

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés
Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des polymères

Présenté par

ADOUANE Kenza

HARZOUZ Lynda

Thème

Effet de la modification chimique sur les propriétés physico-mécanique des biocomposites a base du PLA/fibre d'écorce d'orange et de petit pois

Soutenue le 29/09/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
DJIDJELLI Hocine	Pr	Université de Bejaia	Président
IHAMOUCHEN Chadia	MCA	Université de Bejaia	Examineur
HAMOUR Noura	MCA	Université de Bejaia	Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

Remerciements

Avant toute chose, Nous commençons par remercier le bon Dieu tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et la patience afin de réaliser ce modeste travail.

Nos vifs remerciements s'adressent tout d'abord à notre promotrice Madame HAMOUR Noura, qui a contribué et assuré la direction de ce travail, pour tout le soutien, les orientations et la patience qu'elle a manifesté durant son encadrement tout le long de la réalisation de ce mémoire. On souhaite exprimer notre gratitude aux membres du jury le président Mr DJIDJELLI Hocine et l'examinatrice Mm IHAMOUCHE Chadia pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail en acceptant de l'examiner et de l'enrichir par ces propositions.

On tient aussi à remercier vivement les enseignants Mr AZNI Mohamed, Mm HAMMICHE Dalila et nos amies Aicha et Rabiha qui nous ont aidé pour dans la réalisation de ce travail. Et on remercie également tous les ingénieurs et techniciens du laboratoire de génie des procédés de l'université de Bejaia.

Nos grands remerciements s'adressent à nos familles pour leurs soutiens tout au long de notre cursus et pendant la réalisation de ce travail.

Enfin, nous tenons à remercier sincèrement toutes les personnes ayant de près ou de loin apporté de l'aide et encouragement.

Dedicace

*Avec un cœur plein d'amour et de fierté que je dédie ce
modeste travail*

*A mon idéal père **AbdElGhani**, ma magnifique mère **Samira**
Ma précieuse offre du dieu Que dieu tout puissant vous
garde et vous procure santé, bonheur et longue vie
inch'Allah*

*A mon très chère frère **Hakouche***

*Un frère comme on ne peut trouver nulle part ailleurs, Puisse
Allah te protéger, garder et renforcer notre fraternité. Je te
souhaite tout le bonheur du monde.*

*A mon âme sœur **Chicha**, et ma très chère **Lydia** sans
oublier la plus gentille **Zahra**,*

*A mes adorables copines **Hanane**, **ROZA**, **SIHAM**, qui m'avais
toujours soutenu et encouragé durant toutes mes années
d'études, et enfin **Yasmine** et **Djidji**.*

*A mon binôme **LYNDA**; a la mémoire de son père que dieu
l'accueille dans son vaste paradis inch'Allah.*

A tout ceux qui me sont chères et que je n'ai pas pu les cités.

Kenza

Dedicace

je dédie ce mémoire à: la mémoire de mon cher père

A celui qui m'a aidé à découvrir le 'savoir' le trésor inépuisable.

Tu as été et tu seras toujours un exemple à suivre pour tes qualités humaines.ta persévérance et ton perfectionnisme.

Des mots ne pourront jamais exprimer la profondeur de respect .ma considération .ma reconnaissance et mon amour éternel.

Que dieu réserve pour toi une place au paradis mon papa.

Ma chère mère

Affable,honorable,aimable:Tu represente pour moi le symbole de la bonté par excellence. la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Puisse Dieu le tout puissant te protéger du mal.te procurer longue vie santé et bonheur afin que je puisse te rendre un minimum de ce que je te dois.

A mon chère frère houcine qui m'a encouragé toujours dans mes études et dans ma vie et qui m'a soutenu pendant tout mes études.

A mon frère makhlouf et mes soeurs malika et son mari bouàlam, samia et son mari djamal,farida et son mari

*kamal,zahia et son mari idris ,fahima et son mari bilel ,katia
et son mari djilali et à tout les petites enfants à chère
nabil,kenza, aziza.....et à tout ma famille.*

*A mon chère bien aimé said,qui n'ont pas cessée de conseiller
encourager. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et
le bonheu*

.A mes adorables copines tanya, kamilia et amel

Ma binome kenza et sa famille

Lynda

Liste des abréviations

PLA : poly acide lactique

PLLA: Poly (L-lactide)

PHA : polyhydroxyalkanoates

PLA-g-MA : poly acide lactique greffé anhydride maléique

PDLA: POLY(D-L-Lactide)

CMO : Les Composites à Matrices Organiques

CMC : Les Composites à Matrices Céramiques

CMM : Les Composites à Matrice Métallique

σ_f : la limite de traction de la fibre

τ : est la résistance inter faciale

Lc : la longueur critique

D : le diamètre de la fibre

MA : l'anhydride maléique

SA : l'acide stéarique

HSE : l'huile de soja époxyde

F0 : aucune fibre

FNT : fibre non traité

FEONT : fibre d'écorce d'orange non traitée

FEPPNT : fibre d'écorce de petit pois non traitée

FEPPTHS : fibre d'écorce de petit pois traitée avec l'huile de soja époxyde

FTHS: fibres traitée avec l'huile de soja époxyde

IRTF : Analyse spectroscopique Infrarouge à Transformée de Fourier

ATG/DTG : Analyse thermogravimétrique

TH : Taux d'humidité

TMM : Taux de matière minérale

d_{fibre} : La densité

Δm : Taux d'absorption d'eau

OA : déformation élastique irréversible

Table des matières

Liste des figures	ix
Liste des tableaux	ix
1 Généralités sur les biopolymères	3
1.1 Introduction	3
1.2 Définition des biopolymères	3
1.3 Les familles des biopolymères	3
1.3.1 Biopolymères issus directement de la nature	4
1.3.2 Polymères synthétisés à partir de biomonomères	4
1.3.3 Biopolymères synthétisés à partir de micro-organismes	4
1.4 Production des biopolymères	5
1.5 Le Poly Acide Lactique (PLA)	6
1.5.1 Généralité sur le PLA	6
1.5.2 Synthèse du PLA	7
1.5.3 Composition structurale	8
1.5.4 Propriétés du PLA	9
1.5.4.1 Propriétés mécaniques	9
1.5.4.2 Propriétés thermiques et cristallinité	10
1.5.4.3 Propriétés rhéologiques	12
2 Les matériaux composites et les fibres végétales	13
2.1 Introduction	13
2.2 Les matériaux composites	13

2.2.1	Définition des matériaux composites	13
2.2.2	Composition des matériaux composites	13
2.2.2.1	Matrice	14
2.2.2.2	Le Renfort	15
2.2.2.3	Les charges	15
2.2.3	Mise en oeuvre des biocomposites	15
2.2.4	Facteurs influençant les composites à renfort naturel	16
2.2.4.1	Dispersion des fibres	16
2.2.4.2	Stabilité thermique des fibres naturelles	16
2.2.4.3	Longueur critique	16
2.2.4.4	Interface fibre/matrice	17
2.2.4.5	Adhésion des composites PLA/charge cellulosique	17
2.2.4.6	Modification chimique des fibres d'écorce d'orange et petits pois pour l'amélioration de l'état de surface.	18
2.3	Les fibres végétales	18
2.3.1	Classification des fibres végétales	18
2.3.2	Composition chimique des fibres végétales	19
2.3.2.1	Cellulose	20
2.3.2.2	Hémicellulose	22
2.3.2.3	la lignine	22
2.3.2.4	Extractible	24
2.3.3	Microstructure des fibres végétales	24
2.3.4	Les écorces d oranges	24
2.3.4.1	Définition des écorces d oranges	24
2.3.4.2	Composition chimiques globale des écorces d oranges	25
2.3.5	Les écorces des petits pois	31
2.3.5.1	Définition des écorces de petit pois	31
2.3.5.2	La composition chimique des cosses de petit pois	31
3	Matériaux utilisés et technique expérimentales	35
3.1	Introduction	35
3.2	Présentation des produits utilisés	35

3.2.1	Poly acide lactique (PLA)	35
3.2.2	L'agent comptabilisant	36
3.2.3	Chloroforme	36
3.2.4	Les fibres	36
3.3	Techniques expérimentales	37
3.3.1	Mode d'obtention des fibres	37
3.3.2	Modification chimique de la farine d'écorce de petits pois et d'orange	39
3.3.3	Élaboration des composites PLA/poudre d'écorce d'orange et PLA/poudre d'écorce de petits pois	39
3.3.3.1	Formulations	39
3.3.3.2	Élaboration des films PLA vierge	40
3.3.3.3	Élaboration des biocomposites	40
3.4	Techniques de caractérisation	43
3.4.1	Caractérisation des fibres traités et non traités	43
3.4.1.1	Le taux d'humidité	43
3.4.1.2	Taux de matière minérale totale	43
3.4.1.3	La densité	44
3.4.1.4	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)	44
3.4.1.5	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	47
3.4.1.6	Test d'absorption d'eau	47
3.4.1.7	Test de traction	48
4	Résultats et discussion	51
4.1	Introduction	51
4.2	Caractérisation de la fibre d'écorce d'orange et petit pois modifiée. . .	51
4.2.1	Détermination du taux d'humidité	51
4.2.2	taux de matière minérale totale	52
4.2.3	Détermination de la densité	52
4.2.4	Analyse structurale par spectroscopie IRTF pour les deux fibres petites pois et d'orange	53

4.2.5	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	55
4.3	Caractérisations des biocomposites PLA/fibre d'orange et PLA/fibre de petits pois	60
4.3.1	Analyse structurale par spectroscopie IRTF	60
4.3.2	Test d'absorption d'eau	62
4.3.3	Test de traction	65
	Conclusion	69
	Bibliographie	71

Liste des figures

1.1	Organigramme des différentes familles de biopolymères [6]	5
1.2	Capacité de production mondiale des bioplastiques[7]	6
1.3	Méthode d'obtention de l'acide lactique à partir de l'amidon[10]	7
1.4	Principales méthodes de synthèse du PLA [17].	8
1.5	Principales méthodes de synthèse du PLA [17].	9
1.6	Module d'Young et flexion de quelques polymères[25].	10
1.7	Thermogramme du PLLA affichant les zones de transition vitreuse, cristallisation froide, cristallisation à l'état fondu et avant fusion[29].	12
2.1	Représentation schématique d'un matériau composite [37].	14
2.2	Classification des différents types de fibres naturelles[56]	19
2.3	Structure chimique de lacellulose [58]	20
2.4	Morphologie d'une microfibrille cellulosique[59].	21
2.5	Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires entre deux chaînes celluloses[61]	21
2.6	Structures chimiques des unités de base de l'hémicellulose[63]	22
2.7	Présentation des trois unités composant la lignine [64].	23
2.8	L'écorce d'orange	25
2.9	Structure chimique du limonène[67].	26
2.10	Structure Du phénol.[70]	28
2.11	Structure chimique de l'acide p-coumarique[67].	28
2.12	Structure chimique de base des flavonoïdes [69].	29
2.13	Structure chimique des tannins condensés (a) et des tannins hydrolysables(b).	30

2.14	Structure de l'acide ascorbique.[70]	30
2.15	Ecorces de petit pois	31
3.1	les écorces séchées dans l'étuve à 80°C pendant 24h.	37
3.2	Les étapes de broyage et les poudres obtenues.	38
3.3	Installation de la modification chimique des fibres.	39
3.4	installation de la préparation des biocomposites.	41
3.5	les différents films obtenus	42
3.6	Spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU FTIR- 8400S.	45
3.7	préparation des échantillons : a : une balance, b : 0,001 g de poudre de fibre naturelle et 0.2g KBr, c : mélange (KBr + poudre de fibre naturelle).	46
3.8	Presse à vide.	46
3.9	Les pastilles des échantillons.	47
3.10	L'appareil d'analyse ATG/DTG.	47
3.11	Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères.	49
3.12	Photo de la machine de traction utilisée.	49
4.1	Spectre IRFT de la poudre d'écorce de petits pois non traité et traité HS	54
4.2	Spectre IRFT de la poudre d'écorce d'orange non traité et traité HS.	55
4.3	Thermogrammes ATG des fibres EPPNT et EPPTHs	56
4.4	Thermogrammes ATG des fibres EONT et EOTHs	57
4.5	Thermogrammes DTG des fibres EPPNT et EPPTHs.	58
4.6	Thermogrammes DTG des fibres EONT et EOTHs	59
4.7	Spectres IRTF du PLA et des biocomposites PLA/ Fibre EPP.	61
4.8	Spectres IRTF du PLA et des biocomposites PLA/ Fibre EPP.	62
4.9	Variations du taux d'absorption d'eau par le PLA et des biocomposites.	64
4.10	Variations du taux d'absorption d'eau par le PLA et des biocomposites.	64
4.11	Evolution de la contrainte à la rupture des biocomposites : F1 : PLA vierge, F2 : Fibre d'écorce d'orange, F3 : Fibre d'écorce de petit pois	66
4.12	Evolution de l'allongement à la rupture des biocomposites : F1 : PLA vierge, F2 : Fibre d'écorce d'orange, F3 : Fibre d'écorce de petit poids	67

4.13 Evolution du module d'Young des biocomposites : F1 : PLA vierge, F2 : Fibre d'écorce d'orange, F3 : Fibre d'écorce de petit poids	68
---	----

Liste des tableaux

1.1	Comparaison des propriétés du PLA avec celles de polymères synthétiques d'origine fossile [23].	10
2.1	Composition chimique globale des écorces d'orange (g/100gMS) [67].	25
2.2	Composition en fibres des écorces d'oranges.[67]	27
2.3	Composition en minéraux des écorces d'orange [67].	27
2.4	Teneurs en caroténoïdes des écorces d'orange ($\mu\text{g/gMS}$) [67].	27
2.5	Composition chimique de cosse de pois (g/100g de matière sèche) [72]	32
3.1	Caractéristiques physico-chimiques du PLA 7001D	36
3.2	Principales caractéristiques du chloroforme.	36
3.3	Codes et compositions massiques des différentes formulations PLA/fibre.	40
4.1	taux d'humidité	52
4.2	taux de matière minérale totale	52
4.3	Caractéristiques physico-chimiques du PLA 7001D	52
4.4	Principales bandes d'absorptions des fibres [76].	53
4.5	résultats obtenus dans l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG. . . .	56

Introduction

Depuis l'avènement des matières plastiques leur marché n'a cessé de prendre de l'ampleur. En effet, leurs divers propriétés intéressantes et modulables ont fait qu'ils trouvent des applications dans d'innombrables secteurs allant de l'emballage jusqu'à l'aéronautique. Toutefois, la prise de conscience environnementale quant à leur persistance dans la nature ainsi que la raréfaction des énergies fossiles dont ils dépendent, ont orienté les chercheurs vers des matériaux plus respectueux de la nature.

Les fibres végétales naturelles sont de plus en plus étudiées et utilisées comme renforts pour les composites. L'Algérie dispose d'importantes réserves de fibres végétales, qui permettent de valoriser non seulement les ressources locales, mais aussi les matériaux et technologies soucieux de la protection de l'environnement. Au cours des dernières années. L'un des principaux défis du développement des composites est le remplacement des matrices de ressources non renouvelables par des plastiques d'origine biologique et biodégradables. L'utilisation des bioplastiques devient de plus en plus importante [1].

C'est au croisement de ces deux concepts que sont apparus les biocomposites. Effectivement, la volonté de produire mieux et surtout " Bio " a lancé cette nouvelle classe de matériaux aux devants de la scène internationale. Néanmoins, Leur croissance rencontre beaucoup d'entraves. En effet, les natures différentes des polymères hydrophobes et des renforts hydrophiles, induisent à des interfaces aux propriétés réduites. Ainsi, élaborer des biocomposites ayant une bonne adhésion interfacial est d'un intérêt majeur.

Le poly acide lactique (PLA) a d'excellentes propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques et est l'un des candidats les plus prometteurs pour une utilisation comme matrice pour les mélanges biocomposites. C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent travail. Ce dernier, visant à élaborer un biocomposite à base de polyacide lactique renforcés aux fibres des écorces d'orange et de petits pois qui sont issue d'une source abondante et renouvelable.

Le manuscrit s'organise sous forme de 04 chapitres :

Le premier chapitre traite essentiellement les matériaux biopolymères. En premier lieu, nous proposons un rappel sur les biopolymères, en particulier le PLA : on rappellera quelques définitions, les différentes familles des biopolymères et leur production. Nous exposons dans une seconde partie, le polyacide lactique, sa synthèse, sa composition structurale, ces propriétés et ces différents domaines d'applications[2].

Le deuxième chapitre est divisé en deux parties principales, la première décrit les matériaux composites, leur définition, leurs compositions ainsi que les facteurs influençant les composites à renfort naturel. La deuxième partie couvre des généralités sur les fibres végétales, leur classification, leur composition chimique, et leur microstructure, les types de matériaux (fibres naturelles) utilisés pour la préparation de nos mélanges à base de PLA : fibres d'écorces d'oranges, fibres des écorces des petits pois.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des différents matériaux utilisés, les protocoles expérimentaux suivis ainsi que les différentes techniques d'analyse.

Le dernier, présente les résultats obtenus avec une discussion.

Le mémoire se termine par une conclusion générale, quelques perspectives et une liste de références bibliographiques.

Généralités sur les biopolymères

1.1 Introduction

Depuis quelques années, les termes biopolymère, polymère biosourcé ou encore polymère biodégradable sont au coeur de notre société mais il convient de ne pas les confondre. 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 [3].

1.2 Définition des biopolymères

Aujourd'hui, le terme biopolymère regroupe les polymères "issus de ressources renouvelables" et les polymères dits "biodégradables". Le premier aspect est défini par des normes (ASTM, 2005). Cette dernière repose sur une méthode de mesure de la teneur en carbone de la biomasse. Les termes " biosourcé " ou " issu de ressources naturelles " ou encore " issu de ressources renouvelables " s'appliquent aux polymères dont la majorité de leurs constituants sont issus de la biomasse. La source peut être végétale ou animale. Le terme s'applique aussi bien aux polymères extraits directement de la biomasse (amidon, chitine, PHA) qu'aux polymères obtenus par polymérisation de monomères naturels (PLA) [4].

1.3 Les familles des biopolymères

Les biopolymères classés en trois familles : les biopolymères issus directement de la nature, les polymères synthétisés à partir de biomonomères et les biopolymères synthétisés à partir de micro-organismes [5].

1.3.1 Biopolymères issus directement de la nature

Les biopolymères issus directement de la nature les plus connus sont la cellulose et la lignine. Ils sont présents dans les plantes dans les organes de structure. La cellulose est le biopolymère le plus important sur la planète grâce à la photosynthèse des végétaux. La biomasse en produit environ 200 milliards de tonnes par an et 3% seulement sont actuellement exploités [5].

1.3.2 Polymères synthétisés à partir de biomonomères

Ce sont des polymères fabriqués classiquement comme tous les plastiques, mais avec des molécules issues de la nature. Citons le polyacide lactique (PLA) qui est fabriqué à partir d'acide lactique lui-même obtenu à partir du glucose issu de l'amidon de maïs par exemple. Ce PLA correspond aux deux tiers des biopolymères industriellement et présente l'avantage d'être rigide et transparent. [5].

1.3.3 Biopolymères synthétisés à partir de micro-organismes

Il s'agit principalement des polyhydroxyalkanoates (PHA) fabriqués par des micro-organismes particuliers nourris du sucre. La production en batch limite encore leurs applications en raison de prix trop élevés. Toutefois, la possibilité d'avoir une large gamme de propriétés en fait les biopolymères de l'avenir (cinq à dix ans) [5]. Les différentes familles des biopolymères sont présentées dans la figure 1.1 .

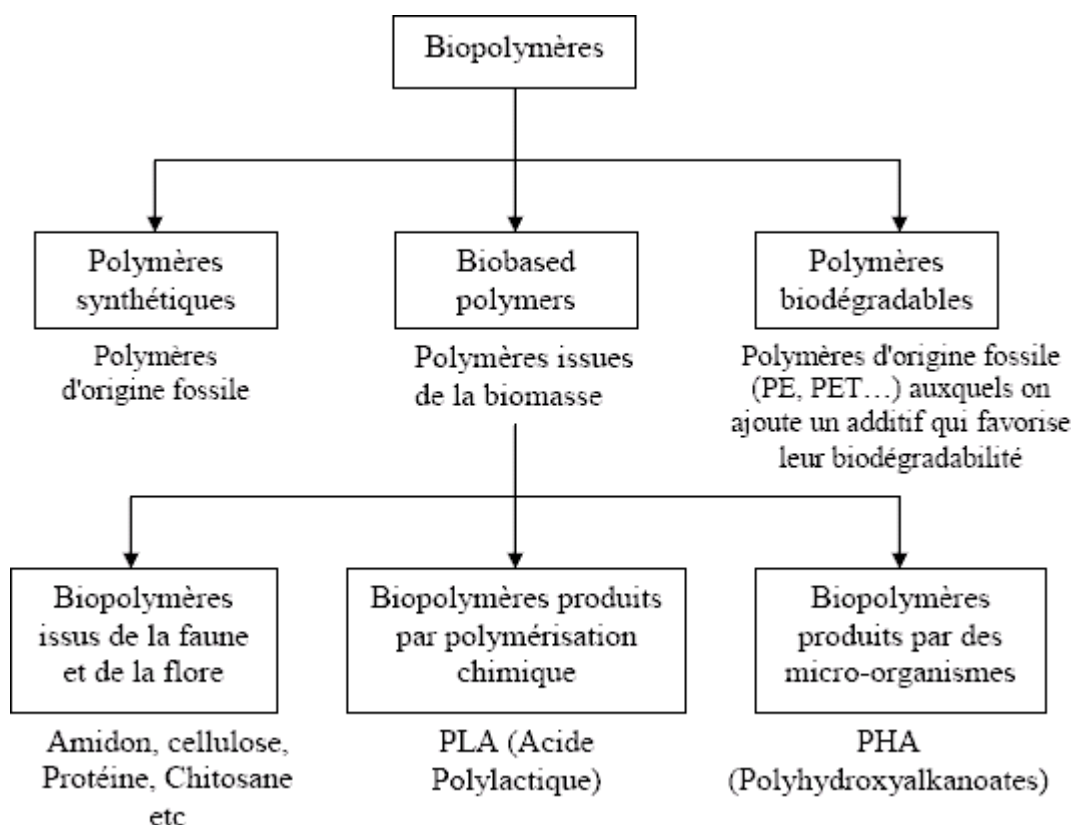


Figure 1.1 : Organigramme des différentes familles de biopolymères [6]

1.4 Production des biopolymères

Les biopolymères constituent une bonne alternative en vue de remplacer les plastiques conventionnels par des matériaux capables de se dégrader après leur utilisation sans aboutir à une augmentation de la teneur en CO_2 atmosphérique. Les biopolymères constituent donc un domaine en plein essor, comme en témoigne l'augmentation de leur capacité de production (figure 1.2). La capacité de production des bioplastiques à l'échelle mondiale devrait passer d'environ 4,1 million de tonnes en 2016 à approximativement 6,1 millions de tonnes en 2021.

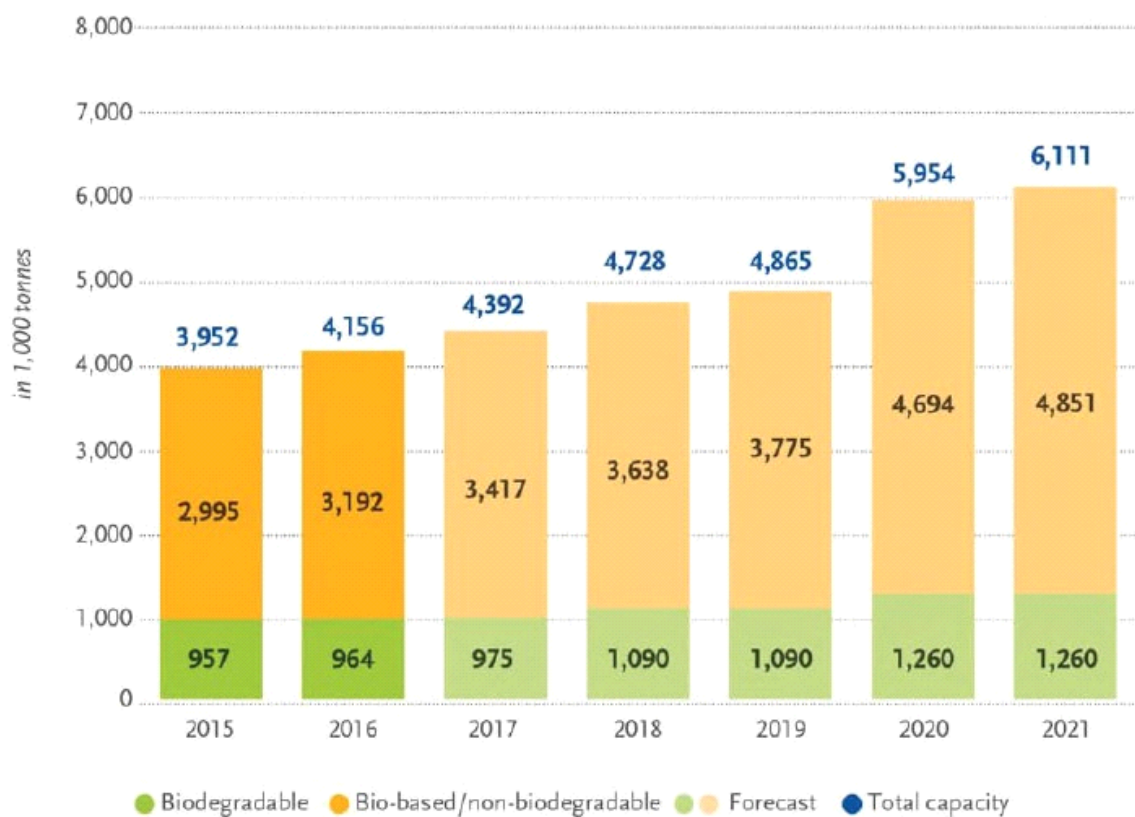


Figure 1.2 : Capacité de production mondiale des bioplastiques[7]

1.5 Le Poly Acide Lactique (PLA)

1.5.1 Généralité sur le PLA

Le PLA, est un polymère connu depuis de nombreuses années dans le domaine des applications médicales, Ce secteur d'application ayant été développé suite à la biocompatibilité entre ce polymère issu de l'acide lactique et l'être humain. Du fait des développements technologiques et des optimisations en terme de procédé, le PLA est aujourd'hui disponible pour des marchés de grande diffusion comme l'emballage, les objets mono-usages, les fibres, etc. De nouveaux développements, en termes de produit, sont en cours et devraient permettre, dans un avenir proche, au PLA d'être plus présent dans les applications durables comme le secteur automobile, les revêtements de sol ou l'électronique [8]. La première tentative de synthèse de

l'acide poly lactique ou poly lactique (PLA), un polyester aliphatique hydrolysable, fut réalisée par Pelouze en 1845, l'actique était alors condensé en distillant l'eau pour former des PLA de faibles masses molaires. Les premières synthèses de polyesters biodégradables de hautes masses molaires n'apparaîtront qu'en 1932 [9]. Le PLA peut être produit à partir de ressources renouvelables, comme le maïs ou les betteraves, L'amidon extrait de ces ressources est successivement transformé en dextrose par hydrolyse enzymatique puis en acide lactique par un procédé de fermentation cet acide lactique est le composé de base permettant la synthèse du PLA (figure 1.3).

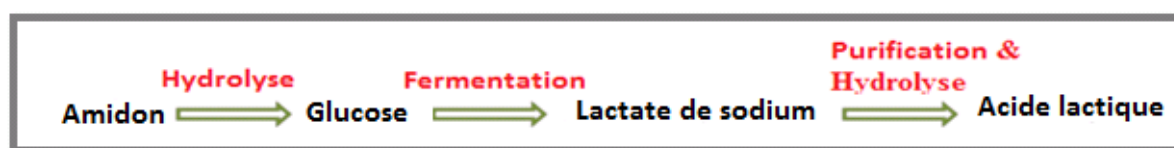


Figure 1.3 : Méthode d'obtention de l'acide lactique à partir de l'amidon[10]

1.5.2 Synthèse du PLA

Deux principales méthodes de synthèse sont utilisées pour obtenir du PLA : la polycondensation directe de l'acide lactique effectuée par Carothers [11] et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) [12]. Dans la première méthode, le PLA est synthétisé par polycondensation directe de l'acide lactique à l'aide des groupes hydroxyle et carboxyle, en présence d'un catalyseur et à pression réduite. Cependant, comme toute polymérisation par étape, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères de faibles masses molaires en raison de la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur. Dès lors, il est nécessaire d'avoir recours à des agents de couplage ou des additifs favorisant l'estérification, ce qui entraîne un coût important [13]. La méthode de synthèse du PLA la plus utilisée industriellement est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, car elle présente l'intérêt d'avoir un meilleur rendement. Dans un premier temps, un prépolymère est produit par polycondensation de l'acide lactique sous vide à haute température ; puis le lactide est obtenu par dépolymérisation catalytique de ces chaînes courtes de PLA sous pression réduite [14]. On obtient alors un mélange de différents dimères cycliques : le L-lactide, le D-lactide et le méso-lactide. Les différents pourcentages des isomères de lactide formés dépendent de l'isomère d'acide lactique, de la température et du catalyseur utilisé [15]. Après purification, le lactide est utilisé pour la production du PLA de haute masse molaire par polymérisation par ouverture de cycle catalysée. Un grand nombre de catalyseurs peuvent être

utilisés : on peut citer notamment les complexes à base d'étain [16]. En contrôlant le temps de séjour, la température et le type de catalyseur, il est possible de contrôler le rapport des unités D- et L-lactique dans le polymère final [15].

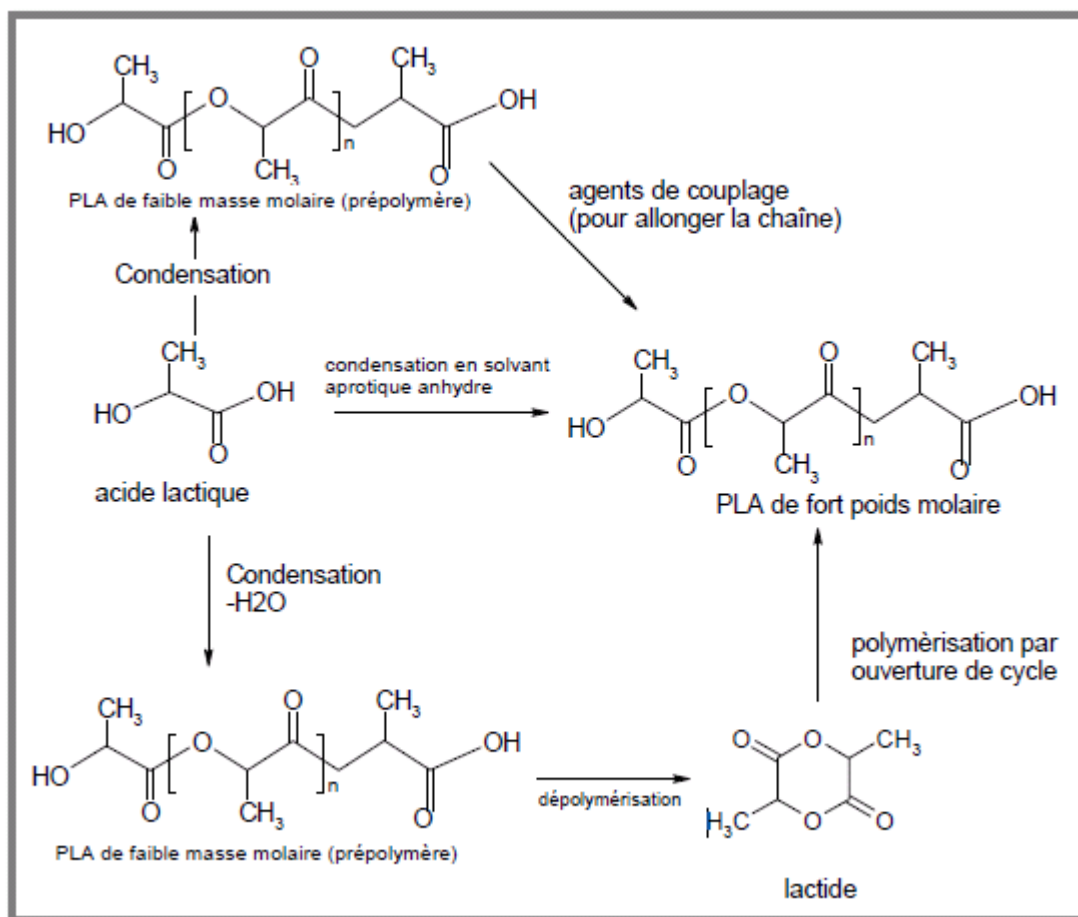


Figure 1.4 : Principales méthodes de synthèse du PLA [17].

1.5.3 Composition structurelle

La proportion des monomères (L ou D) conditionne les propriétés du PLA. Un PLA possédant 100% d'acide L-lactique pourra atteindre un taux de cristallinité très élevé (70%) avec un point de fusion voisin de 180°C. L'incorporation d'acide D-lactique diminue très rapidement le taux de cristallinité et la température de fusion des cristaux. Cependant, le fait d'abaisser le point de fusion d'un polymère peut être bénéfique en permettant une mise en oeuvre à plus basse température. Cette aptitude minimise en effet les risques de dégradation du PLA par hydrolyse ou oxydation[18].

Le lactide est un dimère chiral qui possède deux carbones asymétriques, il est donc possible, comme l'illustre la (figure I.5), d'obtenir trois types de lactides : LL-lactide, le DD-lactide et le méso-lactide (LD-lactide).

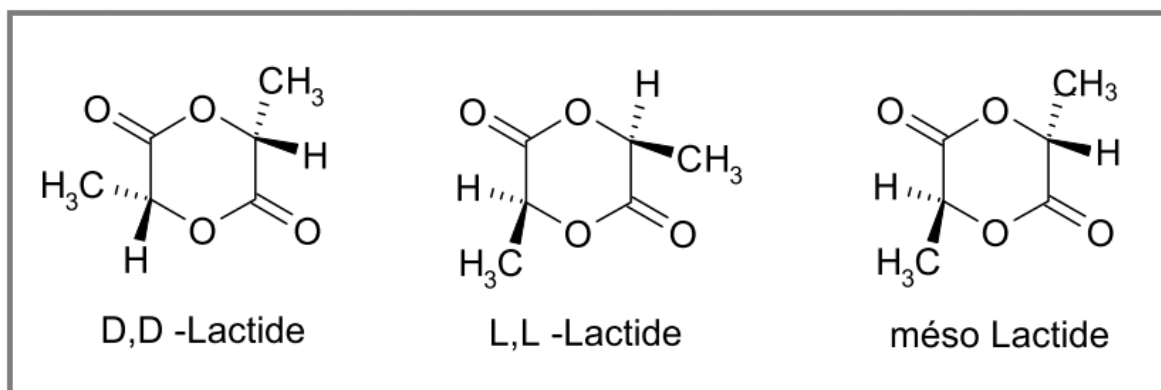


Figure 1.5 : Principales méthodes de synthèse du PLA [17].

1.5.4 Propriétés du PLA

1.5.4.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PLA ont été étudiées par divers chercheurs [19,20]. Le PLA a un module de Young élevé et une haute contrainte à la rupture, mais il manque de ténacité qui peut être améliorée par mélange avec d'autres polymères, par copolymérisation ou par modification structurale. Le PLA a des propriétés mécaniques semblables à celles du polystyrène [21]. La comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec celles des autres polymères synthétiques est présentée dans le tableau 1-1 ;Perego et col [22], ont constaté une augmentation de près de 20% dans le module d'élasticité pour le poly (L- acide lactique) par rapport au poly (D, L- acide lactique), en outre ils ont démontré que la résistance a été forcément influencé par la cristallinité.

Tableau 1.1 : Comparaison des propriétés du PLA avec celles de polymères synthétiques d'origine fossile [23].

Propriétés	PLA	PS	PET
Masse volumique (kg/m^3)	1.25	1.04	1.3
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	170	150-170	250
Température de transition vitreuse ($^{\circ}\text{C}$)	60	100	80
Module (GPa)	3	3-3.4	2.4
Contrainte à la rupture (MPa)	40-60	40-60	59
Déformation (%)	2.5	1-4	13-16
Biodégradable	oui	non	non

Le PLA de masse moléculaire élevée présente une résistance mécanique importante, par exemple, l'augmentation de la masse moléculaire de PLLA de 23 à 67 KDa, la résistance à la flexion sera augmentée de 64 à 106 MPa, mais la résistance à l'étirement reste la même 59 MPa[23]. L'augmentation de la masse moléculaire de PDLA de 47.5 à 114 KDa, la résistance à la flexion et la résistance à l'étirement seront augmentées de 49 à 53 MPa et de 84 à 88 MPa respectivement. De plus, la résistance au choc et la température de ramollissement vicat augmente avec l'augmentation de la masse moléculaire et la cristallinité[24,20].

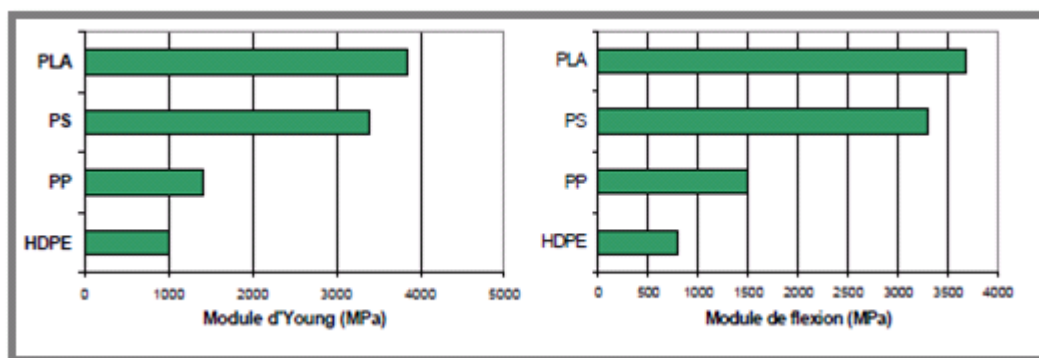


Figure 1.6 : Module d'Young et flexion de quelques polymères[25].

1.5.4.2 Propriétés thermiques et cristallinité

Les homopolymères PLLA et PDLA peuvent développer une structure cristalline alors qu'un polymère atactique dont la teneur en isomère L- acide lactique est in-

férieure à 93% reste amorphe [19,25]. L'homopolymère isotactique PLLA, synthétisé uniquement à partir de L-lactide, et le copolymère PLA dérivant de plus de 93% d'acide L-lactique sont semicristallins, alors que ceux en contenant entre 50 et 93 % sont totalement amorphes. Les PLA semi-cristallins présentent une température de transition vitreuse (T_g) variant de 50 à 59°C et une température de fusion (T_f) qui se trouve entre 159 à 178°C [25]. Les copolymères de PLA avec des taux importants d'isomères D ont une température de fusion plus faible et une vitesse de cristallisation beaucoup moins élevée ; ils sont totalement amorphes à partir d'un taux d'isomère D compris entre 12 et 15% [26]. Le méso-PLA est un polymère amorphe présentant une T_g de 50 à 55°C [27]. Le taux de cristallisation du PLLA est plutôt lent et dépend de son poids moléculaire et sa pureté énantiomérique. Ce matériau cristallise généralement entre 85 et 150°C, mais son plus fort taux de cristallisation se produit entre 95 et 115°C [28]. D'autre part, la T_f du PLLA varie en fonction du poids moléculaire, du taux de L-lactide et des cristaux formés au cours de la cristallisation. Il est ainsi possible de réduire considérablement la température de fusion en ajoutant du D-lactide dans la structure du polymère [25]. Le PLA subit plusieurs transitions de phase lors d'une rampe de température en fonction de sa teneur en acide L-lactique, son degré de cristallinité et son procédé de préparation (figure 1.7). La cristallisation depuis l'état fondu ou à partir d'une solution mène à la formation de la forme α , qui est la plus commune. Une autre forme cristalline a aussi été trouvée et il s'agit d'une forme désordonnée, nommée α' , qui est obtenue à une température de cristallisation inférieure à 90°C, alors que le PLLA cristallise selon la forme α pour une température supérieure à 120°C. Il a été montré que la phase α se transforme en phase α' pendant le chauffage, entraînant lors de mesures de DSC, l'apparition d'un petit pic exothermique avant la fusion de la phase α [28].

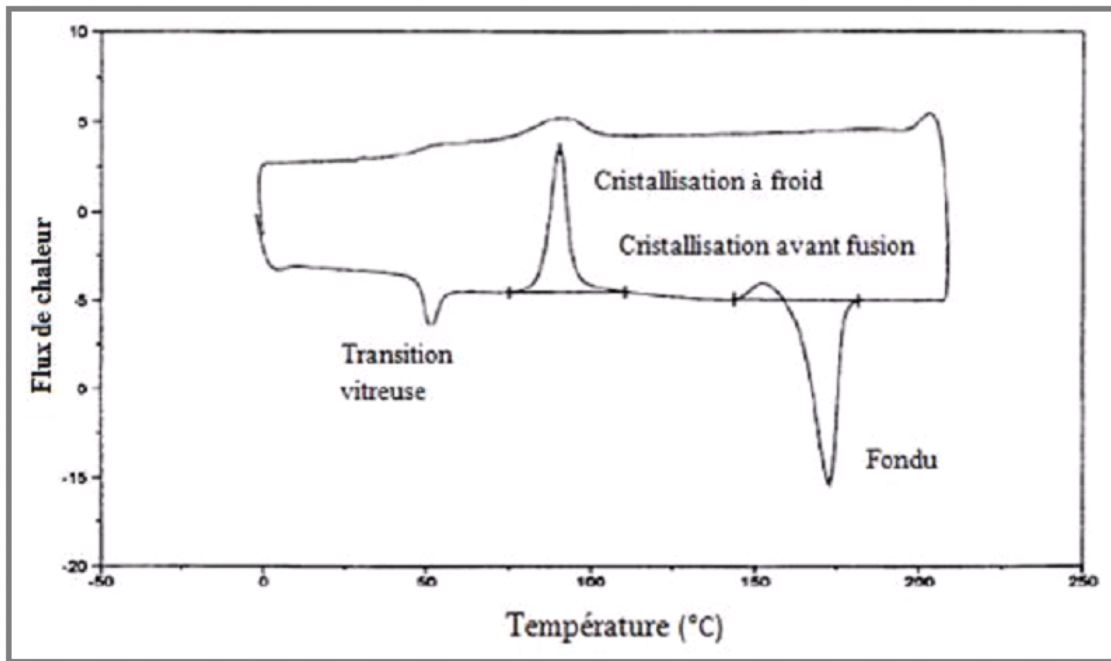


Figure 1.7 : Thermogramme du PLLA affichant les zones de transition vitreuse, cristallisation froide, cristallisation à l'état fondu et avant fusion[29].

1.5.4.3 Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques du PLA, ont un profond effet sur la façon dont le polymère s'écoule lors de sa transformation, elles dépendent de la température, la masse moléculaire et le taux de cisaillement. Le PLA semi-cristallin a une viscosité de cisaillement supérieure de celle du PLA amorphe [30]. La température du travail du PLA dépend de sa viscosité de fusion, qui dépend à son tour de la masse moléculaire moyenne, du rapport L/D, du taux de cisaillement, du type de traitement et de la quantité de plastifiant [31].

Les matériaux composites et les fibres végétales

2.1 Introduction

2.2 Les matériaux composites

D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer, toutes les propriétés souhaitées en terme de rigidité, résistance mécanique, ou autre propriété physico-chimique, électrique. C'est pour cela, qu'on s'oriente de plus en plus vers les matériaux composites [32].

2.2.1 Définition des matériaux composites

Les matériaux composites sont des matériaux solides constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'association confère à l'ensemble des propriétés qu'aucun des composants pris séparément ne possèdent [33].

2.2.2 Composition des matériaux composites

La nature de la matrice est un de ces critères qui permet de répartir les composites en trois grandes familles : Les Composites à Matrices Organiques (CMO) qui constituent aujourd'hui la très grande majorité des composites industriels (résine thermodurcissable ou thermoplastique). Les Composites à Matrices Céramiques (CMC) réservés aux applications de technologie de pointe en travaillant à haute température (peuvent être utilisés au-delà de 1000°C) comme le spatial, le nucléaire et le militaire, ainsi que le freinage (freins carbone). Les Composites à Matrice Métallique (CMM) dont le domaine d'utilisation en température allant jusqu'à 600°C, intéressent

les concepteurs des industries automobiles, électroniques et de loisirs pour répondre à des exigences mécaniques spécifiques.[34,35] En générales constituants principaux d'un matériau composite sont :

- La matrice.
- Le renfort.
- Les charges et les additifs [36].

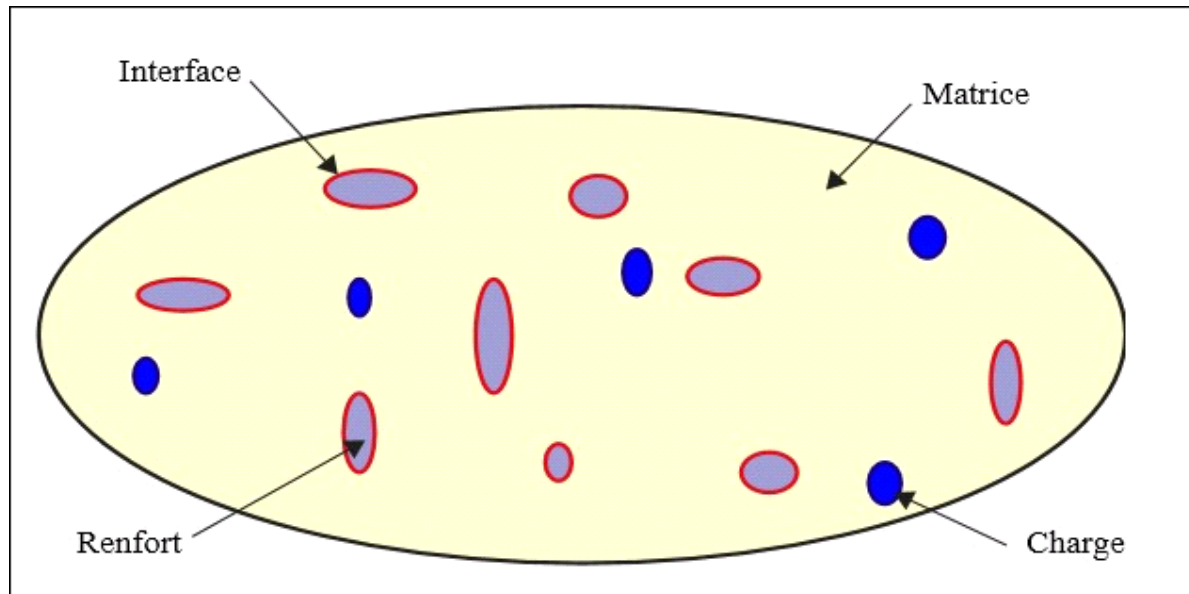


Figure 2.1 : Représentation schématique d'un matériau composite [37].

2.2.2.1 Matrice

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres, lie les fibres du renfort entre eux et assure la répartition de la contrainte c'est "l'emballage". Les matrices doivent présenter une bonne compatibilité avec le renfort. En outre, elles doivent avoir une masse volumique faible de manière à conserver aux matériaux composites des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées. Trois catégories de ces matières plastiques peuvent cependant être distinguées :

- Les polymères thermoplastiques (cristallins, semi-cristallins ou amorphes).
 - Les polymères thermodurcissables (amorphes). Les élastomères (amorphes).
- [38]

2.2.2.2 Le Renfort

Le renfort du matériau composite est le constituant qui va supporter la plus grosse partie des efforts mécaniques. Il peut se présenter sous différentes formes :

- particulaires, charges sous forme de microbilles, de fibres broyées, d'écailles ou de poudre micro ou nano particulaire.
- Fibres courtes, pour les renforts surfaciques non texturés tel que le mat.
- Fibres continues pour les renforts texturés tels que les tissus (taffetas, sergé et satin,...),ou les renforts unidirectionnels tels que les nappes. [39]

2.2.2.3 Les charges

on distingue deux catégories de charges :

- Charges renforçantes :l'objet de l'incorporation de charges renforçantes est d'améliorer les caractéristiques mécaniques.elles peuvent être classées suivant leur forme géométrique en :Charges sphériques ,Charges non sphériques
- Charges non renforçantes :les charges non renforçantes ont pour rôle soit de diminuer le coût des composites en conservant leurs performances, soit d'améliorer certaines propriétés.Parmi ces classes on trouve :les Charges de faible coût,Charges ignifugeantes,Charges conductrices et antistatiques.[36]

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

- Lubrifiants et agents de démoulage.
- Pigments et colorants.
- Agents anti-retrait.
- Agents anti-ultraviolets [40].

2.2.3 Mise en oeuvre des biocomposites

En générale, il est possible d'appliquer les procédés classiques de mise en oeuvre des polymères aux biocomposites tel que la méthode casting toutefois les plus communs sont : l'extrusion, le moulage par injection et le moulage au contact etc. Cependant, certaines précautions doivent être prises. Dans le cas de fibres courtes, par exemple, (de 500 microns à 5mm en général) il est nécessaire d'effectuer un pré-mélange afin de faciliter l'alimentation qui peut être compliquée surtout en présence de forts taux de charge [41].

2.2.4 Facteurs influençant les composites à renfort naturel

2.2.4.1 Dispersion des fibres

La dispersion des fibres dans un matériau composite est un facteur important pour garantir de bonnes propriétés mécaniques. Une mauvaise répartition se traduit par la présence d'agglomérats des fibres. Ainsi, des zones riches en fibres ou en matrice apparaissent, aléatoirement réparties et possèdent de mauvaises propriétés. Pour garantir une bonne dispersion des fibres dans le composite, il est essentiel d'éliminer ou de limiter les agglomérats. Un bon mouillage est obtenu lorsque chaque fibre est totalement enrobée de matrice. L'extraction des fibres naturelles à partir des plantes n'aboutit généralement pas à des fibres unitaires totalement séparées. Il existe toujours des faisceaux où les fibres sont collées entre elles avec de la pectine et de la lignine. La séparation des fibres unitaires peut être effectuée par alcalisation [42]. De plus, l'incorporation des fibres naturelles (polaires) dans une matrice thermoplastique telle que le polypropylène (apolaire), peut conduire à la formation d'agglomérats de fibres à cause des fortes liaisons hydrogènes intermoléculaires. Des agents chimiques tels que l'anhydride acétique [43] et l'acide stéarique [44] permettent de réduire la polarité des fibres naturelles et de les rendre ainsi plus compatibles avec les matrices thermoplastiques. De plus, il est possible de mieux séparer les fibres et garantir une bonne dispersion dans la matrice, pendant la phase de mise en oeuvre, par injection ou extrusion [45].

2.2.4.2 Stabilité thermique des fibres naturelles

Un des principaux inconvénients dans l'utilisation des fibres naturelles comme renfort dans les matériaux composites réside dans la limitation de la température de mise en oeuvre autorisée. En effet, une mise en oeuvre à des températures supérieures à la température de dégradation pourraient affecter les propriétés des composites. Les problèmes de stabilité thermique et de dégradation de ces fibres sont bien connus. La dégradation thermique commence à se produire à des températures de l'ordre de 200°C. Il est tout de même possible d'utiliser des températures plus élevées pendant de courtes durées. Des traitements chimiques, tels que l'alcalisation et autres, peuvent améliorer la résistance thermique des fibres lignocellulosiques [46].

2.2.4.3 Longueur critique

Le facteur de forme (longueur/diamètre) est un paramètre important dans un matériau composite à fibres discontinues. On définit le facteur de forme critique comme

étant le facteur de forme minimal qui permet d'atteindre la contrainte limite de la fibre [47]. Si dans un système composite le facteur de forme est inférieur à la valeur critique, le transfert de charge entre fibre et matrice sera insuffisant et les fibres ne sont pas sollicitées jusqu'à leurs contraintes limites. La fibre sera donc extraite de la matrice avant d'être entièrement sollicitée. Dans le cas contraire, si les longueurs des fibres sont trop importantes, leur dispersion pendant la mise en oeuvre devient problématique à cause des agglomérations des fibres. Le facteur de forme critique ne dépend pas seulement des propriétés de la fibre et de la matrice, mais aussi de la qualité de l'interface fibre/matrice. En effet, la charge est transmise par la matrice aux fibres par cisaillement le long de l'interface. Le facteur de forme peut être évalué en utilisant cette équation[47] :

$$\frac{L_c}{D} = \frac{\sigma_f}{\tau} \quad (2.1)$$

Où L_c est la longueur critique, D est le diamètre de la fibre, σ_f est la limite de traction de la fibre et τ est la résistance interfaciale.

2.2.4.4 Interface fibre/matrice

La liaison entre fibre et matrice dépend généralement de l'arrangement atomique et moléculaire ainsi que des compositions chimiques de la fibre et de la matrice. Cependant, les propriétés morphologiques et la capacité de diffusion de chaque matériau sont aussi à prendre en compte dans la compréhension des phénomènes interfaciaux. Plusieurs facteurs peuvent donc influencer l'interface et le transfert de charge entre fibre et matrice. Généralement, il s'agit de la contribution de plusieurs facteurs. Afin d'améliorer l'adhésion fibre/matrice, la fibre est traitée chimiquement ou physiquement. Dans le cas des fibres de verre ou de carbone, la fibre est revêtue d'une substance chimique dite ensimage qui dépend du type de la fibre et de la matrice. Cependant, ces ensimages sont optimisés pour les thermodurcissables et peu pour les thermoplastiques. Les phénomènes mis en jeu au niveau de l'interface peuvent être décrit par différents mécanismes.

2.2.4.5 Adhésion des composites PLA/charge cellulosique

La nature chimique de la matrice polyacide lactique (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 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 [48,49].

2.2.4.6 Modification chimique des fibres d'écorce d'orange et petits pois pour l'amélioration de l'état de surface.

L'augmentation de l'adhésion interfaciale des composites contenant des charges naturelles, est assurée par une modification des surfaces des matrices ou des charges, avec des traitements physiques ou chimiques ou par l'ajout d'additifs [50, 51, 52]. Récemment, des méthodes de modification chimique de la surface des charges/ou fibres, ont été développées par réaction de différents agents. Citons pour exemple le traitement par l'anhydride maléique (MA) [53, 51, 52], des silanes, l'acide stéarique (SA), traitement à l'huile de soja époxydé (HS) auquel nous sommes intéressés dans notre travail.

2.3 Les fibres végétales

Les fibres végétales sont des structures biologiques fibrillaires dont les composants principaux sont de la cellulose, d'hémicelluloses et de la lignine et en proportion relativement réduite 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 [54]

2.3.1 Classification des fibres végétales

Selon la source des organes végétaux, les fibres végétales peuvent être divisées (voir figure 2-2) en fibres de tige (kéraf, jute, lin, ramie, etc.), de feuilles (sisal, abaca, paille de graminées, etc.), de fruits (Noix de coco) et de graines (coton, kapok, etc.). Suivant leur teneur en holocellulose (cellulose et hémicelluloses) et en lignine, on peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigides provenant de matériels ligneux tels que bois d'oeuvre, résidus d'industrie du bois, etc.), les plus utilisées pour la fabrication des panneaux de particules, et les fibres non ligneuses (douces, souples, issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tels que kéraf, chanvre, sisal, jute, lin, etc.). Selon leur longueur, les fibres végétales peuvent être classées en deux catégories : les fibres longues et les fibres

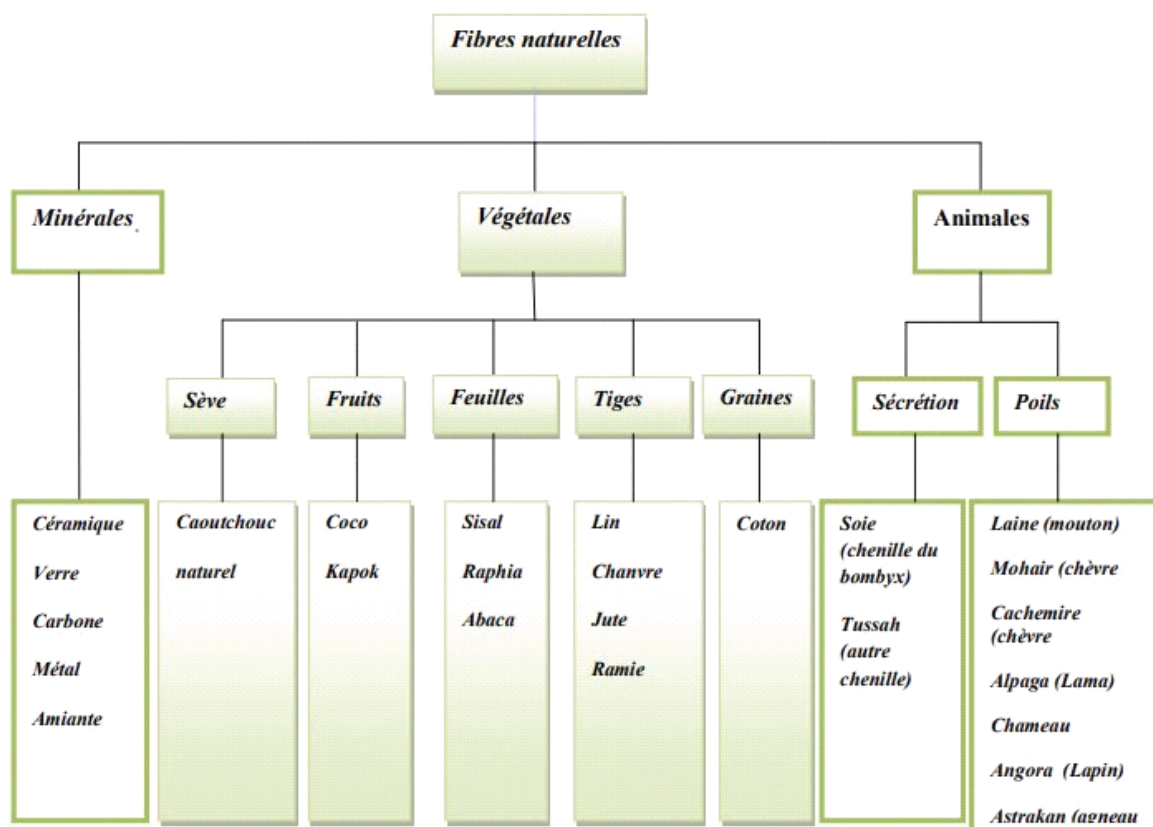


Figure 2.2 : Classification des différents types de fibres naturelles[56]

courtes. Les fibres longues, dites libériennes, dérivées de tiges et d'écorces de tiges de plantes annuelles sont douces. Par contre, les fibres longues ligno cellulosiques issues de feuilles, de tronc d'arbres, d'enveloppe de fruits, sont plus dures et rigides du fait de leur richesse en lignines. Les fibres courtes ou étoupes sont des fibres ligno cellulosiques qui sont liées aux fibres longues[55]. La plupart des fibres végétales contiennent de la lignine-cellulose, mais elles contiennent également d'autres composants tels que l'hémicellulose, la pectine, le bois dur, la cendre, la silice, l'huile, la cire et d'autres solutions. Au tant de choses à apprendre pour comprendre la concentration individuelle de chacun des composants si un composite de fibres naturelles est produit, vers la suite on va présenter quelque composition de la fibre végétale les plus commune [57].

2.3.2 Composition chimique des fibres végétales

Le composant principal de la fibre végétale est la cellulose, mais on trouve également de la lignine ainsi que l'hémicellulose, les protéines et autres composants

inorganiques. Cette composition chimique dépend de la source de la fibre, des conditions de croissance, des conditions climatiques, l'âge des plantes et l'origine des fibres (feuilles, tige, fruit, ...).

2.3.2.1 Cellulose

La cellulose est considérée comme le polymère renouvelable le plus abondant sur terre. Ce matériau structuré est organisé en microfibrilles liées les unes avec les autres pour former des fibres de cellulose. La cellulose est un homo-polysaccharide linéaire composé d'unités-D-gluco pyranose liées par des liaisons $\beta - (1,4)$ -glycosuriques. La structure chimique de la cellulose est présentée sur la figure 2-3.

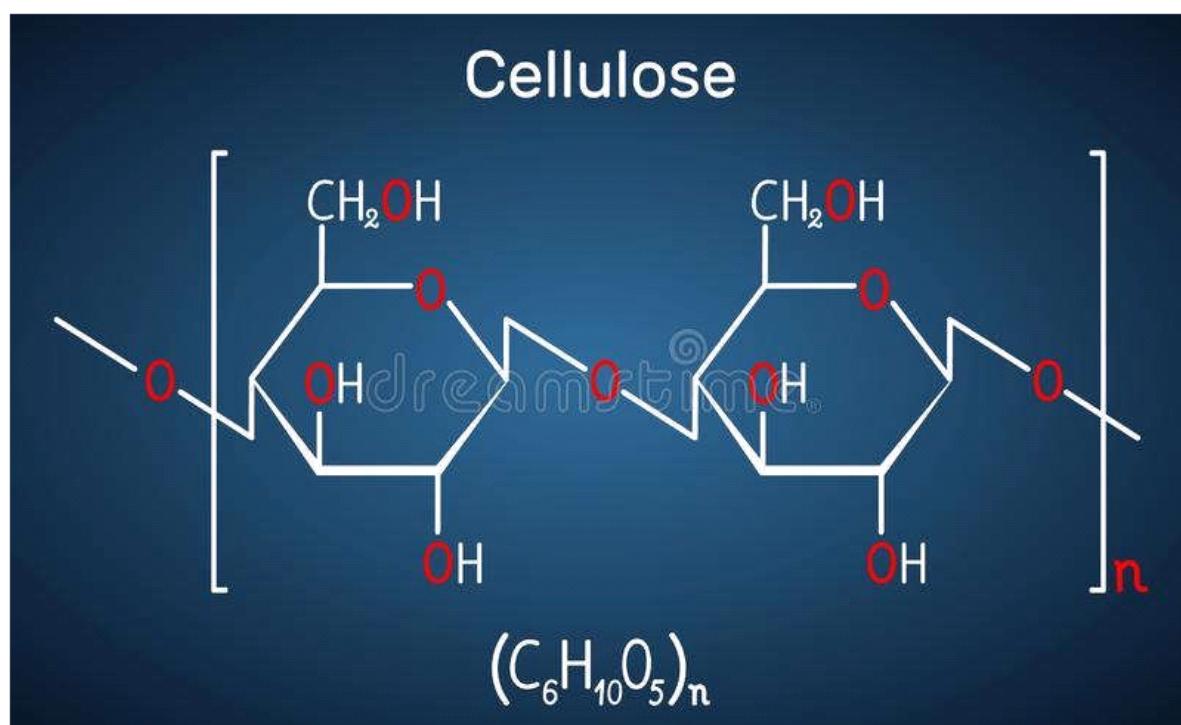


Figure 2.3 : Structure chimique de la cellulose [58]

Les chaînes de cellulose sont constituées de microfibrilles (figure 2-4) considérées comme des chaînes de cristaux de cellulose liés par des domaines amorphes par rapport aux autres composants des fibres qui contiennent une structure amorphe, en effet la cellulose possède une structure en grande partie cristalline ayant le module d'élasticité le plus élevé.

Les liaisons hydrogène (figure 2-5) qui se développent entre les chaînes ont une forte densité qui est parmi les propriétés de la cellulose. La cellulose n'est pas hydro-

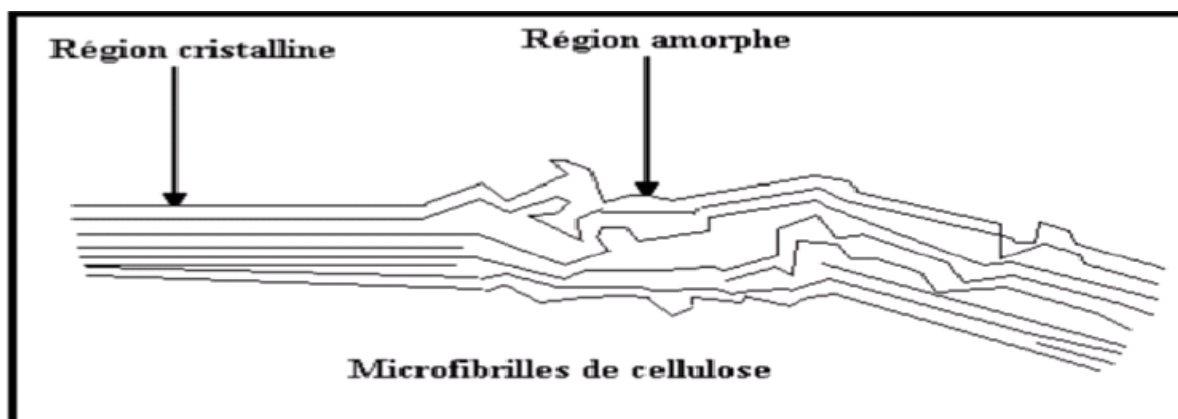


Figure 2.4 : Morphologie d'une microfibrille cellulosique[59].

soluble mais est fortement hydrophile propriété qui est à l'origine, pour les fibres exploitées, de leur grand confort en tant que fibres textiles[60].

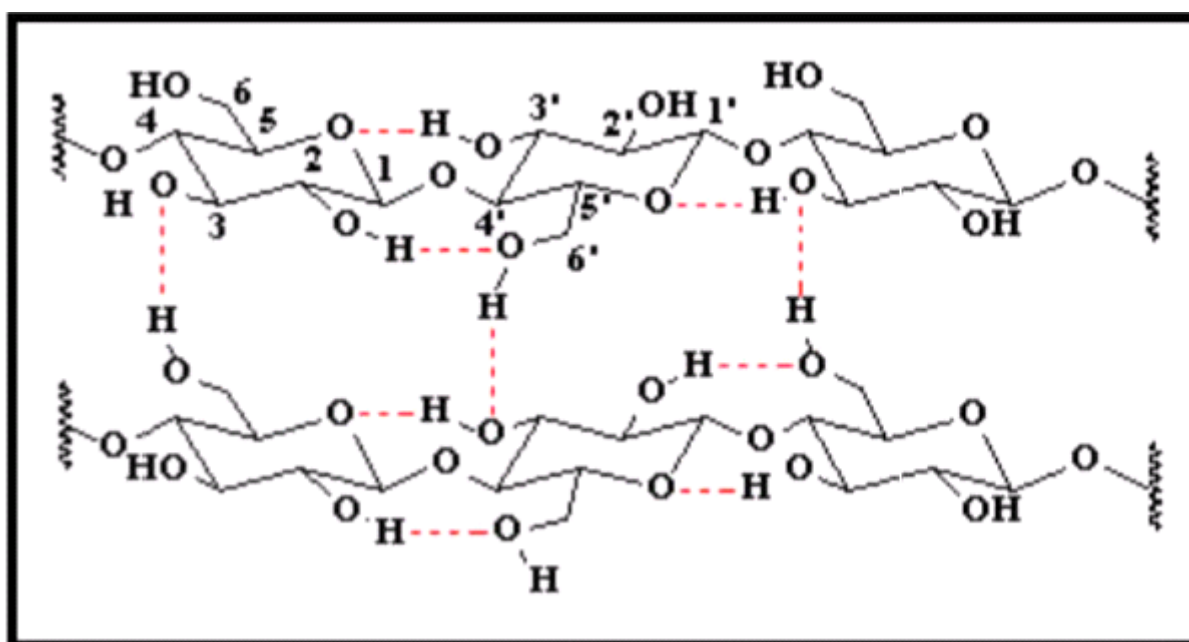


Figure 2.5 : Liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires entre deux chaînes celluloses[61]

2.3.2.2 Hémicellulose

A l'état natif, la cellulose est mélangée à des hémicelluloses qui sont également des polysaccharides, mais ramifiés et contenant des unités saccharidiques de structures moléculaires diverses. Les hémicelluloses sont par définition les polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Ce sont des polysaccharides amorphes, de masses moléculaires plus faibles 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. Ces hémicelluloses sont, en effet, une structure chimique très différente selon l'origine végétale, le type cellulaire, la localisation dans la paroi ou bien encore l'âge des tissus. Parmi les hémicelluloses les plus communes dans la paroi des cellules du bois, se trouvent les familles des xylènes, des mannanes et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale est constituée respectivement de xylose, de mannose et de galactose (figure 2-6) [62].

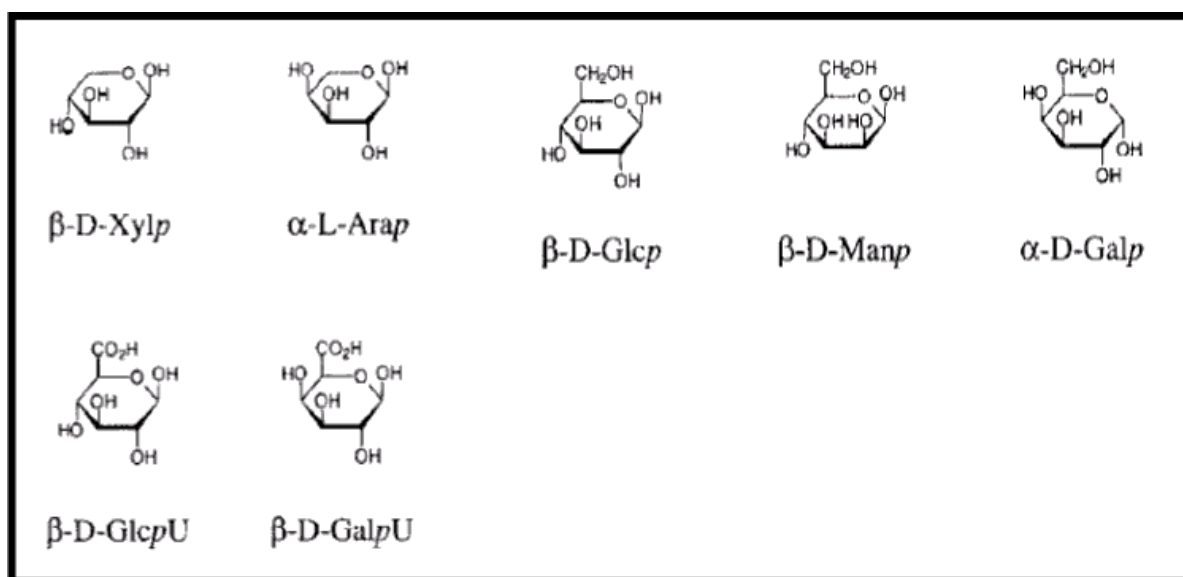


Figure 2.6 : Structures chimiques des unités de base de l'hémicellulose[63]

2.3.2.3 la lignine

La lignine est un copolymère et tridimensionnel complexe constitué de composés aromatiques et aliphatiques à très haut poids moléculaire. Elle est composée de trois unités différentes de type phénylopropane à savoir les alcool sp-coumarylique,

coniférylique et sinapylique (figure 2-7). C'est un matériau amorphe et hydrophobe de nature. Sa chimie n'a pas encore été précisément établie, mais la plupart de ses groupes fonctionnels et les unités structurales de la macromolécule ont été identifiés. Elle est caractérisée par la forte teneur en carbone mais une faible teneur en hydrogène. La lignine confère le support structure, l'imperméabilité et la résistance aux attaques microbiennes, elle joue le rôle d'agent incrusté dans la matrice cellulose/hémicellulose, pour cette raison, la lignine est souvent dénommée l'adhésif de la paroi cellulaire végétale [64]

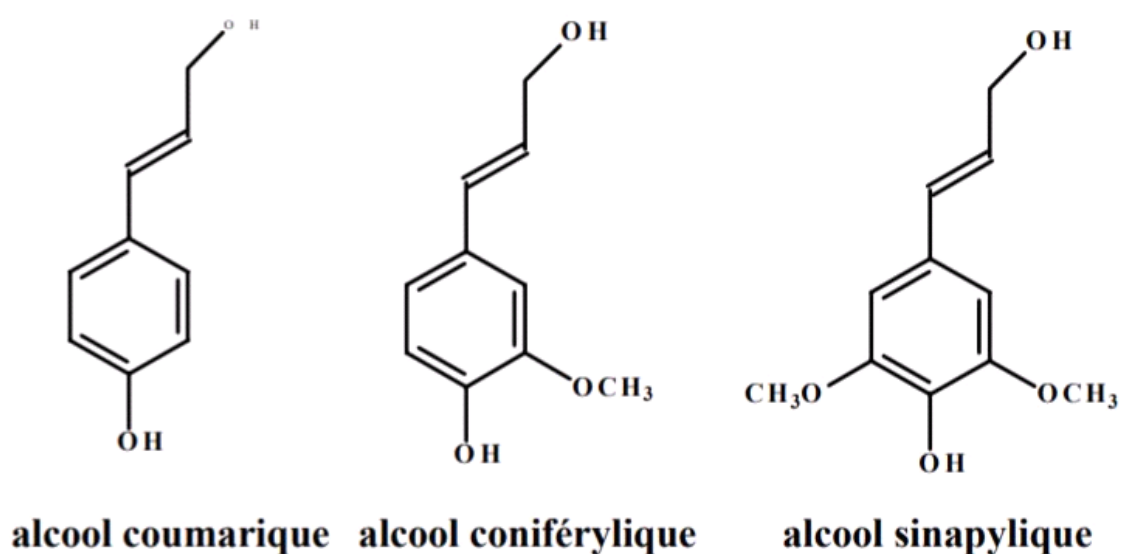


Figure 2.7 : Présentation des trois unités composant la lignine [64].

2.3.2.4 Extractible

Ce sont des matériaux qui ne forment pas la structure fondamentale au sein de la paroi cellulaire en les comparant à la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ces substances chimiques naturelles peuvent être enlevées ou extraites de la matière végétale à l'aide d'un traitement chimique[63].

2.3.3 Microstructure des fibres végétales

Les fibres végétales, quelle que soit leur origine ont toutes la même structure de base. Cette structure est multicouche et possède essentiellement : Une couche intercellulaire ou la moyenne d'épaisseur comprise entre $0.5 - 2\mu m$ et est composée de substances pectiques auxquelles de la lignine peut être ajoutée, elle permet de lier les cellules les unes aux autres ; Une paroi primaire : très mince ($0.03 - 0.1\mu m$), elle est souvent confondue avec la couche intercellulaire. Elle contient une grande quantité de lignines. Ses micro fibrilles de celluloses enchevêtrées de lignines et hémicelluloses forment un réseau poreux ; Une paroi secondaire : composée de trois couches de micro fibrilles (S1, S2, S3). La couche S1 est constituée de micro fibrilles croisées, avec un angle compris entre 60° et 80° par rapport à l'axe de la cellule. La couche S2 constitue la partie la plus volumineuse de la paroi. Elle est composée de micro fibrilles en hélice formant un angle de 5° à 50° par rapport à l'axe de la cellule. La couche S3 est constituée de microfibrilles dont l'orientation varie entre 60 et 90° par rapport à l'axe de la cellule. [65] Chaque couche est donc de cellulose rigide sont noyées dans une douce matrice composée principalement de la lignine et des hémicelluloses. L'orientation des microfibrilles par rapport à l'axe de la cellule joue un grand rôle dans les propriétés mécaniques des parois des fibres. Plus l'angle des microfibrilles augmente, plus sa rigidité diminue, tandis que l'extensibilité des parois augmente [65].

2.3.4 Les écorces d oranges

2.3.4.1 Définition des écorces d oranges

L'écorce d'orange est constituée de deux tissus différents qui sont : l'épicarpe et le mésocarpe.

Flavédo ou épicarpe Le flavédo est la partie de l'écorce colorée qui est verte et devient jaune à maturité. Il représente 8 à 10% en volume des fruits orange. Il est composé des glandes à huiles essentielles, des pigments caroténoïdes, des vitamines, etc.

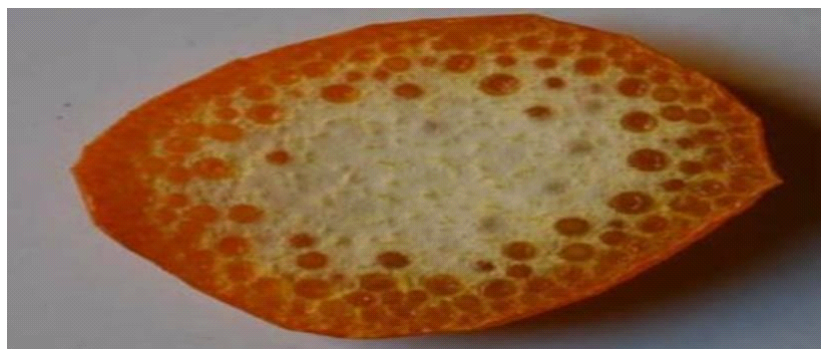


Figure 2.8 : *L'écorce d'orange*

[66]

Albédo ou mésocarpe Le mésocarpe : le mésocarpe interne est appelé ' albédo'. il représente 12 à 30 % du fruit, de couleur blanchâtre, il contient de la cellulose, des sucres solubles, des acides aminés, des vitamines et de la pectine. [66]

2.3.4.2 Composition chimiques globale des écorces d oranges

La composition globale est représentée dans le tableau 1-1 ci-dessous.

Tableau 2.1 : *Composition chimique globale des écorces d'orange (g/100gMS) [67].*

Composition chimique	Concentration
Eau	60-75%
Lipides	1.66g/100gMS
Protéines	1.79g/100gMS
Glucides	15.01g/100gMS
Minéraux	3.45g/100gMS
Fibres	41.64g/100gMS
Caroténoïdes	0.04g/100gMS
Phénols totaux	19.62g/100gMS
Vitamine C	1.15g/100gMS
Huiles essentielles	0.6g/100gMS

Les lipides Les lipides et principalement leurs acides gras polyinsaturés sont la cible privilégiée de l'attaque par le radical hydroxyle capable d'arracher un hydrogène sur les carbones situés entre deux doubles liaisons, pour former un radical diène conjugué, oxydé en radical peroxy. [68]

Les protéines Les protéines les plus sensibles aux attaques radicalaires sont surtout celles qui comportent un groupement sulfhydryle. C'est le cas de nombreuses enzymes cellulaires et protéines de transport qui vont ainsi être oxydées et inactivées [68].

Glucides Les sucres solubles comme le glucose ($C_6H_{10}O_{12}$), fructose et le sucrose, et les sucres insolubles tels que la cellulose, l'hémicellulose et les pectines sont présents dans les écorces de l'orange. Les sucres insolubles cités précédemment se trouvent essentiellement dans les parois cellulaires de l'écorce d'orange, et jouent un rôle important pour la santé humaine [67].

Les huiles essentielles L'huile essentielle d'orange est composée de limonène ($C_{10}H_{16}$) à plus de 95%. Elle a un aspect huileux mobile, de couleur jaune orange et elle a la même odeur caractéristique douce et fruitée de la peau d'orange. De plus, elle est principalement composée des chimio types(Figure2-9)[69].

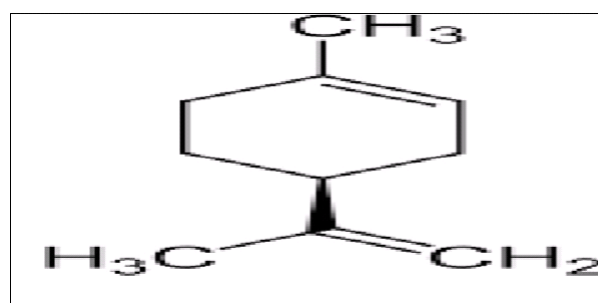


Figure 2.9 : Structure chimique du limonène[67].

Les fibres L'écorce d'orange est un élément riche en fibres alimentaires Elle contient des fibres non soluble telles que la cellulose et l'hémicellulose avec des teneurs plus importantes par rapport aux autres variétés. Le tableau (2-1) représente la composition en fibres des écorces d'oranges.

Tableau 2.2 : *Composition en fibres des écorces d'oranges.*[67]

Variétés	Pectine	Lignine	Cellulose	Hémicellulose
Orange (%)	0,22-23,02	7,52	37,08	11,04

Les minéraux Les écorces d'oranges sont riches en minéraux. La composition en minéraux des écorces d'orange est représentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2.3 : *Composition en minéraux des écorces d'orange* [67].

Type d'agrume	Orange(g/100g MS)
Potassium (K)	220.40
Sodium (Na)	312.89
Calcium (Ca)	1201.4
Magnésium (Mg)	156.77
Zinc (Zn)	1.86
Cuivre(Cu)	1.86
Fer(Fe)	1.58

Caroténoïdes La couleur des écorces et de la pulpe des oranges mures est due aux pigments dit caroténoïdes, qui sont des pigments synthétisés par les plantes dans le but de les protéger avec leurs propriété antioxydante, et leurs abondances fait une source importante des nutriments alimentaires. Les caroténoïdes sont classés généralement en deux principales classes qui sont les caroténoïdes hydrocarbonés connus sous le nom de carotènes et les caroténoïdes oxygénés connus sous le nom de xanthophylles [67].

Tableau 2.4 : *Teneurs en caroténoïdes des écorces d'orange ($\mu\text{g/gMS}$)* [67].

Variétés	Lutéine	Zéaxanthine	Béta-cryptoXanthine	Bêta-carotène
Orange (%)	29.0	27.70	0.76	50.30

Les phénols Les composés phénoliques sont des métabolites secondaires synthétisés par les végétaux. Les composés phénoliques sont un moyen de défense contre

le rayonnement U.V, les agressions par les pathogènes et ils contribuent à la pigmentation des plantes. Ils sont caractérisés par la présence d'un cycle aromatique et d'un ou plusieurs groupements phénoliques dans leurs structure (Figure 2-10) et se différencient par le nombre et l'enchaînement des noyaux aromatiques, le nombre et la position des groupes hydroxyles ainsi que la présence de divers substituant (groupes alkyles, glycosyles, acides organiques, ...). Les oranges sont une très bonne source de composés phénoliques. [70]

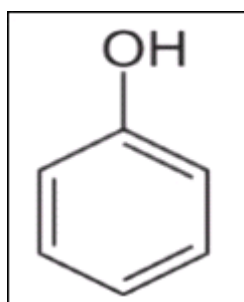


Figure 2.10 : Structure Du phénol.[70]

Les acides phénoliques Dans les écorces d'orange, les acides phénoliques sont principalement représentés par l'acide hydroxy cinnamique qui dérive de l'acide cinnamique, ils ont une structure de base de type C6-C3. L'acide phénolique le plus abondant dans les écorces d'orange est l'acide p-coumarique avec une teneur de 229.1 $\mu\text{g/gMs}$ (Figure2-11) [67].

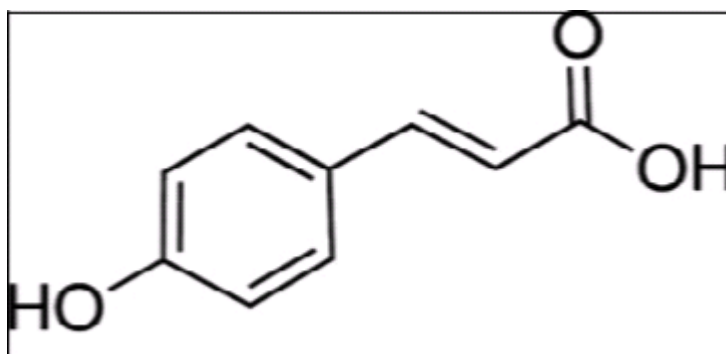


Figure 2.11 : Structure chimique de l'acide p-coumarique[67].

Les flavonoïdes Les flavonoïdes représentent une classe de métabolites secondaires largement répandus dans le règne végétal. Ce sont des composés phénoliques de faible poids moléculaire possédant un squelette carboné en C6-C3-C6. Ils sont constitués d'un squelette à 15 atomes de carbone (Figure 2-12) formant 2 noyaux aromatiques (A et B) et un hétérocycle (C) à oxygène dont la nature définit l'appartenance du flavonoïde à un groupe déterminé. Les principaux groupes de flavonoïdes présents dans les écorces d'oranges sont les flavanones, les flavones et les flavonols [70].

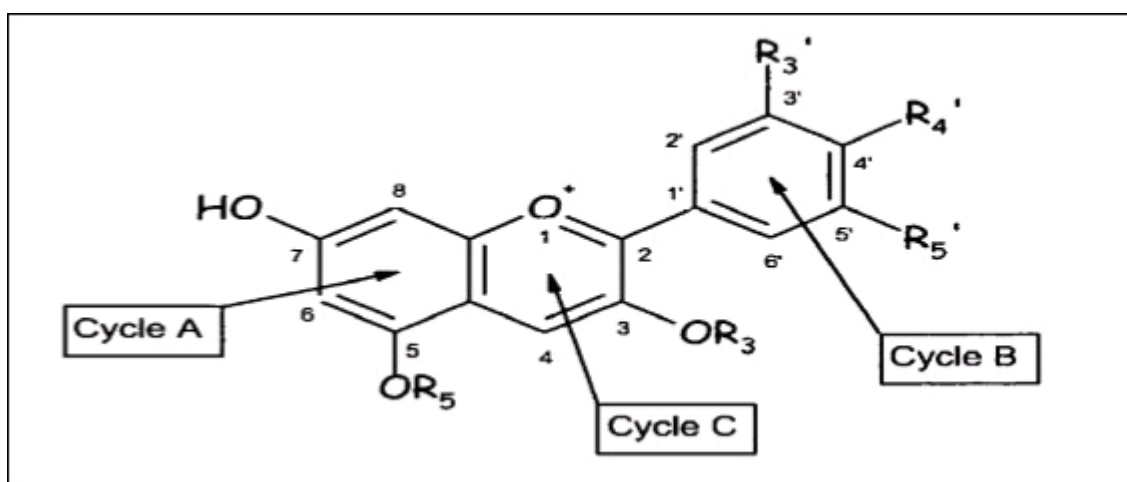


Figure 2.12 : Structure chimique de base des flavonoïdes [69].

Les tannins Les tannins sont des molécules à poids moléculaire élevé qui constituent le troisième groupe important des composés phénoliques. Ainsi, les tannins se réfèrent à l'acide tannique, il a une structure qui est composée d'un glucose central et 10 groupes galloyl. Sur le plan structural, les tannins sont divisés en tannins hydrolysables et tannins condensés ou proanthocyanidines. [70]

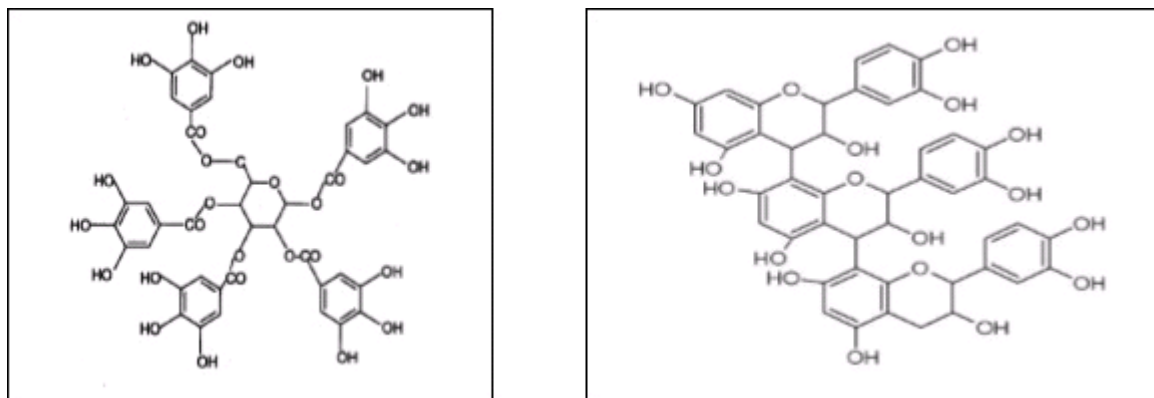


Figure 2.13 : Structure chimique des tannins condensés (a) et des tannins hydrolysables(b).

La vitamine C La vitamine C ou acide ascorbique de formule brute $C_6H_8O_6$ (Figure 2-14) est l'un des principaux antioxydants hydrosolubles présent dans les fluides intra et extra cellulaires (compartiments hydrophiles). Elle est sensible à la chaleur, aux ultraviolets et à l'oxygène, elle n'est pas synthétisée par l'homme.[70]

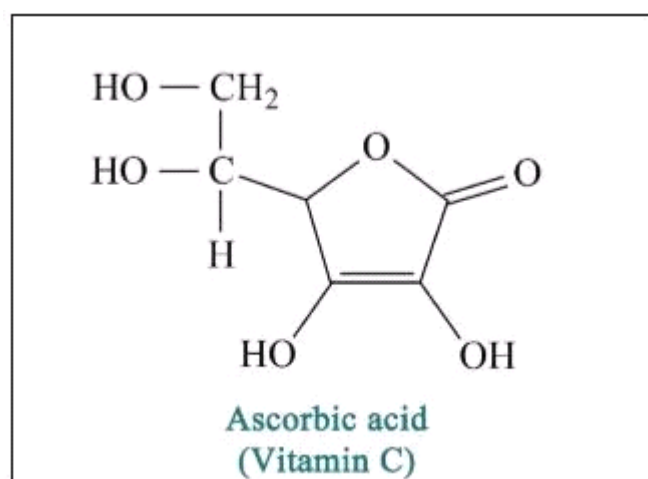


Figure 2.14 : Structure de l'acide ascorbique.[70]

2.3.5 Les écorces des petits pois

2.3.5.1 Définition des écorces de petit pois

Les pois (*Pisum sativum* L.) sont originaires d'Abyssinie et d'Afghanistan, Les régions de la méditerranée ont été ensuite colonisées, le pois s'est répandu dans d'autres pays de l'Europe et de l'Asie. Les botanistes ont décrit des espèces sauvages qui ne diffèrent des pois cultivés que par des caractères morphologiques [71].



Figure 2.15 : Ecorces de petit pois

2.3.5.2 La composition chimique des cosses de petit pois

La cosse de pois est un composant apprécié de l'alimentation car elle contient des quantités considérables de nutriments précieux : fibres, sucre, protéines, minéraux (voir Tableau 01) et des métabolites secondaires, notamment des composés phénoliques [72] Tableau 2.5 :

Tableau 2.5 : *Composition chimique de cosse de pois (g/100g de matière sèche) [72]*

Composition chimique	Concentration
Lipides	0.5-1.3
Protéines	0.2-10.8
LMWC	0.5-22.7
Saccharose	0.2-7.9
Glucose	0.5-11.9
Fructose	0.3-1.2
Amidon	0.2-3.7
Fibres alimentaires (FD)	1.0-58.6
DF Insoluble	1.2-4.2
DF soluble	0.6-54.4
Cendres	0.1-6.6
Potassium	0.3-1.03
Manganèse	0.0-0.27
Zinc	0.0-0.16
Fer	0.1 - 1.20
Sodium	0.0 - 0.14
Magnesium	0.0 - 0.21
Calcium	0.0 - 0.77

Les flavonoïdes Les flavonoïdes forme une squelette structurel général C6-C3-C6 dans lequel les deux unités C6 (cycle A et cycle B) sont de nature phénolique. En raison du schéma d'hydroxylation et des variations du cycle chromane (cycle C), les flavonoïdes peuvent être divisés en différents sous-groupes tels que les flavones, les flavonols et les anthocyanines [73].

Les acides phénoliques Il existe deux classes principales d'acides phénoliques : les dérivés de l'acide benzoïque (C1-C6) et les dérivés de l'acide cinnamique (C3-C6) [73]. La concentration de l'acide hydroxybenzoïque est généralement très faible dans les végétaux comestibles. Ces dérivés sont assez rares dans l'alimentation humaine par les acides abondant hydroxycinnamiques[74].

Les tanins Les tanins sont des composés phénoliques complexes obtenus à partir de la condensation de phénols simples. Ils sont divisés en deux groupes : les tanins hy-

drolysables (ester glucidique et acides phénoliques) et les tanins condensés (dimères, oligomères et/ou polymères de flavannes-3-ols ou de flavannes -3, 4-diols). La cosse de pois contient des polyphénols tels que des acides phénoliques, des flavonoïdes et des tanins [74].

Matériaux utilisés et technique expérimentales

3.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la description de la méthode utilisée pour élaborer les composites à base de polyacide lactique et fibres végétales et les diverses techniques de caractérisation utilisées : la Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier pour l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau, test d'absorption d'eau, test de traction.

3.2 Présentation des produits utilisés

3.2.1 Poly acide lactique (PLA)

Le polylactide (PLA) utilisé est fabriqué par NatureWorks LLC (États-Unis) sous le grade PLA 2003D Ingeo et commercialisé par NaturePlast (France). Le grade employé dans cette étude est le PLA 2003D, Les principales caractéristiques de ce polymère sont rapportées dans le Tableau 3-1.

Tableau 3.1 : *Caractéristiques physico-chimiques du PLA 7001D*

Caractéristiques	valeurs
Densité	1.24
Indice de fluidité (g/10min) : [210°C, 2.16Kg]	6
Température de fusion (°C)	145-160
Température de transition vitreuse (°C)	55-60
Taux de cristallinité	1.5
Masse molaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)	75000

3.2.2 L'agent compatibilisant

L'agent compatibilisant utilisé est de type anhydride maléique greffé sur le polyacide lactique PLA-g-MA.

3.2.3 Chloroforme

Le chloroforme ou trichlorométhane utilisé est fourni par la société BIOCHEM. C'est un composé chimique organochloré de formule brute $CHCl_3$. Fréquemment utilisé comme solvant, le chloroforme tend à être remplacé actuellement par le dichlorométhane, aux propriétés similaires mais moins toxique. Ses principales caractéristiques sont représentées sur le tableau 3-2.

Tableau 3.2 : *Principales caractéristiques du chloroforme.*

Propriétés	valeurs
Formule chimique	$CHCl_3$
Masse molaire	119,38 g/mol
Masse volumique	1,49g/cm ³
Densité	1,478g/cm ³

3.2.4 Les fibres

Les fibres naturelles utilisées dans ce présent travail sont la fibre d'écorce d'orange et d'écorce des petits pois récupérée directement dans la région de Bejaia, Algérie. Ces fibres avant compoundage ont un diamètre moyen de ($\leq 50\mu m$).

3.3 Techniques expérimentales

3.3.1 Mode d'obtention des fibres

Pour préparer les fibres, on procède comme suit :

Lavage on lave bien les écorces d'oranges et celles des petits pois, on doit s'assurer qu'elles sont propres afin d'éliminer les impuretés.

Séchage les écorces sont séchées à l'air libre pendant 2 mois, elles sont ensuite étuvées à 80 ° C pendant 24 heures, pour se débarrasser complètement de l'humidité. Puis on refroidit et on les coupe progressivement en morceaux. (Figure 3.1)



Figure 3.1 : les écorces séchées dans l'étuve à 80°C pendant 24h.

Broyage Enfin, on procède au broyage en utilisant un broyeur à café puis un broyeur de type " Retch ZM 200 " de diamètre 0.12 mm .les deux fibres sont obtenues (voir figure 3.2).



Figure 3.2 : *Les étapes de broyage et les poudres obtenues.*

tamissage Les fibres ainsi obtenues sont tamisées, à travers plusieurs tamis de différents diamètres afin d'obtenir une taille correcte et uniforme des fibres ($\leq 50\mu m$)

3.3.2 Modification chimique de la farine d'écorce de petits pois et d'orange

Dans cette étude on a opté pour un traitement à l'huile de soja ; la farine d'écorce d'oranges et celle de petits pois ont été mélangées dans un rapport massique de 1/3 avec l'huile de soja époxydée. Le mélange a été placé dans un flacon acétone-solvant à 55°C pendant 30 minutes (figure 3-3), puis le mélange a été filtré et étuvé à 40°C pendant 24 heures [76].



Figure 3.3 : Installation de la modification chimique des fibres.

3.3.3 Élaboration des composites PLA/poudre d'écorce d'orange et PLA/poudre d'écorce de petits pois

3.3.3.1 Formulations

La poudre d'écorce d'orange et de petits pois traitée et non traitée sont préalablement étuvées à 60°C pendant 24 heures. Sept formulations ont été préparées, la première contient uniquement du PLA (F0), la deuxième contient 80% PLA / 20% fibre d'écorce d'orange non traitée (FEONT), la troisième contient 80% PLA / 20% fibre d'écorce de petit pois non traitée (FEPPNT), la quatrième contient 80% PLA / 20% fibre d'écorce d'orange traitée avec l'huile de soja époxydé (FEOTHS), la cinquième contient 80% PLA / 20% fibre d'écorce de petit pois traitée avec l'huile de soja époxydé (FEPPTH), la sixième et la dernière contenant 79.5% PLA / 20% fibres

traitée avec l'huile de soja époxydé (FTHS) en ajoutant 0.05 g du PLAgma (C) comme un agent de compatibilisation.

Tableau 3.3 : Codes et compositions massiques des différentes formulations PLA/fibre.

Formulations	PLA	PONT	PPPNT	POTHS	PPPTHs	agent compatibilisant (C)
F0	100	00	00	00	00	00
FONT	80	20	00	00	00	00
FPPNT	80	00	20	00	00	00
FOTHS	80	00	00	20	00	00
FPPTHs	80	00	00	00	20	00
FOTHS+C	79.5	00	00	20	00	0.05
FPPTHs+C	79.5	00	00	00	20	0.05

3.3.3.2 Élaboration des films PLA vierge

Les films du PLA pur sont fabriqués par la méthode suivante : Pour préparer une solution PLA nous avons utilisés 1g du PLA (granulés) dans 50 ml de chloroforme à température ambiante sous agitation magnétique jusqu'à la dissolution totale du PLA, cette procédure prend environs 2h, la solution est ensuite versé dans une boîte de petri a et laissée sécher pendant 24h à température ambiante pour rassurer l'évaporation du solvant, puis les films formées sont démoulés récupérés.

3.3.3.3 Élaboration des biocomposites

Pour la mise en oeuvre des ces biocomposites par voie casting ou mélange en solution on s'est référé à des travaux précédents. Le taux de charge est fixé à 20% pour le système PLA/fibre d'écorce d'orange et PLA/fibre d'écorce de petits pois. On dissout séparément le PLA dans une solution aqueuse a réseau de 0.8g de PLA pour 25 ml de chloroforme et la fibre d'orange et de petits pois dans le chloroforme (figure 3-4), l'agitation magnétique est maintenu pendant 2h pour les quatre solutions.

Les deux solutions (PLA/fibre) ont été mélangés sous agitation magnétique constante pendant 3h, les solutions résultantes ont été versées dans des boîtes de petri en verre (figure 3-5).

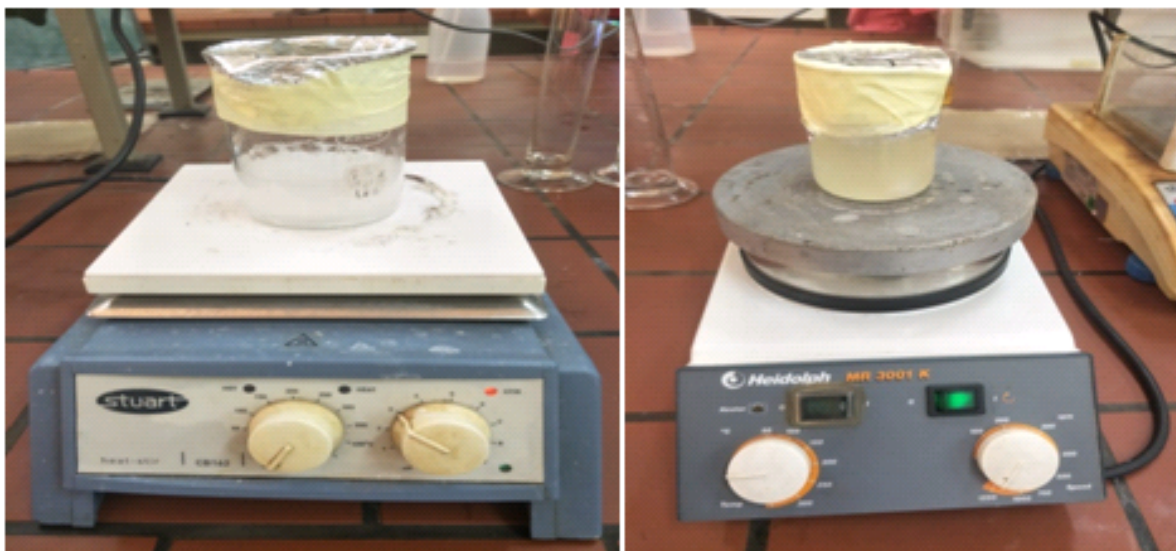


Figure 3.4 : installation de la préparation des biocomposites.



Figure 3.5 : *les différents films obtenus*

3.4 Techniques de caractérisation

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

3.4.1 Caractérisation des fibres traités et non traités

3.4.1.1 Le taux d'humidité

Cette analyse a été effectuée au sein de l'entreprise ONAB située à El kseur -Bejaia. Le taux d'humidité est l'élimination de l'eau par séchage à 105°C pour la farine à tester pendant 4 heures ainsi la détermination de la perte du poids, ce test à été effectué de la manière suivante :

- Peser 5 g d'échantillon à 0.1 mg près en utilisant une balance analytique.
- Mettre l'échantillon dans un creuset en verre préalablement taré.
- Mettre dans l'étuve à 105°C pendant 4 heures.
- Laisser refroidir dans un dessiccateur munit du gel de silice.
- Peser à nouveau le creuset.

Le taux d'humidité est alors calculé via l'équation suivante :

$$TH(\%) = \frac{(M_i - M_F)}{M_F} \times 100 \quad (3.1)$$

P1 : Poids du creuset plus l'échantillon avant séchage en gramme P2 : Poids du creuset plus l'échantillon après séchage en gramme P.E : prise d'essai de l'échantillon

3.4.1.2 Taux de matière minérale totale

le but de cette analyse est l'obtention de la matière minérale totale après incinération pendant 4 heures dans le four à moufle à 550°C et donc élimination de la matière organique .Le taux de la matière minérale totale est déterminé par la peser de cendres. Ce test est effectué e la manière suivante :

- Peser 3g d'échantillon à 0.1mg près (P.E) en utilisant une balance analytique.
- Mettre l'échantillon dans un creuset en porcelaine taré P_1 .
- Mettre le creuset dans le four à moufle à 550°C pendant 4 heures.
- Laisser refroidir dans le dessiccateur.
- Peser à nouveau le creuset P_2 .

Le taux de matière minérale est alors calculé via l'équation suivante :

$$TMM(\%) = \frac{(P_2 - P_1)}{P_F} \times 100 \quad (3.2)$$

3.4.1.3 La densité

La densité des fibres a été déterminée au moyen d'un pycnomètre. Et ce de la manière suivante :

- Poser le pycnomètre sur la balance et tarer.
- Remplir le pycnomètre de liquide jusqu'au repère.
- Peser le volume de liquide (m_0).
- Vider le pycnomètre.
- Introduire le lot de matière à tester dans le pycnomètre (0.3g).
- Peser le lot (m_1).
- Compléter le remplissage du pycnomètre avec le liquide.
- Peser l'ensemble eau + matière (m_2).

$m_2 = m_1$ (masse échantillon) + m_3 (masse d'eau) $m_2 = m_1$ (masse échantillon) + m_3 (masse d'eau) Répéter l'essai sur 3 échantillons. La densité est alors calculée via l'équation suivante :

$$D_{Fibre} = \frac{m_1}{m_0 - m_3} \quad (3.3)$$

3.4.1.4 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Principe La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000cm^{-1} et 400cm^{-1} ($2,5 - 25\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques. L'objectif de cette technique d'analyse est d'identifier les molécules qui apparaissent et/ou qui disparaissent lors de la décomposition du précurseur - et de suivre leurs évolutions en fonction des paramètres opératoires (pression, puissance, débit). [75]

Préparation des échantillons Les mesures de spectroscopie infrarouge des différents échantillons, ont été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transforme de fourrier (IRTF) de modèle SHIMADZU FTIR-8400S, piloté par un or-

dirigé par un logiciel de traitement qui est installé au laboratoire de chimie industrielle de l'université de Bejaia.

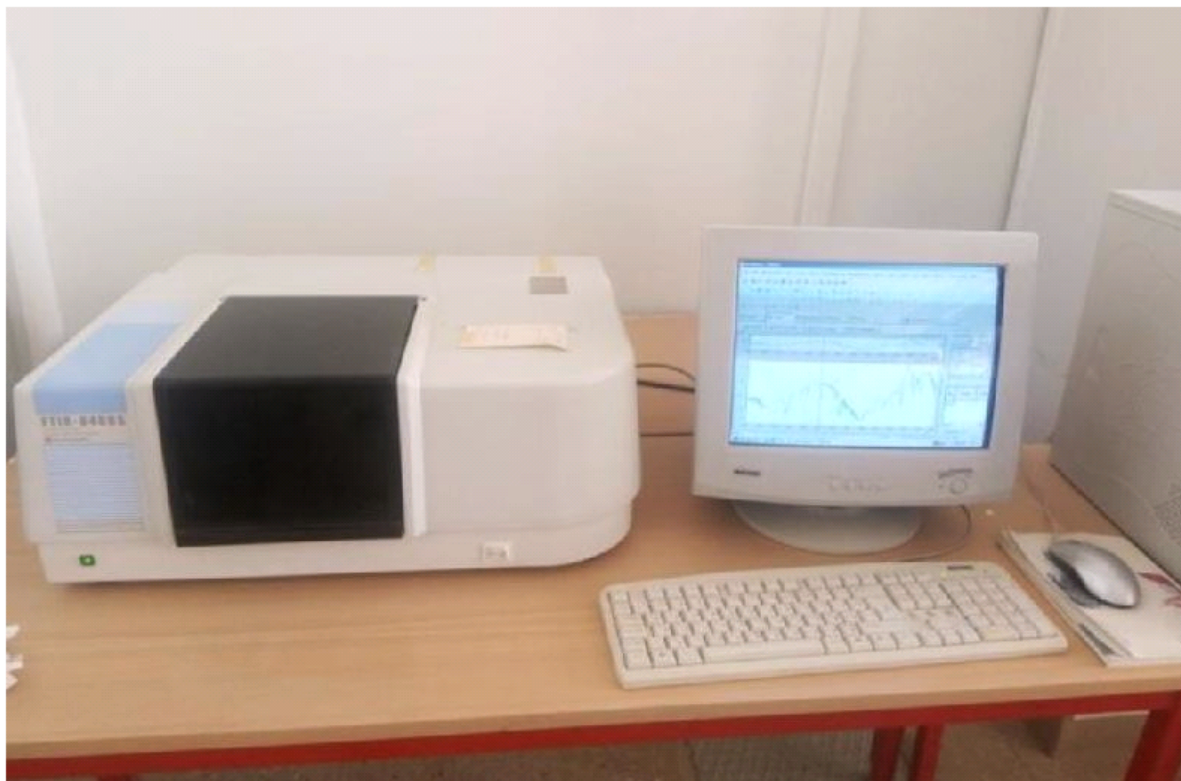


Figure 3.6 : *Spectrophotomètre à transformée de Fourier de type SHIMADZU FTIR- 8400S.*

Nous mélangeons une quantité de 0.001g d'échantillon solide et une quantité de 0.2g de bromure de potassium KBr. dans un mortier d'agate avec un pilon (figure 3-7).

Les échantillons à analyser sont préparés sous forme des pastilles, nous plaçons le mélange à l'intérieur de la Presse à vide (figure 3-8) pour former la pastille.

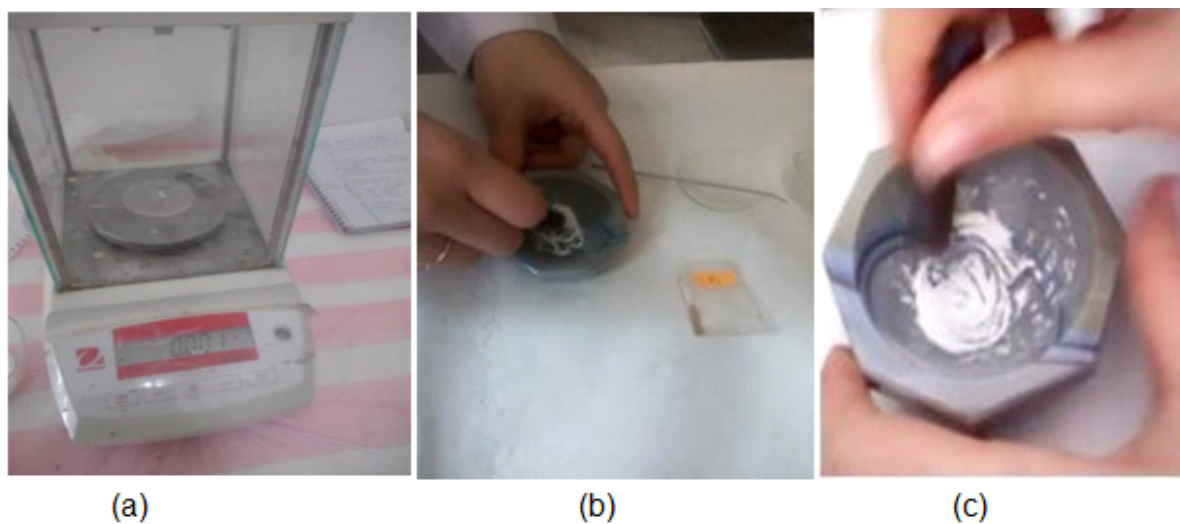


Figure 3.7 : *préparation des échantillons : a : une balance, b : 0,001 g de poudre de fibre naturelle et 0.2g KBr, c : mélange (KBr + poudre de fibre naturelle).*



Figure 3.8 : *Presse à vide.*

La pastille ainsi obtenue (figure 3-9) est fixée sur un support placé sur le trajet du faisceau infrarouge dont l'interaction avec la substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules traduites par l'apparition des bandes d'absorption.



Figure 3.9 : *Les pastilles des échantillons.*

3.4.1.5 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 700°C, sous un flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.



Figure 3.10 : *L'appareil d'analyse ATG/DTG.*

3.4.1.6 Test d'absorption d'eau

Les films destinés à la mesure de l'absorption d'eau sont découpés sous formes rectangulaire ,testé Selon la norme ASTM D570. Les films ont été séchés, dans une étuve pendant 24 h à 60°C,refroidit dans un dessiccateur puis pesé immédiatement m_0

sur une balance analytique de précision 0.0001g. les échantillons sont ensuite immergés dans un récipient d'eau distillée à une température de 25°C, pendant une durée de 45 jours. pendant cette période, les films sont régulièrement prélevés de l'eau, l'excès d'eau étant éliminé, puis pesé immédiatement, des pesées régulières sont jusqu'à la saturation. L'absorption d'eau (ΔE) est déterminée par la relation suivante :

$$\Delta m(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (3.4)$$

D'où m : masse des échantillons à l'instant t . m_0 : masse des échantillons à l'instant 0.

3.4.1.7 Test de traction

C'est l'essai mécanique le plus fréquemment utilisé, qui consiste à soumettre des films de forme 50×10 , dans les mâchoires d'un dynamomètre. La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des films est effectuée au niveau d'usine de "Sarl Meriplast" à Bejaïa à l'aide d'une machine de traction de type BTC-FR 2,5TN.D09, selon la norme DIN EN ISO 527-1. La vitesse de déformation est maintenue constante à 60 mm/min et la force à laquelle est de mise les films est de 0.5N. La machine est reliée à un micro-ordinateur qui effectue tous les calculs nécessaires et trace les courbes contrainte/déformation. La figure 3.11, représente la courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères en général.

La pente de la partie linéaire OA représente le module d'Young (E) exprimé en MPA ou en GPa, appelé aussi ou module d'élasticité. On appelle loi de Hooke la relation :

$$\sigma_{lastique} = E \times \varepsilon_{lastique} \quad (3.5)$$

La contrainte à laquelle la rupture a eu lieu, exprimé en Pascal est donnée par la formule suivante :

$$\sigma = E \frac{F}{S} \quad (3.6)$$

Avec : σ : Contrainte à la rupture. S : Section de l'éprouvette. F : La force d'étirement.

L'allongement à la rupture correspondant est exprimé en %, selon la formule suivante :

$$\varepsilon(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (3.7)$$

Avec : ε : Allongement à la rupture. L : Longueur finale de l'éprouvette. L_0 : Longueur initiale de l'éprouvette.

La photo de la machine de traction utilisée est illustrée sur la figure 3.12.

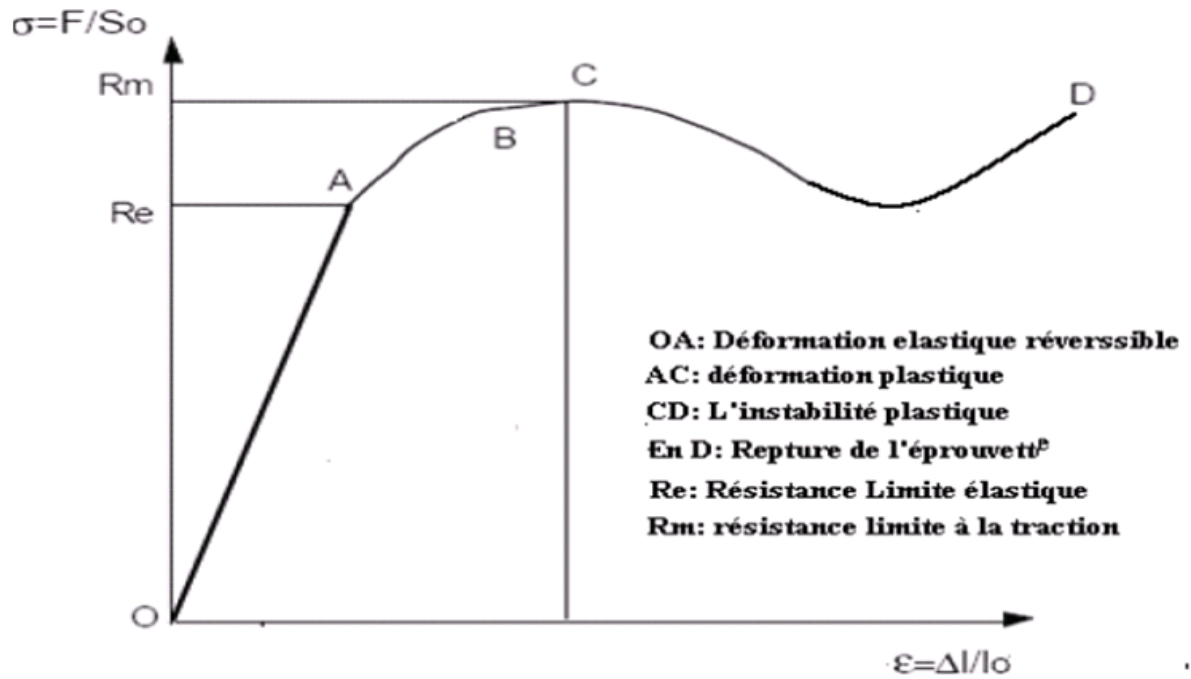


Figure 3.11 : Courbe théorique contrainte/déformation des matériaux polymères.



Figure 3.12 : Photo de la machine de traction utilisée.

4.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré à la présentation et la discussion des résultats des différents tests de caractérisation réalisés. Nous commencerons par énoncer les résultats de la caractérisation de la structure, des propriétés physico-chimiques des deux fibres (écorce de petits pois et écorce d'orange). Ensuite, nous présenterons les résultats des caractérisations mécaniques (en traction), structurales (IRTF) et physiques (absorption d'eau) des composites PLA /fibres.

4.2 Caractérisation de la fibre d'écorce d'orange et petit pois modifiée.

L'identification des groupements fonctionnels issus de la modification (traitement à l'huile de soja époxydée) a été mise en évidence par l'analyse spectroscopique IRTF, une analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) et des tests de taux d'humidité, taux de matière minérale totale et la densité ont été également effectués.

4.2.1 Détermination du taux d'humidité

Le taux d'humidité est un paramètre primordial pour l'élaboration des composites. En effet, les matrices polymériques sont de nature hydrophobe et la présence d'eau est très néfaste d'où l'importance du traitement que peut subir la fibre qui est hydrophile, le (tableau 4.1) ci-dessous montre le taux d'humidité pour les fibres d'écorce d'orange et petits pois brute et ceux traitée au HS.

On remarque une diminution du taux d'humidité de la fibre après le traitement. Ceci s'explique par une plus faible aptitude des fibres à capter les molécules d'eau.

Tableau 4.1 : taux d'humidité

formulations	FNT	FTHS
FEO	2.87%	2.56%
FEPP	6.09%	5.4%

4.2.2 taux de matière minérale totale

Le (tableau 4.2) ci-dessous montre le taux de matière minérale totale pour les fibres d'écorce d'orange et petits pois brute, dont on remarque que la fibre d'écorce de petit pois est plus riche en cendres que la fibre d'écorce d'orange.

Tableau 4.2 : taux de matière minérale totale

Fibres	TMM
FEO	3.12%
FEPP	7.31%

4.2.3 Détermination de la densité

La densité de la fibre non traitée a été déterminée suite à plusieurs essais au pycnomètre, dont les résultats sont regroupés dans le tableau 4-3.

Tableau 4.3 : Caractéristiques physico-chimiques du PLA 7001D

fibres	Densité
FEO	1.1133
FEPP	1.3870

La densité moyenne de la fibre est donnée par la moyenne arithmétique des 03 essais. On obtient : $d_o = 1.1133$, $d_{pp} = 1.3870$. en comparant entre les deux fibres on constate que la fibre d'écorce de petit pois possède un taux de densité plus élevé que la fibre d'écorce d'orange et ceci revient a leur structure chimique. D'après les résultats obtenus, il est s'avère que les densités trouvés sont dans la marge des fibres naturelles :sisal,alfa,fibre de palmier,...etc.D'ou la fibre d'écorce d'orange et écorce de petit pois sont des fibres naturelles favorable pour le renforcement des biocomposites.

4.2.4 Analyse structurale par spectroscopie IRTF pour les deux fibres petites pois et d'orange

Les différents spectres IR obtenus pour les échantillons analysés sont présentés en (figure 4.1 et 4.2). Plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des composés présents dans les fibres (cellulose, hémicellulose et lignine, phénol, lipides, etc) sont observées. Les attributions des fonctions chimiques pour chaque bande d'absorption qui apparaît sur les spectres IRTF des deux fibres sont énumérées dans le tableau 4.4.

Tableau 4.4 : Principales bandes d'absorptions des fibres [76].

Nombre d'onde (cm^{-1})	Types d'élongations
3000-3600	Vibrations d'élongation des hydroxyles O-H
2900	Vibration d'élongation asymétrique des liaisons C-H
1748	Vibration des groupements carbonyles C=O
1656	Vibration de déformation (H-O-H) de l'eau absorbée par la fibre
1535	Vibration d'élongation symétrique des liaisons C=C
1458-1375	Vibration de déformation des liaisons C-H du groupe $-CH_2$
1069	Vibrations d'élongation de la liaison C-O
600	Vibration de rotation et déformation du groupement-OH

Les figures (4.1 et 4.2) regroupent les spectres IRTF des deux fibres avec et sans traitement (écorces de petites pois et écorce d'orange). La comparaison des spectres IRTF montre clairement l'apparition des mêmes pics enregistrés avec quelques différences en l'occurrence. On observe une large bande dans la région $3000 - 3600cm^{-1}$ assignée à la vibration des groupements hydroxyles (-OH) liés, ces groupes peuvent venir de plusieurs composants qui possèdent un ou plusieurs groupes d'hydroxyles dans leur structure, on enregistre une diminution de l'intensité après le traitement par HS pour les deux fibres d'écorce de petits pois et écorce d'orange. Cette diminution est attribuée principalement à la diminution du caractère hydrophile dans les fibres due à la réaction d'éthérification entre les groupements hydroxyles des différents constituants et la fonction oxirane de l'huile de soja époxydée. Ces résultats sont parfaite accord avec celles de Carmen S.R. Freire Carla et de Emanuel M. Fernandes [77][78]. Une bande d'intensité moyenne vers $2900cm^{-1}$ traduit les vibrations d'élongation symétrique et asymétriques des liaisons C-H du groupe $-CH_2$ sont at-

tribué aux chaînes aliphatiques des segments de la cellulose, les phénols, la lignine, glucides, protéines, minéraux. [67-69-72]. On remarque aussi une bande d'absorption centrée à 1726cm^{-1} , associée aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O des groupes acétyles des substances cellulose et la pectine se trouvent dans les deux fibres. La bande à 1619cm^{-1} correspondant à la déformation (H-O-H) de l'eau absorbée par la fibre par suite à son caractère hydrophile. La bande au environ de 1510cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation symétrique des liaisons C=C du noyau aromatique dans les acides phénoliques et la lignine dans les deux fibres. Les bandes d'absorption se trouvant entre $1458, 1425$ et 1375cm^{-1} sont essentiellement dues aux vibrations de déformation dans le plan des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$, contenus dans les structures des deux fibres. La bande d'absorption se trouvant à 1069cm^{-1} correspond à l'élongation des groupes C-O dans les phénols des deux fibres. Enfin, le pic vers 600cm^{-1} lié à la rotation et la déformation du groupement-OH.

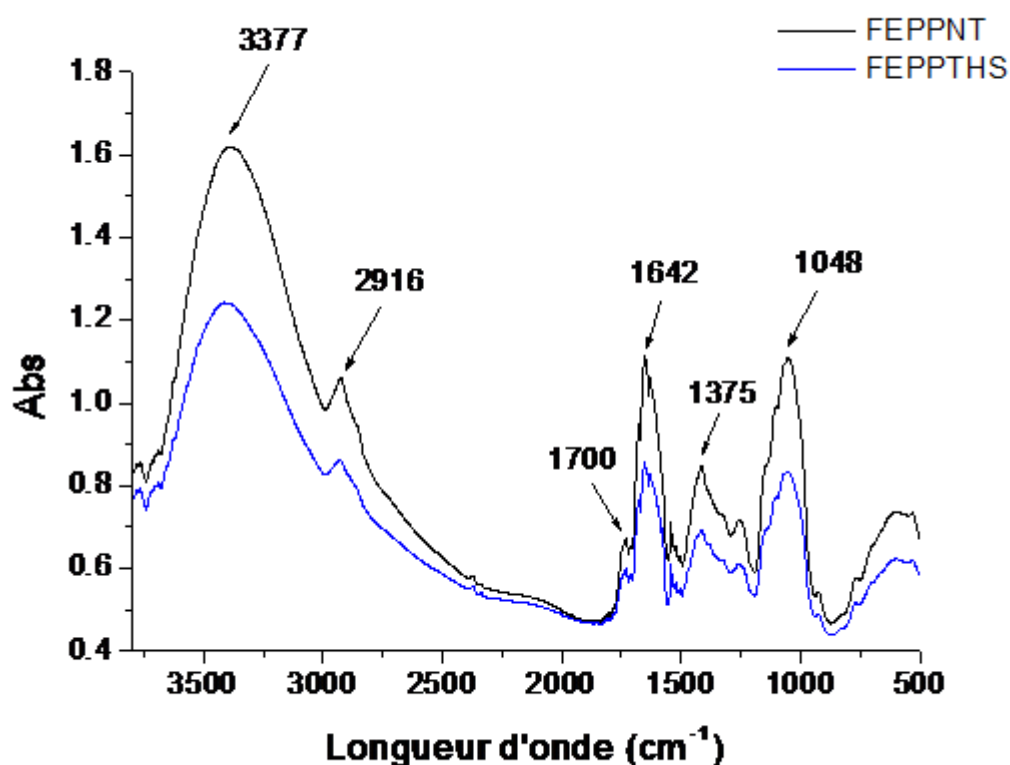


Figure 4.1 : Spectre IRFT de la poudre d'écorce de petits pois non traité et traité HS

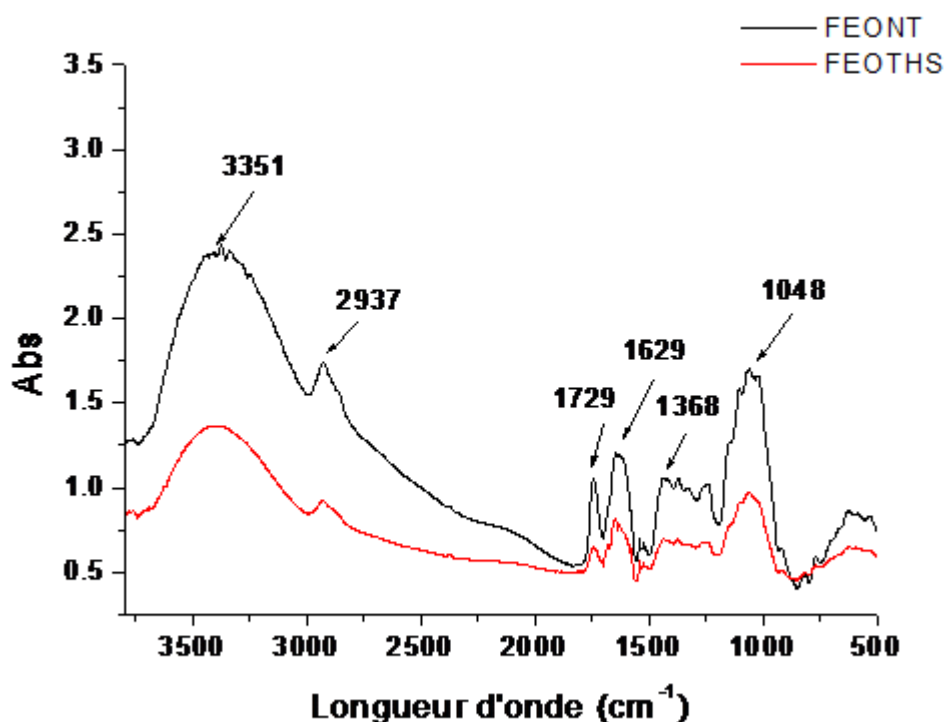


Figure 4.2 : Spectre IRFT de la poudre d'écorce d'orange non traité et traité HS.

4.2.5 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

Analyse thermique ATG-DTG est une technique d'analyse thermique qui consiste à la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné. La courbe des figures (4.3 ,4.4) permet d'identifier plus clairement la stabilité thermique de nos fibres et les pertes de masse dans chaque intervalle de température. Les figures représentent les variations de la masse en fonction de température ; les thermogrammes montrent que les fibres non traitées subissent une perte de masse environ 80°C en cascade ; en analysant les thermogramme DTG figures (4.5 ,4.6) on peut distinguer cinq maximum de perte de masse dont la première étape entre 80-100°C révèle une faible perte de masse, cela s'explique par la vaporisation de l'eau, les autres étapes qui s'étend entre 120°C à 400°C, cette zone se caractérise par la décomposition des principaux composants chimiques des fibres d'écorce de petit pois et d'écorce d'orange (lipides, protéines, glucides, phénols, hémicellulose, lignine, cellulose) [71]. Au-delà de 550°C, on remarque un palier stable (résidus) qui correspondent parfaitement au taux de

minéraux contenant dans les deux fibres. La stabilité thermique a été améliorée par le traitement par l'huile de soja puisque la température de début dégradation augmente légèrement en passant de 120°C pour FEPPNT à 150°C pour FEPPTHS, 110°C et 120°C pour les FEONT et FEOTSH respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux d'Ada Ruth Bertoti et al [79] qui ont observé une amélioration de la stabilité thermique des fibres de canne à sucre par acétylation, ils ont enregistré une augmentation de la température maximale de dégradation de 368°C pour les fibres non traitées à 378°C pour les fibres acétylées. Le tableau 4.5 représente les résultats obtenus dans l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG.

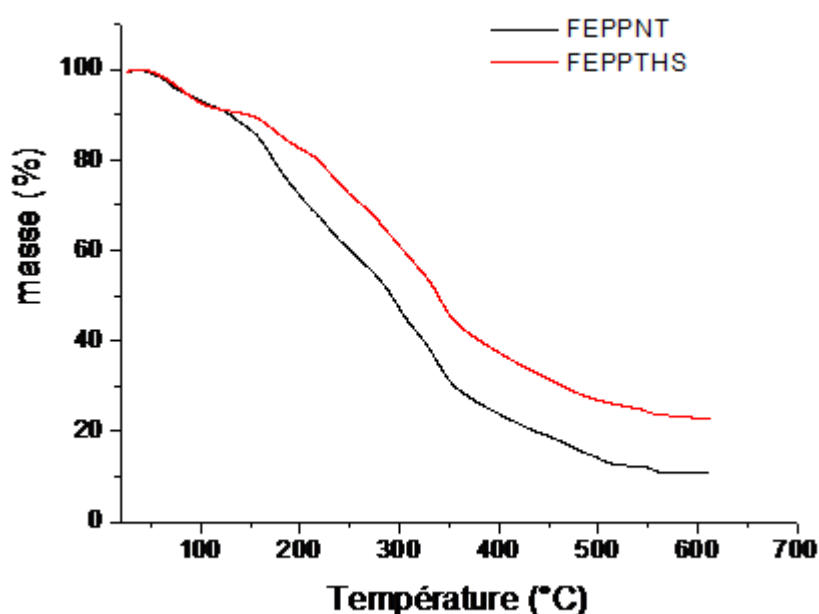


Figure 4.3 : Thermogrammes ATG des fibres EPPNT et EPPTHS

Tableau 4.5 : résultats obtenus dans l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG.

Fibres	$T_d(10\%)$	$T_d(50\%)$	T_{vmax}	résidu
FEPPNT	130	290	323	10
FEPPT	155	335	343	18
FEONT	120	262	350	6
FEOT	100	275	375	9

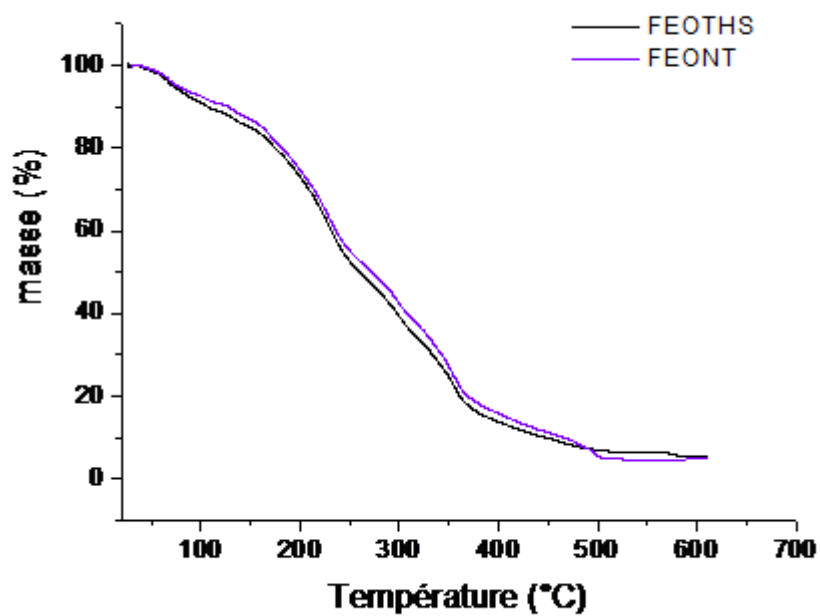


Figure 4.4 : Thermogrammes ATG des fibres EONT et EOTHS

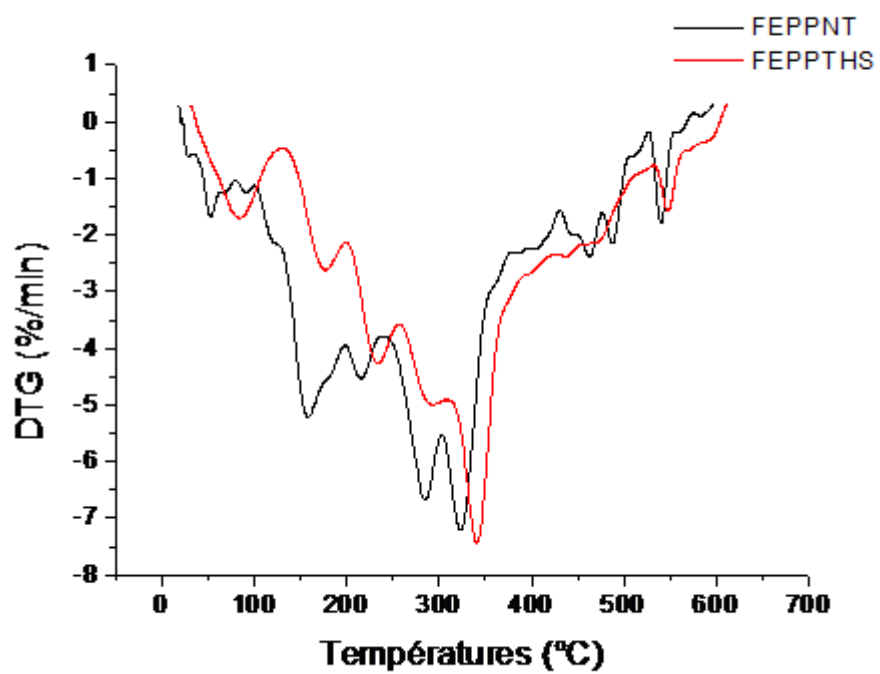


Figure 4.5 : Thermogrammes DTG des fibres EPPNT et EPPTHs.

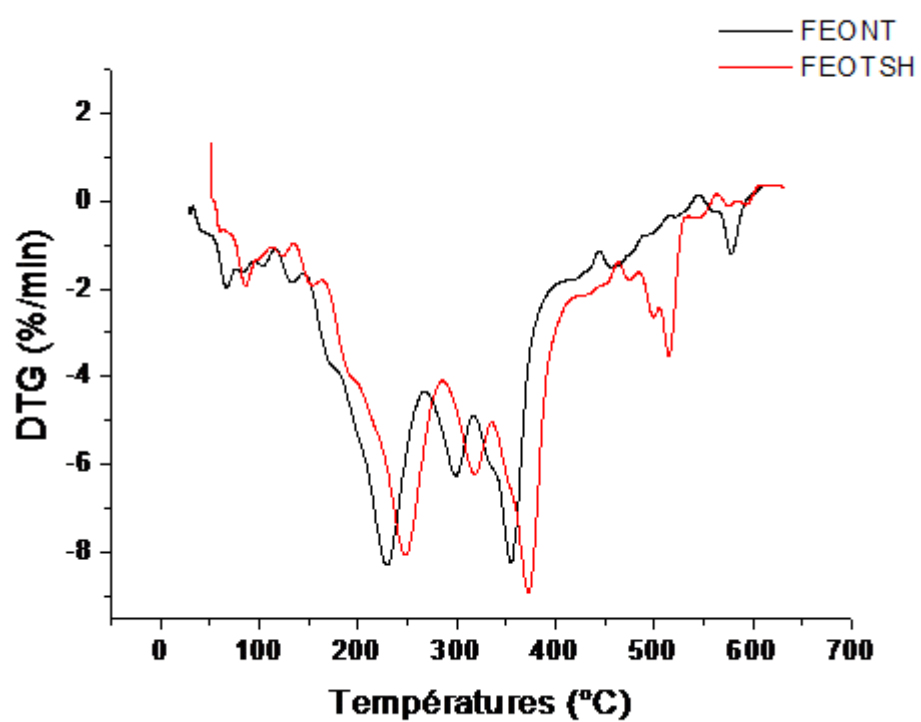


Figure 4.6 : Thermogrammes DTG des fibres EONT et EOTHS

4.3 Caractérisations des biocomposites PLA/fibre d'orange et PLA/fibre de petits pois

4.3.1 Analyse structurale par spectroscopie IRTF

Le spectre du PLA (figure 4.7 4.8). Révèle la présence de plusieurs bandes d'absorptions, on cite :

- La bande d'absorption observée à 3356cm^{-1} est attribuées à la vibration des groupements hydroxyles -OH. L'allure fine de ces deux bandes traduit le fait que les fonctions -OH sont plutôt libres..
- Les deux bandes vers à 2997 et 2951cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétrique des liaisons C-H du groupement $-\text{CH}_3$.
- Une bande d'absorption à 1778cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence du groupement carbonyle C=O de l'ester présent dans le PLA.
- Une série de bandes d'absorption centrées vers 1456 et 1305cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation asymétriques et symétrique des liaisons -C-H alors que la seconde série de bandes observées à 1262 et 1049cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du groupement C-O. Les deux bandes détectées à 872 et 754cm^{-1} sont attribués à d'autres vibrations de déformation des C-H dans le PLA [80,81].
- Concernant les spectres des formulations chargé avec les fibres non traités on observe l'apparition d'une nouvelle bande large et intense pour les biocomposite PLA /FEPPNT et moins intense pour PLA/ FEONT caractéristique des groupements O-H (figure 4.7, 4.8). Ceci est due à l'ajout de la fibre qui contient une grande proportion de la cellulose, dont la structure moléculaire contient des groupements hydroxyles, Après traitement des fibres par l'huile de soja on note une diminution de l'intensité de la bande caractéristique des groupements O-H vers 3300cm^{-1} , cette diminution est due à la réaction d'éthérification entre les groupements hydroxyles de la cellulose et la fonction oxirane de l'huile de soja époxydée.

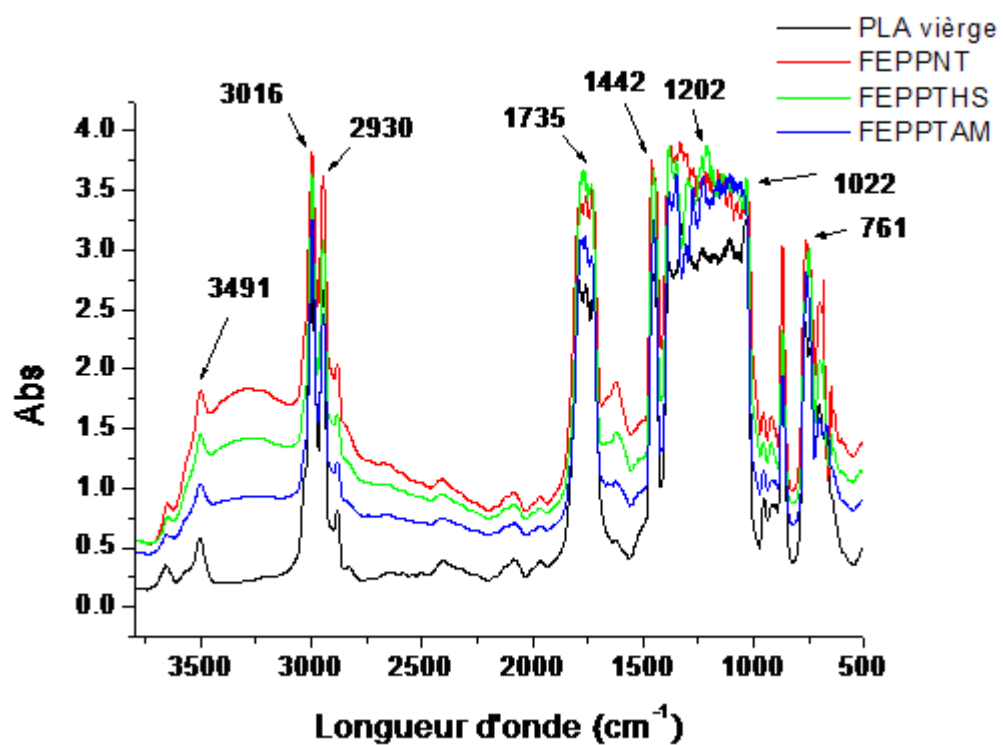


Figure 4.7 : Spectres IRTF du PLA et des biocomposites PLA/ Fibre EPP.

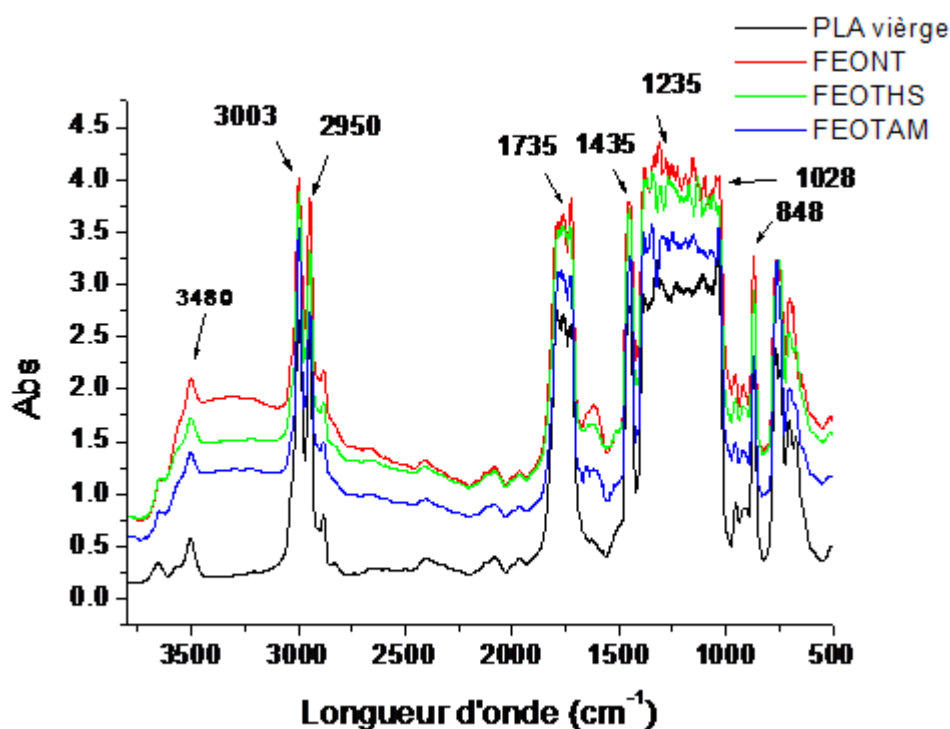


Figure 4.8 : Spectres IRTF du PLA et des biocomposites PLA/Fibre EPP.

4.3.2 Test d'absorption d'eau

Le problème majeur lié à l'utilisation des fibres lignocellulosiques dans les matériaux composites est leur extrême sensibilité à l'eau, ce qui réduit considérablement leurs performances mécaniques dans une atmosphère humide. L'absorption a été surveillée en pleine immersion dans l'eau pour une période de 45 jours (1050 h) comme le montre la figure 4.9. Le caractère hydrophile des fibres d'écorce de petit pois et d'écorce d'orange non traités est responsable de l'absorption d'eau. Au début de l'immersion des échantillons (à des temps entre 0 et 200 heures), la diffusion est très rapide, c'est ce qu'on remarque d'après l'allure des courbes avec une pente importante. A partir de 200 heures, l'eau est absorbée moins rapidement et on observe un palier. H.M. Akil et al [82] ont trouvé que la teneur en eau dans les composites renforcés avec des fibres de kenaf augmente avec l'augmentation de temps d'immersion. Ils ont affirmé que ce phénomène a été attribué à la pénétration de l'eau dans l'interface à travers les vides provoqués par le gonflement du kenaf [82]. Selon la littérature [84], généralement l'absorption d'eau pour les fibres non traités croît avec le

temps d'immersion jusqu'à atteindre l'état d'équilibre. Cela explique que le nombre du groupe OH libre de la cellulose des fibres croit, d'où l'augmentation d'absorption d'eau. Ces groupes OH libres se mettent en contact avec l'eau et forment des liaisons hydrogène ce qui cause un gain de masse dans les biocomposites. Nous avons observé que les biocomposites traités par l'huile de soja présentent un taux d'absorption d'eau moindre comparé aux biocomposites à fibres non traitées. Ceci peut être attribué à la diminution du nombre des groupements hydroxyles libres présents dans les fibres (FEO, FEPP). V. Vilay et al [83] ont mené une étude sur l'effet du traitement de surface des fibres sur les propriétés des composites de bagasse renforcés par le polyester insaturé. Ils ont révélé que le traitement chimique des fibres naturelles peuvent réduire les groupements hydroxyle dans la paroi cellulaire des fibres naturelles, ce qui diminue par conséquent l'absorption d'eau des composites [82]. Nous constatons aussi que les biocomposites traités avec PLA-g-MA (élaborés dans les deux fibres FEO et FEPP) montrent relativement un faible taux d'absorption qui est accompagné d'une réduction de 55% par rapport aux non traités et d'environ 30% pour les formulations traités par l'huile de soja (figure 4.9). Cela peut être expliquer [85], que l'agent compatibilisant améliore la compatibilité entre la fibre et la matrice en établissant des liaisons entre le groupe hydroxyle de la surface de la fibre et le groupe fonctionnel de l'agent de couplage, empêchant la fibre cellulosique de se lier avec l'eau, ainsi limitant le taux d'absorption. Par contre, pour les formulations à fibre d'écorce d'orange (figure 4-9 et 4-10), nous avons remarqué un taux d'absorption moins élevé par rapport aux formulations à fibre d'écorce de petit pois. Wang et al 2008 [86] attribuent ce comportement au fait que l'absorption de l'eau par la fibre cellulosique dépend du nombre de groupes d'hydroxyle libres ainsi que l'augmentation des régions amorphes provoquées par une mauvaise dispersion de la fibre et qui sont accessibles par l'eau.

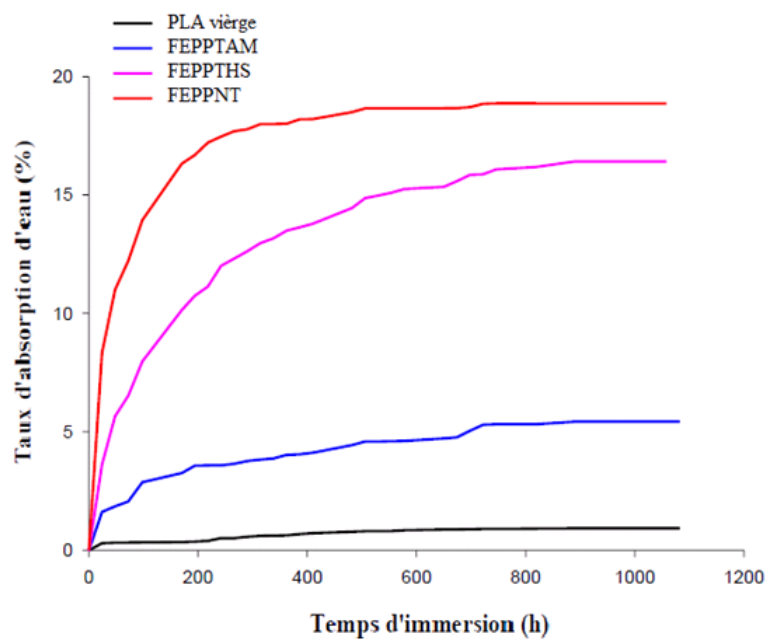


Figure 4.9 : Variations du taux d'absorption d'eau par le PLA et des biocomposites.

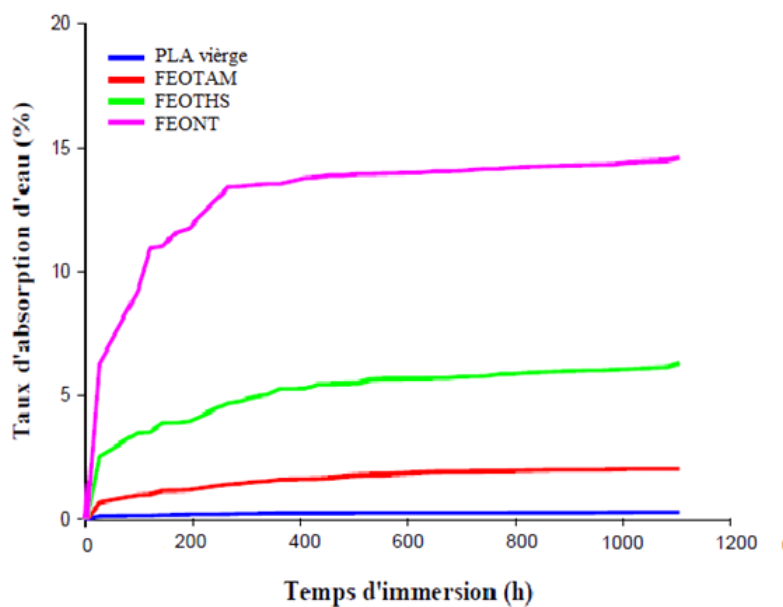


Figure 4.10 : Variations du taux d'absorption d'eau par le PLA et des biocomposites.

4.3.3 Test de traction

Vu l'application concrète, les propriétés mécaniques des composites sont d'importance majeure. Il est connu que le comportement mécanique des composites à renfort fibreux dépend fortement de la liaison fibre/matrice qui s'établit entre les constituants lors de l'élaboration des composites. La mesure des propriétés mécaniques est un moyen permettant d'évaluer le degré d'interaction créée entre la matrice PLA et les fibres d'écorce d'orange et petit pois. Dans cette partie, l'effet des fibres et du traitement par huile de soja et l'ajout d'un compatibilisant sur les propriétés mécaniques, notamment la contrainte, l'allongement et le module d'Young des matériaux biocomposites PLA/Fibre d'écorce d'orange et petit pois ont été étudiés.

Evolution de la résistance à la traction L'évolution de la résistance à la rupture des biocomposites non traités et traités des fibres d'écorce d'orange et de petit pois sont illustrées sur la figure 4.11. On remarque une diminution de la contrainte à la rupture des biocomposites chargés avec les fibres non traités comparé au PLA vierge. Cette baisse est évaluée à 18.5, 5.59 et 6.04% pour les formulations PLA vierge, fibre d'écorce d'orange et écorce de petit pois respectivement. Ces résultats sont prévisibles et sont en accord avec beaucoup de travaux. [87], [88], [89], [90] ont attribué cette baisse à la diminution de la force de liaison entre la fibre et la matrice qui obstrue la propagation d'effort. Cela peut s'expliquer par la tendance des particules des fibres à se regrouper en formant des agglomérations qui induisent des hétérogénéités et un transfert de contrainte non uniforme au sein de la matrice, par conséquent, il se produit une fragilisation du matériau biocomposite. Après le traitement chimique, la contrainte à la rupture augmente comparée aux composites non traités. Cette augmentation est principalement attribuée à une meilleure dispersion de la fibre et à son effet de renforcement. En raison du fort caractère électro-négatif de l'atome d'oxygène, dans le PLA-g-MA et dans le traitement par huile de soja (obtenu après hydrolyse) la formation des liaisons chimiques est plus élevée, par conséquent l'adhésion fibre / matrice, dans les composites traités sera plus forte comparé aux composites non traités [91]. En comparant les deux types de traitement, on constate que les biocomposites préparés avec le PLA-g-MA présente une meilleure contrainte à la rupture comparée à celles des composites traités avec l'huile de soja.

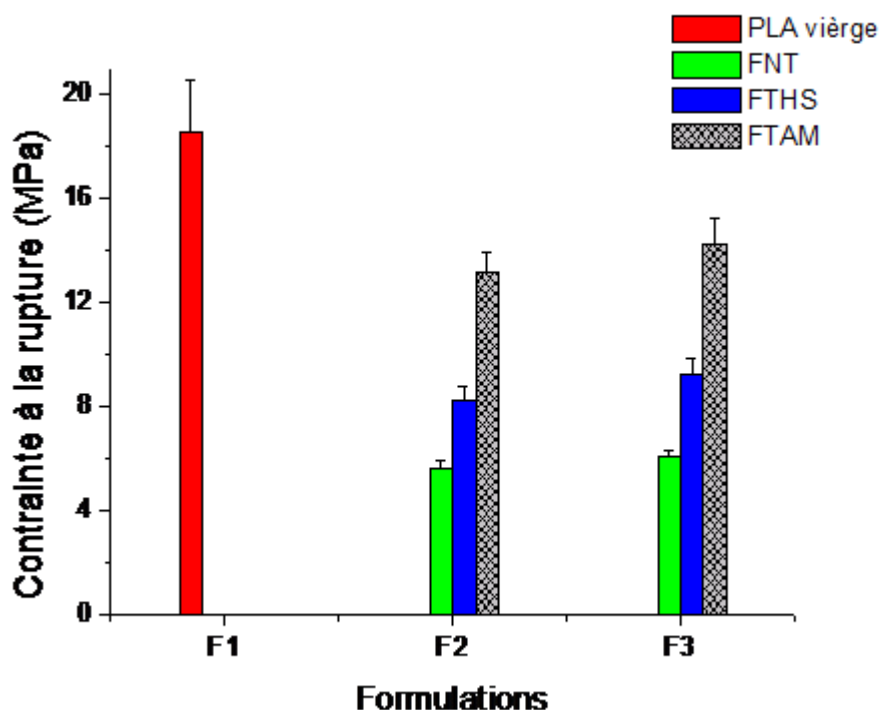


Figure 4.11 : Evolution de la contrainte à la rupture des biocomposites : F1 : PLA vièrge, F2 : Fibre d'ècorce d'orange, F3 : Fibre d'ècorce de petit pois

Evolution de l'allongement à la rupture L'évolution de l'allongement à la rupture des biocomposites non traités et traités sont illustrées sur la figure 4.12. On remarque que la tendance de l'ensemble des formulations non traitée et traitée, est caractérisée par une baisse significative de l'allongement à la rupture comparé a la formulation du PLA vièrge. Pour les biocomposites élaborés avec les fibres non traitée, cette diminution pourrait s'explique d'une part, par la nature hydrophile des fibres non traitées qui absorbent plus d'humidité et provoque un gonflement dans la matrice PLA ce qui provoque la fragilisation du matériau, d'autre part en raison du volume de plus en plus important qu'occupent les particules de la charge, créant des défauts dans le système et réduit les interactions interchaines, associée à une variation ductile fragile de comportement du matériau [92]. L'ajout de l'agent compatibilisant (PLA-g-MA), permet un gain de l'allongement à la rupture par rapport aux composites élaborés avec les fibres non traitée. Cette amélioration est attribuée à une meilleur adhésion interfacial charge/matrice, d'où une amélioration de la compatibilité par la formation des liaisons entre les deux phases. Par ailleurs on remarque que l'ajout des fibres

traitées avec l'huile de soja n'apporte guère d'amélioration dans la déformation [93].

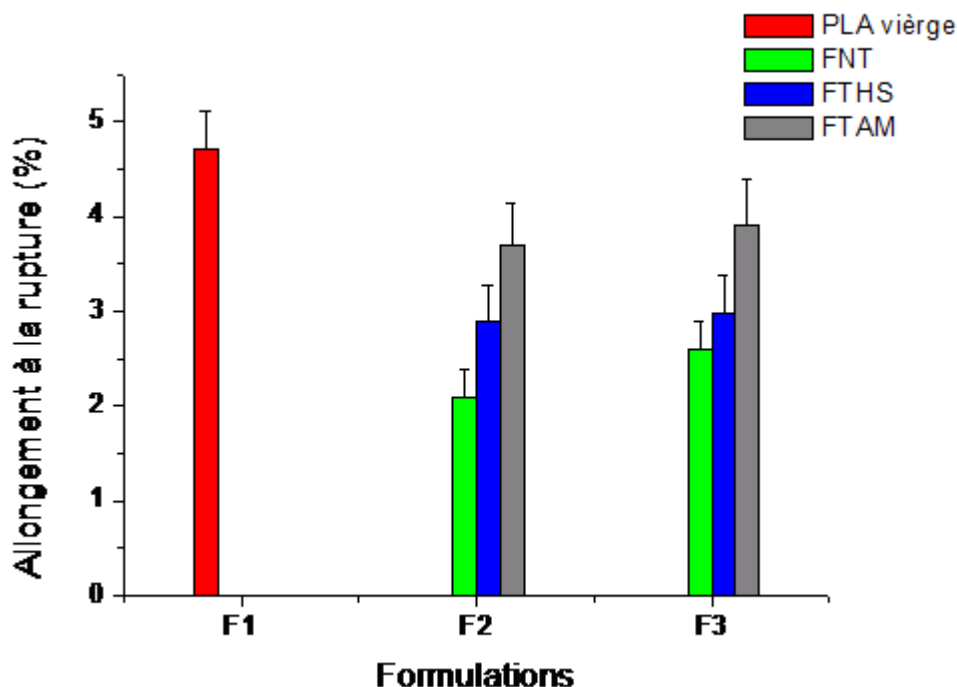


Figure 4.12 : Evolution de l'allongement à la rupture des biocomposites : F1 : PLA vierge, F2 : Fibre d'écorce d'orange, F3 : Fibre d'écorce de petit pois

Evolution du module de Young La figure 4.13 met en évidence l'évolution du module d'Young des biocomposites non traités et traités. L'introduction des fibres d'écorce d'orange et de petit pois non traitée dans la matrice PLA augmente la rigidité du matériau, et réduit leur élasticité. Cela peut s'expliquer par la nature rigide des fibres. Le traitement chimique et l'ajout du compatibilisant augmente considérablement le module de Young, comparé aux composites non traités. Cette augmentation est due principalement à une meilleure adhésion interfaciale fibre/matrice due à la bonne dispersion de la fibre traitée dans la matrice PLA. Le traitement a engendré la formation de liaisons chimiques entre sa partie hydrophobe et la surface de la matrice et la partie hydrophile avec la surface de la fibre et une meilleure adhésion interfaciale, favorisant le transfert de contrainte [94].

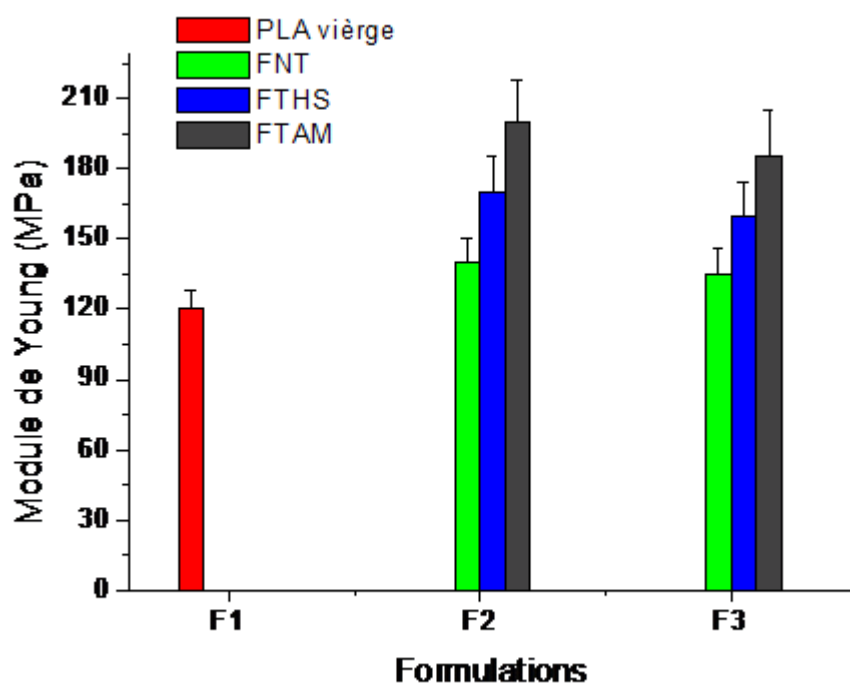


Figure 4.13 : Evolution du module d'Young des biocomposites : F1 : PLA vierge, F2 : Fibre d'écorce d'orange, F3 : Fibre d'écorce de petit poids

Conclusion

Cette étude a été consacrée à la valorisation de deux fibres végétales locale en vue de son utilisation comme renfort pour un matériau composite. Ainsi, les fibres d'écores d'orange et petits pois ont été incorporées à une matrice polyacide lactique (PLA) dans le but d'évaluer leur potentiel de renfort ainsi qu'à aboutir à des bio-composites avec un bon compromis performances/biodégradabilité. Pour palier le problème d'incompatibilité, un traitement à l'huile de soja a été effectué. La mise en évidence de la modification a été examinée par l'analyse IRTF, l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG. Les différents composites élaborés ont été caractérisés par le test d'absorption d'eau, l'analyse thermogravimétrique et par le test de traction. Ainsi le travail réalisé comprend deux parties :

La première partie de ce travail a consisté en la caractérisation des fibres d'écorce d'orange et petit pois avant et après traitement. Ces caractérisations ont permis de confirmer que le traitement effectué a bien eu lieu et cela s'est traduit par : La diminution du taux d'humidité après les traitements.

Résultats de l'analyse IRTF des fibres ont montré une diminution de la bande d'absorption à 3428 cm⁻¹ caractéristique des groupements hydroxyles (-OH) qui est attribuée principalement à la diminution du caractère hydrophile dans les fibres. Cette diminution s'accroît pour la poudre d'écorce de petits pois traitée avec l'huile de soja mieux que celle des écorces d'orange. L'analyse thermogravimétrique ATG/DTG montre une amélioration de la stabilité thermique des fibres FEPP et FEO après le traitement avec l'huile de soja.

La seconde partie de ce travail a été axée sur l'étude des biocomposites PLA/FNT et PLA/FTHS et PLA-g-MA à taux de charge de 20% en masse. Les résultats obtenus ont porté sur la mise en évidence de l'influence du traitement sur les propriétés mécaniques et physique.

Les résultats de l'analyse IRTF a montres que l'ajout de la fibre d'écorce d'orange et écorce de petit pois n'as pas modifié la structure chimique du PLA ceci a été confirmé par l'apparition des mêmes bandes caractéristiques dans les différents

graphes, avec l'apparition d'une nouvelle bande large caractéristique des groupements O-H caractéristique des groupements hydroxyles de la cellulose des fibres.

Une augmentation du taux d'absorption d'eau avec la de poudre d'écorce d'orange et petit pois, due à l'augmentation de la concentration en OH. Diminution du taux d'absorption d'eau des biocomposites traités HSE, et un taux d'absorption moindre pour biocomposites traités avec PLA-g-MA.

Diminution de la contrainte à la rupture des biocomposites chargés avec les fibres non traités comparé au PLA vierge. L'utilisation du PLA-g-MA améliore l'adhésion fibre / matrice ; les biocomposites préparés avec PLA-g-MA présente une meilleure contrainte à la rupture comparée à celles des biocomposites traités avec l'huile de soja.

L'incorporation des deux fibres non traitée dans la matrice PLA a provoqué une baisse significative de l'allongement à la rupture comparé a la formulation du PLA vierge.et le traitement par l'HSE a amélioré cette propriété. L'ajout de l'agent compatibilisant (PLA-g-MA), permet un gain de l'allongement à la rupture L'introduction des fibres d'écorce d'orange et de petit pois non traitée dans la matrice PLA augmente la rigidité du matériau, et réduit leur élasticité. Le traitement chimique et l'ajout du compatibilisant augmente considérablement le module de Young, comparé aux composites non traités.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. Malha, M. (2013). Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites: polymère thermoplastique renforcé par des fibres de Doum. Université Mohammed V-AGDAL.
- [2]. Zaidi, L., Bruzaud, S., Bourmaud, A., Médéric, P., Kaci, M., & Grohens, Y. (2010). Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide/Cloisite 30B nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 116(3), 1357-1365
- [3]. Siham, K. Etude De Vieillessement Naturel D'un Biopolymère Renforcé par une Charge Organique.
- [4]. Ray, S. S., & Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in materials science*, 50(8), 962-1079.
- [5]. Julien Bras. *Biomatériaux*(2010), l'avenir se joue à Grenoble .
- [6]. Hamour, N., Boukerrou, A., Djidjelli, H., & Beaugrand, J. (2019). In situ grafting effect of a coupling agent on different properties of a poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/olive husk flour composite. *Polymer Bulletin*, 76(12), 6275-6290.
- [7]. Aeschelmann, F., Carus, M., Baltus, W., Carrez, D., de Guzman, D., Käß, H., & Ravenstijn, J. (2016). Bio-based building blocks and polymers. *Global Capacities and Trends*, 2021.
- [8]. products_pla, <http://www.futerro.com/frproducts_pla.html>Consulté le 20/03/2018.
- [9]. Réti, C. (2009). Procédés d'élaboration de matériaux biosourcés à propriétés retard au feu améliorées: application à l'acide polylactique (Doctoral dissertation, Lille 1).
- [10]. Bastioli, C. (Ed.). (2020). *Handbook of biodegradable polymers*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.
- [11]. Leenslag, J. W., Gogolewski, S., & Pennings, A. J. (1984). Resorbable materials of poly (l-lactide). V. Influence of secondary structure on the mechanical properties and hydrolyzability of poly (l-lactide) fibers produced by a dry-spinning method. *Journal of applied polymer science*, 29(9), 2829-2842

- [12]. Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
- [13]. Ajioka, M, *J Polym Environ* (1995), 3, 225.
- [14]. Lunt J. *Polym Degrad and Stab* (1998). 59, 145.
- [15]. Auras, R. A., Lim, L. T., Selke, S. E., & Tsuji, H. (Eds.). (2011). *Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications*. John Wiley & Sons
- [16]. Li, H., & Huneault, M. A. (2007). Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly (lactic acid). *Polymer*, 48(23), 6855-6866.
- [17]. Peurton, F. (2008). *Nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires: relations élaboration-structure-propriétés*, Thèse de doctorat. Lille 1.
- [18]. Garlotta, D. (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63-84.
- [19]. Ajioka, M., Enomoto, K., Suzuki, K., & Yamaguchi, A. (1995). Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 68(8), 2125-2131.
- [20]. Peacock, A. (2000). *Handbook of polyethylene: structures: properties, and applications*. CRC press.
- [21]. Huang, J., Lisowski, M. S., Runt, J., Hall, E. S., Kean, R. T., Buehler, N., & Lin, J. S. (1998). Crystallization and microstructure of poly (l-lactide-co-meso-lactide) copolymers. *Macromolecules*, 31(8), 2593-2599.
- [22]. Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular bioscience*, 4(9), 835-864.
- [23]. Dorgan, J. R., Lehermeier, H. J., Palade, L. I., & Cicero, J. (2001, October). Polylactides: properties and prospects of an environmentally benign plastic from renewable resources. In *Macromolecular symposia* (Vol. 175, No. 1, pp. 55-66). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH.
- [24]. Kolstad, J. J. (1996). Crystallization kinetics of poly (L-lactide-co-meso-lactide). *Journal of applied polymer science*, 62(7), 1079-1091.
- [25]. Groot, W., Van Krieken, J., Slikersl, O., & De Vos, S. (2022). Production and purification of lactic acid and lactide. *Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing, Applications, and End of Life*, 1-18.

- [26]. Tsuji, H., & Ikada, Y. (1996). Crystallization from the melt of poly (lactide) s with different optical purities and their blends. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197(10), 3483-3499.
- [27]. Di Lorenzo, M. L. (2005). Crystallization behavior of poly (l-lactic acid). *European Polymer Journal*, 41(3), 569-575.
- [28]. Avérous, L. (2008). Polylactic acid: synthesis, properties and applications. In *Monomers, polymers and composites from renewable resources* (pp. 433-450). Elsevier.
- [29]. Lunt, J. (1998). Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer degradation and stability*, 59(1-3), 145-152.
- [30]. Schindler, A., & Harper, D. (1979). Polylactide. II. Viscosity–molecular weight relationships and unperturbed chain dimensions. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 17(8), 2593-2599.
- [31]. Seghir, I (2016). Caractérisation du matériau polystyrène/talc et polystyrène/alun; Mémoire de master; (Université de biskra. Algérie).
- [32]. ROKBI, M. (2001). Comportement à la rupture et caractérisation mécanique de composites polyesters fibres de verre (Doctoral dissertation, Université de M' Sila-Mohamed Boudiaf).
- [33]. Boussehel, H. (2018). Etude des moyens de stabilisation des composites à base de polystyrène (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider-Biskra).
- [34]. Ladghem-Chikouche, M. D. (2018). Renforcement d'un polymère (polyester insaturé) par des fibres végétales (arundo donax) (Doctoral dissertation).
- [35]. Bakhouche. B (2018) .Caractérisation d'un matériau composite stratifié à fibre de verre/époxyenflexion3 points statique, Thèse de doctorat. (Université d'Annaba. Algérie).
- [36]. Chamakhi Asma, A. M. Etude mécanique des composites de polyester-fibre naturelle, cas (Ecorce d'orange, feuilles et noix d'olive).
- [37]. Rouam, K. (2015). Elaboration, caractérisation mécanique et hygrothermique d'un stratifié renforcé par des fibres naturelles (Doctoral dissertation).
- [38]. Ledru, Y. (2009). Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques (Doctoral dissertation).
- [39]. Kherbouche, L. (2010). Introduction aux modélisations et aux méthodes de calcul des matériaux composites (Doctoral dissertation, Université Mouloud Mammeri).

- [40]. Kueny, R. (2013). Biocomposites: composites de hautes technologies en renfort de fibres naturelles et matrice de résines naturelles (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [41]. Zafeiropoulos, N.E.Baillieb, C.A, Matthews, F.L (2001). *Composites Part A*, 32,525-543.
- [42]. Hill, C. A., Khalil, H. A., & Hale, M. D. (1998). A study of the potential of acetylation to improve the properties of plant fibres. *Industrial Crops and Products*, 8(1), 53-63.
- [43]. Paul, S. A., Joseph, K., Mathew, G. G., Pothen, L. A., & Thomas, S. (2010). Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fiber and short banana fiber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10), 1380-1387.
- [44]. Borysiak, S., Paukszta, D., Batkowska, P., & Mańkowski, J. (2011). The structure, morphology, and mechanical properties of thermoplastic composites with lignocellulosic fiber. In *Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites* (pp. 263-290). Springer, Berlin, Heidelberg.
- [45]. Ouajai, S., & Shanks, R. A. (2005). Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. *Polymer degradation and stability*, 89(2), 327-335
- [46]. Kelly, A., & Zweben, C. H. (2000). *Comprehensive composite materials*. Elsevier.
- [47]. Kim, J.K .Mal, Y.W (1998). *Engineered interfaces in fibre reinforced composites*, Elsevier Science.
- [48]. Mercier, J.P .Boudau, P.E .Carlsson, L .Mansour. J.A.E (2004) 1èreEdition, *Presse Polytechniques, Université Romande, Suisse*.
- [49]. Michaud. F. (2003) *Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I France*.
- [50]. Pracella, M., Chionna, D., Anguillesi, I., Kulinski, Z., & Piorkowska, E. (2006). Functionalization, compatibilization and properties of polypropylene composites with hemp fibres. *Composites Science and Technology*, 66(13), 2218-2230.
- [51]. Doan, T.T.L (2006). *Composite Science and Technology*, 66,952-963.
- [52]. Yang, H. S., Kim, H. J., Park, H. J., Lee, B. J., & Hwang, T. S. (2007). Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites. *Composite Structures*, 77(1), 45-55.

- [53]. Aeschelmann, F., Carus, M., Baltus, W., Carrez, D., de Guzman, D., Käß, H., & Ravenstijn, J. (2016). Bio-based building blocks and polymers. *Global Capacities and Trends*, 2021.
- [54]. Averous, L., & Boquillon, N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate polymers*, 56(2), 111-122.
- [55]. Amass, A. J., N'goalá, K. L. R., Tighe, B. J., & Schue, F. (1999). Polylactic acids produced from l- and dl-lactic acid anhydrosulfite: stereochemical aspects. *Polymer*, 40(18), 5073-5078.
- [56]. Suryawan, I. A., Suardana, N. P. G., Winaya, I. S., Suyasa, I. B., & Nindhia, T. T. (2017, May). Study of stinging nettle (*urtica dioica* L.) Fibers reinforced green composite materials: a review. In *IOP conference series: materials science and engineering* (Vol. 201, No. 1, p. 012001). IOP Publishing.
- [57]. Yosr Ben Mlik. Valorisation des fibres de kénaf dans des applications textiles et paratextiles, (thèse de doctorat, Université de Monastir).
- [58]. Pras, O. (2011). Utilisation de cellulose pour l'élaboration de matériaux photoluminescents ou conducteurs (Doctoral dissertation, Université de Grenoble).
- [59]. Saad, H. (2013). Développement de bio-composites à base de fibres végétales et de colles écologiques (Doctoral dissertation, Pau).
- [60]. Rowell, R. M. (2000). Characterization and factors effecting fiber properties. *Natural polymers and agrofibers based composites*.
- [61]. Sedan, D. (2007). Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment: influence sur les propriétés mécaniques du composite (Doctoral dissertation, Limoges).
- [62]. El Omari, H. (2016). Matériaux Lignocellulosiques Fonctionnels à partir de plantes vivaces marocaines et de pâtes commerciales (Doctoral dissertation, Université du Québec à Trois-Rivières).
- [63]. Satge, C. (2002). Etude de nouvelles stratégies de valorisation de mono et polysaccharides. Université de Limoges.
- [64]. BELAADI, A. (2015). ELABORATION ET CARACTERISATION DES MATERIAUX BIOCOMPOSITES (Doctoral dissertation, GUELMA).

- [65]. Khalfaoui.A (2012) ; Etude expérimental de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels : application aux peaux d'orange et de banane , (Thèse de doctorat, Université de Constantine. Algérie).
- [66]. Boudries, H., & Belmehdi, T. (2018). Optimisation des conditions d'extraction des antioxydants à partir du sous-produit industriel de fabrication des jus d'orange.
- [67]. Benabdesselam, F. E., & Bouhali, H. (2015). Caractérisation des huiles essentielles de *Citrus sinensis* et étude de leur activité antioxydante: étude comparative entre l'huile essentielle des écorces sèches et fraîches.
- [68]. Habchi.R, Alachaher.N ;(2017) ; Dosage des citroflavonoïdes dans le jus et la peau d'orange(Clémentine), Mémoire de master,(Université de Tlemcen. Algérie).
- [69]. Limam.F ;(2018) ; Etude phytochimique et pouvoir antioxydant de l'écorce d'orange et citron, Mémoire de master,(Université de Mostaganem. Algérie).
- [70]. Cousine, R.Recherche sur les grandes cultures ce lien est désactivé,(1997), 53(1-3), p. 111–130
- [71]. Mateos-Aparicio,Araceli, Redondo-Cuenca,María-José, Villanueva-Suárez,María-Aurora Zapata-Revilla,María-Dolores Tenorio-Sanz LWT (2010) - Science et technologie alimentaires.
- [72]. The American Journal of Clinical Nutrition, (Scalbert et al. 2005). volume 81, numéro 1, pages 215S–217S.
- [73]. Tsao. (2010). Guelph Food Research Centre, Agriculture & Agri-Food Canada, 93 Stone Road West, Guelph Ontario, N1G 5C9, Canada *Nutrients*, 2(12), 1231-1246.
- [74]. Liu, Z., Erhan, S. Z., Akin, D. E., & Barton, F. E. (2006). "Green" composites from renewable resources: preparation of epoxidized soybean oil and flax fiber composites. *Journal of agricultural and food chemistry*, 54(6), 2134-2137.
- [75]. Gueye, M. (2016). Caractérisation par infrarouge à transformée de Fourier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosiliciés: cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (Doctoral dissertation, Université de Lorraine).
- [76]. Pereira, H. (1988). Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber* L. *Wood science and technology*, 22(3), 211-218.
- [77]. Carmen S.R. Freire Carla, Vilela, Andreia F. Sousa, Armando J.D. Silvestre, Carlos Pascoal Neto. (2013). Novel sustainable composites prepared from cork residues and biopolymers. *Biomass and bioenergy* 55, 148 -155.

- [78]. Fernandes, E. M., Aroso, I. M., Mano, J. F., Covas, J. A., & Reis, R. L. (2014). Functionalized cork-polymer composites (CPC) by reactive extrusion using suberin and lignin from cork as coupling agents. *Composites Part B: Engineering*, 67, 371-380.
- [79]. Bertoti, A. R., Luporini, S., & Esperidião, M. C. A. (2009). Effects of acetylation in vapor phase and mercerization on the properties of sugarcane fibers. *Carbohydrate Polymers*, 77(1), 20-24.
- [80]. John, J., Tang, J., Yang, Z., & Bhattacharya, M. (1997). Synthesis and characterization of anhydride-functional polycaprolactone. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 35(6), 1139-1148.
- [81]. Zhang, H. P., Ruan, J. M., Zhou, Z. C., & Li, Y. J. (2005). Preparation of monomer of degradable biomaterial poly (L-lactide). *Journal of Central South University of Technology*, 12(3), 246-250.
- [82]. Akil, H., Omar, M. F., Mazuki, A. M., Safiee, S. Z. A. M., Ishak, Z. M., & Bakar, A. A. (2011). Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Materials & Design*, 32(8-9), 4107-4121.
- [83]. Vilay, V., Mariatti, M., Taib, R. M., & Todo, M. (2008). Effect of fiber surface treatment and fiber loading on the properties of bagasse fiber-reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology*, 68(3-4), 631-638.
- [84]. Panthapulakkal, S., & Sain, M. (2007). Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 38(6), 1445-1454.
- [85]. Nachtigall, S. M., Cerveira, G. S., & Rosa, S. M. (2007). New polymeric-coupling agent for polypropylene/wood-flour composites. *Polymer testing*, 26(5), 619-628.
- [86]. Wang, H., Chang, R., Sheng, K. C., Adl, M., & Qian, X. Q. (2008). Impact response of bamboo-plastic composites with the properties of bamboo and polyvinylchloride (PVC). *Journal of Bionic Engineering*, 5(1), 28-33.
- [87]. Kaci, M., Djidjelli, H., Boukerrou, A., & Zaidi, L. (2007). Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites. *Express Polym. Lett*, 1(7), 467-473.
- [88]. Chen-Chi M. Ma, Chen-Feng Kuan, Hsu-ChiangKuan, Chien-Ming Huang. *Composites, Part A*, (2006). Vol 37, 1696-1707.

- [89]. Djidjelli, H., Benachour, D., Boukerrou, A., Zefouni, O., Martinez-Véga, J., Farenc, J., & Kaci, M. (2007). Thermal, dielectric and mechanical study of poly (vinyl chloride)/olive pomace composites. *Express polymer letters*, 1(22), 846-852.
- [90]. Yang, H. S., Wolcott, M. P., Kim, H. S., Kim, S., & Kim, H. J. (2007). Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites. *Composite Structures*, 79(3), 369-375.
- [91]. John, M. J., Francis, B., Varughese, K. T., & Thomas, S. (2008). Effect of chemical modification on properties of hybrid fiber biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 39(2), 352-363.
- [92]. Pasquini, D., de Morais Teixeira, E., da Silva Curvelo, A. A., Belgacem, M. N., & Dufresne, A. (2008). Surface esterification of cellulose fibres: processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. *Composites Science and Technology*, 68(1), 193-201.
- [93]. Tihminliog˘lu, F., Metin, D., Balkose, D., Ulku, S. (2004). *Composites, Part A* 35, 23–32.
- [94]. Joseph, P. V., Joseph, K., Thomas, S., Pillai, C. K. S., Prasad, V. S., Groeninckx, G., & Sarkissova, M. (2003). The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34(3), 253-266.

Résumé

Cette étude a été consacrée à la valorisation de deux fibres végétales locale en vue de son utilisation comme renfort pour un matériau composite. Ainsi, les fibres d'écores d'orange et petits pois ont été incorporées à une matrice polyacide lactique (PLA) dans le but d'évaluer leur potentiel de renfort ainsi qu'à aboutir à des biocomposites avec un bon compromis performances/biodégradabilité. Pour palier le problème d'incompatibilité, un traitement à l'huile de soja a été effectué. La mise en évidence de la modification a été examinée par l'analyse IRTF, l'analyse thermogravimétrique ATG/DTG. Les différents composites élaborés ont été caractérisés par le test d'absorption d'eau, l'analyse spectroscopique et le test de traction. Le travail réalisé comprend deux parties :

La première partie de ce travail a consisté en la préparation et la caractérisation des fibres d'écorce d'orange et petit pois. Ces caractérisations ont permis de confirmer que le traitement effectué a bien eu lieu.

La seconde partie de ce travail a été axée sur l'étude des biocomposites PLA/FNT et PLA/FTHS et PLA-g-MA/FTHS. Les résultats obtenus ont porté sur la mise en évidence de l'influence du traitement sur les propriétés mécaniques et physique.

Abstract

This study was devoted to the valorization of two local vegetable fibers with a view to its use as reinforcement for a composite material. Thus, orange and pea peel fibers were incorporated into a polylactic acid (PLA) matrix in order to assess their reinforcement potential and to produce biocomposites with a good performance/biodegradability compromise. To overcome the problem of incompatibility, a treatment with soybean oil was carried out. The demonstration of the modification was examined by IRTF analysis, thermogravimetric analysis ATG/DTG. The different composites developed were characterized by water absorption test, spectroscopic analysis and tensile test. The work carried out consists of two parts:

The first part of this work consisted in the preparation and characterization of orange and pea peel fibers. These characterizations made it possible to confirm that the treatment carried out had indeed taken place.

The second part of this work focused on the study of PLA/FNT and PLA/FTHS and PLA-g-MA/FTHS biocomposites. The results obtained related to the demonstration of the influence of the treatment on the mechanical and physical properties.