en poids en présence de polyéthylène glycol(PEG) par extrusion. Les composites ont été caractérisés par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Leurs propriétés mécaniques ont été testées par analyse thermique mécanique dynamique (DMTA) et essais de traction. Des tests préliminaires dans le sol ont été effectués sur les échantillons avec des fibres de bois afin d'étudier leur comportement de biodégradation, et d'autres tests ont été effectués dans du compost.

Le polyéthylène glycol s'est avéré efficace en tant qu'agent lubrifiant pour la production de composites à base de PHB et de fibres. Les bons résultats préliminaires de biodégradabilité dans le sol ont montré que les mélanges PHB / fibres de bois semblent appropriés pour la production d'articles thermoplastiques renforcés de fibres naturelles dégradables en milieu agricole

Thaís Larissa do Amaral Montanheiro et al(2015) [41], se sont intéressés à l'étude du greffage de l'anhydride maléique (AM) sur les chaînes de poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) en utilisant le peroxyde de dicumyle (DCP) comme initiateur. Le (PHBV-g-MA) a été caractérisée par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse thermogravimétrique (TGA), calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la Chromatographie par perméation de gel (CPG), et ses propriétés ont été comparées à celles de PHBV pur. IRTF a montré une bande d'absorption à 699 cm^{-1} pour PHBV-g-MA, liés au groupe de cycle anhydride greffé CH. La température de dégradation thermique initiale de l'agent compatibilisant a été réduite par rapport à PHBV pur. L'analyse par DSC a montré que, après le greffage la température de cristallisation est d'environ 20°C supérieure à celle PHBV propre, et le

degré de cristallinité a été augmenté. L'analyse par GPC couplée à la spectroscopie de masse montre que l'anhydride maléique greffé sur PHBV conduit à une réduction de la masse moléculaire et la polydispersité.

Couplée à la spectroscopie de masse montre que l'anhydride maléique greffé sur PHBV conduit à une réduction de la masse moléculaire et la polydispersité.

Tanase E .et al (2015) ont étudié le poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) qui est un polymère linéaire semi-cristallin appartenant à la classe des polyhydroxyalcanoates. Il est entièrement biodégradable et biocompatible, et produit à partir de ressources renouvelables. Bien que présentant des propriétés prometteuses, le PHB est instable lors du traitement à des températures élevées, ce qui entraîne une dégradation thermique qui réduit ses performances mécaniques. Le but de la présente étude était de développer et de caractériser de nouveaux matériaux composites à base de PHB et de différents pourcentages de fibres de cellulose (de 2% à 10%), afin d'améliorer le comportement mécanique physique du PHB. A cet égard, une série d'analyses physico-mécaniques (traitement en fusion, propriétés optiques, calorimétrie à balayage différentiel, perméabilité à la vapeur d'eau, etc.) ont été réalisées. Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent la composition la plus appropriée des mélanges testés et démontrent que le matériau polymère à base de fibres de PHB et de cellulose présente de bonnes caractéristiques physico - mécaniques, convenant à l'industrie de l'emballage..

II.5. Dégradation hydrolytique des polymères

II.5.1.Définition du vieillissement

On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible [42] de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de son interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques ou alors de couplage entre les différents facteurs. Le vieillissement des polymères, est classé en deux catégories : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Dans le premier cas, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules, seules la configuration spatiale et/ou la composition du matériau sont affectées. Dans le deuxième cas, il y a modification de la structure chimique des macromolécules.

Le vieillissement des matériaux dans les conditions réelles d'utilisation est caractérisé par des cinétiques de dégradation lentes. Le recours à des essais accélérés est donc une nécessité pour quantifier en laboratoire le vieillissement et évaluer la durabilité d'un matériau ou d'une structure.

II.5.2. Paramètres déterminants pour le vieillissement

La vitesse de dégradation des polymères est déterminée par différents paramètres tels que [42] :

- Température.
- Pureté du polymère.
- Épaisseur ou la section du matériau.
- Présence d'agents modifiants.

II.5.3. Conséquences de vieillissement hydrolytique sur les propriétés physiques des polymères

L'absorption de l'eau par un polymère peut avoir des conséquences sur ses propriétés physiques, par exemple entraîner sa plastification et son gonflement.

a. Plastification

La plastification des polymères est un phénomène physique qui apparaît quand les molécules d'un solvant (par exemple, l'eau) s'intercalent entre les chaînes macromoléculaires, et détruit ou fragilise les liaisons secondaires (Van der Waals) responsables de la cohésion du polymère (Figure II.12).

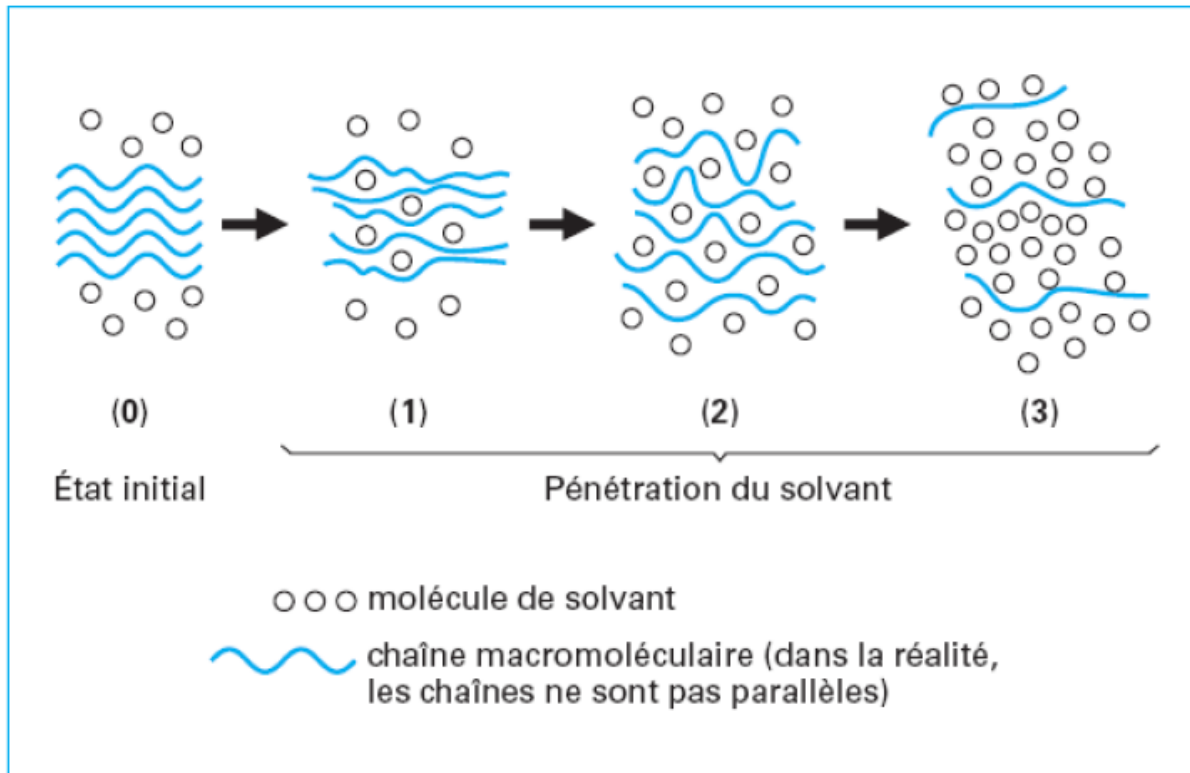


Figure II.12 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [43].

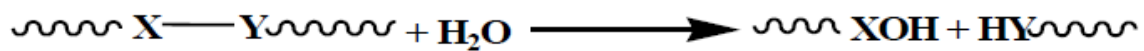
Théoriquement, le phénomène de plastification est réversible, mais en réalité il augmente la mobilité des chaînes, ce qui entraîne un réarrangement morphologique ou une relaxation des contraintes internes.

b. Gonflement

Le gonflement accompagne toute pénétration de solvant dans un polymère. Il peut entraîner des modifications irréversibles dans la structure du matériau lorsqu'il existe en son sein des hétérogénéités qui induisent des contraintes résiduelles entre zones plus ou moins gonflées. Ce phénomène, appelé gonflement différentiel, peut intervenir par exemple : - Entre les zones amorphes où le solvant pénètre plus facilement, et les zones cristallines qui sont imperméables. - Lorsque la cinétique de diffusion du solvant crée des gradients de concentration (en particulier en régime transitoire). - Si le matériau est soumis à des cycles successifs de sorption/désorption.

II.5.4. Vieillissement chimique des polymères en présence d'eau : l'hydrolyse

Outre les mécanismes physiques précédemment cités, la présence d'un milieu réactif va entraîner des interactions d'ordre chimique avec le polymère. En milieu aqueux, le processus prépondérant est l'hydrolyse. Il s'agit d'une réaction chimique affectant essentiellement les polymères issus de polymérisations par étapes durant laquelle ceux-ci vont réagir avec les molécules d'eau, la plupart du temps par coupures de chaînes. Selon la nature du polymère, ce phénomène est plus ou moins catalysé par la présence de bases et d'acides et est naturellement contrôlé par la diffusion de l'eau [44]. Le phénomène se traduit par la réaction d'une molécule d'eau avec la chaîne carbonée du polymère et peut être schématisé de la manière suivante :



Il induit donc une coupure de chaîne et la liaison d'un ion hydrogène à l'une des extrémités nouvellement formée et celle d'un ion hydroxyde à l'autre. Les espèces les plus sujettes à l'hydrolyse sont les groupes esters, les groupes amides ainsi que les groupes époxydes [45]. Bien que le processus soit généralement assez lent à température ambiante, la vitesse de réaction dépend fortement de la température et devient extrêmement rapide aux températures de mise en œuvre. C'est pour cette raison que la teneur en eau du polymère doit être la plus faible possible avant mise en œuvre afin d'éviter de le dégrader. L'hydrolyse est un mécanisme de coupure de chaînes et entraîne donc une diminution de la masse moléculaire [46]. Les principales caractéristiques des phénomènes d'hydrolyse sont les suivantes :

- Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion, également lente, de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).
- L'hydrolyse est une réaction activée thermiquement : elle devient très rapide aux températures de

mise en œuvre, d'où l'importance d'une dessiccation des poudres et granulés de polymère avant la mise en œuvre du matériau.

- L'hydrolyse est une réaction susceptible d'être catalysée par des agents chimiques divers : ions H⁺, métaux de transition, d'où l'importance de la composition du milieu réactionnel sur le vieillissement.

II.5.5 Conséquence du vieillissement hydrothermique

Les phénomènes associés au vieillissement hydrothermique des composites chargés avec des fibres lignocellulosiques sont beaucoup plus complexes que dans le cas d'un matériau homogène. La présence de charges/renforts introduit de nouveaux phénomènes qui se situent essentiellement à l'interface mais aussi au niveau du renfort lui-même (imperméabilité, hydrophilie...) (figure II.13). Tous ces facteurs peuvent modifier profondément la cinétique de diffusion du matériau ainsi que les phénomènes liés comme le gonflement et la plastification ou encore d'autres processus irréversibles.

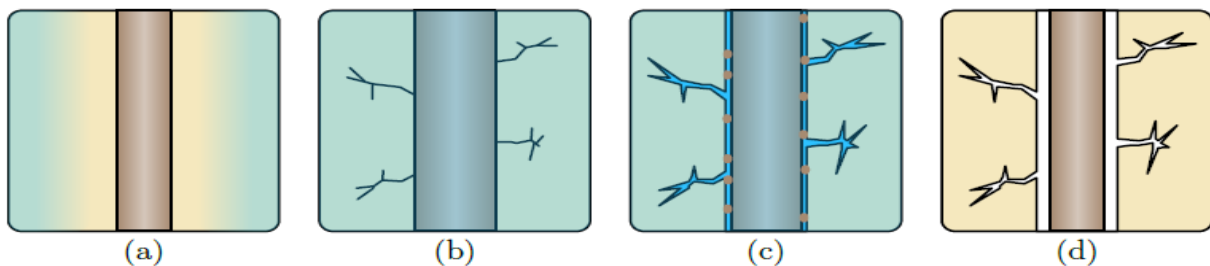


Figure II.13 : Phénomènes susceptibles de se produire dans les composites lignocellulosiques [47] ; (a) la matrice subit la diffusion de l'eau sans aucun endommagement n'apparaisse ; (b) le gonflement important des fibres engendre des contraintes à l'interface entraînant à leur tour des fissurations au sein de la matrice ; (c) par capillarité, l'eau s'infiltré dans les fissures et à l'interface tandis que les substances solubles se séparent des fibres ; (d) après désorption, le retrait des fibres entraîne une décohesion interfaciale.

L'absorption dans les composites est régie par trois mécanismes différents [48] :
- Le mécanisme principal consiste en la diffusion des molécules d'eau à travers le volume libre entre les chaînes moléculaires. Cela inclut la diffusion directe dans la

matrice et dans les fibres (dans l'axe de la fibre). - Un autre mécanisme important est la diffusion capillaire au sein des interstices et des défauts à l'interface fibre/matrice qui sont dus à des imprégnations incomplètes [49].

- Enfin, la diffusion peut se produire à travers des microfissures dans la matrice formées lors de la mise en œuvre. Ces microfissures peuvent apparaître également lors de la diffusion en raison du gonflement de la matrice mais aussi de phénomènes de fissuration sous contrainte. D'autres défauts, tels que les porosités, doivent être pris en compte en raison de leur influence importante sur les cinétiques de diffusion [50].

II.5.6. Vieillessement des PHA dans l'eau

Dans la littérature, certains auteurs ont étudié la tenue au vieillissement de biopolymères dans de l'eau si les temps d'exposition sont relativement courts Morgan et al [51] ont étudié Un vieillissement accéléré a été effectué dans de l'eau distillée à différentes températures (25, 30, 40 et 50 ° C) poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV), qui est un biopolymère biodégradable, estimer sa durée de vie en milieu aqueux. Dans une première partie, les mécanismes de dégradation ont été suivis par gravimétrie, tests de traction et chromatographie d'exclusion stérique. L'immersion et l'humidité relative ont été examinées. Dans une seconde partie, la contrainte à la rupture a été utilisée comme indicateur de durée de vie prédiction avec une extrapolation d'Arrhenius. L'étude a révélé la présence d'un seul irréversible un mécanisme de dégradation, c'est-à-dire une dégradation hydrolytique, qui dépend de la température.

T.suji et al. [52,53] ont comparé la dégradation de PHA et PLA dans deux types d'eau de mer et dans tous les cas, les PHA se dégradent avec plus de 60% de perte de masse en eau de mer naturelle après 5 semaines. La perte de masse du PLA étudié sous deux formes morphologiques différentes, amorphe et cristalline, est insignifiante, même après 10 semaines. Cependant, la déformation à la rupture du PLA amorphe a diminué de plus de 50% alors que celle du PLA cristallin est quasiment stable. Volova et al. [54] ont étudié l'influence de la géométrie de l'échantillon de PHBV sur sa dégradation en milieu marin et c'est le film, qui offre une surface de contact plus

grande, qui s'est dégradé le plus rapidement, i.e. 54% de perte de masse après 160 jours d'immersion contre 13% pour les granulés. Kasuya et al. [55] ont tenté une approche différente en comparant la vitesse de dégradation de plusieurs PHA immergés dans différents milieux (lac, rivière, eau de mer) pendant 28 jours. Les résultats montrent que dans tous les cas, les PHA subissent une perte de masse importante. D'autres chercheurs ont étudié la dégradation des PHA dans des zones tropicales (mangroves) en Malaisie ou encore à Porto Rico. Sridewi et al. [56] ont étudié un PHB et des PHBV enterrés dans le sable ou placés à la surface dans trois zones spécifiques de la mangrove et ont montré que le taux de HV n'affecte pas la vitesse de dégradation mais que le milieu d'incubation semble avoir une influence. En effet, la dégradation est plus rapide pour les échantillons enterrés dans le sable et les auteurs mettent en avant le fait que la porosité initiale de l'échantillon peut influencer la cinétique de dégradation. Imam et al. [57] ont étudié un PHBV immergé dans 4 zones différentes pendant 1 an et ont montré que la population bactérienne du milieu peut également avoir une influence sur la cinétique de dégradation. Deroiné et al. [58] ont étudié le vieillissement hygrothermique du PHBV après 12 mois d'immersion dans l'eau de mer à différentes températures. D'après ces auteurs, le PHBV se dégrade principalement en surface via une érosion liée à une attaque enzymatique. La dégradation des films de PHBV est accentuée à des températures élevée (40°C).

II.5.7. Mécanisme de dégradation des PHA dans l'eau

D'après la littérature [54-59], le mécanisme associé à la dégradation des PHA a été identifié après immersion dans l'eau de mer. La modification de la surface peut être la conséquence d'un lessivage des produits de dégradation associée à l'hydrolyse des chaînes proches de la surface ou plus probablement à un mécanisme d'érosion de la surface due à une attaque enzymatique, déjà observé dans la littérature dans le cas d'un vieillissement marin [54,56,59]. Selon Sudesh et al. [60], la première étape de dégradation des PHA dans l'eau de mer consiste à l'adsorption des microorganismes, et plus précisément des PHA dépolymérisés à la surface du PHBV. Les PHA dépolymérisés se fixent aléatoirement à la surface de l'échantillon et sont ensuite capables de sécréter des enzymes susceptibles d'hydrolyser les chaînes de PHBV représentés par le site actif sur la Figure I.10. Les enzymes attaquent prioritairement

les chaînes présentes dans la phase amorphe mais d'autres enzymes sont aussi capables de s'attaquer à la phase cristalline [60].

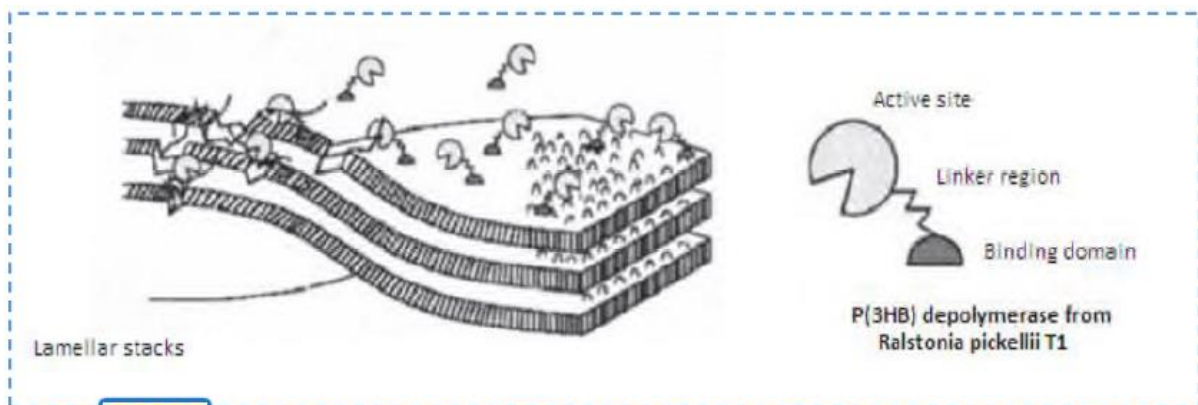


Figure II.14 : Proposition d'un modèle de dégradation par Sudesh *et al.* [60]

Références

- [1] J. Berthelot ,'' Matériaux composites / comportement mécanique et analyse des structures'' 4ème édition. Paris, Lavoisier, 2005.
- [2] D.Gay, ''Matériaux composites'',3ème édition. Paris, Hermès ,1991.
- [3] F. Michaud, ''Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique'' Aptitude post formage'' Thèse Phd, univ Laval, 2003.
- [4] A. Nenonene, ''Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou demucilage'', thèse de doctorat de l'université de Toulouse, Institut National Polytechnique de Toulouse, Sciences des Agro ressources, 2009.
- [5] C.Couhert, '' Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno- cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse'', Thèse de Doctorat de l'Ecole des Mines de Paris Energétique,2007.
- [6] C. Jean-Blain, '' Introduction à la nutrition des animaux domestiques'' Edition Tec et Doc, Paris, 424 , (2002).
- [7] B.Montties, '' Les polymères végétaux, polymères parietaux'',Edition GAUTHIER- VILLARDS. PARIS, 66, 1980.
- [8] A. Bessadok, S. Marais, F. Gouanvé, L. Colasse, I. Zimmerlin, S. Roudesli, M. Métayer, '' Composite Science and Technologie'', 67, 685-697, 2007.
- [9] C. Vanderghem, A.Richel, N.Jacquet, C.Blecker, M.Paquot, ''Impact of formic/acetic acid and ammonia pre-treatments on chemical structure and physico chemical properties of Miscanthus x giganteus lignins. Polym. Degrad. Stabil'', 96 1761– 1770,2011.
- [10] pluscomposites.eu Les composites des matériaux d'avenir, 1-10.
- [11] L.Yahiaoui, ''Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales'', mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2011.

- [12] C. Belkacem , “Etude expérimentale du comportement mécanique des stratifiées a renfort en matières végétale”, mémoire de magister, université de Boumerdès, 2006.
- [13] L. COLARIETI M., G.TOSCANO , G.GRECO “Toxicity attenuation of olive mill wastewater in soil slurries”, *Environ Chem Lett*, 4,115–118, (2006).
- [14] M. Niaounakis, C.Halvadakis,” Olive processing waste management: Literature review and patent survey”, 2nded. Elsevier, Amsterdam, (2006).
- [15] N. Boucherba ,” Valorisation des résidus agro-industriels” Polycopie de cours Université Abderrahmane Mira de Bejaia, 73, (2014).
- [16] ONFA “ OBSERVATOIRE NATIONAL DES FILIERES AGRICOLES ET AGROALIMENTAIRES, Bilan de la campagne oléicole « Segment huile d’olive », 1-13 ,(2016).
- [17] E. Tsagariki , N.Harris ,N. Lazarides et B. Konstantinos ”, *Olives mill waste water treatment. Utilisation of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry*”, 3,133–157, 2007.
- [18] Newsletter – Marché Oléicole N° 97 – septembre, Source ,Conseil oléicole International, 2015.
- [19] A.Nefzaoui , “Valorisation des sous-produits de l’olivier. Options Méditerranéennes.Série A. Séminaires Méditerranéens”, 16, 101–108, 1991.
- [20] A. Nefzaoui ,” Contribution à la rentabilité de l’oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits, séminaire sur l’économie de l’olivier. Tunis, 20–22 Janvier”, *Science et Technique, Olivae* ,19, 1987.
- [21] Y. Yacoub , “Valorisation des sous produits”, *L’investisseur agricole*, 19, 17–18, 1997.
- [22] H. Topal, A. Atimtay, A. Durmaz ”, *Olives cake in a circulating fluidized bed. Fuel*”, 82, 1049–1056, 2003.
- [23] A. Kademi , M.Ismaili-Alaoui , A.Houde ”, *Des arômes synthétiques au naturel*”, Centre de Recherche et de Développement sur les aliments Saint Hyacinthe, Québec, 2003.

- [24] M. Hammad , D. Badarneh , K. Tahboub ,’’ Evaluating variable organic waste to produce methane’’, *Energy Conversion and Management* , 40, 1463–1475, 2003.
- [25] A. Stasinakis , I. Elia ,A. Petalas ,C. Halvadakis ,’’ Removal of total phenols from olives-mill wastewater using an agricultural by-product, olives pomace’’, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 408–413,2008.
- [26] F. Pagnanelli , L. Toro, F. Veglio ,’’ Olives mill solid residues as heavy metal sorbent material’’ a preliminary study, *Waste Management*, 22, 901–907 ,2002.
- [27] P. Garcia-Ibanez , M. Sanchez ,A. Cabanillas , ‘’Thermogravimetric analysis of olives-oil residue in air atmosphere’’, *Fuel Processing Technology*, 87, 103-107,2006.
- [28] G. Martinez-Garcia , R. Bachmann , C. Williams , B. Andrea , J. dyvean ,’’Olives oil waste as a biosorbent for heavy metals, *International Biodeterioration and Biodegradation*’’, 58,231–23, 2006.
- [29] J. Mercier, P. Boudau, L. Carlsson, J. Mansour. 1ère Edition, *Presse Polytechniques , Université Romande, Suisse*, 2004.
- [30] F. Michaud. Thèse de Doctorat, *Université Bordeaux I France*, Décembre 2003.
- [31] K. Russell, ‘’ Free Radical Graft Polymerization and Copolymerization at Higher Temperatures’’, *Progress in polymer Science*, 27, 1007-1038, 2002.
- [32] S. Bettini, J. Agnelli,’’Grafting of Maleic Anhydride Onto Polypropylene by Reactive Extrusion’’ *Journal of Applied Polymer Science*, 85, 2706-2717,2002.
- [33] M Duin, ‘’Grafting of Polyolefins With Maleic Anhydride Alchemy or Technology’’, *Macromolecular Symposia*, 202, 1-10, 2003.
- [34] F. Ciardelli, S. Coiai, E. Passaglia, A. Pucci, Ruggeri, G.’’ Nanocomposites Based on Polyolefins and Functional Thermoplastic Materials *Polymer International*’’, 57, 805-836, 2008.

- [35] S. Coiai, E. Passaglia, M. Aglietto, F. Ciardelli, "Control of Degradations During Radical Functionalisation of Polypropylene in the Melt", *Macromolecules*, 37, 8414-8423, 2004.
- [36] M. Sclavons, V. Carlier, B. DeRoover, P. Franquinet, J. Devaux, R. Legras, "The Anhydride Content of Some Commercial PP-g-MA: FTIR and Titration", *Journal of Applied Polymer Science*, 62, 1205-1210, 1996.
- [37] W. Srubar, C. Frank, S. Billington. "Mechanisms and impact of fiber-matrix compatibilization techniques on the material characterization of PHBV/oak wood flour engineered biobased composites", *Polymer* 53, 2152-2161, 2012.
- [38] M. Avella, G. Bogoeva-Gaceva, A. Buzarovska, M. Errico, G. Gentile, A. Grozdanov, "Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 104:3192-3200, 2007.
- [39] L. Jiang, J. Huang, J. Qian, F. Chen, J. Zhang, M. Wolcott, "Study of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/bamboo pulp fiber composites: effects of nucleation agent and compatibilizer", *Journal of Polymer Environment*, 16:83-93, 2008.
- [40] Y. Salim, A. Abdullah, M. Nasri, M. Ibrahim, "Biosynthesis of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and characterisation of its blend with oil palm empty fruit bunch fibers. *Bioresour Technol*, 102, 3626-3628. 2011.
- [41] Thaís Larissa do Amaral Montanheiro, Fábio Roberto Passador, Maurício Pinheiro de Oliveira, Nelson Durán, Ana Paula Lemes. Preparation and Characterization of Maleic Anhydride Grafted Poly(Hydroxybutyrate-CO-Hydroxyvalerate) – PHBV-g-MA.

- [42] B. Fayolle and J. Verdu ,” Vieillissement physique des matériaux polymères” ,Techniques de l’Ingénieur, AM 3150, 2005.
- [43] B. Fayolle, J. Verdu,” Vieillissement physique des matériaux polymères, Techniques de l’ingénieur, 2005.
- [44] S. Lyu, D. Untereker, International journal of molecular sciences, 10(9), 4033-65, 2009.
- [45] J. Verdu, Action de l'eau sur les plastiques, Techniques De L'Ingénieur, AM(3165) 1-8, 2000.
- [46] J. White, Journal of Materials Science, 28(12), 475,613, 1994.
- [47] Z. Azwa, B. Yousif, C. Manalo, W. Karunasena, Materials et Design, 47, 424-442, 2013.
- [48] P. Sreekumar, J.M. Saiter, S. Thomas, 446-472, Archives contemporaines, 2009.
- [49] O. Faruk, A. Bledzki, H. Fink, and M. Sain, Progress in Polymer Science, 37(11), 1552-1596, 2012.
- [50] E. Zini, M. Scandola, “Polymer Composites”, 32(12), 1905-1915, 2011.
- [51] D. Morgan ,D. Antoine,” Yves-Marie Correa, Pierre-Yves Le Gacb, Peter Daviesb, Guy Césarc, Stéphane Bruzauda, Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in distilled water” ,October, 39,70-78, 2014.
- [52] H. Tsuji. And K. Suzuyoshi,” Environmental degradation of biodegradable polyesters 1. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in controlled static seawater” , Polym. Degrad, Stabil,75,347–355. 2002.
- [53] T. suji, H. Suzuyoshi “ Environmental degradation of biodegradable polyesters 2. Poly(ϵ -caprolactone), poly[(R)-3-hydroxybutyrate], and poly(L-lactide) films in natural dynamic seawate” ,Polym, Degrad, Stabil, 357–365, 2002.
- [54] T. Volova , A. Boyandin , A. Vasiliev , V. Karpov ,S. Prudnikova ,V. Mishukova ,U. Boyarskikh U,M. Filipenko ,V. Rudnev ,B. Bá Xuan ,V. Dung ,I Gitelson , “Biodegradation of polyhydroxyalkanoates (PHAs) in tropical coastal waters and

identification of PHA-degrading bacteria. *Polym. Degrad. Stabil*’, 95,2350–2359, 2010.

[55] K. Kasuya , K. Takagi ,S. Ishiwatari , Y. Yoshida , Y. Doi “ Biodegradabilities of various aliphatic polyesters in natural waters. *Polym. Degrad. Stabil*’’,59, 327–332, 1998.

[56] N. Sridewi , K. Bhupalan , K. Sudesh ,’’ Degradation of commercially important polyhydroxyalkanoates in tropical mangrove ecosystem’’, *Polym, Degrad, Stabil*,9 ,2006.

[57] S. Imam , S. Gordon ,R. Shogren , T. Tosteson , N. Govind , R. Greene, ‘’Degradation of Starch–Poly(β -Hydroxybutyrate-Co- β -Hydroxyvalerate) Bioplastic in Tropical Coastal Waters’’, *Applid and envirenmental mrobiology*, 65, 431–437, 1999.

[58] M. Deroiné, A.Duigou, Y. Corre , P. Gac ,P. Davies , G. César, S. Bruzaud ,’’Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalerate)’’, *Polymer Degradation and Stability*, 105,237–247.1,2931–2940, 2014.

[59] G. Tomasi , M. Scandola ,B. Briese , D. Jendrossek ,’’ Enzymatic Degradation of Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate) by a Depolymerase from *Pseudomonas lemoignei*. *Macromolecules*’’, 29,507–513, 1996.

[60] K. Sudesh, and H. Abe , *Practical Guide to Microbial Polyhydroxyalkanoates*. iSmithersRapra Publishing, 2010.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left side and a horizontal strip at the top, both ending in circular scrolls.

Chapitre III

Matériaux utilisés et techniques expérimentales

Chapitre III : Matériaux utilisés et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de travaux de ce mémoire ainsi que la description des procédures et techniques expérimentales. Dans un premier temps, les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux utilisés sont fournies, suivies par la présentation des méthodes de mise en œuvre des échantillons à base de PHBV, PHBV/fibre GO et AM. Enfin, on détaillera le procédé de vieillissement hydrolytique des matériaux élaborés en milieu acide (PH=3).

III.1. Matériaux utilisés

III.1.1. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Le polymère utilisé est le Polyhydroxyalcanoate (**GRADE : PHI 002**), issue à plus de 90% (selon la norme ASTM D6866) de ressources végétales annuellement renouvelables. Le PHI 002 est recyclable, compostable industriellement selon la norme **ASTM D6400** et spécifiquement élaboré pour les applications d'injection moulage.

Tableau III.1 : Caractéristiques de PHBV.

	Méthode	Unité	Valeur
Propriétés Générales			
Densité	ISO 1183	/	1,25
MFI (190°C - 2.16 kg)	ISO 1133	g /10 min	5-15
Propriétés optiques	/	/	Opaque
Propriétés thermiques			
Température de fusion	DSC	°C	170-176
HDT Méthode B120	ISO 75-2	°C	73
Vicat méthode A50	ISO 306	°C	124
Propriétés mécaniques			
Contrainte de traction au seuil élastique	ISO 527	MPa	31
Contrainte de traction à rupture	ISO 527	MPa	39
Allongement en traction à rupture	ISO 527	%	2
Module en flexion	ISO 178	MPa	3520-4170
Choc Charpy(entaillé)	ISO 179	Kj /m²	1,3
Dureté (15s)	ISO 868	Shore D	76

III.1.2. L'anhydride maléique

La structure moléculaire de l'anhydride maléique est représentée sur le Schéma (III.1) et ses principales caractéristiques sont résumées sur le Tableau(III.2).

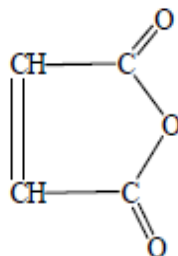


Schéma III.1 : Structure moléculaire de l'anhydride maléique (AM)

Tableau III.2 : Caractéristiques de l'anhydride maléique

la formule chimique	$C_4H_2O_3$
La masse moléculaire	98,06 g/mol
Le point de fusion	52-54 C°
La pureté	99,5 %0

III.1.3. Le peroxyde de benzoyle

La réaction de greffage du polyhydroxyalcanoate sur l'AM a été initiée en utilisant le peroxyde de benzoyle, sa structure moléculaire est présentée en schéma III.2 et ses principales caractéristiques sont données sur le Tableau (III.3)

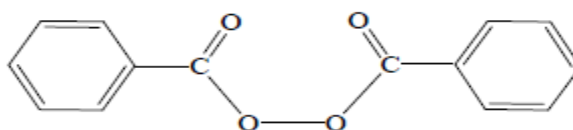


Schéma III.2 : Structure moléculaire du peroxyde benzoyle

Tableau III.3 : Caractéristiques de Peroxyde de benzoyle.

La formule chimique	$C_{14}H_{10}O_4$
La masse moléculaire	242,23 g/mol
Le point de fusion	103-105C°
L'absorption d'eau	25 %

III.1.4. Fibre du grignon d'olive

Le grignon d'olive brut a été récupéré au niveau d'une huilerie dans la région de Thala hamza(Bejaia), ce grignon a subi plusieurs prés traitements :

- lavage avec de l'eau froide afin d'éliminer les impuretés solubles dans l'eau froide, ainsi que la récupération d'une matière solide constituant du grignon d'olive (noyaux concassés).
- lavage avec de l'eau chaude pour éliminer les impuretés insolubles dans l'eau froide.
- séchage à l'air libre pendant 48 heures.
- broyage à l'aide d'un broyeur universel de laboratoire pour matière plastique et bois à l'Université de Bejaia.
- tamisage est réalisé au laboratoire de Génie des Procédés, Université de Bejaia avec une tamiseuse automatique. La dimension de la farine du grignon d'olive choisie est de 90 μm .



Figure III.1. : Broyeur universel de laboratoire pour matière plastique et bois.

III.2. Préparation des mélanges par extrusion

Trois formulations à base de PHBV et de farine de grignon d'olive GO, à l'aide de peroxyde de benzoyle comme amorceur, ont été préparées, en présence et en absence de l'anhydride maléique AM. Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'une mini-extrudeuse bis-vis Co-rotative, on a mis les échantillons dans un moule de 2 mm d'épaisseur et ont les introduit dans une presse de compression, le profil de température est de 176°C. Tous l'échantillon sont produits avec le même temps de séjour 8 mn .On sortie de la presse a compression, on obtient des plaques d'épaisseur de 2 mm après on a coupé les plaques afin d'obtenue des carrée de (2*2 cm).

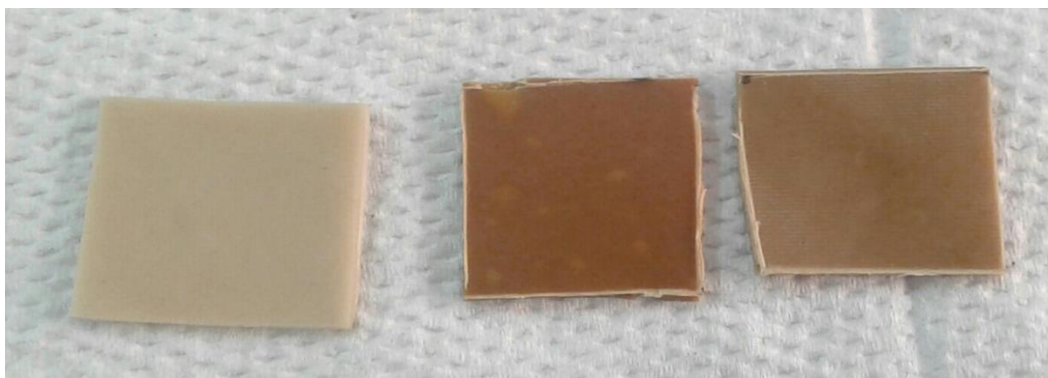


Figure III.2.La forme des carrées obtenues

Tableau III.4 : Différentes formulations préparées

Formulations Ingrédients	Vierge F0(g)	PHBV/GO F1(g)	PHBV/GO/AM F2(g)
PHBV	10	8	7,88
GO	0	2	2
AM	0	0	0,1
POB	0	0	0,02

F0 = PHBV vierge ;

F1 = Formulation avec 20% de FGO et 80% de PHBV ;

F2 = Formulation avec 20% de FGO, 78.8% de PHBV, 1% de AM et 0.2% de PO ;

**Figure III.3.**Mini-extrudeuse bis-vis Co-rotative



Figure III.4. Presse de compression.

III.3. Vieillissement des composites PHBV/FGO

Les plaques obtenus sont coupée avec une dimension de (2cm×2cm) et pesée puis immergés dans des béciers a milieu acide acétique (CH_3COOH , $\text{pH}= 3$) qui sont également plongée dans l'eau (pour ne pas endommager le bain) a 100°C pendant 120 heures, au niveau du laboratoire (Université de Bejaia) [1]. L'ensemble des films est mis dans un bain thermostat, comme la montre la (Figure III.5)



Figure III.5. Dispositif expérimental.

III.4. Techniques de caractérisation

Dans cette partie on s'intéressera à la description des différentes méthodes d'analyse et de caractérisation des échantillons à savoir :

- Perte de masse.
- L'analyse spectrale Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).
- Propriété thermique : Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et L'analyse thermogravimétrique (ATG, DTG).
- Structures morphologiques : Microscopie électronique à balayage (MEB).

III.4.1. Perte de masse

Le test d'absorption d'eau consiste à sécher des échantillons sous forme des carrés dans une étuve à 80 °C pendant 24h. Après séchage, on pèse les échantillons dans une balance analytique de précision 0.0001g. Par la suite les échantillons sont immergés dans un milieu acide, puis on fait des prélèvements dans un intervalle de temps de [0 à 120 heures]. Les échantillons prélevés sont pesés et la variation de masse est donnée par la formule suivante :

$$\Delta m(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} * 100$$

Avec

m_0 : La masse des échantillons avant immersion

m : La masse des échantillons après immersion

III.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bande d'absorption.

Les spectres infrarouges des différents échantillons, ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) de modèle *SHIMADZU FTIR-8400S* avec une résolution de 4 cm⁻¹ et dans la région 4000 cm⁻¹ à 400 cm⁻¹. Cette analyse est faite dans le but de confirmer la réaction d'estérification de la fibre de grignon d'olive modifiée par l'anhydride maléique

III.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'échantillon analysé est placé dans une nacelle d'une microbalance de précision dans un appareillage de type SETARAM TG-DTA92. Cette nacelle est ensuite introduite dans un four permettant de soumettre l'échantillon à des cycles de température (montées, descentes, isothermes) tout en mesurant en continu l'évolution de sa masse. Les échantillons ont été soumis à une rampe en température de 25°C à 600°C, sous un flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

III.4.4. Analyse calorimétrique à balayage (DSC)

La DSC est une méthode couramment employée afin de déterminer les températures de transition vitreuse, les températures et les enthalpies de cristallisation et de fusion des matériaux polymères. Les propriétés thermiques des échantillons élaborés sont étudiées au moyen d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle à balayage de marque « LINSEIS ».

Les échantillons sont soumis à des cycles de chauffage et de suivant :

- ✓ Chauffage de 25 à 200°C avec une vitesse de chauffage de 20°C/min.

La température de fusion a été déterminée à partir des thermogrammes au maximum du pic endothermique. La valeur du taux de cristallinité est donnée par la relation suivante [2] : $X_c (\%) = \Delta H_f / \Delta H_c (1 - X)$ Où :

ΔH_f : enthalpie de fusion de l'échantillon, déterminée par l'aire du pic de fusion ;

ΔH_c : enthalpie de fusion du PHA supposé 100% cristallin, $\Delta H_c = 146 \text{ J/g}$ [3,4].

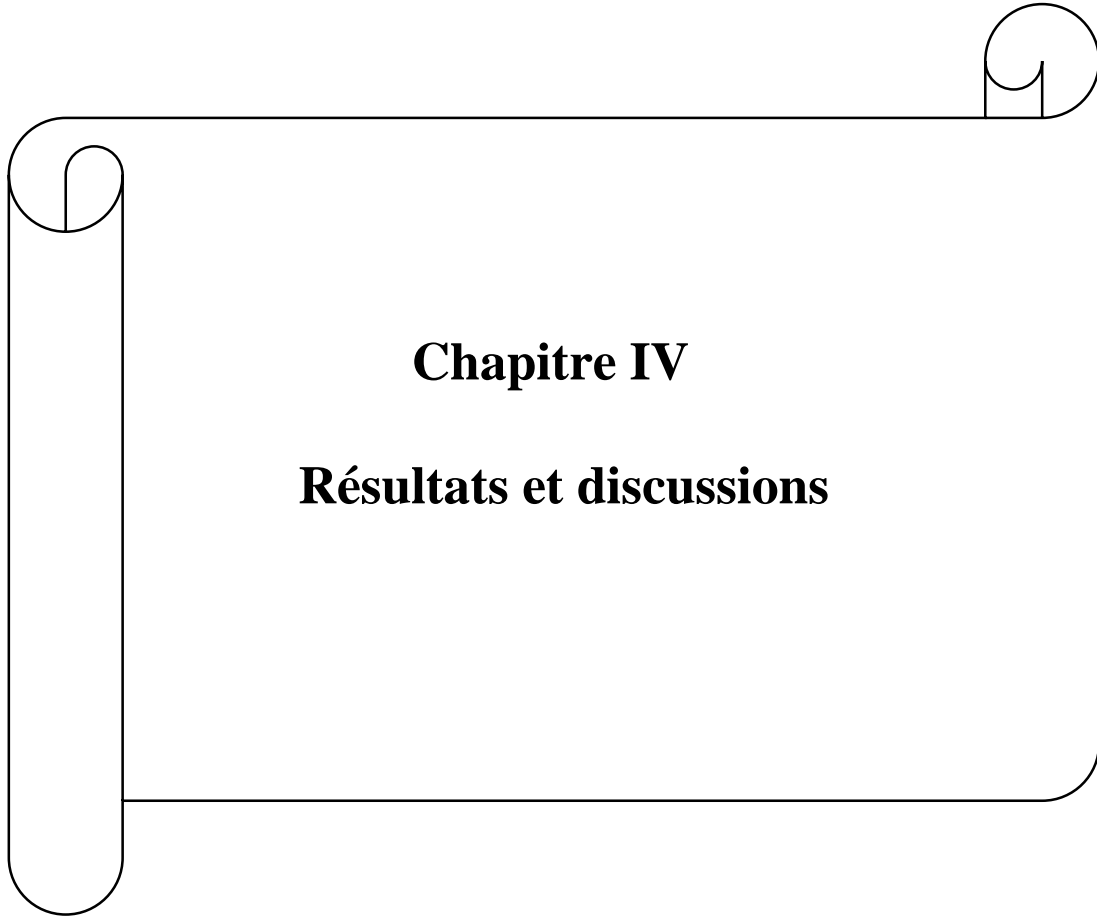
III.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique qui permet de visualiser des structures par bombardement d'électrons. Les électrons incidents excitent la couche superficielle de l'échantillon et donneront naissance à des zones lumineuses alors que les creux apparaîtront plus sombres.

Les mesures ont été réalisées sur des faciès de rupture par un microscope électronique à balayage de marque FEI CONTA 200. Les échantillons sont plongés dans l'azote liquide puis on procède à leur fracturation.

Reference

- [1] D.Hammiche, A. Boukerrou, H. Djidjellia, Y.Marie Corre, Y.Grohens , I.Pillin “Hydrothermal ageing of alfa fiber reinforced polyvinylchloride Composites ”,2013.
- [2] H. Kima, S. Kima, J. Kima, H. €S.Yang, *Thermochimica Acta*, 451, 181–188, 2006.
- [3] D. Rosa, N. Lotto, D.Lopes, C. Guedes, “The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -(hydroxybutyrate-co- β -valerate)”, *Polymer Testing*, 23, 1, 3–8, 2004.
- [4] L. Lim, R. Auras, M. Rubino, “Processing technologies for poly(lactic acid)”. *Progress in Polymer Science*, 33, 8, 820–852, 2008.



Chapitre IV

Résultats et discussions

Chapitre IV : Résultats et discussions





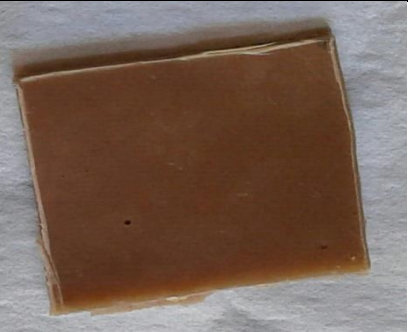

Les résultats présentés dans ce chapitre décrivent l'évolution des propriétés physico-chimiques au cours du vieillissement du PHBV et des biocomposites PHBV/FGO avant et après traitement en milieu acide (PH = 3) à 100°C pendant 120h. Les effets du vieillissement hygrothermique sur la morphologie, la structure chimique et les propriétés thermiques ont été évalués par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie IRTF, analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC), analyse thermogravimétrique ATG et la perte de masse (test d'absorption d'eau).

IV.1. Altération physique des échantillons au cours de la dégradation

Le changement de la structure du PHBV et des biocomposites PHBV/FGO, PHBV/FGO/AM conduit à une modification des propriétés optiques de ces matériaux [1].

Le Tableau (IV.1) montre les échantillons ayant subi une dégradation hydrothermique en milieu acide pendant 120h, à une température de 100°C. Les échantillons vieillis, PHBV vierge et les biocomposites PHBV/FGO, PHBV/FGO/AM présentent une modification considérable en termes de la couleur et de la transparence après hydrolyse. En augmentant le temps d'hydrolyse, l'opacité des échantillons augmente avec une détérioration de la surface des plaques, en particulier dans le cas des biocomposites, PHBV/FGO et PHBV/FGO/AM ceci indique l'augmentation du degré de la dégradation hydrothermique. Selon la littérature [2, 3,4], la modification de l'opacité peut être expliquée par divers phénomènes survenant au cours de la dégradation, par la formation des trous à l'intérieur de l'échantillon ou par l'évolution de la cristallinité [5,3]. De plus, l'hydrolyse des chaînes polyesters à lieu dans la phase amorphe [3,6], ce phénomène suggère une augmentation de la cristallinité du mélange, ce qui est traduit par l'augmentation de l'opacité des matériaux étudiés. En plus de la modification de l'opacité des échantillons, les conséquences du phénomène de dégradation se traduisent aussi par une fragilisation du matériau, conduisant à des altérations de ses propriétés fonctionnelles. Au fur et à mesure que le temps d'hydrolyse augmente, les échantillons deviennent trop fragiles et cassants avec des fissures bien visibles à la surface des plaques (voir Tableau .IV.1).

Tableau .IV.1 : Évolution de l'aspect visuel des films de PHBV et des différents Biocomposites avant et après 120 heures dans un milieu acide à 100°C.

Formulation	Avant le vieillissement	Après le vieillissement
PHBV		
PHBV/GO		
PHBG/GO/MA		

IV.2. Test d'absorption d'eau

La Figure.IV.1 rapporte l'évolution de l'absorption d'eau du PHBV net et des biocomposites PHBV/FGO et PHBV/FGO/AM durant la dégradation hydrothermique menée dans un milieu acide (PH =3) pendant 120h.

Les résultats montrent une diffusion très rapide entre 0 et 60 heures pour les biocomposites PHBV chargé en 20% en fibre de grignon d'olive non traitée indiquant que la présence des particules fortement hydrophiles en particulier les groupements

hydroxyle libres des polysaccharides, peuvent également accueillir des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène et les diffuser à l'interface fibre-matrice [7].

Après 60 heures, une diminution de taux d'absorption a été observée. Ce comportement est probablement dû à la dégradation totale du biocomposite PHBV/FGO. Paul et al [8] ont rapportés que plus la charge est hydrophile, plus la dégradation est importante. Concernant les échantillons PHBV vierge et les biocomposites PHBV traité par AM, même allure a été observée (avec une réduction moins importante par rapport au biocomposite PHBV/FGO) une augmentation du taux d'absorption de 0 à 60 heures suivie d'une diminution jusqu'à 120 heures. En effet, l'utilisation d'une température élevée (100°C), favorise l'augmentation de la vitesse de l'hydrolyse qui se traduit par des coupures de chaînes, d'où une diminution de la masse molaire. L'étape initiale est localisée dans les zones amorphes, donnant aux chaînes restantes plus d'espace et mobilité, ce qui conduit à un réarrangement des chaînes et ainsi à augmenter la cristallinité. De manière visuelle, ce phénomène est observé avec le blanchiment du PHBV. Pour des temps plus longs, la structure cristalline peut être dégradée réduisant alors le taux de cristallinité.

Dans la littérature, la plupart des études indique qu'une diminution de la vitesse d'hydrolyse en fonction du taux de cristallinité. En effet, l'hydrolyse se produit principalement dans la zone amorphe [9]

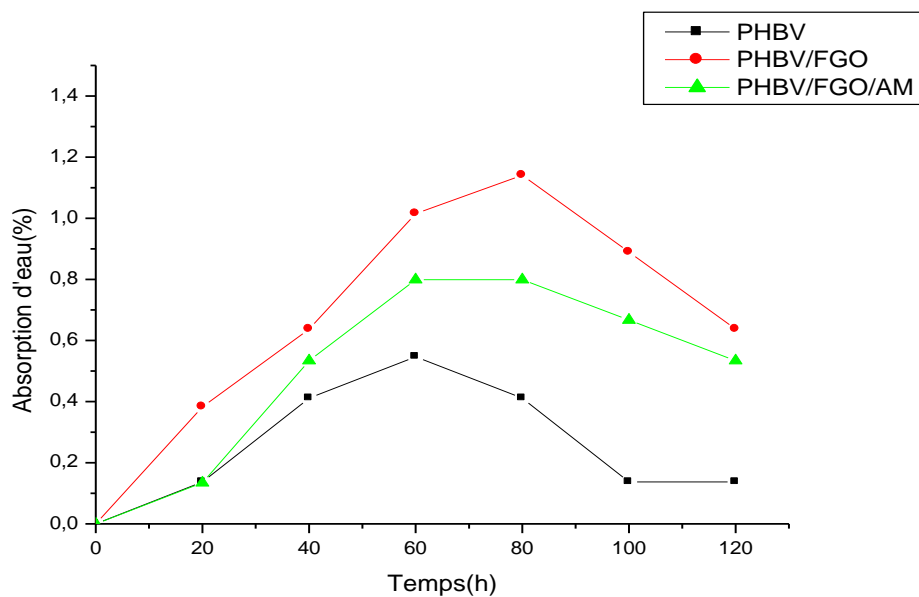
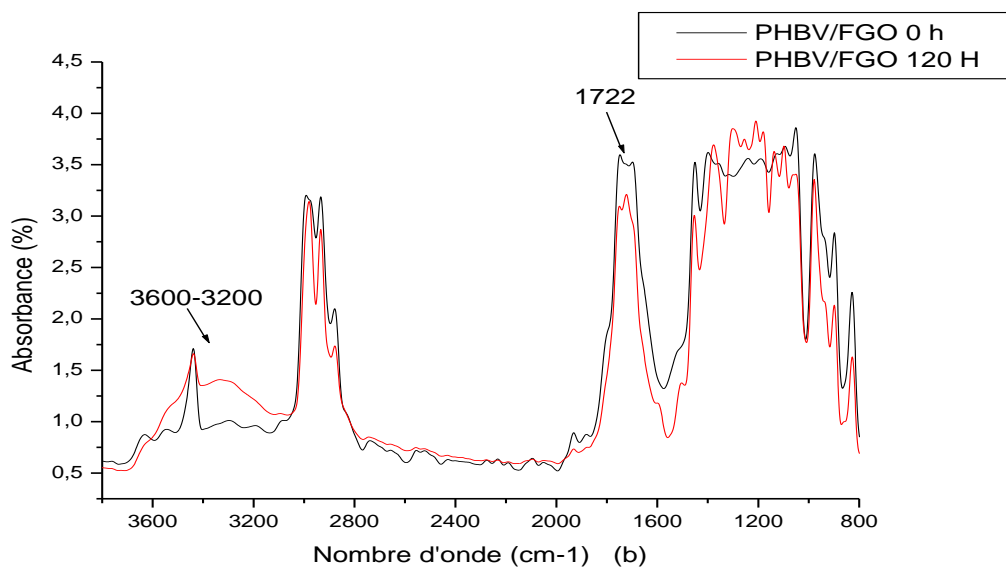
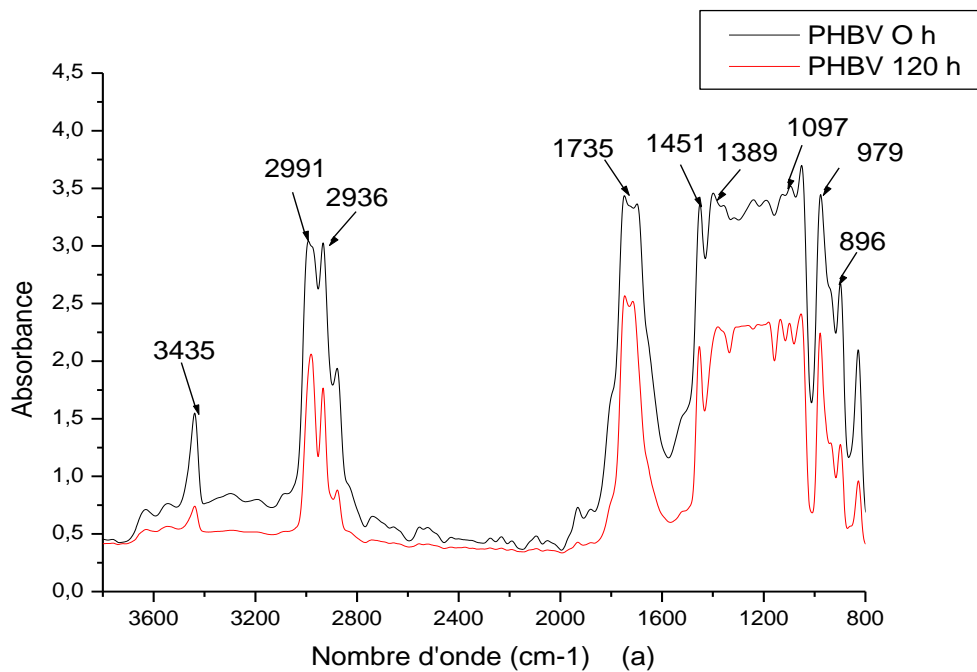


Figure. IV.1 : Variation du taux d'absorption d'eau en fonction du temps du PHBV vierge (F0) et des composites PHBV/FGO (F1) et PHA/FGO/1% AM (F2).

IV.3. Évolution de la structure chimique par spectroscopie IRTF

Les Figures. IV.2 (a,b et c) montrent les spectres IRTF du PHBV et des différents biocomposites avant et après 120heures d'immersion dans le milieu acide à 100°C enregistrés dans la région 3800-800 cm^{-1} .



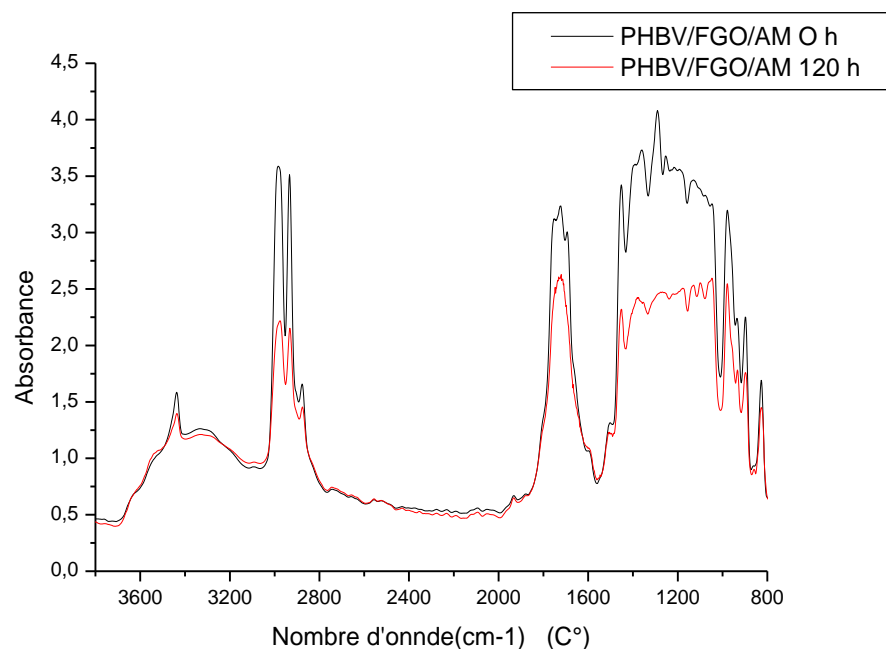


Figure.IV.2 : Spectres IRTF de PHBV(a) et de biocomposites PHBV/FGO(b) et PHBV/FGO/AM(c) avant et après d'immersion à 100°C de (3800-800 cm⁻¹).

On observe sur le spectre IRTF de PHBV avant immersion (Figure IV.2(a)), la présence d'une bande intense, centrée à 1735 cm⁻¹ attribuée à la liaison C = O en mode d'élongation caractéristique de la fraction cristalline du PHBV. On note également l'apparition de deux bandes d'absorption centrées à 1451 et 1389 cm⁻¹, attribuées aux vibrations d'élongation des groupements -CH. La bande détectée vers 1097 cm⁻¹ est due aux vibrations d'élongation de la partie amorphe des groupements éthers C-O-C [8]. Le spectre IRTF de PHBV montre également deux bandes d'absorption centrées à 979 cm⁻¹ et 896 cm⁻¹ de forte intensité, qui sont affectés aux liaisons C-C et CH₃ et la bande cristallin C-O-C, respectivement [8].

Après immersion à 120 heures, l'analyse du spectre IRTF du PHBV montre une diminution de l'intensité de la bande des carbonyles du PHBV par rapport à l'échantillon de référence. Ce résultat pourrait être attribué à une évolution de la structure chimique du PHBV via le déroulement de réactions d'hydrolyse des

groupements esters du PHBV [9]. En effet, dans le processus d'hydrolyse du PHBV, les groupements esters se décomposent en acide carboxylique. En Figure (IV.2. (a)), une bande large est observée dans la région des hydroxyles centrée vers 3300 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles (-OH) de l'acide carboxylique. Cette bande d'absorption n'apparaît pas sur le spectre du PHBV de référence en accord avec les résultats rapportés par Loh et al. [10]

Selon la littérature [2], les nombreuses coupures de chaînes du PHBV sont provoquées par un phénomène de dégradation autocatalytique. À chaque liaison ester hydrolysée, un nouveau bout de chaîne d'acide carboxylique est formé et ce dernier catalyse la réaction d'hydrolyse des liaisons esters restantes. La concentration de groupements carboxyles augmente au fur et à mesure, accélérant la dégradation hydrolytique du PHBV.

Concernant les spectres IRTF des biocomposites PHBV/FGO (Figure IV.2. (b)) avant et après immersion à 100°C , on remarque que l'évolution de la structure chimique est similaire à celle du PHBV. Toutefois, l'intensité de la bande d'absorption des groupes esters du PHBV dans les biocomposites diminue d'une manière significative par rapport aux échantillons de référence. Par contre, la bande d'absorption des hydroxyles (-OH) liés aux acides carboxyliques détectés vers 3300 cm^{-1} augmente d'intensité. Ces résultats indiquent clairement que la FGO favorise la dégradation hygrothermique du PHBV.

De plus, on constate une bande d'absorption à 1722 cm^{-1} , elle est attribuée, aux vibrations d'élongation des carbonyles (C=O) se trouvant dans les groupements acétyles de l'hémicellulose ainsi que les aldéhydes et les esters de la lignine [11], et des groupements benzène de la lignine et xylène de l'hémicellulose [12, 13]. Cette bande d'absorption diminue d'intensité d'une manière significative, ceci indique une grande décomposition des différentes fonctions de la chaîne macromoléculaire du biocomposite qui tendent à disparaître durant la dégradation hydrothermique.

Les spectres IRTF montrent également que les biocomposites greffés aux anhydrides maléiques (PHBV/FGO/AM) après 120 h d'immersion dans le milieu acide (Figure IV.2.(c)) présentent des mêmes bandes d'absorption caractéristiques de moindre

intensité comparés aux biocomposites chargé avec la fibre de grignon d'olive. Ce résultat montre que la présence de l'agent compatibilisant n'a pas d'effet sur le biocomposite durant le vieillissement hydrothermique.

A partir de ces résultats, l'ensemble des formulations PHBV et les biocomposites PHBV/FGO et PHBV/FGO/AM montrent une détérioration de la structure chimique qui s'est traduit par une réduction de l'intensité des bandes.

IV.4. Propriétés thermique

VI.4.1. Analyse calorimétrique différentielle

La température de fusion (T_f), l'enthalpie de fusion (ΔH_f) et le taux de cristallinité (X_c) de PHBV et des différents biocomposites PHBV/FGO et PHBV/FGO/AM avant et après 120 heures d'immersion dans le milieu acide à 100°C et les résultats sont donnés sur le Tableau .IV.2.

Tableau.IV.2 : Évolution des températures de fusion, des enthalpies de fusion et des taux de cristallinité du PHBV et des différents biocomposites avant et après 120 heures d'immersion dans le milieu acide à 100°C.

Formulations	Avant vieillissement			Après vieillissement		
	T _f (C°)	ΔH _f (J/g)	X(%)	T _f (C°)	ΔH _f (J/g)	X(%)
PHBV Vierge (F0)	175,9	76,11	52,1%	169,7	110,5	77,05%
PHBV/FGO (F1)	175,7	73,02	62,5%	168,1	82,8	70,89
PHBV/FGO/AM (F2)	174,2	68,18	59,2%	164,8	60,3	51,62

D'après le Tableau VI.2, les résultats montrent une baisse non négligeable de la température de fusion est notable pour le PHBV cette diminution de la température de fusion après immersion est attribuée aux coupures de chaînes plus ou moins importantes en fonction de la température [2].

De plus, les enthalpies de fusion augmentent après immersion entraînant une augmentation globale de la cristallinité. Le taux de cristallinité (X_c) de PHBV augmente après immersion. En effet (X_c) accroît approximativement de 24.95% après 120 heures d'immersion. Cette augmentation de la cristallinité traduit la réorganisation

moléculaire liée à la dégradation qui a lieu préférentiellement dans les zones amorphes du PHBV [2].

On remarque d'après le Tableau IV.2, que l'ajout de la fibre de grignon d'olive non traitée accentue cette augmentation du taux de cristallinité ce qui suggère que la vitesse de la dégradation du biopolymère PHBV/FGO est plus importante que celle du PHBV vierge. Ce résultat pourrait être attribué à la mauvaise adhésion interfaciale entre la charge cellulosique et la matrice PHBV, engendrant une décohésion partielle et/ou totale des particules de la FGO de la matrice PHBV. Par conséquent, les chaînes moléculaires de PHBV peuvent facilement se réorganiser durant le chauffage. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Ndazi et al. [14] et sont cohérents avec les observations MEB.

En revanche pour les biocomposites PHBV/FGO/AM, on constate une diminution du taux de cristallinité de ces biocomposites. En effet, X_c diminue de 7,58% après 120 heures d'immersion dans le milieu acide à 100°C. Beg et al [15] ont trouvé des résultats similaires, ils ont expliqué cette réduction est liée à la diminution de la masse molaire de chaînes macromoléculaires. Les autres auteurs [16] ont attribué ce résultat par une perte d'intégrité structurelle des biocomposites et à la dégradation partielle des particules de la FGO qui sont restées imprégnées dans les biocomposites PHBV/FGO/AM.

IV.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique est définie comme la température maximale supportée par le matériau sans perte de masse irréversible. L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et ainsi d'accéder aux paramètres de décomposition d'un matériau. Pour faciliter la lecture, il est pratique de représenter la courbe dérivée (DTG) de l'ATG. Cette courbe permet d'identifier plus facilement les phénomènes de perte de masse puisqu'ils se présentent sous forme de pics.

La Figure (IV.3) révèle le comportement thermogravimétrique ATG (a) et DTG (b) de la matrice PHBV et des biocomposites PHBV/FGO, PHBV/FGO/AM avant et

après vieillissement. De plus, les données importantes pour l'évaluation de la stabilité thermique sont récapitulées sur le Tableau (IV3).

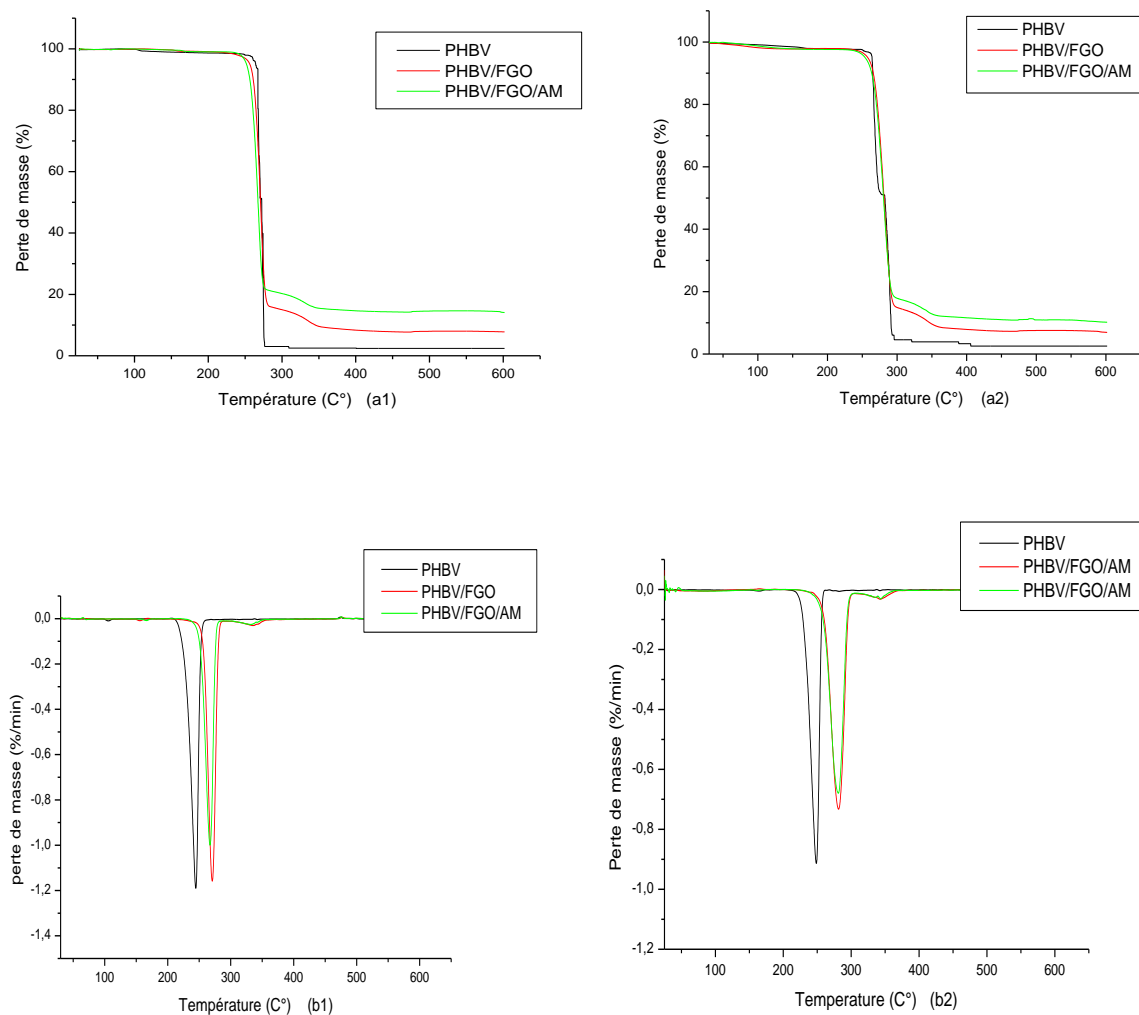


Figure .IV 3: Thermogrammes ATG (a1), (a2) et DTG (b1),(b2) du PHBV et des biocomposites PHBV/FGO et PHBV/FGO/AM avant et après le vieillissement.

Tableau IV.3 : Propriétés thermiques déterminées par ATG et DTG.

Formulations	Avant vieillissement				Après vieillissement			
	T5%	T50%	T _{max} %	DTG (%/min)	T5%	T50%	T _{max} %	DTG (%/min)
PHBV	262	272	244	1.17	264	282	250	0.9
PHBV/FGO	252	268	271	1.15	255	280	281	0.7
BV/FGO/AM	250	265	267	0.9	251	279	279	0.6

Selon les thermogrammes ATG et DTG présentés en Figure (IV 3(a1)) et Figure (IV 3(b1)), respectivement, le processus de dégradation du PHBV sous atmosphère inerte (N₂) débute vers 250°C et se déroule en une seule étape.

On aperçoit clairement sur les thermogrammes ATG/DTG que les biocomposites PHBV/FGO présentent deux étapes de décomposition due à la présence de la FGO. L'incorporation de la FGO dans la matrice PHBV conduit à une diminution de la température de début de décomposition T5%. En effet celle-ci passe de 262°C pour PHBV à 252°C pour PHBV/FGO. Ceci peut être expliqué par le fait que nous avons affaire à un "mélange physique" ; les particules de la FGO ont tendance à s'agglomérer ce qui crée des hétérogénéités, et par conséquent, apparition de "défauts" au sein de la matrice PHBV, et généralement attribuée à la faible stabilité thermique des constituants de la charge lignocellulosique (FGO) principalement à la dégradation de l'hémicellulose [17,18]. A partir du Tableau (IV.2), on peut également noter, que les températures de décomposition T50% des biocomposites PHBV/FGO sont inférieures à celle du PHBV. Cette diminution est due principalement à des réactions et des interactions complexes entre la charge et la matrice qui peuvent entraîner la scission de la chaîne polymère et donc affecter sa stabilité thermique. Ce phénomène est dû à la

présence d'un autre constituant dans la FGO "la cellulose" [19]. Qui se décompose au-delà de 270°C, en formant de l'eau, de l'acide formique, de l'acide acétique et des phénols [20-21]. En outre, ces produits peuvent s'ajouter aux produits de dégradation des hémicelluloses (production des plus petites molécules comme l'eau). Ces produits, notamment l'eau, favorisent la dégradation hydrolytique du PHBV. Ces résultats corroborent ceux rapportés par Singh and Mohanty [22] et Berthet et al. [23].

Les courbes ATG et DTG des biocomposites traités par AM sont présentés sur la figure (IV.3.(a1, b1)), nous observons clairement que les profils de dégradation thermique de ces biocomposites suivent une même tendance. On constate que l'incorporation du PHBV-g-AM n'a pas affecté le processus de dégradation thermique des biocomposites par rapport à ceux non-comptabilisés. Des résultats similaires ont été trouvés par Avella et al [24].

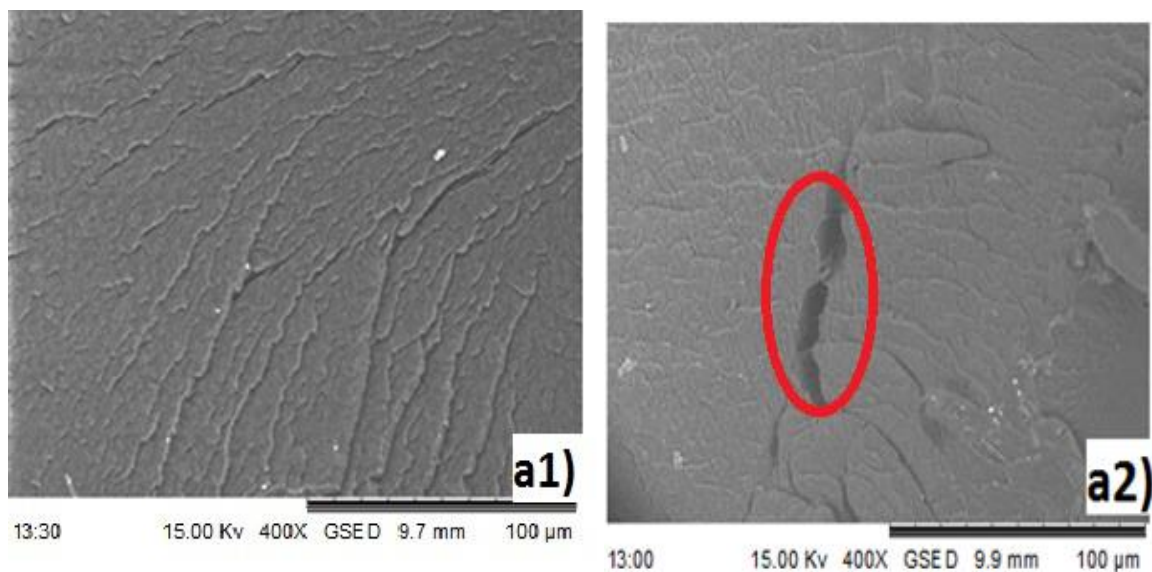
Concernant les thermogrammes ATG/DTG de la matrice PHBV et des biocomposites PHBV/FGO après vieillissement sont illustré en figure (IV.3 (a2, b2)). L'ensemble des formulations présentent une augmentation de la température de décomposition T5% et T50% en masse avec l'augmentation du temps de vieillissement, Le mécanisme d'augmentation de la stabilité thermique des composites avec le vieillissement n'est pas totalement compris, mais il est souvent admis que la charge crée une barrière et limite la diffusion des produits volatils de décomposition et aussi à la présence de la lignine dans la charge qui joue le rôle de stabilisant thermique.

IV.5. Observations microscopiques

Pour mieux appréhender les mécanismes de dégradation, des analyses microscopiques sont été réalisées.

La Figure (IV.4 (a1)) révèle que le PHBV présente une surface irrégulière en raison de sa structure cristalline. Après 120h d'immersion dans le milieu acide (Figure IV.4 (a2)) le PHBV a subi une dégradation importante caractérisée par la présence de quelques irrégularités de surface qui se traduisent par l'apparition de nombreux micro vides absents dans le PHBV de référence. Les oligomères, formées suite aux coupures de chaînes, augmentent la concentration de groupements carboxyles au coeur du PHBV, accélérant alors la cinétique de dégradation [25-26].Après incorporation de la FGO

(Figure IV.4.(b1)), on observe une surface rugueuse, irrégulière et hétérogène ainsi que la présence de micro vides et de cavités sur la surface correspondant à l'emplacement des particules de la FGO déchaussées "pull-out" de la matrice PHBV pendant la fracture dans l'azote liquide.. En effet, la nature hydrophile de la FGO est à l'origine du manque de compatibilité avec la matrice PHBV, hydrophobe. Très peu de liaisons existent entre la phase "charge" et la phase "matrice". Cette "incompatibilité" provoque une mauvaise dispersion des particules de la FGO dans la matrice et la formation d'un matériau hétérogène [27,28]. En outre, même observation a été visualiser après immersion a 120h une décohésion plus accentuee (Figure IV.4.(b2)) se traduisant des micro vides et de microfissure. La présence de la FGO dans le biocomposite contribue à augmenter sa capacité d'absorption en eau sous deux formes : l'eau liée et l'eau libre ; celle-ci remplit les microvides. L'insertion des molécules d'eau dans la FGO entraîne à la fois, le gonflement des constituants lignocellulosiques et l'hydrolyse du PHBV induisant des de nombreux microcavités et de pores à la surface de l'échantillon. Concernant les biocomposites renforcés avec des fibres traités avec AM (Figure IV.4.(c2)) mettent en évidence le même comportement que celle des biocompositesa fibre non traités la surface parait beaucoup plus granuleuse et présente de nombreuses cavités est qui sont également mentionnée dans la littérature [14].



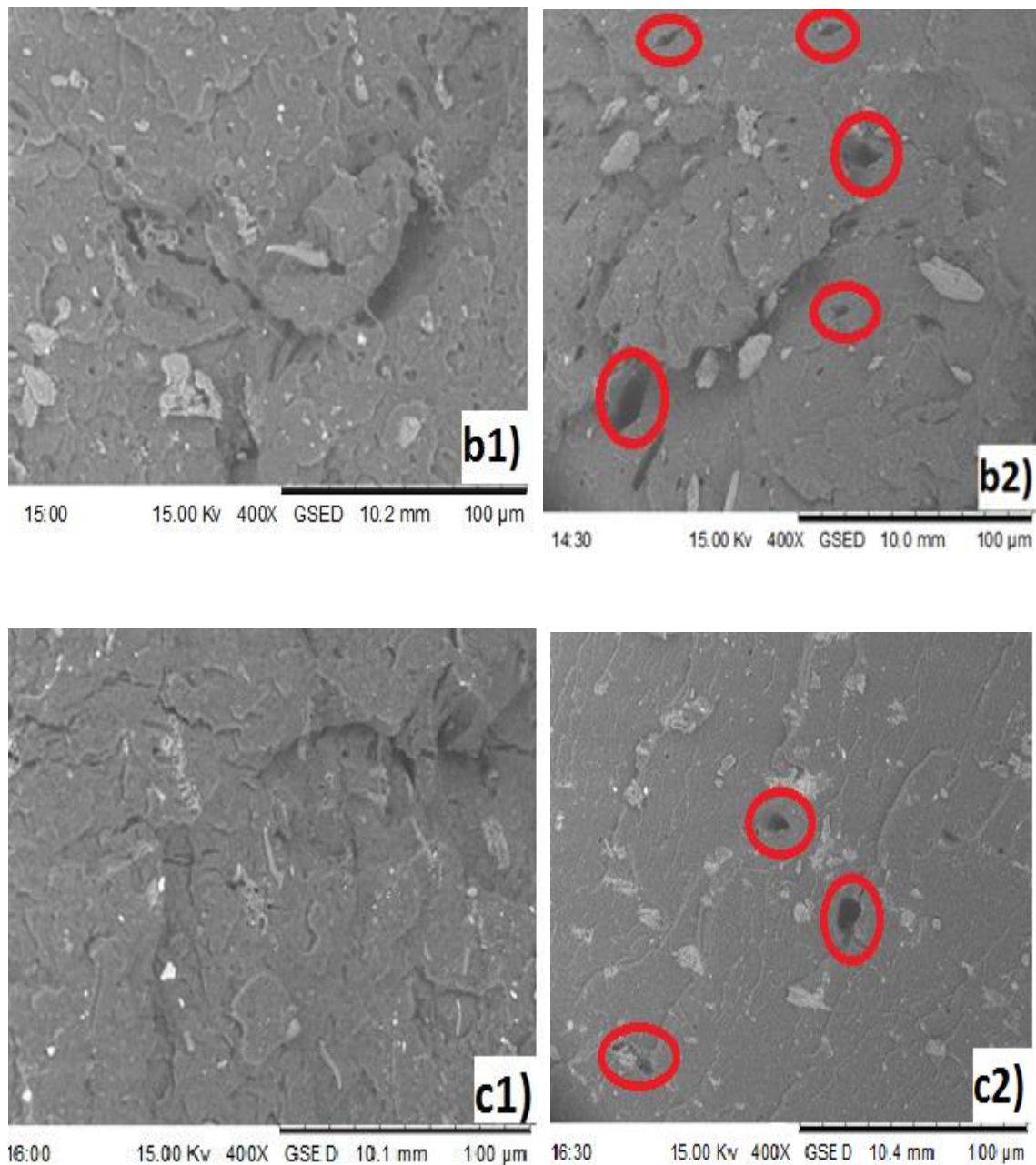


Figure IV.4 : Micrographies en MEB de la surface fracturée du PHBV, PHBV/FGO et PHBV/FGO/AM a1, b1, c1) avant et a2, b2, c2) après 120 heures d'immersion en milieu acide.

REFERENCE

- [1] M. Deroiné, A. Duigou, Y. Corre, P. Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud, "Accelerated ageing and lifetime prediction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in distilled water Polymer Testing", 39,70,2014.
- [2] M. Deroiné, A. Duigou, Y. Corre, P. Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud, "Seawater accelerated ageing of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)", 105,237–247, Polymer Degradation and Stability, 2014.
- [3] A. Benobeid, "Influence du vieillissement hydrothermique sur les propriétés des nanobiocomposites Polyacidelactique/Montmorillonite", Mémoire magister, Université de Bejaia, 2014.
- [4] K. Fukushima, D. Tabuani, M. Dottori, I. Armentano, J. M. Kenny, G. Camino, "Polymer Degradation and Stability", 96, 2120, 2011.
- [5] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Benhamida, Y. Corre, Y. Grohens. "A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing. Polymer Testing", 32,842,2013.
- [6] S. Ghosh, N. Vasanthan. "Structure development of poly (L-lactic acid) fibers processed at various spinning conditions", Journal Applied polymer science, 101, 1210, 2006.
- [7] A. Ashori, S. Sheshmani. "Hybrid composites made from recycled materials: moisture absorption and thickness swelling behavior. Bioresource Technol", 101,471–472. 2010.
- [8] L. Wei, G. McDonald. "Accelerated weathering studies on the bioplastic, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)", Polymer. Degradation. and stability, 126,93–100,2016.
- [9] M. Deroiné, A. Le Duigou, Y-M Corre, P. Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud, Polymer, Degradation and. Stabability, 105,237-247,2014.
- [10] X. Loh, S. Goh, "Hydrolytic degradation and protein release studies of

thermogelling polyurethane copolymers consisting of poly[(R)-3-hydroxybutyrate], poly(ethylene glycol), and poly(propylene glycol)”. *Biomaterials*,28,4113–4123,2007.

[11] M. Kazayahoko, J. Balatinecz, L. Matuana, “Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites”, *Journal of Materials Science*, 34, 6189-6199. 1999.

[12] Q.Li and al, “Surface of Cellulosic Materials Modified with Functionalized PE Coupling Agents”, *Journal of Applied Polymer and Science*, 88, 278-286,2003.

[13] Y.Cui, S.Lee, B.Noruziaan, “Fabrication and interfacial modification of wood/recycled plastic composite materials”, *Composites: Part A*, 39,655-661, 2008.

[14] B. Ndazi ,S. Karlsson ,“Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/ricehulls composites in water at different temperatures, *Express Polym. Lett*”. 5,119–131,2011.

[15] M. Beg, K. Pickering, *Composites Part A*, 39, 1565-1571, 2008.

[16] N. Shiraishi, T. Matsunaga, T. Yokota, Y. Hayashi, *Journal of Applied Polymer Science*, 24, 2347-2359, 1979.

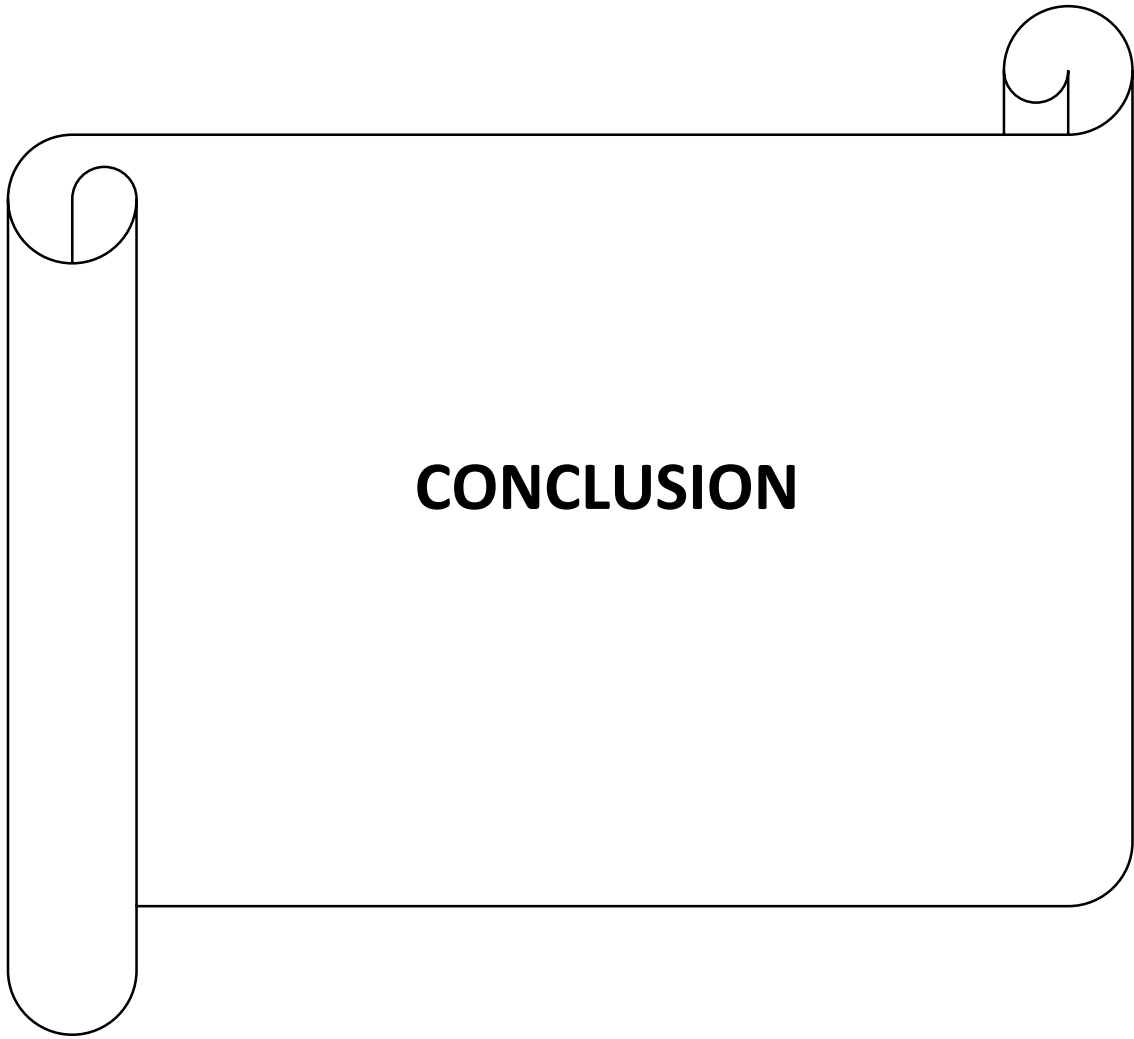
[17] S.Monteiro ,V. Calado ,R. Rodriguez ,F.Margem . “Thermogravimetric stability of polymer composites reinforced with less common lignocellulosic fibers—an overview”.*Journal of Materials Research and Technology*. 1: 117–126,2012.

[18] Y. Hammoui, S. Molina-boisseau ,A. Duval ,N. Djerrada ,N. Adjeroud ,H. Remini ,F. Dahmoune ,K. Madani,‘Preparation of plasticized wheat gluten / olive pomace powderbiocomposite’’, *Effect of powder content and chemical modifications. Materi*,87,742–749,2015.

[19] F.Browne ,“The theories of the combustion of wood and its control”. *Rapport de l'USDA Forest service* 2136,1958.

[20]F. Beall ,H. Eickner ;“Thermal degradation of wood components’’,*Rapport de l'USDA Forest service* 130,1970.

- [21] F. Shafizedeh . “The chemistry of pyrolysis and combustion. The chemistry of solid wood.Eddition American Chemical Society.Wachington DC”,USA,489–507, 1984.
- [22] S.Singh ,A. Mohanty, “Wood fiber reinforced bacterial bioplastic composites ,Fabrication and performance evaluation”. *Composites Part A*, 67, 1753–1763, 2007.
- [23] M. Berthet ,A. Helene ,D. Machado ,L. Hilliou ,A. Staebler ,A. Vicente ,N. “Gontard,Exploring the potentialities of using lignocellulosic fibers derived from three food byproductsas constituents of biocomposites for food packaging”. *Industrial crops and products*,69,110–122, 2015.
- [24] M. Avella ,G. Bogoeva-Gaceva ,A. Buzarovska ,M. Emanuela Errico,G. Gentile ,A.Grozdanov , “Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers”, *Journal Applied Polymer Science*, 104, 3192–3200. 2007.
- [25] G. Gorrasi ,R. Pantani, “Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kineticparameters,” *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1006, 2013.
- [26] M . Deroiné, A. Duigou, Y. Corre, P. Gac, P. Davies, G. César, S. Bruzaud “Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater”, *Polymer Degradation and Stability* 108, 319,2014.
- [27]A. Gharbi ,R. Hassen ,S. Boufi , “Composite materials from unsaturated polyester resinand olive nuts residue : The effect of silane treatmen”. *Industrial crops and products* ,62,491–498, 2014.
- [28] M. Kaci , H. Djidjelli ,A. Boukerrou , “Effect of wood filler treatment and Ebagma compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites”, *Express Polymer letters*,7,467–473, 2007.



Conclusion

CONCLUSION

Les travaux réalisés au cours de ce travail ont permis de développer et de mettre la lumière sur une nouvelle génération de matériaux biocomposite à base de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) comme matrice polymérique renforcée par des fibres de grignon d'olive FGO.

Les résultats obtenus nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ une augmentation du taux d'absorption de 0 à 60 heures suivie d'une diminution jusqu'à 120h pour toutes les formulations. En effet, l'utilisation d'une température élevée (100°C), favorise l'augmentation de la vitesse de l'hydrolyse qui se traduit par des coupures de chaînes, d'où une diminution de la masse molaire.
- ✓ Les résultats en infrarouge ont montré qu'après immersion à 120 heures, une diminution de l'intensité de la bande des carbonyles du PHBV par rapport à l'échantillon de référence. Ce résultat pourrait être attribué à une évolution de la structure chimique du PHBV via le déroulement de réactions d'hydrolyse des groupements esters du PHBV.
À partir de ces résultats, l'ensemble des formulations PHBV et les biocomposites PHBV/FGO et PHBV/FGO/AM montrent une détérioration de la structure chimique qui dépend fortement du pH, qui s'est traduit par une importante réduction de l'intensité des bandes.
- ✓ L'analyse calorimétrique différentielle a permis de montrer une baisse non négligeable de la température de fusion est notable pour le PHBV cette diminution de la température de fusion est attribuée aux coupures de chaînes plus ou moins importantes en fonction de la température.

L'ajout de la fibre de grignon d'olive non traitée dû à une augmentation du taux de cristallinité après vieillissement ce qui suggère que la vitesse de la dégradation du biopolymère PHBV/FGO est plus important que celle du PHBV vierge.

En revanche pour les biocomposites PHBV/FGO/AM, on constate une diminution du taux de cristallinité après 120 heures d'immersion dans le milieu

Conclusion

acide à 100°C. Cette réduction est liée à la diminution de la masse molaire de chaînes macromoléculaires.

- ✓ Les images du microscope électronique à balayage confirment une décohésion à l'interface charge/matrice cela peut aussi entraîner la formation de cavités qui est susceptible de participer à la chute des propriétés
- ✓ L'analyse thermogravimétrique montre que l'ensemble des formulations présentent une augmentation de la température de décomposition T5% et T50% en masse avec l'augmentation du temps de vieillissement. Le mécanisme d'augmentation de la stabilité thermique des composites avec le vieillissement n'est pas totalement compris, mais il est souvent admis que la charge crée une barrière et limite la diffusion des produits volatils de décomposition, aussi à la présence de la lignine dans la charge qui joue le rôle de stabilisant thermique.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'apporter une contribution à l'étude du comportement des biocomposites soumis au vieillissement hydrothermique. Pour pallier le problème de compatibilité interfaciale, un mode de traitement a été entrepris dans ces biocomposites, le greffage in situ de la surface de la matrice PHBV par l'anhydride maléique afin sa compatibilité avec la charge lignocellulosique. Les résultats obtenus montrent que les biocomposites traités par le PHBV-g-MA présentent de meilleurs résultats de propriétés.

L'étude du vieillissement des matériaux en milieu acide, montre que la modification de la surface des fibres par traitement (l'ajout du PHBV-g-MA) ne permet pas de retarder le vieillissement. Les biocomposites sont très sensibles à une exposition prolongée dans de telles conditions. L'évolution des propriétés thermique est plus prononcée pour les matériaux PHBV/fibre des grignons d'olive en raison du caractère hydrophile de la fibre.

Abstract

The objective of this work is to make a contribution to the study of the behavior of biocomposites subjected to hydrothermal aging. To overcome the problem of interfacial compatibility, a mode of treatment has been undertaken in these biocomposites, the in situ grafting of the surface of the PHBV matrix by maleic anhydride so as to be compatible with the lignocellulosic filler. The results obtained show that the biocomposites treated with PHBV-g-MA show better properties results.

The study of the aging of materials in acidic medium, shows that the modification of the fiber surface by treatment (the addition of PHBV-g-MA) does not allow to delay aging. Biocomposites are very sensitive to prolonged exposure under such conditions. The evolution of the thermal properties is more pronounced for PHBV / olive pomace fibers because of the hydrophilic character of the fiber.