

**RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTÈRE D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

*Université Abderrahmane Mira-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés*

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de
Master

**En : Génie des Procédés
Option : Génie des Polymère**

Thème

**Elaboration et Caractérisation d'un Polymère
Biosourcé Renforcé avec un Sous-
Produit Alimentaire**

Présenté par :

MAZRI Nawel
ZAID Kahina

Encadré par :

Dr. D. HAMMICHE
Pr. A. BOUKERROU

Devant le jury

Président : Dr .S. FATMI

Examineur : Dr. Ch. IHAMOUCHE

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des Matériaux Polymères Avancés de
L'Université A. MIRA de Bejaïa.

La première personne que nous tenons à remercier est notre encadreur **Mr. AMAR BOUKERROU**, pour l'orientation, la confiance, la patience qui a constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port. Qu'il trouve dans ce travail un hommage vivant à sa haute personnalité.

Nos remerciements s'étendent également à Madame **DALILA HAMMICHE**, pour l'aide compétente qu'elle nous a apportée, pour sa patience et son encouragement. Son œil critique nous a été très précieux pour structurer le travail et pour améliorer la qualité des différentes sections.

Un grand merci pour le président de jury **Dr. FATMI Sofiane** et **Dr. IHAMMOUCHEN Chadia** pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Nos remerciements vont particulièrement vers **Liza**, l'doctorante du laboratoire LMA, pour le temps qu'elle nous a consacrés

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

On tient à remercier tous les techniciens des Laboratoires de Génie des Procédés de
L'université de Bejaïa.

Un grand merci à nos chers parents pour leur soutien inconditionnel et leurs sacrifices.

Enfin, on remercie tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

*Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur
qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on
remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance
durant toute notre existence.*

Je dédie ce modeste travail plus particulièrement :

À la mémoire de mes grand parents que dieu les garde dans son vaste paradis.

Je le dédie aussi à :

*Ma chère mère, mon cher père, sans eux, je n'aurai pas
aboutis à ce stade d'étude. Cependant je prie Dieu le
miséricordieux qu'il leurs portera récompense, car la
mienne ne sera jamais complète.*

À Mes frères et sœurs : Said, Sofiane, Massi, Amirouche, Sylia et Lydia

Ainsi qu'à toute ma famille.

À Mon cher compagnon Sofiane

À Ma meilleure amie d'enfance Djamila ainsi que sa famille. Son oublié ma chère

Lynda, Sonia, Yasmine

*À Celle qui a partagé ce travail avec moi dans les bons et
mauvais moments : mon binôme et amie Nawel.*

À toutes la promotion polymères et composites 2018-2019

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

Kahina

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mes parents

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privation pour m'aider à avancer dans la vie

Mon chère frère Yanis

La mémoire de mon grand-père, j'aurais aimé qu'il soit là il aurait été si fier et à ma grande mère

Tous mes oncles, tantes et cousins (es)

Mes amis

Mon binôme Kahina et sa famille

À tous ceux que j'aime

Nawel

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des schémas

Introduction générale.....1

Partie théorique

Chapitre I : Etude bibliographique

I Matériaux composites.....5

I. 1 : Qu'est-ce-que un composite.....5

I. 2 : Différents constituants d'un matériau composites.....5

I.2.1 Matrice.....5

• Matrice bio polymères.....5

a- Définition d'un bio polymère.....6

b- Différentes familles des biopolymères.....6

• Le poly acides lactique (PLA).....9

a- Synthèse du PLA.....10

• Par polycondensation.....10

• Par polymérisation.....11

b : Propriétés du PLA.....11

• Stéréo chimie du PLA.....12

• Propriétés physico-chimique.....12

• Propriétés mécanique.....13

• Propriétés thermique.....13

• Biodégradabilité, biocompatibilité et biorésorbable.....13

c : Applications du PLA.....13

I.2.2 : Renfort.....17

I.2.2.1 : Vibres végétales.....17

a- Cellulose.....	17
b- Hémicellulose.....	18
c- Lignine.....	19
✓ Grignent d'olive.....	20
I Généralités sur les sous-produits de l'oléiculture	20
a- Oléiculture mondiale.....	20
b- Oléiculture en Algérie.....	21
c- Composition d'olive.....	22
II Principaux sous-produits.....	22
II-1 Déchets liquides (margines).....	22
II-2 Déchets solides (grignons d'olive).....	23
II-3 Caractéristique des grignons d'olives	23
II-3-1 Caractéristique physiques des grignons d'olives.....	23
II-3-2 Caractéristique chimiques des grignons d'olives.....	24
III Utilisation du grignon d'olive.....	25
III-1 Extraction d'huile d'olive	25
III-2 Alimentation du bétail.....	25
III-3 Charbon actif.....	26
III-4 Biocombustible.....	26
III-5 Compostage.....	26
III-6 : Ingrédient des matériaux de construction	26
II : Facteurs influant sur les propriétés des matériaux composites.....	26
II-1 : Orientation des fibres.....	26
II-2 : Influence de la nature et la quantité des constituants.....	27
II-3 : L'effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques des composite.....	27
II-4 : Adhésion renfort-matrice.....	27
II-5 : Influence de la morphologie des fibres.....	28
III. Avantages et inconvénient des composites.....	28

IV : Mise en œuvre des matériaux composites.....	28
---	-----------

V : Application des composites à base des fibres végétales.....	29
--	-----------

Partie pratique

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Préparation de la farine de grignon d'olive.....	33
--	----

II.2. Elaboration des composites PLA / farine de grignon d'olive.....	34
---	----

II.2.1. Matériels utilisés.....	34
---------------------------------	----

II.2.2. Formulations.....	34
---------------------------	----

II.2.3. Mise on ouvre.....	35
----------------------------	----

a-Extrusion.....	35
------------------	----

b- Presse à compression.....	36
------------------------------	----

II. 3. Caractérisationdes composites PLA/FGO.....	36
---	----

II. 3.1. Caractérisation structurale.....	36
---	----

➤ Spectroscopie Infrarouge à transformer de Fourier (IRTF).....	36
---	----

➤ Spectroscopie UV-visible.....	37
---------------------------------	----

II. 3.2. L'essai thermique.....	38
---------------------------------	----

➤ Analyse thermogravimétrique.....	38
------------------------------------	----

II.3.3. L'essai d'environnement.....	39
--------------------------------------	----

➤ Test d'absorption d'eau.....	39
--------------------------------	----

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	41
--	----

III.2. Spectrophotométrie UV-visible	42
--	----

III.3.Caractérisation thermique par l'Analyse thermogravimétrique	43
---	----

III.4. Test d'absorption d'eau.....	45
-------------------------------------	----

Conclusion générale.....	48
---------------------------------	-----------

Références bibliographiques

Liste des abréviations

PHA : Polyhydroxyalcanoates

PLA : Poly acide lactique

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène

BRF : Béton renforcé de fibres

CFN : Composites à fibres naturelles

FGO : Farine de grignon d'olive

LMO : Laboratoire des matériaux organiques

LGP : Laboratoire des génies des polymères

IRTF : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Liste des figures

Figure I.1 : Types de matrices	5
Figure I.2: Les différentes familles de polymères biodégradables.....	8
Figure I.3 : Structure chimique du PLA.....	10
Figure I. 4 : Cycle de vie du PLA.....	10
Figure I.5 : Voies de synthèse du PLA.....	11
Figure I.6 : Les différentes formes isomères du lactide.....	12
Figure I.7 : Applications de PLA en biomédical.....	14
Figure I.8 : Applications du PLA en emballage alimentaire.....	15
Figure I. 9 : Application du PLA en agriculture.....	16
Figure I. 10 : Types de renforts.....	17
Figure I. 11 : Structure de la cellulose.....	18
Figure I.12: Structure moléculaire de l'hémicellulose.....	19
Figure I.13 : Structure de la lignine.....	20
Figure I.15 : Répartition des huileries algériennes par zone [Source : Observatoire à partir des données de l'ONFAA].....	21
Figure I.16 : 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].....	22
Figure I.17: Composition de l'olive.....	22
Figure II. 1: Farine de grignon d'olive.....	32
Figure II. 2: Photo de la micro-extrudeuse.....	33
Figure II.3 : Photo de presse a compression.....	34
Figure II .4 : Appareille de I 'infrarouge à transformée de fourier	35
Figure II.5 : Appareille de spectrophotométrie UV-visible.....	36
Figure II.6 : Appareil d'analyse thermogravimétrique.....	37
Figure II.7: Photographie des échantillons immersifs dans l'eau distillée durant le teste d'absorption.....	37

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Grandes classes de biopolymère.....	9
Tableau I.2 : La teneur en cellulose de quelques espèces végétales	18
Tableau I.3 : Composition physique des différents types de grignons (Procédé de FERRETI).....	24
Tableau I.4 : Composition chimique de différents types de grignons (en % par rapport à la matière sèche).....	25
Tableau II.1 : Composition massique des différentes formulations PLA/FGO.....	33
Tableau III.1 : L'attribution des bandes de vibration observées pour le PLA pur et les différents composites.....	40
Tableau III.2 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons.....	43

Liste des schémas

Schéma II.1 : Mode d'obtention de la farine de grignon d'olive.....	31
---	----

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Le développement durable de nos activités industrielles sera l'un des grands enjeux du 21^{ème} siècle. Nous aurons à faire simultanément à une raréfaction des ressources fossiles et aux risques écologiques, notamment l'effet de serre. L'usage de la biomasse pour la chimie, l'énergie et les matériaux est une des réponses [1].

De nos jours, l'utilisation des ressources naturelles dans les matériaux composites devient de plus en plus fréquente, et ce, du fait que ces ressources sont moins coûteuses et rivalisant. De plus, les tendances industrielles se penchent vers des produits propres et écologiques, d'où l'intérêt d'intégrer des produits naturels facilement recyclables et biodégradables. Il est donc important de faire le point sur les différentes catégories de matériaux issus de ressources renouvelables et biodégradables [2].

Les polymères biodégradables (biopolymères) qui ont fait l'objet de nombreuses recherches, apparaissent comme une alternative de plus en plus crédible pour répondre aux préoccupations environnementales. Les biopolymères se divisent en deux classes : les agropolymères, tels que l'amidon, les protéines etc., et les biopolyesters (PHA, PLA, ...). Cependant, alors que les bioplastiques ont connu une croissance extensive dans des applications telles que les films emballages jetables, ils manquent encore les propriétés mécaniques pour être utilisés dans des applications telles que celles trouvées dans l'industrie automobile [2].

Les verrous actuels qui font face à l'utilisation du PLA sont ses propriétés qui sont considérées encore trop faibles pour qu'ils puissent substituer définitivement les polymères issus du pétrole et qui sont principalement leur résilience, leur tenue à l'eau ainsi que le coût estimé souvent trop élevés. Afin de pallier à ces manques, il est donc nécessaire de chercher des solutions qui permettent d'améliorer les différentes propriétés de ces biopolymères, soit en les mélangeant avec des polymères synthétiques ou par incorporation de renfort naturel ou non permettant ainsi l'élaboration de composites [3].

Ces composites sont caractérisés par deux aspects principaux, économique et technique. Les composites sont des matériaux à haute performance technique avec des propriétés physiques et mécaniques intéressantes pour une fabrication et une mise en œuvre relativement aisée. Cette dernière décennie, la vision du développement industrielle a changé de direction en intégrant l'aspect environnemental dans la recherche de matériaux innovants. L'objectif de la performance technique étant atteint et aux vues de la question posée aujourd'hui concernant l'environnement et l'impact de l'évolution de l'homme sur son environnement ; une problématique nouvelle se pose, à savoir, est-ce que l'homme

Introduction générale

peut continuer à évoluer tout en étant en adéquation avec le milieu dans lequel il vit ? Pour répondre à cette problématique, les chercheurs et industrielles ont cherché à utiliser des ressources végétales pour la fabrication des nouveaux matériaux. Les agro-matériaux ou les matériaux bio-sourcés répondent aujourd'hui, en partie à ce besoin.

Dans ce contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure et pour participer à résoudre les problèmes liés à la gestion de déchets plastiques, notre étude est consacrée à l'élaboration de biocomposite à base de polyacide lactique comme matrice renforcée par la fibre de grignon d'olive.

Notre travail est constitué de trois parties :

- Une partie théorique dans laquelle nous avons parlé d'un matériau composite, des biopolymères et des fibres lignocellulosique en général. Du polyacide lactique et grignon d'olive en particuliers.
- Une partie pratique dans laquelle nous avons présenté les matériaux utilisés et les protocoles expérimentaux d'élaboration et de caractérisation.
- Une troisième partie qui est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux obtenus ainsi que la discussion des phénomènes observés.

Partie Théorique

Chapitre I

Etude bibliographique

Etude bibliographique**I : Matériaux composites****I-1 : Qu'est-ce-que un composite**

Les matériaux composites sont constitués d'un assemblage d'au moins deux phases non miscibles. La synergie entre ces phases distinctes peut donner de propriétés qu'individuellement chaque élément ne possède pas. Ces matériaux sont formés d'une matrice et d'un renfort [1].

I-2 : Différents constituants d'un matériau composite**I-2-1 : Matrice**

- **Matrice biopolymère**

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune à un domaine particulier d'utilisation [2]. Les matrices ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau. Elles doivent être en outre assez déformables et présenter une certaine compatibilité avec le renfort pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés mécaniques assez élevées. La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la figure I.1 [3].

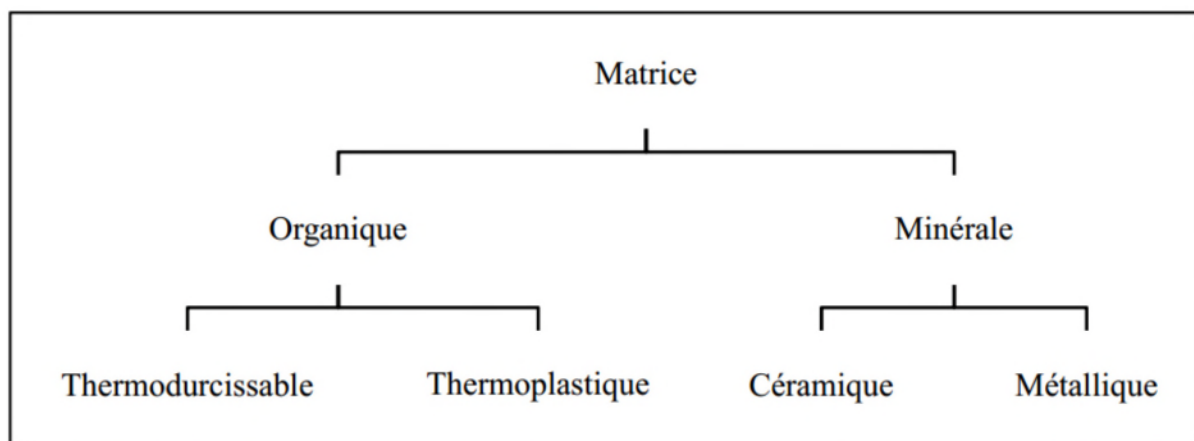


Figure I.1 : Types de matrices [3]

a- Définition d'un biopolymère

Depuis quelques années, les termes biopolymère, polymère biosourcé ou encore Polymère biodégradable sont au cœur de notre société mais il convient de ne pas les confondre. A ce sujet, une publication récente de l'IUPAC permet de clarifier cette Terminologie. Ainsi, un biopolymère est défini comme étant constitué par un genre de Bio macromolécules, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des Protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides. Lorsque l'on parle de Polymère biosourcé, le terme biosourcé signifie que le polymère est composé ou issu en Partie ou complètement de la biomasse. Cette caractéristique présente un avantage certain Puisqu'elle limite l'utilisation des ressources fossiles [4].

b-Différentes familles des biopolymères

Les polymères biodégradables ou biopolymères peuvent être produits à partir de ressources renouvelables et fossiles. Les polymères biodégradables peuvent être divisés en 4 familles différentes [5, 6].

- **Issus d'agro-ressources** : Ces biopolymères, aussi appelés agro-matériaux, sont des macromolécules naturelles compostables et renouvelables. Ils sont issus de plusieurs types d'agro composés tels que les polysaccharides ou les lignines. Le développement de ce type de biopolymères a pour but de remplacer les polymères thermoplastiques de grande diffusion tel que les polyoléfines, le poly (chlorure de vinyle), le Polystyrène, etc.
- **Issus de micro-organismes** : Ces polymères sont issus de la fermentation par des bactéries. Il s'agit de la fabrication de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation. Les principales matières premières sont les sucres et l'amidon. Certaines de ces bactéries permettent l'obtention de cellulose dite bactérienne mais le Poly β -Hydroxy- Butyrate (PHB) est le plus connu des polymères bactériens.
- **Issus de ressources fossiles** : Les polymères d'origine synthétique sont produits à base de ressources fossiles telles que le pétrole. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly (ϵ -caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly (butylène succinateadipate) (PBSA) ou le poly (ester amide)(PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT) [6, 7].

- **Issus de biotechnologies :** Ces polymères peuvent être considérés pour certains comme des biopolymères. Ils sont tous obtenus par voie fermentaire. Leur synthèse est réalisée par des réactions de polycondensation entre les diacides et les diols ou par polymérisation [8]. Le plus connu des poly (α -Hydroxy acide) est l'acide poly lactique (PLA) provenant de la polymérisation du monomère acide lactique lui-même issu de fermentation bactérienne de ressources renouvelables. Cette fermentation bactérienne ne peut se produire que dans le vin ou dans les produits laitiers.

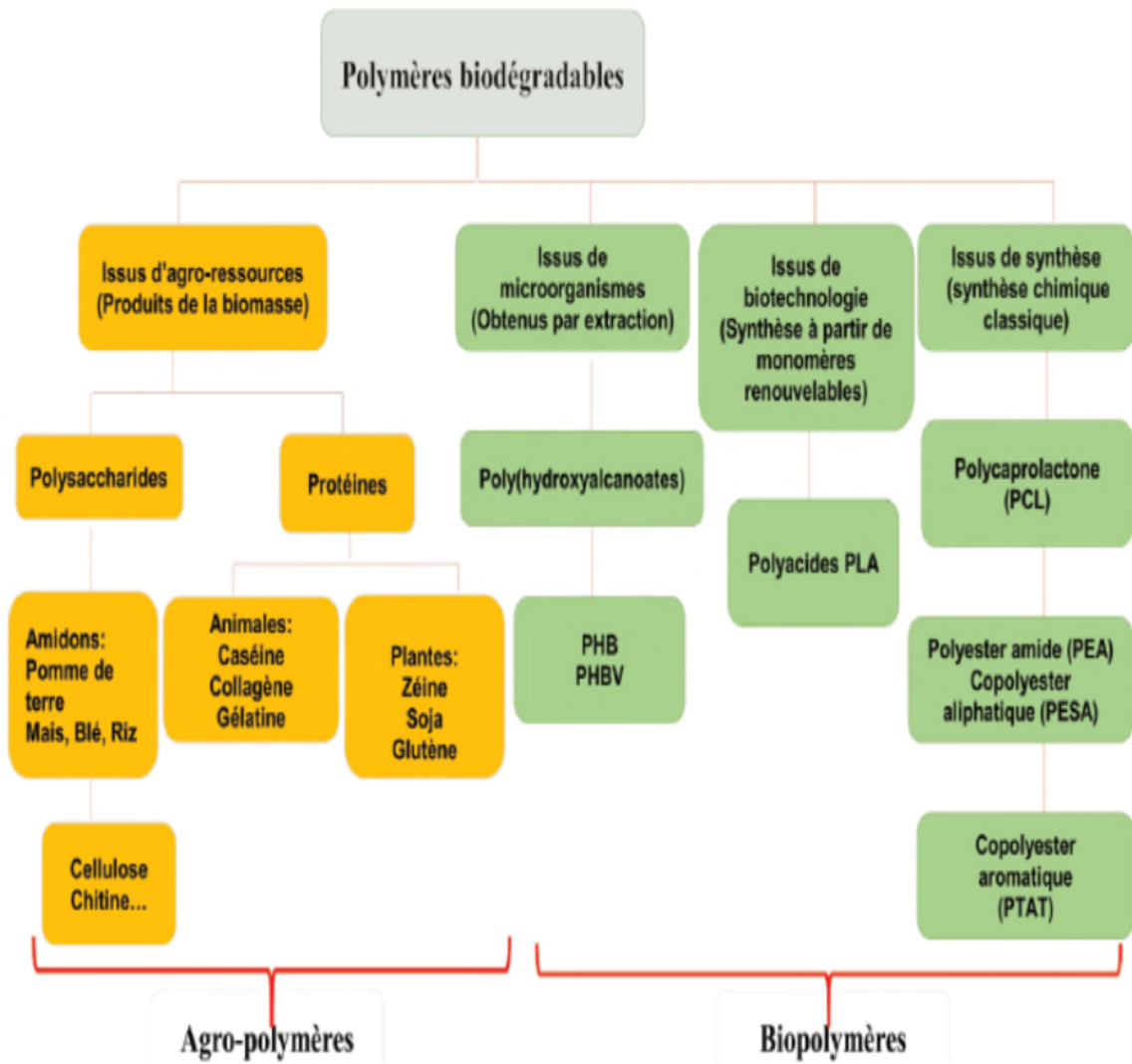


Figure I.2: Les différentes familles de polymères biodégradables.

Tableau I.1 : Grandes classes de biopolymères [5]

Classes	Descriptions	Exemples des biopolymères
Polysaccharides (plantes/animaux) Polysaccharides (issus des bactéries)	Glucides ou sucres complexes constitués de plusieurs monosaccharides (glucides ou sucres simples) liés entre eux.	Amidon, Cellulose, Alginate, Chitosane, Agar, Pectine, Gommages, Carraghénane. Xanthane, Dextrane, Gellane, Curdlan, Pullulane, Elsinane.
Protéines et polypeptides	Macromolécules biologiques composées d'une ou plusieurs chaînes d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.	Polyacide aminé, Collagène, Gluten, Caséine, Soja, Glycoprotéine, Zéine.
Polyesters (synthétisés par des bactéries)	Polymères dont les motifs répétitifs de la chaîne principale contiennent la fonction ester.	Poly (acide lactique) (PLA) Polyhydroxyalcanoate (PHA)
Polyphénols	Molécules présentant plusieurs groupements phénoliques.	Lignines, Tanins, Acides Humiques
Polynucléotides et Nucléotides	molécules composées de plusieurs nucléotides. Certains nucléotides forment la base de l'ADN et l'ARN.	Adénosine-5'-triphosphate (ATP) Adénosine-5'-monophosphate (AMP)

- **Le poly acide lactique(PLA)**

L'acide polylactique, est un polyester thermoplastique aliphatique. Il a été synthétisé pour la première fois au début du XIXe siècle, son utilisation était limitée à quelques usages, notamment dans le secteur biomédical, étant donné les coûts de production importants. Ce n'est qu'à partir des années 1990 que ce polymère connu un succès grandissant et fut même produit industriellement à partir de matière premières agricoles renouvelables riches en amidon tel que le maïs, la betterave ou la pomme de terre. Il est devenu le premier polyester biosourcé fabriqué de manière industrielle en raison de ses faibles coûts de production, de sa disponibilité commerciale et de ses applications potentielles [9]. La structure moléculaire du PLA est présentée sur la figure I. 2.

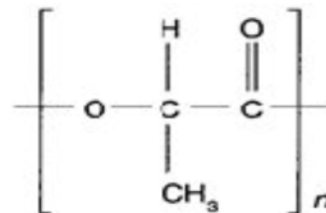


Figure I.3 : Structure chimique du PLA[10]

a- Synthèse du PLA

L'acide polylactique, désigné sous l'acronyme PLA, est obtenu par une synthèse classique, du monomère d'acide lactique que lui-même est produit grâce à un processus de fermentation du glucose. Ce sucre, contenu dans des biomasses renouvelables, et extrais le plus souvent du maïs, de la canne à sucre est également appelé dextrose, sera extrait de l'amidon contenu dans la biomasse par hydrolyse [11].

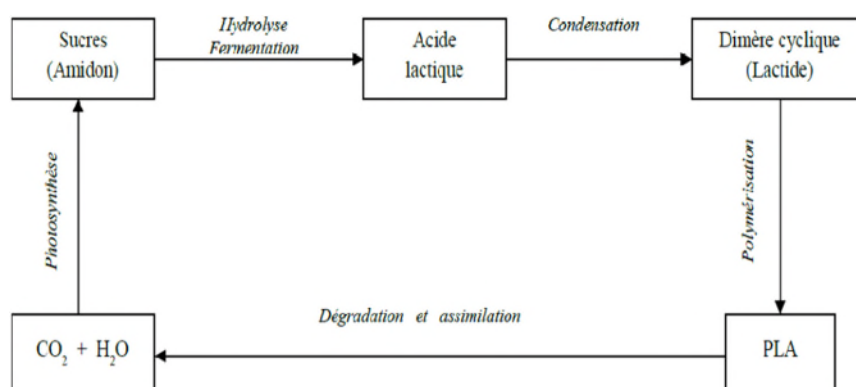


Figure I.4 : Cycle de vie du PLA [12]

L'acide lactique élaboré constitue le monomère de base utilisé pour la suite de la synthèse qui va se faire selon deux types de réactions [13]

- ✓ La polycondensation de l'acide lactique

- ✓ La polymérisation par ouverture de cycle du lactide.

Comme toute polymérisation par étapes, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse molaire est limitée à environ 20.000. Par contre, la polymérisation par ouverture de cycle permet de synthétiser, en des temps réactionnels nettement plus courts, des polymères dont la masse molaire s'élève à 100.000.

- **Par polycondensation**

Elle consiste en l'élimination de l'eau, l'utilisation de solvant sous vide et à température élevée. En plus de cela, elle ne peut produire que des polymères de bas ou moyen poids moléculaire. Cette faible masse moléculaire lui confère une certaine fragilité, le rendant ainsi inadéquat pour la plupart des applications [14]

- **Par polymérisation**

Un prépolymère de faible poids moléculaire est d'abord produit par élimination de l'eau dans des conditions douces et sans utilisation de solvant. Un dimère cyclique intermédiaire, le lactide, est alors produit par dépolymérisation catalytique de ce prépolymère. Le monomère lactide est polymérisé de nouveau, mais cette fois par ouverture de cycle en absence de solvant pour produire le PLA. Le polymère ainsi formé par ce type de réaction a une masse moléculaire importante et peut être utilisé comme matière plastique [15].

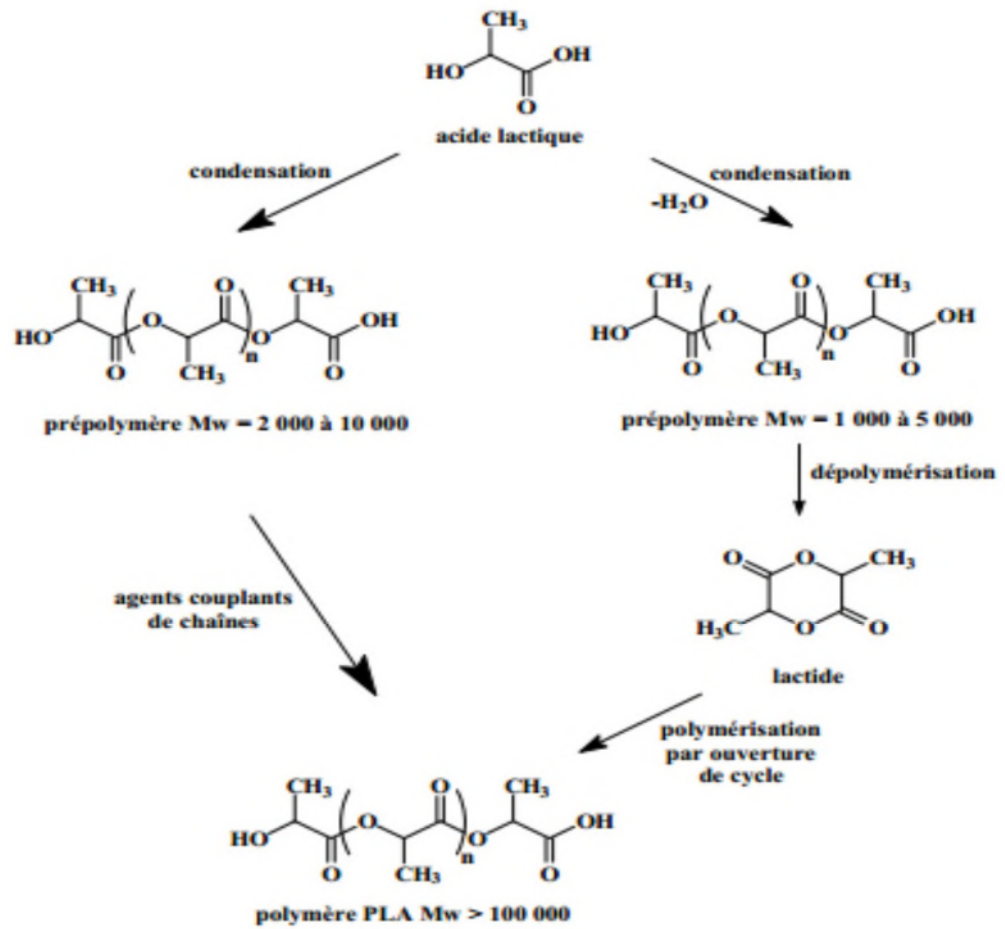


Figure 1.5 : voies de synthèse du PLA [15]

b- Propriétés du PLA

L'acide polylactique est connu pour sa biocompatibilité et sa biodégradabilité, il présente différentes propriétés chimiques et physiques en raison de sa chiralité

- **Stéréochimie du PLA**

L'acide lactique est l'une des plus petites molécules chimiques possédant un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréoisomères : la forme L qui est présente dans de nombreux organismes et la forme D qui est rare dans la nature [14]. Cependant, l'acide lactique obtenu par synthèse chimique conduit à un mélange racémique d'isomères (D- et L-). Le schéma présente les isomères du lactide.

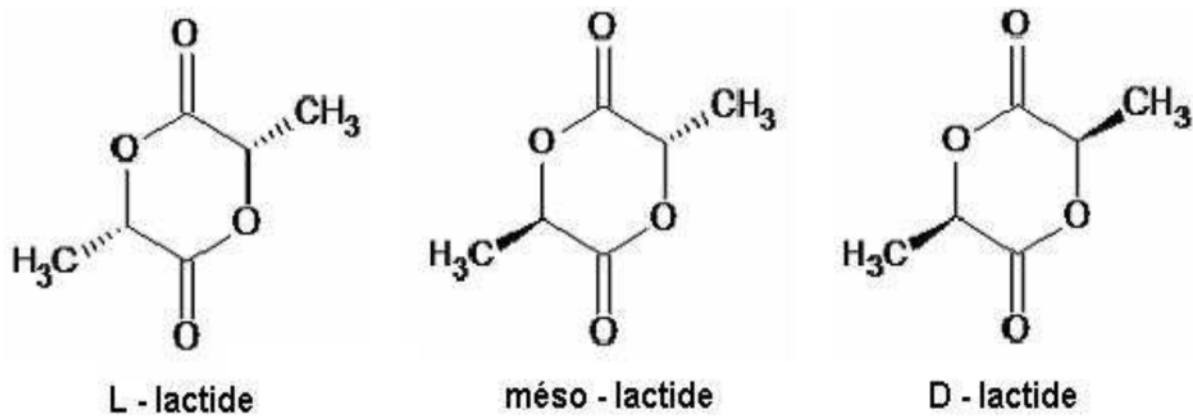


Figure I.6 : Les différentes formes isomères du lactide

La composition stéréochimique du PLA a un effet significatif sur son point de fusion, la vitesse de cristallisation, l'étendue de sa cristallinité et ses propriétés mécaniques [16]. La présence de cristallites imparfaits, d'impuretés et de faible racémisation fait que le point de fusion typiques du PLA varie entre 170 et 180°C. Un mélange en quantités égales de poly(L-lactide) et poly(D-lactide) purs a une température de fusion plus élevée (230°C) et de meilleures propriétés mécaniques que les deux polymères purs. Le PDLA est un matériau cristallin à structure régulière ; le PLLA, est semi cristallin tandis que le PDLLA est amorphe .

- **Propriétés physico-chimique**

Les propriétés du PLA dépendent de la structure chimique du polymère. Sa masse molaire varie entre 100 et 300 kg/mol. Sa résistance aux huiles et aux graisses ainsi que ses propriétés barrières aux arômes sont excellentes. Il est complètement soluble dans le chloroforme et dans d'autres solvants organiques comme : les fluorés, les chlorés, dioxane, furane, xylène, acétone etc. La masse volumique du p (L-LA) se situe aux alentours de 1,25-1,29 g/cm³ tandis que celle du p (D, LA) est de 1,27 g/cm³ [17].

- **Propriétés mécanique**

Le PLA est caractérisé par de bonnes propriétés mécaniques qui sont similaires à celles du polystyrène avec une résistance à la traction d'environ 50 MPa, mais reste fragile sans plastifiant. Le polymère a une élasticité faible, qui peut s'améliorer en produisant une ramification du polymère. Par exemple de petites quantités d'une huile naturelle époxydée, pour introduire des ramifications dans la chaîne de polymère pendant la polymérisation, sont ajoutées [18]. Cette technique est préférée aux modifications qui ont été utilisées pour certaines applications et elle a l'avantage additionnel de réduire la viscosité de mélange et par conséquent, faciliter la mise en œuvre.

- **Propriété thermique**

Le PLA peut être produit totalement amorphe ou cristallin. La température de transition vitreuse se situe entre 55°C et 60°C et son point de fusion varie entre 159 °C à 180 °C. Pour déterminer le taux de cristallinité par DSC, l'enthalpie de fusion du PLA 100 % de cristallin est de 93 J/g. Le PLA se décompose à une température comprise entre 230 °C et 260 °C. Les réactions impliquées dans la dégradation thermique peuvent être attribuées à différents mécanismes comme l'hydrolyse [19].

- **Biodégradabilité, biocompatibilité et biorésorbable**

Le fait d'être fabriqué à partir de métabolites, le PLA est un matériau biodégradable, biocompatible et biorésorbable, il est très indiqué pour la fabrication de produits à usage unique à courte et moyenne durée de vie, pour les sutures résorbables et les appareils prostatiques et surtout dans le domaine de l'emballage [20,21] pour les raisons suivantes.

- écologique : il est biodégradable, recyclable et compostable et sa production consomme du dioxyde de carbone.
- Biocompatible : les produits de sa dégradation ne sont pas toxiques.
- Processabilité : le PLA peut être traité par divers procédés tels que l'injection moulage, l'extrusion, le thermoformage, etc.
- Economie d'énergie : sa production nécessite 25-55% moins d'énergie que les polymères issus de la pétrochimie et peut être encore réduite de 10%.

- c- **Applications du PLA**

Les applications du PLA ont longtemps été liées au domaine biomédical, grâce à sa biocompatibilité et à sa biodégradabilité dans le corps humain, et au domaine de l'emballage, mais des améliorations relatives à la structure du PLA, ont permis d'élargir le champ d'application de ce plastique biosourcé [22].

- **Applications médicales et pharmaceutiques**

Ses propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à sa résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine.

- ❖ **Dispositifs médicaux à usage unique**

Le réflexe du jetable est maintenant acquis et même imposé par la réglementation pour certains dispositifs, dans le but de lutter contre les maladies infectieuses, c'est le cas des seringues, des gants, sondes urinaires, matérielles de transfusion, poches à sang [23].

- ❖ **En orthopédie**

Les dispositifs orthopédiques, prothèses ou orthèses, sont définis comme étant des produits destinés à soutenir une fonction locomotrice déficiente. Les prothèses sont des dispositifs remplaçant une partie du corps absente (prothèse de jambe ou de main). Les orthèses sont des dispositifs externes

venant aider un organe ou une partie du corps humain à fonctionnalité insuffisante (corset, semelle orthopédique) [24].

❖ Les pansements et dispositifs transdermiques (patches)

Les pansements, destinés à traiter les plaies, et les patches, utilisés pour diffuser un principe actif à travers la peau, sont conçus pour agir en contact direct et de façon prolongée avec la peau. Dans le processus de cicatrisation, ces pansements modernes sont les plus souvent prescrits pour le soin des plaies chroniques car ils offrent un milieu propice au renouvellement des cellules et préviennent l'apparition d'infections [25].



Figure I.7 : Applications de PLA en biomédical

Les autres champs d'application du PLA dans le domaine biomédicale sont :

- ❖ Implants
- ❖ Matériaux de restauration et comblement dentaire et osseux
- ❖ Valves cardiaques
- ❖ Stimulateurs cardiaques
- ❖ Peau artificielle

- **Applications comme films/emballages**

Dans le domaine de l'emballage, plusieurs propriétés du PLA sont mises à profit : Imperméabilité aux huiles et aux graisses ainsi qu'aux saveurs, son caractère non toxique vis-à-vis des aliments. Il est aussi important d'assurer de bonnes propriétés à la vapeur d'eau et aux gaz. Dans le cas des films en contact avec des aliments, il est nécessaire. On retrouve le PLA notamment dans les : barquettes, bouteilles, étiquettes, sacherie, emballages alimentaires, films, sacs composables ...etc. [26].



Figure I.8 : Applications du PLA en emballage alimentaire

- **En agriculture**

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans ce domaine, les films de paillage à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement aux 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. Les paillis en PLA évitent le ramassage et le traitement des déchets puisqu'ils se dégradent in situ. On le retrouve aussi les pots de transplantation, les ficelles, les enrobages par libération contrôlée de semences, d'engrais, les sacs, les enveloppes d'ensilage et les plateaux à semences. Des gains économiques et environnementaux évidents sont alors obtenus.



Figure I. 9 : Application du PLA en agriculture

- **En automobile** : le matériau composite, à base de PLA mélangé avec des fibres de kénaf, a été développé par la firme Toyota pour remplacer les panneaux de portières des voitures et des tableaux de bord en acrylonitrile butadiène styrène (ABS). Le matériau présente un avantage par rapport aux polymères conventionnels par le fait qu'il est plus léger, résistant et plus insonorisant.
- **En électronique** : la compagnie «FUJITSU» a lancé le premier prototype de boîtier de PC portable en PLA ; ceci dans le but d'éviter des coûts de traitements des déchets électroniques et les impacts environnementaux. Les compactes disques à base de PLA sont également mis sur le marché par les groupes Pioneer et Sanyo. La firme FUJITSU propose le lancement des bobines de films en PLA en remplacement du polystyrène, une protection contre les charges électrostatique.
- **En construction** : la fibre de PLA est utilisée pour les capitonnages et les dalles de moquette. Son inflammabilité inférieure par rapport aux fibres synthétiques conventionnelles résistante aux rayonnements UV, ce qui évite par ailleurs le vieillissement et le jaunissement des tissus d'ameublement comme ceux des stores.
- **En sport** : La fibre de PLA, est particulièrement appréciée par les grands couturiers et les fabricants de vêtements de sport. Elle présente le confort des fibres naturelles et les propriétés des fibres synthétiques. De plus, elle est résistante aux odeurs.
- **D'autres applications** plus insolites comme les accessoires de sport (tee de golf à base d'amidon), les accessoires divers (peigne et stylo à base d'amidon, ouvre-bouteille, tapis de souris, jouets pour animaux domestiques) sont disponibles sur le marché. Enfin, on peut aussi citer des applications à caractère « courte durée de vie et jetable » comme les couches, les cotons tiges et les produits d'hygiène féminine.

✓ Charges et additifs

Les charges, généralement sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquides, sont incorporées à la résine pour renforcer les propriétés mécaniques. Elles peuvent être minérales, organiques (végétales ou synthétiques) ou métalliques, et s'utilisent en générale de la même façon que dans les plastiques « traditionnels ». Des charges non renforçantes peuvent être également utilisées pour diminuer le coût des matrices. Des additifs, de type colorant ou agent de démoulage sont largement utilisés lors de la conception des structures constituées de matériaux composites [27].

I.2.2 : Renfort

Le renfort représente la phase discontinue d'un matériau composite. Il contribue à améliorer la résistance mécanique de ce dernier et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres. Comme les fibres de verre, de carbone ainsi que les fibres végétales (lin, coton, farine de bois, jute, chanvre, grignon d'olive...etc.) [28,29]

Dans cette présente étude, nous nous sommes focalisées sur les renforts végétaux.

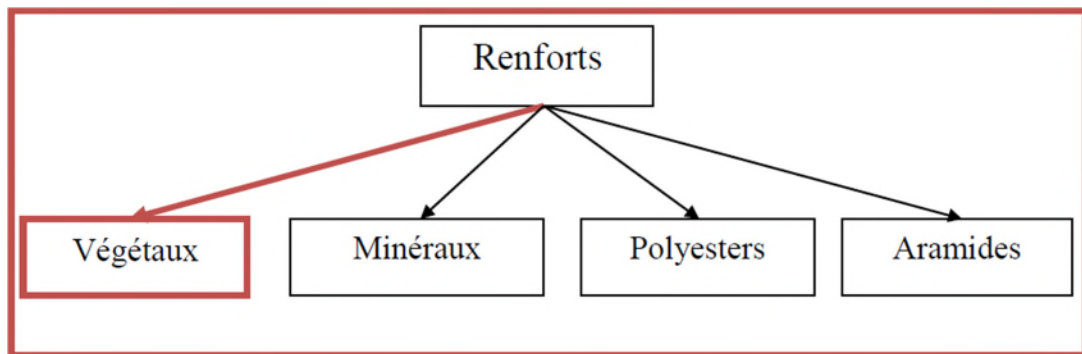


Figure I.10 : Types de renforts [30].

II.2.2.1. Fibres végétales

Les fibres végétales dites encore fibre lignocellulosique, sont des structures rigides microfibrillaires, les fibres végétales sont réparties entre les fibres libériennes (extraites de tige, lin, jute, chanvre) les fibres de feuilles (alfa, sisal), de graines, de fruits, de bois, de la paille de céréales et d'autres fibres d'herbe. Leur composition principale est la cellulose, la lignine et l'hémicellulose [31].

a- La cellulose

Polymères naturels composés de sucres. Leurs fonctions principales dans la nature sont la structuration des plantes, du bois ou encore du squelette animal et le stockage d'énergie.

Chaque année, la nature produit environ mille milliards de tonnes de polysaccharides (par exemple de l'amidon dans les pommes de terre ou le maïs, de la cellulose via le bois et le coton). Les polysaccharides existent donc à l'état naturel et représentent une ressource quasi inépuisable de matière première et renouvelable. Ce polymère naturel a été utilisé depuis très longtemps notamment pour la fabrication de papier, fibres textiles, matières plastiques ...

En d'autres termes, la cellulose est un polymère formé d'une longue chaîne de molécules de glucose. Elle ne diffère de l'amidon, qui est aussi un polymère du glucose, que par l'arrangement des molécules de glucose. La nature fibreuse des cellules du bois résulte de la disposition linéaire, orientée, cristalline constituant le plus abondant la cellulose. Chaque chaîne linéaire élémentaire contient environ 200 molécules monomères (glucoses). Le degré de polymérisation de la cellulose peut se situer entre 1000 et 3000 unités de glucoses [32].

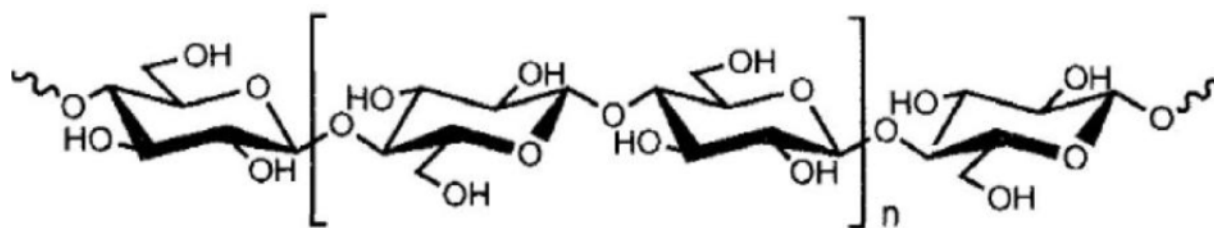


Figure I. 11 : Structure de la cellulose [33]

Tableau I.2. La teneur en cellulose de quelques espèces végétales [34]

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

b- Les hémicelluloses

Ce sont également des polysaccharides, mais ramifiés et contenant des unités saccharidiques de structures moléculaires diverses. Les hémicelluloses sont, par définition, des polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce sont des polysaccharides amorphes, de masse moléculaire plus faible que celle de la cellulose. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose et d'acides uroniques. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale, la structure de l'hémicellulose est représentée sur la figure I.12 [35].

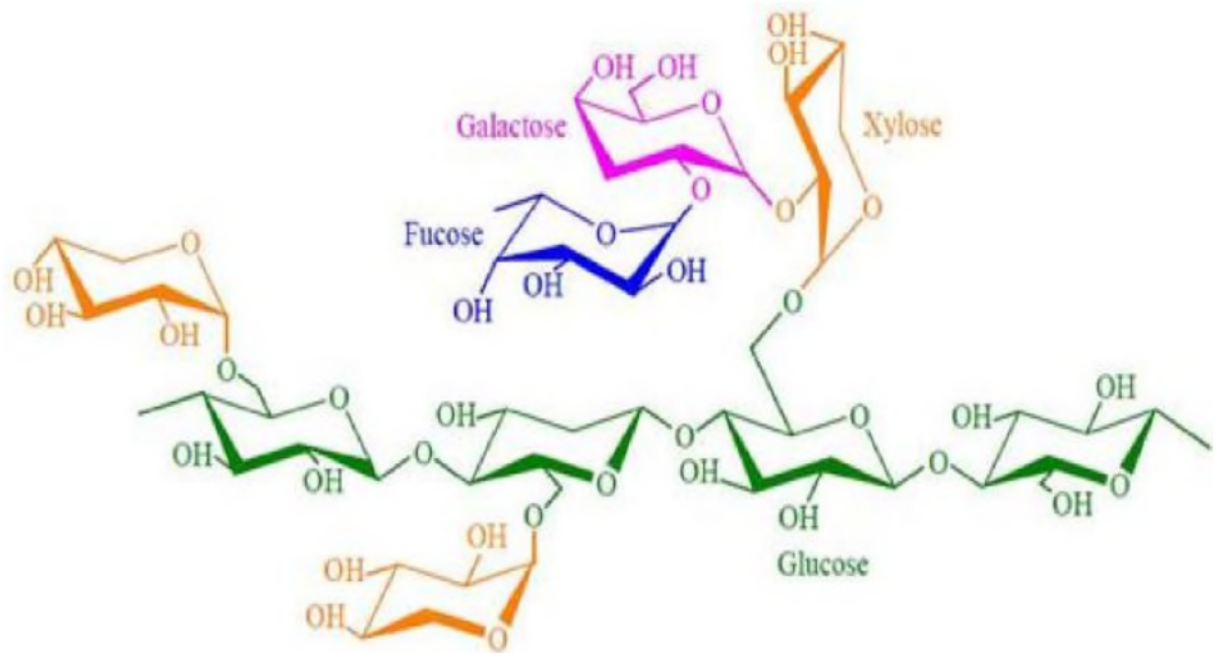


Figure I.12 :Structure moléculaire de l'hémicellulose

c- Lignine

La lignine, après la cellulose, est la matière organique renouvelable la plus abondante sur la surface de la terre. Les lignines sont des polymères tridimensionnels provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools Phénylpropéniques dont la structure dépendant de l'espèce végétale est indiquée sur la figure : l'alcool coumarylique, l'alcool coniferylique et l'alcool sinapylique [31]. La structure moléculaire de la lignine est représentée sur la figure I.13.

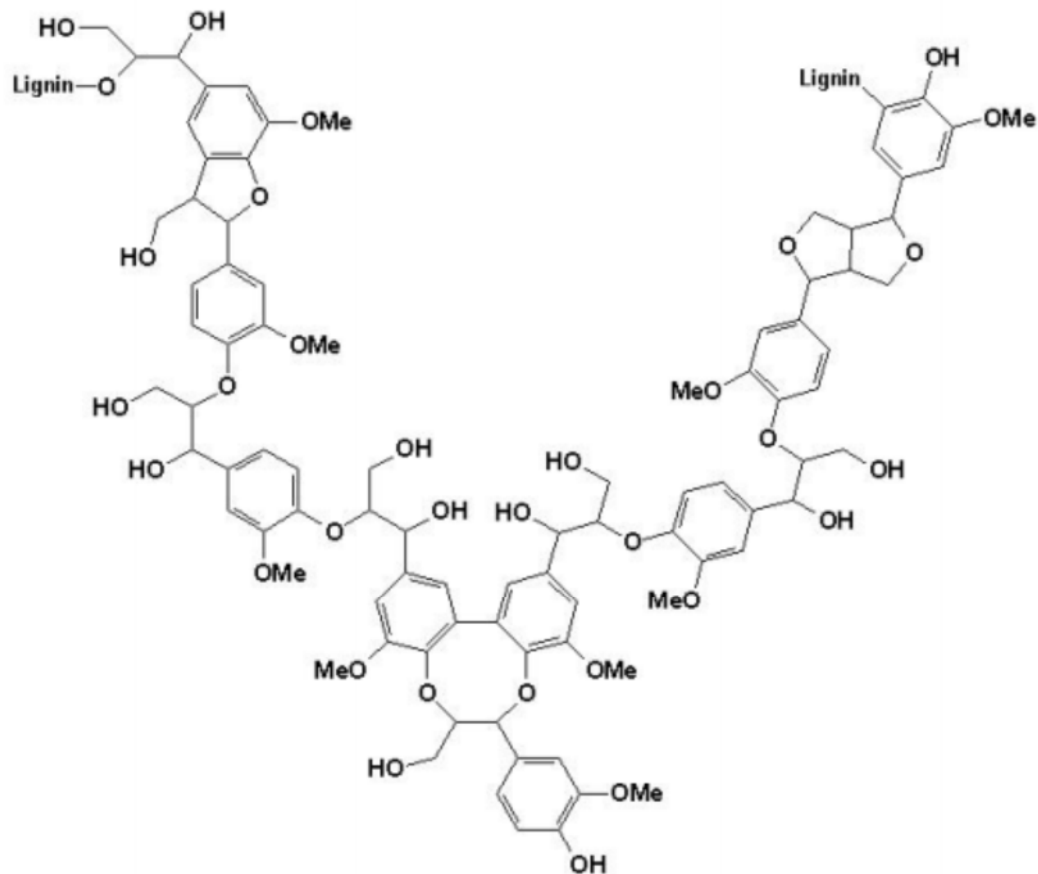


Figure I.13 : Structure de la lignine [36]

✓ Grignons d'olive

I. Généralités sur les sous-produits de l'oléiculture

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile, laisse deux principaux résidus, l'un liquide appelé margine et l'autre solide appelé les grignons d'olive. En plus, l'olivier, à travers la taille engendre des feuilles, des brindilles et du gros bois. La production mondiale de grignons bruts peut être estimée à environ 2,9 millions de tonnes. Chaque année, les pays oléicole enregistrent des volumes importants de ce sous-produit. En moyenne, le traitement de 100 kgd'olives produit environ 35 kg de grignon, 100 litres de margines et 25 kg de feuilles et de brindilles annuellement [45].

I.1. Oléiculture mondiale : l'extraction de l'huile d'olive représente l'une des plus importantes activités agricoles de la région méditerranéenne. A cet effet, la Production mondiale a été estimée entre 98-99, voir 2,7 millions de tonne/an d'huile D'olive. L'Italie, l'Espagne, la Grèce, le Portugal représentent 75% de la production Mondiale d'huile d'olive dont 6,8 millions de tonne/an sont attribués aux grignons D'olives. La production d'huile d'olive génère des sous-produits (eaux résiduaires, Grignon d'olive...etc.) qui sont néfastes pour l'environnement [46].

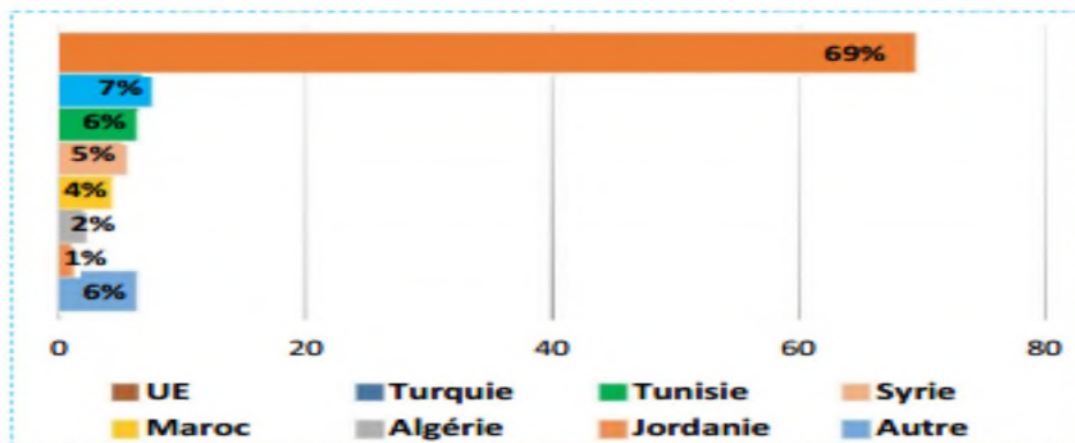


Figure 14. Répartition géographique de la production des olives dans le monde[47]

I.2. Oléiculture 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 répartit 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 I.15)[48].

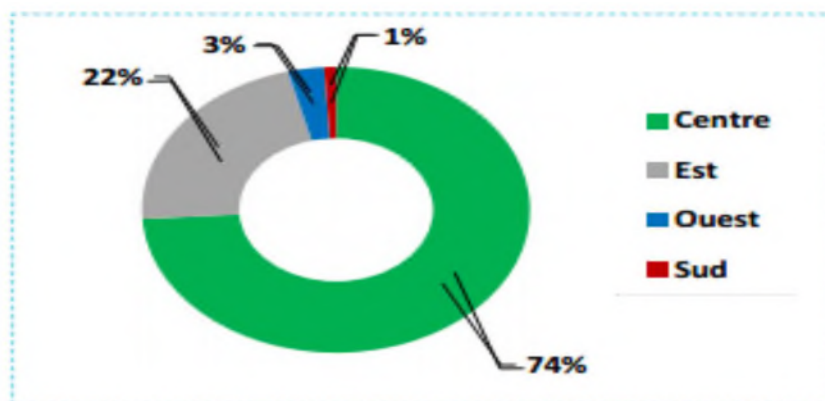


Figure I.15 : Répartition des huileries algériennes par zone [Source : Observatoire à partir des données de l'ONFAA]

L'Algérie fait partie des pays méditerranéens dont le climat est un des plus propices à la culture de l'olivier [45]. La figure I.16 nous montre la production d'huile d'olive en Algérie.

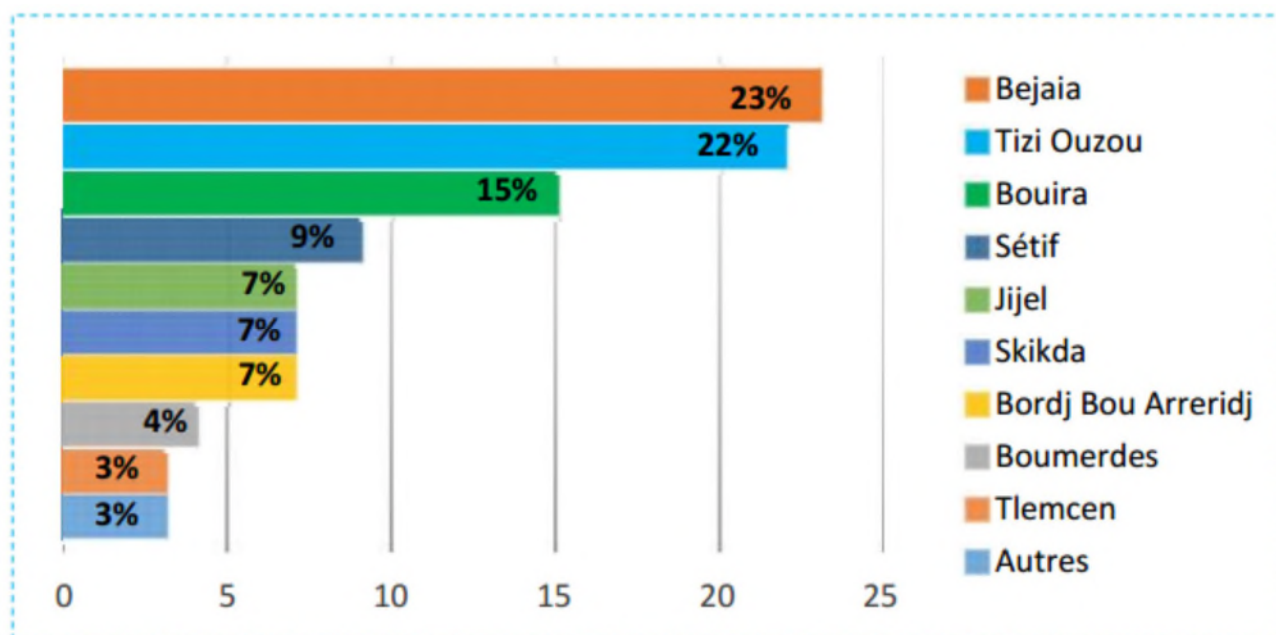


Figure I.16 : Répartition géographique de la production des olives destinés à la fabrication de L'huile en Algérie (moyenne 2009-2015)[Source : Observatoire à partir des données DSASI]

I.3.Composition d'olive

L'olive est une drupe, sa composition dépend de sa variété, du sol et du climat. Le contenu de l'olive est composé du noyau, d'amandon, d'épicarpe et de la pulpe [49].

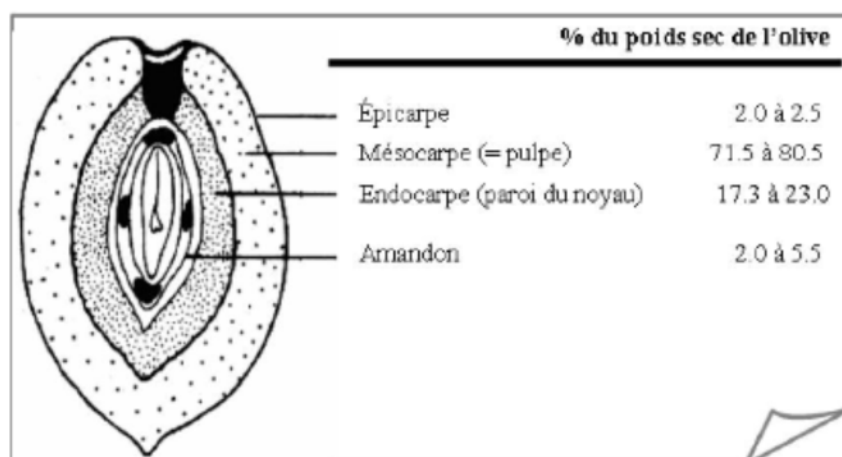


Figure I.17: Composition de l'olive [48]

II. Principaux sous-produits

II.1. Déchets liquides (marges)

Le procédé d'extraction de l'huile d'olive engendre la production d'effluents liquides, nommés marges ou parfois eaux de végétation. Le pressage de 1 tonne d'olives produit en moyenne 1,5 tonnes de marges avec les modes de production modernes. Les variations constatées dépendent

des processus d'extraction à savoir le lavage préalable ou non des olives et l'humidification des pâtes durant le pressage [49].

II.2. Déchets solides (grignons d'olive)

Les grignons sont des résidus solides issus de la première pression ou centrifugation et sont formés des pulpes et noyaux d'olives. Ils peuvent être transformés en un produit destiné à l'alimentation animale ou en huile dite de grignons d'olive après extraction chimique [50].

Les grignons sont disponibles en quantités importantes dans de nombreux pays méditerranéens. Selon le procédé d'extraction et l'équipement des huileries, il est possible de distinguer trois types de grignons [51]:

✓ **Le grignon brut**

C'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière, ses teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre.

✓ **Le grignon épuisé**

C'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, généralement l'hexane. Il diffère, essentiellement, par une plus faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'il ait été déshydraté au cours du processus de l'extraction [52].

✓ **Le grignon partiellement dénoyauté**

Résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation, il est dit "gras" si son huile n'est pas extraite par solvant il est dit "dégraissé ou épuisé" si son huile est extraite par solvant.

II.3. Caractéristiques des grignons d'olive

II.3.1 : Caractéristiques physiques des grignons d'olive

Les grignons bruts renferment la coque du noyau, réduite en morceaux, la peau et la pulpe broyée de l'olive, environ 25% d'eau et encore une certaine quantité d'huile qui favorisent leur altération rapide.

Les grignons épuisés diffèrent essentiellement par une plus faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'ils ont été déshydratés au cours du processus de l'extraction.

Les grignons épuisés partiellement dénoyautés sont constitués essentiellement par la pulpe (mésocarpe) et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent être séparées complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation utilisés [53].

Tableau I.3 : Composition physique des différents types de grignons (Procédé de FERRETI)
[53].

Composition Produit	M.S%	Pourcentage (%) en M.S			
		MG%	Noyau sec%	Amandon sec%	Mesocarpe + épicarpe%
Olive	51.4	27	14.1	1.3	9
Grignon brute	75.9	9.1	42.1	3	21.2
Grignon épuisé	72.3	4.2	-	5.6	39.3
Grignon tamisé	95.5	18.6	-	11.1	80.2

II.3.2. Caractéristiques chimiques des grignons d'olive

La composition chimique du grignon d'olive varie dans de très larges limites. Elle dépend des facteurs intrinsèques du fruit (variété, stade de maturité), du procédé d'extraction de l'huile et aussi de l'épuisement par solvant [54].

Les grignons d'olives sont assez riches en eau, cellulose et en matière grasse. Ils sont caractérisés par leurs faibles teneurs en protéines, minéraux et les carbohydrates solubles.

La composition chimique est résumée dans le tableau suivant :

Tableau I.4 :Composition chimique de différents types de grignons (en % par rapport à la matière sèche) [54]

Type de grignon	Brut	Epuisé non tamisé	Tamisé gras	Epuisé tamisé
Matière sèche	69,8 – 95,0	86,0 – 95,0	89,0 – 94,0	88,2 – 90,5
Cendres totales	3,4 – 14,7	5,8 – 9,3	10,3 – 25,3	11,0 – 22,3
MAT	5,0 – 10,3	12,4 – 16,2	6,8 – 9,0	2,0 – 6,5
Matière grasse	3 – 12,6	1,1 – 7,4	6,9 – 15,0	2,0-6,5
Cellulose brute	32,0 – 47,5	32,6-53,3	12,0 – 33,5	14,5 – 23,3

III. Utilisation du grignon d'olive

III.1. Extraction d'huile de grignon

L'huile du grignon est obtenue par traitement aux solvants ou d'autres procédés physiques des grignons d'olive. Elle est destinée au raffinage en vue de son utilisation dans l'alimentation humaine ou destinée à des usages techniques [54].

III.2. Alimentation du bétail

D'une manière générale, la digestibilité de la matière sèche et de la matière organique restante faible (20 à 50%) quel que soit le type des grignons, les matières grasses ont toujours une digestibilité élevée (60 à 90%), les matières azotées ont en moyenne une faible digestibilité de l'ordre de (20 à 25%) mais très variable et la cellulose brute a une estimée variant de (0 à 40 %).

Les grignons d'olive, vu leur nature hautement lignocellulosique ont, selon [55], une dégradabilité très lente et les valeurs maximales atteintes sont très modestes (32% de la MS est dégradée après une durée de séjour de 72 h dans le rumen pour le grignon tamisé épuisé). La dégradabilité des protéines est aussi très faible, et cela peut s'expliquer par le fait que 75 à 90% de l'azote est lié à la fraction ligno-cellulosique entraînant ainsi une très faible solubilité de l'azote qui n'est que de 2.3% (N soluble/ % N total) pour le grignon brut, et de l'ordre de 0.2 à 0.4% pour les grignons tamisés. De nombreuses expériences ont rapporté une "mauvaise utilisation digestive des grignons d'olive. Celle-ci pourrait avoir pour cause une réduction de l'activité de la flore du rumen qui

(mesurée par le dégagement gazeux) peut être réduite de 40% suite à l'ingestion de grignon brut [56].

L'ingestion des grignons épuisés tamisés se traduit par un comportement alimentaire très comparable à celui obtenu avec du foin haché. Ce résultat est important en soi, car malgré la faible taille des particules alimentaires du grignon, il assure une rumination normale [57]. La mauvaise digestibilité à savoir ; influence des matières grasses, certains facteurs inhibiteurs (phénols) et la lignine.

III.3. Charbon actif

Les grignons d'olive peuvent être valorisés en les transformant, par voie thermo-chimique, en charbon actif et cela en utilisant de l'acide phosphorique comme agent d'activation. Plus récemment, la préparation des charbons actifs de bonne qualité et développant une structure poreuse importante avec des grandes surfaces spécifiques à partir des matériaux lignocellulosiques [58].

L'avantage de l'activation chimique est d'opérer à des températures faibles et des temps de séjours courts.

III.4. Biocombustible

La bio-combustion représente l'application la plus courante, le grignon d'olive est un combustible de valeur calorifique moyenne (2950 kcal/kg). [59], Cette quantité de chaleur est apportée par la coque qui représente 60% du total et qui a une valeur calorifique élevée (4000 kcal/kg).

III.5. Compostage

Le compostage est la méthode la plus utilisée pour la préparation des amendements organiques et pour la fertilisation des sols. Il permet de détoxifier ces résidus solides contenant des substances phytotoxiques et antimicrobiennes à cause de la présence de phénols, des acides gras et des acides organiques. Le produit généré par ce processus étant des dioxydes de carbone, l'eau, les minéraux et la matière organique décomposée. Il convient souvent pour le compostage efficace des grignons d'ajouter d'autres déchets végétaux à savoir les feuilles, la biomasse de taille d'olivier, les margines et les pailles de céréales [60].

III.6. Ingrédient des matériaux de construction

L'usage de grignon d'olive dans la fabrication de la brique constitue une percée intéressante, comme la diminution de la masse volumique des briques, ce qui les rend plus légères. Il crée des pores, une caractéristique recherchée dans le but d'économiser l'énergie car leur présence dans les matériaux contribue à diminuer la conductivité thermique et augmente ainsi son pouvoir d'isolation [61].

II : facteur influant sur les propriétés des matériaux composites

II-1 Orientation des fibres

L'orientation des fibres est principalement définie selon la direction de l'effort principal de traction d'un élément. Cela est dû au fait que l'ajout de fibres dans la matrice améliore le comportement mécanique en traction de béton renforcé de fibres (BRF) principalement. Le plan de fissuration se développe généralement perpendiculairement par rapport à l'effort de traction. Ainsi

L'orientation d'une fibre sera dite favorable si elle est parallèle à l'effort principal de traction et donc perpendiculaire au plan de fissuration [62].

II-2 Influence de la nature et la quantité des constituants

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas. Plusieurs études ont montré qu'à partir d'un taux de 50% en fibres, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures. L'augmentation de la proportion de fibres lignocellulosique a aussi pour conséquence directe, la multiplication des problèmes liés à l'usage d'un matériau biologique hygroscopique et putrescible [63].

II-3 Effet de l'humidité sur les propriétés mécaniques du composite

En plus d'être recyclables et écologiques, les composites à fibres naturelles (CFN) présentent des propriétés mécaniques susceptibles de répondre aux exigences industrielles et donc de concurrencer des matériaux non dégradables dans plusieurs domaines d'application. Cependant, un des obstacles majeurs au développement de l'utilisation des CFN est l'effet de l'environnement, en particulier l'humidité et la chaleur qui peuvent entraîner la dégradation des pièces et les rendre impropres à l'usage. De plus, l'hétérogénéité des matériaux composites rend l'étude des processus de vieillissement et d'endommagement plus complexes, notamment dans le cas des composites injectés constitués d'une matrice thermoplastique renforcée par des fibres végétales. Le comportement hydrophile des renforts s'oppose à l'hydrophobie de la matrice, engendrant ainsi des mécanismes d'absorption différents. Le phénomène de diffusion de l'eau est dépendant de la nature des fibres, des porosités dans le matériau et de la qualité d'adhésion fibre/matrice [64].

II-4: Adhésion renforts-matrice

Dans la littérature, nous retrouvons de nombreuses études faisant état des effets des traitements de surface des charges sur les propriétés à la fois mécaniques et thermiques. Ces traitements de surface peuvent être de différentes natures ; chimiques, thermiques ou physiques. L'insertion de charges minérales renforçant est connue pour améliorer certaines caractéristiques comme la raideur et les performances aux hautes températures des matériaux polymères. Les propriétés mécaniques résultant du renforcement des matériaux polymères par des charges minérales semblent dépendre considérablement de la nature des interfaces charges/matrice. Selon Plueddemann, une forte adhésion aux interfaces conduit généralement à de meilleures propriétés du composite. En effet, de

nombreux agents de couplage, capables de constituer une forte adhésion aux interfaces, ont été identifiés sur des matrices polymères [65].

II-5 : Influence de la morphologie des fibres

La morphologie des fibres inclut aussi d'autres paramètres que la longueur des fibres, comme leur diamètre, l'épaisseur des cellules et le diamètre des lumens. Ces paramètres varient tous à divers niveaux, en fonction de la nature des fibres.

III : Avantages et inconvénients des composites

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :

- leur légèreté ;
- Grande résistance à la fatigue ;
- Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion
- Insensibilité aux produits chimiques ;
- Possibilité de prendre plusieurs formes (pièces complexes) ;
- Bonne tenue au feu (attention aux dégagements toxiques) ;

Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- La sensibilité à la chaleur ;
- la gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte [66].

IV : Mise en œuvre des matériaux composites

Le but de ce paragraphe n'est pas de détailler les différentes techniques d'élaboration des Matériaux composites mais de les présenter dans leur globalité et de préciser dans quels cas elles sont utilisées. Il existe plusieurs méthodes pour élaborer et mettre en forme les composites qui peuvent être regroupées en catégorie [67].

- **par extrusion** ; très utilisée avec les thermoplastiques ;
- **par imprégnation** ; utilisée souvent avec les tissus et les fils ;
- **par dépôt** ; pour les composites en sandwichs.

Ces techniques sont souvent suivies d'un moulage qui définit les formes du matériau. Le Moulage peut être réalisé de plusieurs façons :

- **par compression** ; (à froid ou à chaud, par injection de résine) : c'est une méthode

Utilisée pour les composites à fort taux de renfort pour obtenir des pièces avec des formes Profondes et délicates.

- **Sous pression** ; (au contact, à injection simultanée) : c'est la méthode la plus simple permettant l'obtention de pièces en grande série et à bas prix. Le taux de renfort est toutefois limité.
- **Sous vide**, pour des pièces de petites et moyennes séries
- **En continu**; les pièces obtenues sont planes ou ondulés, les composites en sandwich sont souvent préparés par cette technique
- **Par pultrusion** qui intervient d'habitude après imprégnation des fibres (fils, stratifiés, tissus), les profils obtenus sont rectilignes ou en courbes à section constante. Cette technique donne des matériaux à caractéristiques mécaniques assez élevées.
- **Par centrifugation** : technique réservée pour les formes cylindriques (tubes, tuyaux).
- **Par enroulement filamentaire** (circonférentiel, hélicoïdal) permettant la conception de pièces cylindriques et sphériques avancées. La proportion de fibres dans le composite est assez élevée ce qui donne de hautes caractéristiques mécaniques. Par contre, cette méthode est très coûteuse.

V : Application des composites à base des fibres végétales

- **En automobile**

Les principales applications sont les suivantes : garnissage des coffres, revêtements pour plancher, revêtements pour paroi intérieur (habillage des toits d'habitacle par la technique de roue, revêtements de garnissage pour plage arrière, habillage de sièges, garnitures, housse, rembourrages en mousse, filtre à huile (pour la transmission), moquette de garnissage des panneaux de portières, capitonnage des panneaux de portières routières et ferroviaires, tableaux de bord (injection de granulés).

- **En construction**

Les fibres végétales sont utilisées comme renfort de matériaux, notamment d'isolation, de produits en ciment.....

- **Autres applications**

La recherche porte sur la caractérisation des fibres, les capacités à les utiliser à des conditions économiques comme renforts de composites structuraux tels que des hublots d'avion, et les moyens permettant d'améliorer entre les fibres et la matrice dans laquelle elles sont noyées [69].

Chapitre II

Techniques expérimentales

Techniques expérimentales

Le but de cette étude est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau composite à base de poly acide lactique (PLA) renforcé avec une charge végétale de grignon d'olive (FGO) à des taux massique de 10 , 20 et 30%.

Dans ce travail, nous avons étudié l'évolution des propriétés structurales, thermiques et l'effet d'absorption d'eau des composites PLA/FGO en fonction du taux de farine.

Notre technique expérimentale est subdivisée en trois parties :

- 1) **Partie 1** : Préparation de la farine.
- 2) **Partie 2** : Elaboration des composites PLA/FGO
- 3) **Partie 3** : Caractérisation des composites PLA/FGO et FGO

Partie 1 :

II.1. Préparation de la farine de grignon d'olive

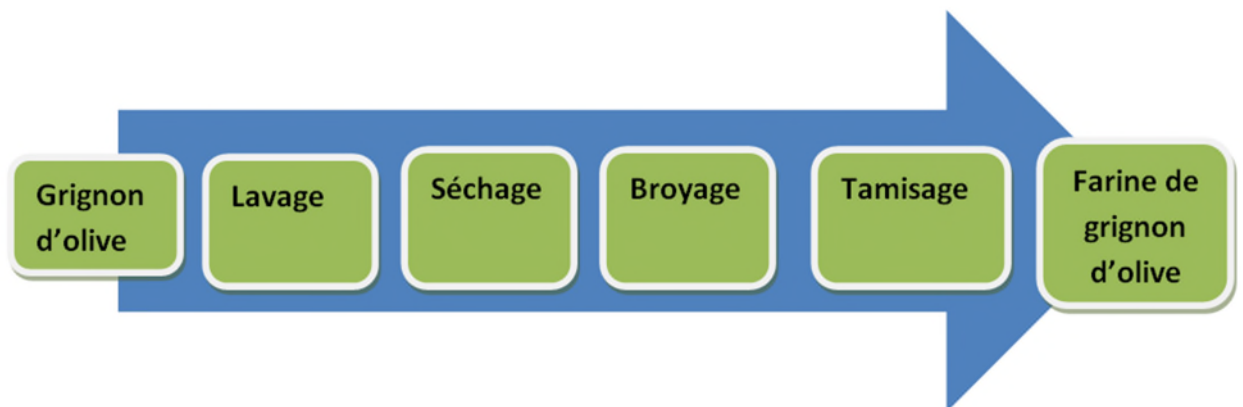


Schéma II.1 : Mode d'obtention de la farine de grignon d'olive

II .1.1. Lavage et séchage

Les grignon d'olive utilisé sont collectés ou récupérés au niveau d'une huilerie moderne.

Ceux-ci ont été lavés et séchés à l'air libre pendant trois semaines.

II.1.2. Broyage

Les grignons d'olives ont été broyés à l'aide d'une broyeuse de la marque « RETSCH ZM 200 » muni d'une tamiseuse afin d'obtenir une farine ayant un diamètre moyen <math>< 80\mu\text{m}</math>.

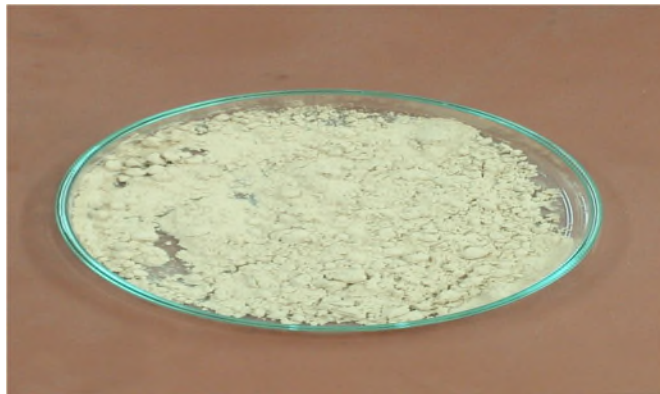


Figure II.1 :Farine de grignon d'olive

Partie 2 :

II .2. Elaboration des composites PLA/grignon d'olive :

II.2.1. Matériels utilisés

- Polyacide lactique (2003D) sous forme de granulés, obtenu par Nature Works LLC, Etats-Unis.
- Farine de grignon d'olive à un diamètre moyen < 80 μm
- Une extrudeuse à double vis (Haakerheomex OS PTW16).
- Une presse à compression
- Balance analytique
- Becher 500 ml
- Plaque chauffante

II.2.2. Formulations

La farine de grignon d'olive est mise sous l'étuvage à une température de 60°C pendant 24h, pour éliminer le maximum d'eau absorbée.

Quatre formulations ont été préparées, la première contient uniquement du PLA (F0), la deuxième contient 90% PLA/ 10% GO (F10), la troisième contient 80% PLA/ 20% GO (F20) et la dernière contient 70% PLA/30% GO (F30).

Le tableau ci-dessous représente les compositions massiques des différentes formulations

Tableau II.1 : Composition massique des différentes formulations PLA/FGO

Compositions	Formulations	Compositions massique du PLA (%)	Compositions massique de grignon d'olive
PLA vierge	F0	100%	0%
PLA/10% FGO	F10	90%	10%
PLA/20% FGO	F20	80%	20%
PLA/30% FGO	F30	70%	30%

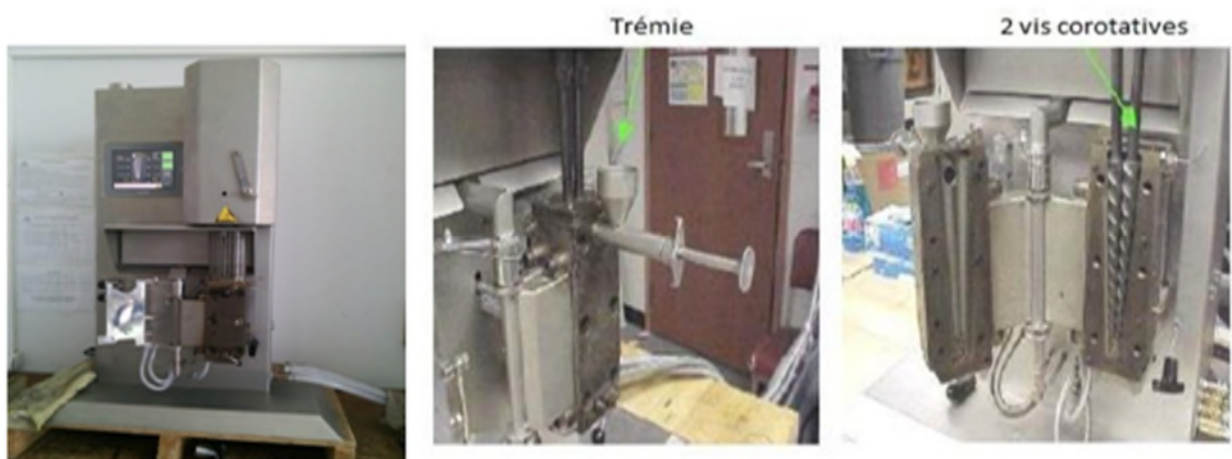
II.2.3. Mise en œuvre

La mise en œuvre des composites PLA/ grignon d'olive a été faite à l'état fondu dans une mini-extrudeuse bis-vis, de type micro compounder DSM Xplore modèle 2005, suivi d'une compression dans une presse a compression pour former les films et des altères.

a-Extrusion

Les mélanges PLA/FGO sont introduits au fur et à mesure dans la trémie de la mini-extrudeuse à double vis de type de Micro compounder DSM Xplore modèle 2005, représentée sur la figure II.2 au niveau du laboratoire des matériaux organiques (LMO) à l'université de Bejaia.

Les conditions du travail sont ajustées selon la nature du thermoplastique utilisé et dans notre cas la température a été fixée à 180°C, avec une vitesse de rotation 100tr/min et un temps de séjour de 8min pour créer suffisamment de cisaillement et permettre au FGO de se disperser dans la matrice.

**Figure II.2** : Photo de la micro-extrudeuse

b- Presse à compression

Pour obtenir des films, les matériaux sont comprimés, moulés à l'aide d'une presse à compression de type Carver à 180°C, représentée sur la **figure II.3** au niveau du laboratoire des génies des polymères (LGP) à l'université de Sétif.

Les conditions de travail sont ajustés selon la nature du thermoplastique utilisé dans notre cas, les échantillons ont d'abord été préchauffés pendant 5 min et pressés pendant 8 min sous une charge de 300KN.



Figure II.3 : Photo de presse a compression

Partie 3 :

II.3. Caractérisation des composites PLA/Farine de grignon d'olive (FGO) Les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail sont :

- Caractérisation structurale : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier IRTF et spectroscopie UV-visible;
- Les essais thermiques : Analyse thermogravimétrique ;
- L'essai d'environnement : Test d'absorption d'eau.

II.3.1. Caractérisation structurale**a) : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La technique spectroscopique IRTF est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques, est basée sur l'absorption des rayonnements infrarouge par le matériau analysé. Elle est exploitée dans l'identification des groupements fonctionnels, Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques.



Figure II.3 : Appareille de Infrarouge à Transformée de Fourier

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. C'est un utile efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitement chimiques.

Les différents spectres ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infra rouge à transformée de Fourier de modèle **SHIMADZU FTIR-8400** piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} .

b) : La spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse qui permet de mesurer l'absorbance d'un milieu en fonction de la longueur d'onde et d'en étudier l'évolution. Le domaine des longueurs d'onde utilisé est celui qui s'étend dans le domaine du proche UV au proche IR (utilisant des longueurs d'onde comprises entre 180nm et 1100 nm). En appliquant la loi de Beer-Lambert on peut analyser quantitativement l'absorbance du matériau étudié.



Figure II.4 : Appareille de spectrophotométrie UV-visible

- **La loi de Beer-Lambert**

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [70]. La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit : $\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon Cl$

Ou bien sous sa forme actuelle est : $A : \epsilon Cl$

Avec:

A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$). C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : (une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident) [71].

II.3.3. L'essai thermique

a) Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a pour but d'évaluer la perte de masse que subit un échantillon au cours d'un traitement thermique en fonction de la température. L'appareillage utilisé est de type « **SETAREM TG/DTA92** », constitué d'une ATG/DTG couplé et piloté par micro-ordinateur. Les échantillons du PLA et composites PLA/FGO ont été étudiés sur une gamme de température comprise entre 20 et 700 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/ min.



Figure II.7 : Appareil d'analyse thermogravimétrique.

II.3.4. L'essai d'environnement

a) Test d'absorption d'eau

Les carrés de 2 cm de côté ont été séchés durant 1h dans une étuve à 60°C et pesés pour avoir la masse initiale (m_0) sur une balance analytique de précision de 0.0001g. Selon la norme³ « **ASTM D570** », les échantillons ont été immergés dans un récipient d'eau distillée à température ambiante. Puis, ils ont été retirés de l'eau, au fur et à mesure, essuyés soigneusement avec du papier, ensuite la masse des échantillons a été mesurée. Le taux d'absorption d'eau a été calculé suivant la formule :

$$\text{Taux d'absorption d'eau (\%)} = [(M - M_0) / M_0] \cdot 100$$

M_0 : La masse de l'échantillon avant l'immersion (g).

M : La masse de l'échantillon après l'immersion (g).



Figure II.8 : Photographie des échantillons immergés dans l'eau distillée durant le teste d'absorption.

Chapitre III

Résultats et discussions

Résultats et Discussion

Les résultats obtenus des différents tests effectués, sont présentés et discutés dans ce chapitre. Nous avons étudié les caractérisations structurales par IRTF et UV, l'évolution des propriétés thermiques et taux d'absorption d'eau, en fonction du taux de farine de grignons d'olive.

III.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse infrarouge a été effectuée afin d'étudier la structure des matériaux composites à base de PLA et de repérer les différents changements dans la matrice pure suite à l'incorporation des fibres.

La figure III.1 représente le spectre de PLA pur, et des composites à différents pourcentages de fibre. Les principaux pics d'absorptions obtenus pour le PLA sont les suivants : un pic à 3500 cm^{-1} est attribué aux liaisons O-H libres, deux pics caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation du C-H qui apparaissent à 2996 et 2944 cm^{-1} .

Les vibrations d'élongation du C=O apparaît à 1795 cm^{-1} alors que les vibrations d'élongation de la liaison C-O du groupe ester apparaissent à 1451 cm^{-1} et ceux de la liaison C-O-C apparaissent à 1027 cm^{-1} . Le pic à 1392 cm^{-1} correspond à la bande du CH_3 . Deux autres bandes apparaissent à 870 et 757 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées aux phases amorphes et cristallines du PLA, respectivement [72, 73].

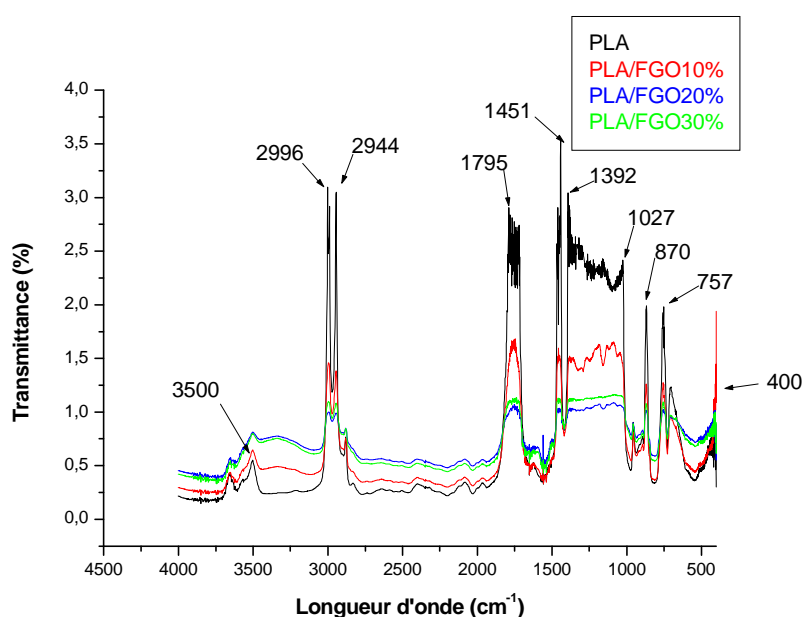


Figure III.1 : Spectres IR-TF de la matrice PLA et les composites PLA/FGO

En comparant le spectre des composites obtenus avec celui du PLA pur, nous remarquons qu'ils ont la même allure sauf quelques changements qui indiquent les interactions entre la matrice PLA pur et la fibre.

Le tableau ci-dessous présente l'attribution des bandes principales de vibration pour la matrice seule et les différents composites.

Tableau III.1 : L'attribution des bandes de vibration observées pour le PLA pur et les différents composites.

Nombres d'onde (cm ⁻¹)	Types de vibration
3500	Vibration d'élongation des hydroxyles (O-H)
2996-2944	Vibration d'élongation des C-H et CH ₃
1795	Vibration d'élongation de C=O
1451	Vibration de déformation asymétrique des liaisons C-H du cycle aromatique
1382	Vibration d'élongation des groupements C-O
1027	Vibration d'élongation antisymétrique des liaisons C-O-C de la cellulose et de l'hémicellulose
871-757	Vibration d'élongation des liaisons C-C

III.2 La spectrophotométrie UV-Visible

La figure III.2 représente les résultats de la spectrométrie UV-Visible de PLA vierge et des composites.

En analysant ces quatre spectres, on remarque que l'absorbance dans le domaine qui s'étend de 200-230 nm est plus importante pour le film en PLA par rapport à celui de PLA/FGO10% et on remarque que l'absorbance dans le domaine 270-400 nm tend vers zéro (absence d'absorbance).

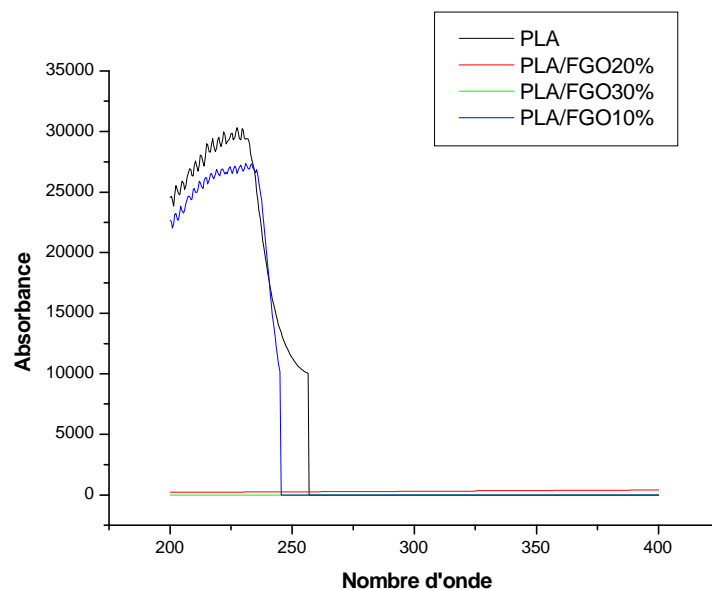


Figure III.2 : Spectres UV-Visible de la matrice PLA et des composites PLA/FGO

Cependant, les spectres d'absorbance des films PLA/FGO20% et PLA/FGO30% dans le domaine 200-400 nm tend vers zéro (absence d'absorbance). Ce résultat est attendu étant donné que le PLA est un polymère transparent et l'ajout de la fibre le transforme en matériau opaque en particulier pour les composites à 20 et 30% de FGO.

III.3 Caractérisation thermique par l'Analyse thermogravimétrique

La figure III.3, représente les thermogrammes TG de PLA et des différents composites élaborés avec la charge. On enregistre un premier palier de stabilité, qui s'étale entre 20 °C à 290°C où les échantillons sont stables thermiquement. On remarque l'absence de la faible perte de masse quasi instantanée enregistrée habituellement dans le cas des composites à renforts végétaux, attribuée à l'évaporation de l'eau absorbée à la surface. Cette absence confirme bien le bon étuvage des échantillons avant l'analyse.

A partir de la température de début de décomposition aux environ de 290 °C, les échantillons subissent une perte de masse très importante, elle est attribuée à leur dépolymérisation ou à leur dégradation.

Un troisième palier de stabilité est enregistré et il correspond à la formation du résidu.

La température de début de décomposition correspondant à 10% de la perte de masse diminue avec l'incorporation de la farine de grignon d'olive dans la matrice PLA. Elle est estimée à 313°C pour le PLA vierge, 295°C, 292°C et 288°C pour les composites 10%, 20% et 30% de la farine respectivement.

Cette diminution peut être attribuée à la dégradation de la cellulose et de l'hémicellulose de la fibre localisée entre 220 et 300°C. Plus précisément la décomposition thermique de la cellulose se produit essentiellement à partir d'une température de 250°C et se fait par dépolymérisation [74].

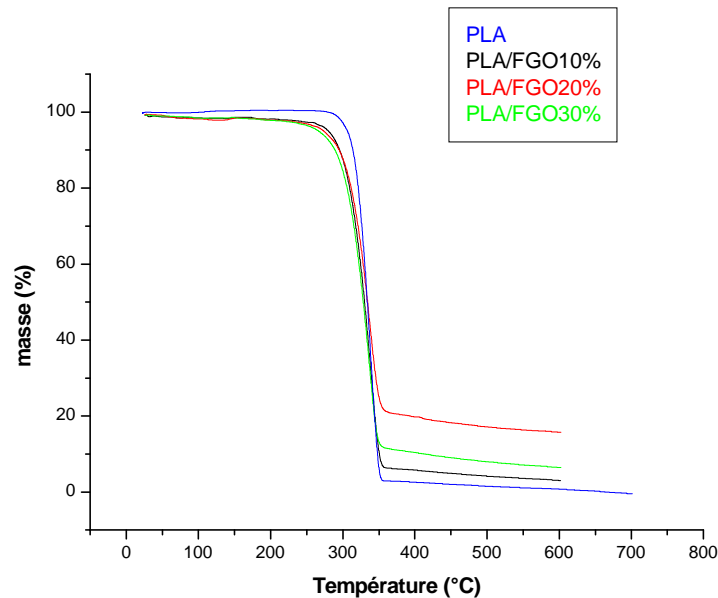


Figure III.3 : Thermogrammes TG des composites PLA/FGO et PLA vierge

La figure III.4, représente les thermogrammes DTG du PLA, et des composites F10, F20 et F30. On remarque que le comportement thermique des composites élaborés est le même que celui de la matrice PLA. La vitesse maximale de dégradation diminue avec l'incorporation de la farine de GO. La charge améliore la stabilité thermique du composite, dû à la présence de lignine qui joue le rôle de stabilisant thermique dans le PLA [75].

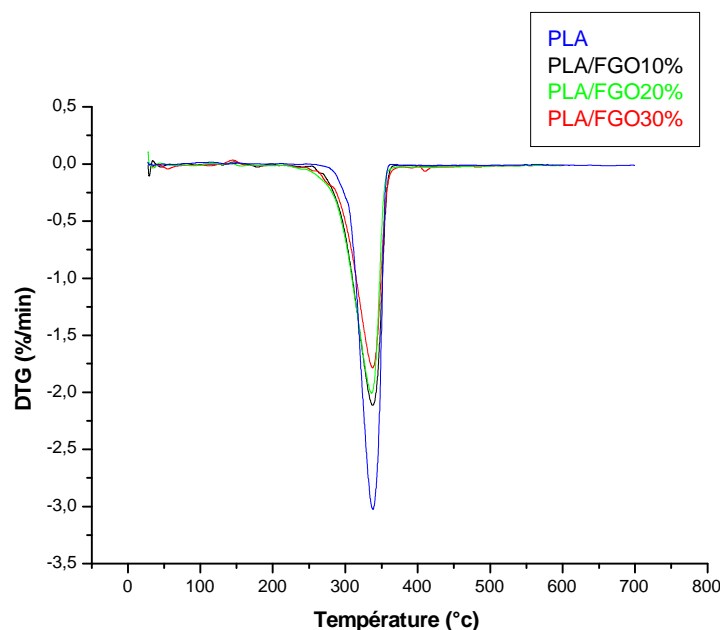


Figure III.7 : Thermogrammes DTG des composites PLA/FGO et PLA vierge

A partir des thermogrammes TG-DTG plusieurs données thermiques ont été traitées et sont résumées dans le tableau 2.

Tableau III. 2 : Comparaison des principaux paramètres thermiques des différents échantillons.

Composites	T _d (°C)	T _d 5% (°C)	T _d (50%) (°C)	T _{max} de décomposition (°C)	V _{max} de décomposition (%/min)
F0	313	306	333	338	3,02
F1	295	280	330	338	2,11
F2	292	274	335	337	2,00
F3	288	266	328	336	1,78

III.4 Test d'absorption d'eau

La figure III.8, représente l'évolution du taux d'absorption d'eau de F0, F10, F20 et F30. On peut voir clairement une augmentation du taux d'absorption d'eau avec l'incorporation de FGO dans la matrice PLA, ce qui est tout à fait attendu, du fait que la FGO est constituée de 30% de la cellulose et 18% de lignine (Habibi, 2004).

Des groupements hydroxyles de ces derniers forment avec les molécules d'eau des liaisons Hydrogène, par conséquent le taux d'absorption devient plus important comparé au PLA vierge.

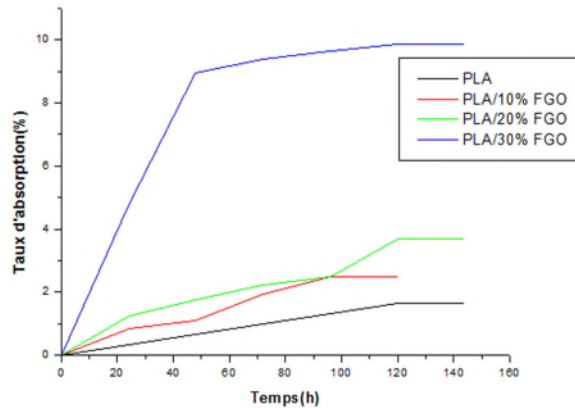


Figure III.8 : L'évolution du taux d'absorption d'eau des composites PLA/FGO et PLA vierge.

L'absorption en eau est due à l'établissement de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements libres des polymères ; l'augmentation de l'absorption en eau avec l'ajout de fibres serait donc due à une augmentation du nombre de groupements susceptibles de réagir avec les molécules d'eau suite à l'incorporation des fibres, ce qui confirme que les fibres cellulosiques sont plus hydrophiles que le PLA pur. Cette observation est cohérente avec ce qui était attendu et rapporté par la littérature [76].

Selon Alireza Shakeri, généralement l'absorption d'eau croît avec le temps d'immersion jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. Quand la teneur de la fibre augmente, le nombre de groupes OH libre de la cellulose croît, d'où l'augmentation d'absorption d'eau. Ces groupes OH libres se mettent en contact avec l'eau et forment des liaisons hydrogènes ce qui cause un gain de masse dans les composites [77].

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion Générale

Cette étude constitue une contribution à la recherche de solution sur la problématique liée à la pollution des emballages plastiques en proposant des matériaux composites 100% biodégradables issues de ressources renouvelables.

L'objectif principal de notre étude consiste à renforcer une matrice à base de PLA par une fibre cellulosique pour obtenir un matériau biocomposite et pas cher en utilisant, pour la mise en œuvre, une mini-extrudeuse pour faire les mélanges et une presse hydraulique afin d'obtenir des plaques d'une épaisseur de 2mm.

Les différentes techniques de caractérisation structurale, thermiques et effet d'absorption d'eau nous ont permis d'évaluer les propriétés des composites élaborées.

Compte tenu des résultats obtenus, on peut conclure que :

- Les résultats en infrarouge nous ont confirmés la présence des bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans la fibre de grignon d'olive (FGO) et dans le PLA et l'obtention des spectres similaires montre bien qu'il y a une bonne interaction entre la fibre et le PLA.
- L'analyse thermogravimétrique a permis de montrer que la température de début de décomposition et la vitesse maximale de dégradation diminuent avec l'incorporation de FGO. Le renfort améliore la stabilité thermique du composite, dû à la présence de la lignine qui joue le rôle de stabilisant thermique dans la matrice PLA.
- Enfin, les graphes d'essais d'absorption d'eau montrent une augmentation du taux d'absorption d'eau avec l'incorporation de FGO, due à l'augmentation de la concentration en OH dans la fibre.

A partir des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées dans la présente étude, il peut être conclu que la farine de grignon d'olive peut bien être utilisée comme renfort pour le PLA.

Références bibliographiques

- [1]:H.A,rabia, Elaboration et caractérisation des composites à matrice polymère et à renforts végétal et nanométrique lamillaire, mémoire de magister, Université de setif1, 2015.
- [2] :F.Ahlem, Influenc de la diverse modification du génet d'Espagne sur les propriétésmécaniques, rhéologique et thermiques de composites à matrice thermoplastique, mémoire de magister, université de setif1, 2014.
- [3]:F.Arrakhiz. ; El M.Achaby . ; K.Benmoussa . ; R.Bouhfid .; E.Essassi ; A.Qaiss .
Evaluation of mechanical and thermal properties of Pine cone fibers reinforced compatibilized polypropylene. Mater Design 40,528-535, 2012.
- [4]:H.Boudjema, Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables, Thèse de doctorat. UNIVERSITÉ D'ORAN 2, 2016.
- [5]:L.Averous, Biodégradable et biosourcé, l'actualité chimique n° 375-376,2014.
- [6]:E.Schwach, Etude de systèmes multi phases biodégradables a base d'amidon de lé plastifie relations structure – propriétés approche de la comptabilisation, thèse de doctorat, université de Reims – Champagne Ardenne, 2004.
- [7]:D.Gay, Matériaux composites. 3éme édition. Paris : Hermès ; 1991.
- [8]:L.Gornet, Généralités sur les matériaux composites. cel-00470296, version 1 -6 Apr 2010.
- [9]:K.Halada, Progress of ecomaterials toward a sustainable society. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 7 (3), p. 209-216, 2003.
- [10]:D. Garlotta, “A Literature Review of Poly (Lactic Acid),” Journal of Polymers andthe Environment, 9, 2, 63–84, 2001.
- [11]:H.L.Boudjema, Elaboration de matériaux composites biodégradables issus deressources renouvelables, Thèse de doctorat. UNIVERSITÉ D'ORAN 2, 2016.
- [12]:M.Hernandez avila, *Etude de mélanges ternaires epoxy/PMMA/Montmorillonite, Elaboration contrôle de la morphologie et des propriétés.* Thèse de doctorat. Institut national des sceinces appliquées LYON, 2007.
- [13]:A.Sandali, N.Rabhi. *Comportement au choc des stratifiées composites renforcées par des fibres naturelles,* mémoire de master, université Kasdi Marbah de Ouargla, 2013.
- [14]:L.Gornet, *Généralités sur les matériaux composites.* cel-00470296, version 1 - 6 Apr 2010.

Références bibliographiques

- [15]:M.Garin, *Synthèse et étude des propriétés physico-chimiques des poly (butylène succinate)s linéaire et branché*, Thèse de doctorat. Université de Reims champagneardenne,2012.
- [16]:N.Mokrani, *Préparation et étude du comportement de membranes biopolymères alginate de sodium/Chitosane*, mémoire de magister.universite m'hamed bougaraboumerdes, , 2013.
- [17]:Mario. N ; *Elaboration d'un matériau composite à base de biopolymère acide l'actique*. Thèse de doctorat, université d'Henri poincaré-Nancyl ,2008
- [18]:D. Garlotta, "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)," *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 2, 63–84, 2001.
- [19]:L, Rahmat. T, A. R et Rahman, W. A. W. A. Oxford, Elsevier Science & Technology, (Collection PDL Handbook Series), p 327, 2012.
- [20]:H.L.Boudjema, *Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables*, Thèse de doctorat.universite d'oran 2, 2016.
- [21]:E.Stevens,Green plastics, New Jersey, Princeton University Press, p243, 2002.
- [22]:Y.Guang, Lin. X, Bo. G. Poly (Lactic Acid)-Based Biomaterials :Synthesis,2012.
- [23]:28 S.Gaudin. *Etude de la durabilité photo chimique de composites bois-polymères biodégradables*. Chimie théorique et/ou physique. UniversitéBlaise Pascal-Clermont-Ferrand II,Français,2008.
- [24]:R.Drumright .E, Gruber.PR, Henton .D .E. Polylactic acid technology. *Adv.Mater*;12:1841-6, 2000.
- [25]:D.A. Garlotta, literature review of poly (lactic acid). *J Polym Environ*; 9:63-84, 2001
- [26]:M.S.Lindblad, lui Y,A.C. Albertsson ,E.Raanucci , S.Karlsson, polymers from renewable sources, *Adv. Polym. Sci.*, vol 157:139-61,2002.
- [27]:L. Avérous, et E.Pollet. *Environmental Silicate Nano- Biocomposites, Green Energy and Technology*, vol 3127-9, 2012.
- [28]:T.H. Erwin. Vink ,Karl R. Rabago, David A. Glassner, Patrick R. Gruber, *polymer Degradation and Stability*, vol 80, 403-419, 2003.
- [29]: Si Jae Park Sang Yup Lee, Tae Wan Kim, Yu Kyung Jung et Taek Ho Yang. *Biotechnol. J.*, vol 7, 199-212, 2012.
- [30]:D.Rusu, S.Boyer. Lacrampe ,F.M. Krawczak , *Handbook of Bioplastics and biocomposites Engineeringg Applications* (chap. 15, p. 397-450),2011.

Références bibliographiques

- [31]:W.G.Glasser, S.L.Sarkanen, Properties and Materials, American chemical Society, wachington, 1989.
- [32]:S.Dimitriu, polysacarides. Structural diversity and functional versatility , Marcel Dekker, Sherbrooke, Canada, 1998.
- [33]:M.Reyne, Technologie des composites, Hermes, 1998.
- [34]:D.Rutot,P.Dubois , les bio-polymères biodégradables :l'enjeu de demain, chim. Nouv ,vol 86 : 66-75 , 2004.
- [35]:L. Gornet.Généralités sur les matériaux composites. Cel-00470296, version 1-6 Apr 2010.
- [36]:S.HUGUET, *Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère*. Thèse de doctorat. Institut National Des Sciences Appliquées de LYON, 2002.
- [37]:P. Mamano, D.Chionna, I.Anguillesi, Z.Kulinski, E.Piorkowska.
Functionalization, compatibilization and properties of polypropylène composite with hemp fibres, composites science and technology, 66, 2218-2230, 2006.
- [38]:Gornet L. Généralités sur les matériaux composites. cel-00470296, version 1 -6 Apr 2010.
- [39]:S.KRIM, *Etude et caractérisation des matériaux composites à base de polypropylène chargé avec la farine de grignon d'olive*. Mémoire de Magister. Université A.MIRA BEJAIA, 2009.
- [40]:R.A.Garcia, *Amélioration de la stabilité dimensionnelle des panneaux de fibre de bois MDF par traitement physicochimique*. Faculté de foresterie et de géomatique. Université LAVAL QUEBE
- [41]:J.F.Kennedy, GO.Phillips, D.J.Wedlock and P.A. Williams, Cellulose and its derivatives, NEW YORK ELLIS HORWOOD, 1985.C, 2005.
- [42]:B.Montties,les polymères végétaux, polymères parietaux. Edition GAUTHIERVILLARDS. PARIS, 66, 1980.
- [43]:D.SEDAN, *Etude des interactions physicochimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite*. Thèse de doctorat. UNIVERSITE DE LIMOGES, 2007.
- [44]:www.pluscomposites.eu) *Les composites des matériaux d'avenir*, p.1-10.

Références bibliographiques

- [45]:A. Nefzaoui, Valorisation des sous-produits de l'olivier. Options Méditerranéennes. Série A. Séminaires Méditerranéens. 16:101-108, 1991.
- [46]:G.Taralas, M.G.Kontominas, pyrolysis of solide residues commencing from the olive oilfoodindustry for potentialhydrogen production, J.Anal.Appl.Pyrolysis, 76, 109-116, 2006.
- [47]:Conseil Oléicole International (COI) & Commission Européenne Agricole et développement rural, huile d'olives (2015-2016).
- [48]:Conseil International Oléicole (COI) (2015). Graphique II - Évolution des principaux pays producteurs d'olives de table. Newsletter - Marché Oléicole N° 95 :1-5.
- [49]:E. TSAGARIKI, N.HARRIS, Lazarides et konstantinos BP. Olives mill waste water treatment, Utilisation of By-Products and treatment of waste in the Food Industry, 2007, 3: 133-157.
- [50]:Les grignons d'olive, www.fao.org.
- [51]:N. Benyahia et K. Zein, Analyse des problèmes de l'industrie de l'huile d'olive et solutions récemment développées. Contribution spéciale de Sustainable Business Associates, Suisse, 2003.
- [52]:K.Chaabane,R.M.Berdjaoui,Utilisation de différents types de grignons d'olive dans l'alimentation des lapereaux. World Rabbit Science 5(1) :17-21,1997.
- [53]:FAO, Utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale dans le bassin Méditerranéen. Synthèse réalisée par René Sansoucy (FAO, Rome). Etude FAO production et santé animals, 43,1984.
- [54]: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. Science et technique, Olivae n°19, Janvier 1987.
- [55]:A. Nefzaoui , Valorisation des lignocelluloses dans l'alimentation des ruminants par les traitements aux alcalis. Application aux grignons d'olive. Thèse de doctorat d'Etat,Université catholique de louvain,1985.

Références bibliographiques

- [56]:C. Hammadi,Technologie d'extraction de l'huile d'olive et gestion de sa qualité. Bulletin mensuel d'information et de liaison de PNTTA, Rabat. N° 141,2006.
- [57]:A.Nefzaoui , Importance de la production oléicole et des sous-produits de l'olivier, In : Etude de l'utilisation des sous-produits de l'olivier en alimentation animale en Tunisie. Etude FAO production et santé animales, 43,1984.
- [58]:O. Kernou, Bioamélioration du grignon d'olive par culture submergée d'une souche locale de streptomyces. Mémoire de Magister de microbiologie. Université de Bejaïa 79 p, 2015.
- [59]:A. Ounas, N.Bergach, K.Ennaciri,A.Yaacoubi,A.Bacaoui. (2009). Préparation des charbons actifs à partir des déchets de l'industrie oléicole. Agriculture durable en région méditerranéenne, Rabat. 393-397,2009.
- [60]:S.Roussos,G. Praud,H.Lakhtar ,F. Aouid.Y. Labrousse, N.Belkacem ,H. Macarie . et J. Artaud , Valorisation biotechnologique des sous-produits de l'olivier par Fermentation en Milieu Solide, P 293-300,2009.
- [61]:S. Djadouf,A.Tahakourt ,N.Chelouah . et D. Merabet, Utilisation du grignon d'olive et foin comme ajouts dans la fabrication des briques de terre cuite. Séminaire International, Innovation et Valorisation en Génie Civil et matériaux de Construction, Univ de Bejaïa N° 10-051.p1-5,2011.
- [62]:S. Delsol, Evaluation du coefficient d'orientation dans les bétons renforcés de fibres métalliques. Maîtrise, Ecole Polytechnique de Montréal, 2012.
- [63]:S. Bouhank, « Effet d'absorption d'eau sur le comportement mécanique des composites PP/farine cellulosique », Mémoire de mester, faculté de technologie, Département de génie de procédés, université Ferhat Abbas Sétif, 63 p 2012.
- [64]:K.Bensalem, étude expérimentale et numérique du vieillissement hydrothermique d'un composite en polypropylène renforcé par des fibres courtes de chanvre, Université du Québec à trois-rivières, 2014.
- [65]:E. P. Plueddemann, Silane coupling agents. Plenum Press, 1991.
- [66]:A. Sandali ,N. Rabhi, comportement au choc des stratifiées composites renforcées par des

Références bibliographiques

fibres naturelles, mémoire de master, université Kasdi Marbah de Ouargla, 2013.

[67]:LY.El Hadji Babacar , Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres decellulose, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2008.

[68]:S.A, Paul ,A.Boudenne ,L.Ibos,Y.Candau ,K.Joseph et S.Thomas , « Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana science and Manufacturing,39,pp. 1582-1588,2008.

[69]:J. Gutierrez,F. Le Lay, Etude du vieillissement de composite verre résine en milieu marin. Colloque “La construction navale en composites”, 15, Paris, 7-9 décembre 1992.

[70]:N.Yahiaoui , Mémoire de magister « Etude de l’adsorption des composés phénoliques des margines d’olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.

[71]:A.Benaissa , thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d’un colorant synthétique et d’un tensioactif », Université Mentouri Constantine, 2011.

[72]:T.Dhanushka Hapuarachchi ,T. Peijs, Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites, Composites: Part A, 41:954–9632010.

[73]:MA.Sawpan , KL.Pickering , A.Fernyhough . Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites, Composites: Part A.2011; 42:1189–1196.

[74]:K.J.Heritage , J.Mann, G.Roldan,Journal of Polymer Science, Part A, Vol 1,671 685, 1963.

[75]:N.Chibani, Récupération, recyclage, réutilisation des déchets lignocellulosique dans les composites, thèse de doctorat, université de Bejaia, 2015.

[76]:BS.Ndazi , S.Karlsson , Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice

Références bibliographiques

hulls composites in water at different temperatures, express Polymer

Letters, 5. (2):119–131, 2011.

[77]:S. Aliréza, G. Ali, « water absorption and thikness swelling behavior of

polypropylene reinforced with hybrid recycled newspaper and glass fiber ».Appl.

compos. Mater, 2009.

Résumé

Dans ce travail, le poly acide lactique a été mélangé avec la farine de grignon d'olive afin d'améliorer la biodégradabilité du composite.

Le composite a soumis à diverses méthodes de caractérisation (IR, UV, ATG, DTG et l'absorption d'eau).

Les résultats obtenus confirment la capacité du renfort à améliorer les propriétés thermiques et environnementale de la matrice.

Mots clés: polylactide, farine de grignon d'olive matériau composite.

Abstract

In this work, the poly lactic acid was mixed with the olive-pomace flour in order to improve the biodegradability of the composite.

The composite was subjected to various characterization methods (IR, UV, ATG, DTG and water absorption)

The results obtained confirm the ability of the reinforcement to improve the mechanical, thermal and environmental properties of the matrix.

Key words: polylactide, olive-pomace, composite material.