



**Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés**

**Mémoire  
EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE  
Master**

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

Présenté par

**IDIR Wissam**

**SLIMANI Djegdjiga**

**Thème**

**Elaboration et caractérisation des biocomposites à base de PLA**

**Soutenue le 07/07/2022**

**Devant le jury composé de :**

<b>Nom et Prénom</b>	<b>Grade</b>		
GESSOUM Khedoudj	<b>MCA</b>	Université de Béjaïa	Président
SELIMI Warda	<b>MCB</b>	Université de Béjaïa	Examinateur
KERROUCHE Djamilia	<b>MCB</b>	Université de Béjaïa	Encadrant
BEN GHANEM Nacera	<b>MCB</b>	Université de Béjaïa	Co- Encadrant

**Année Universitaire : 2021/2022**

# Remerciement

On tient à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de nos lors de la rédaction de ce mémoire.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de notre promotrice **Dr. Kerouche Djamila**, on la remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire. Un grand merci pour notre Co-promotrice **Dr. Ben ghanem Nacira** pour ses conseils et son soutien moral et ses encouragements.

Nous tenons à remercier **Dr. GESSOUM Khedoudj** d'avoir accepté la présidence du jury, nous remercions également **Dr. SELIMI Werda** qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail.

En fin toute personne qui a participé de près ou de loin à l'accomplissement de ce mémoire soit sincèrement remerciée.

# Dédicace

## **A mes chers parents**

Mon père **Rachid** et ma mère **Nadia**, pour leur amour, leur soutien et leur encouragement

## **A mon frère**

Mebrouk

## **A ma sœur**

Siham

## **A mon fiancé**

AFNAI Nadir

Veillez bien trouver dans ce travail un modeste témoignage de ma grande affection et de mon infinie reconnaissance.

## **A mon binôme**

Wissam et toute sa famille

**A tous mes amis**  
**A tous ceux qui me sont chère**

# **Dédicace**

## **A mes chers parents**

Mon père **NOURDINNE** et ma mère **ALDJIA**, pour leur amour, leur soutien et leur encouragement

## **A mes frères**

BILLAL, MOUNIR, AMIn

## **A mes sœurs**

SOUAD, NADIRA

## **A mon fiancé**

HALIM

Veillez bien trouver dans ce travail un modeste témoignage de ma grande affection et de mon infinie reconnaissance.

## **A mon binôme**

DJEDJI et toute sa famille

**A tous mes amis**  
**A tous ceux qui me sont chère**

---

## *Liste des figures*

### **Chapitre I : Le poly (acide lactique)**

**Figure I.1 :** Classification des matériaux polymères biodégradable

**Figure I.2 :** Processus impliqués lors de la biodégradation

**Figure I.3 :** Capacités mondiales des plastiques biologiques jusqu'en 2020 en fonction des annonces d'entreprises

**Figure I.4 :** Répartition de la capacité mondiale des plastiques biologiques par région

**Figure I.5 :** Unité constitutionnelle de polylactide

**Figure I.6 :** Méthodes de synthèse du poly (acide lactique) (PLA)

**Figure I.7:** Les trois formes isomériques du lactide

### **Chapitre II : Biocomposites à base fibres végétales**

**Figure II.1:** Schéma d'un matériau composite

**Figure II.2:** Classification des biocomposites

**Figure II.3 :** Structure de fibre végétale

**Figure II.4:** Molécule de la cellulose ( $n$  répétitions du glucose)

**Figure II.5:** Structure d'un type de xyloglucane

**Figure II.6:** Structure chimique des unités composant la lignine

**Figure II.7:** Exemple de structure supposée des lignines

**Figure II.8:** structure de la pectine

**Figure II.9:** Structure noyau de dattes du palmier dattier

**Figure II.10:** Description schématique d'une extrudeuse

### **Chapitre III : Techniques de caractérisations**

**Figure III.1:** Production mondiale de biopolymères en 2020

**Figure III.2:** schéma d'un appareillage spectrophotomètre UV-visible

**Figure III.3:** Mesure de l'angle de contact avec un microscope chauffant

---

## **Chapitre IV : Matériels et Méthodes**

**Figure IV.1:** Organigramme de préparation de la farine et sa caractérisation

**Figure IV.2:** Séparation pulpe-noyau

**Figure IV.3:** Etuvage des ND

**Figure IV.4: Broyage** des noyaux de dattes

**Figure IV.5:** Tamiseuse

**Figure IV.6:** Présentation d'appareil d'extraction par la méthode de soxhlet.

**Figure IV.7:** Viscosimètre d'Oswald

**Figure IV.8:** Appareillage de marque **KRUSS**

## **Chapitre V : Résultats et discussions**

**Figure V.1:** Spectre infrarouge de FND

**Figure V.2:** Microscope optique FND

**Figure V.3:** Microscope électronique à balayage

**Figure V.4:** Spectre infrarouge de FNDE

**Figure V.5:** Spectre infrarouge de FND et FNDE

**Figure V.6 :** Photo des films plastiques : (a) PLA, (b) : PLA/FND 15% et PLA/FNDE 15%.

**Figure V.7 :** Histogramme viscosité PLA/FND et PLA/FNDE

**Figure V.8:** Spectre infrarouge de PLA

**Figure V.9:** Spectre infrarouge de PLA, FND et PLA/FND 15%.

**Figure V.10:** Spectre infrarouge de PLA, FND et PLA/FND (0.15 %)

**Figure V.11:** Histogramme des résultats obtenus.

---

---

## *Liste des tableaux*

**Tableau II.1:** Composition chimique de quelques fibres végétales

**Tableau II.2 :** Avantages et inconvénients des fibres végétales comme renfort de matériaux composites

**Tableau II.3** caractéristiques biochimique de la FND de variété Deglat Nour

**Tableau IV.1:** Les produits chimiques utilisés

**Tableau IV.2 :** Principales Caractéristiques du PLA utilisé

**Tableau IV.3:** Les différentes formulations préparées

**Tableau V.1:**Résultats de granulométrie de la farine ND

**Tableau V.2:** Bandes d'absorptions IR de la farine des noyaux de dattes

**Tableau V.3:** Bandes d'absorptions IR de la farine des noyaux de dattes

**Tableau V.4:** Résultats d'analyse de la viscosité des biocomposites

**Tableau V.5 :** Bandes d'absorption de PLA et leurs modes de vibration

**Tableau V. 6:** Résultats obtenus pour l'angle de contact

---

## *Liste des abbreviations*

**ASTM:** American Society for Testing of Materials

**Cs:** Chitosan

**FND:** farine noyau de datte

**FNDE:** farine noyau de datte après extraction des huiles

**ISO :** l'International Standards Organization

**IR:** infra rouge

**IRTF:** spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**k :** constante d'étalonnage de viscosimètre

**KBr:** bromure de potassium

**MEB :** Analyse par microscopie électronique à balayage

**ND:** noyau de datte

**NDE:** noyau de datte après extraction des huiles

**P:** densité d'un fluide

**PBS, PBSA:** copolyesters aliphatiques

**PBAT:** copolyesters aromatiques

**PCL :** polycaprolactone

**PDLA:** poly(D, L-acide lactique)

**PH:** potentiel en hydrogène

**PLA :** poly (acide lactique)

**PLLA :** poly(L-acide lactique)

**t :** temps de vidange

**μ:** viscosité dynamique.

---

**v**: viscosité cinématique

**ZnO** : oxyde de zinc

**$\rho$**  : masse volumique de liquide

# Sommaire

---

## Sommaire

<b>Introduction</b> .....	1
<b>Chapitre I : Le poly (acide lactique)</b>	
I. Généralités sur les polymères biodégradables .....	3
I.1. Définition.....	3
I.2. Classification.....	4
I.2.1. Les polymères issus de ressources renouvelables.....	4
I.2.2. Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles.....	4
I.3. La biodégradation.....	5
I.4. Paramètres intervenant dans la biodégradation .....	6
I.4.1. Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation .....	6
I.4.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation .....	7
I.4.3. Structure et propriétés des polymères .....	7
I.5. Marché des bioplastiques.....	7
I.6. Le poly(acide lactique) (PLA).....	9
I.6.1. Les voies de synthèse du PLA.....	9
I.6.2. Structure moléculaire et stéréochimie du PLA.....	10
I.6.3. Propriétés du PLA.....	11
I.6.3.1. Morphologie.....	12
I.6.3.2. Propriétés physiques .....	12
I.6.3.3. Propriétés mécanique.....	12
I.6.3.4. Propriétés thermiques .....	13
I.6.3.5. Propriétés barrières.....	14

# Sommaire

---

## **Chapitre II: Biocomposites à base fibres végétales**

II.1. Définition d'un matériau composite.....	16
II.2. Fibre végétales.....	17
II.2.1. Structure et composition fibre végétales.....	18
II.2.2. Avantages et inconvénients des fibres végétales .....	21
II.3. la farine de noyaux de dattes.....	22
II.3.1. Caractéristiques physico-chimique de la FND.....	23
II.4. Extraction des huiles végétales .....	24
II.4.1. L'extraction mécanique (par pression) à l'échelle industrielle.....	24
II.4.2. L'extraction chimique à l'échelle laboratoire.....	25
II.5. Mise en œuvre des matériaux biocomposites.....	25
II.5.1. Extrusion .....	26
II.5.2. Synthèse chimique .....	26
II.5.3. Polymérisation in situ.....	26
II.5.4. Dispersion en solution.....	27
II.6. Paramètres influençant sur les propriétés du biocomposite .....	27
II.7. Domaine d'application des biocomposites .....	28

## **Chapitre III : Techniques de caractérisations**

III.1. Techniques de caractérisation des biocomposites.....	30
III.1.1. Détermination de la viscosité.....	30
III.1.2. Spectroscopie UV-Visible .....	31
III.1.3. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR).....	32
III.1.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
III.1.5. Angle de contact .....	35

## **Chapitre IV: Matériels et Méthodes**

IV.1 Produits et matériels .....	37
IV.1.1. Produits chimiques.....	37
IV.1.2. Matériaux .....	37
IV.2. Méthodes.....	38

# Sommaire

---

IV.2.1. Préparation de la charge FND .....	38
IV.2.2. L'extraction des huiles de la poudre des noyaux de dattes .....	40
IV.3. Préparation des biocomposites.....	41
IV.4. Techniques de caractérisations.....	42
IV.4.1. La granulométrie.....	42
IV.4.2. Détermination de viscosité .....	42
IV.4.3.Spectroscopie IRTF.....	43
IV.4.4. Angle de contact .....	44
<b>Chapitre V: Résultats et discussions</b>	
V.1. Caractérisation de la farine Noyau de datte avant extraction.....	45
V.1.1. La granulométrie.....	45
V.1.2. Spectroscopie IR.....	46
V.2. Caractérisation de la farine ND après extraction des huiles .....	47
V.2.1. MEB.....	47
V.2.2.Spectroscopie IR.....	48
V.3. Caractérisation des biocomposites PLA/FND et PLA/FNDE.....	50
V.3.1. Test visuel.....	50
V.3.2. Détermination de la viscosité .....	51
V.3.3. Spectroscopie IR.....	52
V.3.4. Angle de contact .....	56
<b>Conclusion</b> .....	58

## *Introduction*

De nombreuses études visant à produire des composites biodégradables avec un mélange de poly (acide lactique) et de fibres naturelles sont menées [1]. Étant donné que le PLA et les fibres naturelles proviennent de sources renouvelables, les composites naturels/PLA biodégradables et biocompostables sont des matériaux verts recyclables. Le poly (acide lactique) est cassant, sensible à l'humidité et a une faible résistance aux chocs. Il est possible de renforcer davantage ce polymère par une manière qui consiste à l'hybrider avec des fibres naturelles pour obtenir les propriétés mécaniques améliorées du biocomposite. Ainsi, les biocomposites présentent des avantages significatifs en raison de leur coût de fabrication et de traitement d'élimination des déchets réduits, car les composites renforcés de fibres naturelles peuvent être facilement éliminés par mise en décharge, incinération ou par traitement vert (pyrolyse) [2].

De plus, les biopolymères sont utilisés pour la fabrication des composites, par le moulage par injection, l'extrusion, le moulage par compression, etc., Ces derniers, répondent également aux caractéristiques à long terme des matériaux durables. L'une des études [3] a montré que la résistance indiquée par la rigidité des composites en fibres de verre était inférieure à celle des composites en fibres naturelles.

Les fibres naturelles peuvent être obtenues à partir de plantes, d'animaux ou de l'environnement. Les avantages des fibres naturelles par rapport aux fibres synthétiques sont leur recyclabilité et leur biodégradabilité [3]. Le marché et la production de fibres naturelles progressent considérablement, attire l'attention des scientifiques vers les composites PLA.

De nos jours, les fibres naturelles sont bien connues dans les matériaux polymères renforcés pour les développements industriels, par exemple, la fibre de verre comme matériau de matrice [4]. Le polymère est obtenu à partir de la fermentation du maïs, de la pomme de terre, du sucre, de la betterave et d'autres sources agricoles. Malgré leurs propriétés de biodégradabilité, les fibres naturelles présentent plusieurs inconvénients majeurs qui freinent leur développement, notamment des différences de consistance, une sensibilité à l'apport d'humidité due à leur caractère hydrophile, et une faible stabilité thermique [4]. Les propriétés mécaniques des fibres naturelles dépendent de leur teneur en cellulose. En règle générale, le principal constituant des fibres naturelles est la cellulose avec 30% à 80% suivie de l'hémicellulose de 7% à 40% et de 3% à 33% de lignine.

Notre travail, se compose principalement de cinq chapitres :

Le premier chapitre décrit le poly (acide lactique), leurs différentes propriétés ainsi que leurs utilisations.

Le deuxième chapitre concerne des généralités sur les biocomposites, leurs différentes morphologies et propriétés ainsi que celles de la charge utilisée (noyau de datte).

Le troisième chapitre présente une étude bibliographique sur des rappels bibliographiques sur les bio composites à base de PLA et fibres végétales et les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des biocomposites.

Le quatrième chapitre décrit les différentes procédures et techniques expérimentales utilisées pour la préparation des mélanges biocomposites. Egalement les techniques de caractérisations de ces derniers sont présentées.

Le dernier chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus.

En fin, le mémoire se termine par une conclusion.

# CHAPITRE

# I

## Chapitre I

### Le poly (acide lactique)

Face à la hausse du prix du pétrole et la diminution progressive des stocks, le secteur des matériaux plastiques et en particulier celui de l'emballage, dépendant essentiellement des ressources fossiles, doit trouver une alternative à ces dégradables a été marqué par l'utilisation dans les emballages, l'agriculture, la médecine et d'autres domaines. En conséquence, de nombreux chercheurs investissent du temps dans la modification des matériaux traditionnels pour les rendre plus conviviaux et pour concevoir de nouveaux matériaux polymères à partir de matériaux naturels. La conviction est que les matériaux polymères biodégradables réduiront le besoin de production de polymère synthétique (réduisant ainsi la pollution) à faible coût, produisant ainsi un effet positif sur le plan environnemental et économique.

#### I. Généralités sur les polymères biodégradables

##### I.1.Définition

Les plastique biodégradables tels que définis par l'American Society for Testing of Materials (ASTM) et l'International Standards Organization (ISO) sont ceux qui peuvent subir un changement important dans la structure chimique dans des conditions environnementales spécifiques en termes de potentiel en hydrogène (pH), de taux d'humidité, d'oxygénation ainsi que la présence de certaines molécules métalliques sont obligatoires pour assurer biodégradation de ces polymères [5].

L'un des premiers polymères dit biodégradable n'était en réalité qu'un matériau biofragmentable : un polyéthylène additivé d'amidon. Il nous a alors semblé nécessaire de définir quelques termes usuels [6]:

- **Biofragmentation** : fragmentation d'un matériau sous l'action de micro-organismes.
- **Bioassimilation** : phénomène par lequel la (micro)faune et/ou la(micro)flore constituants élémentaires de la biomasse, utilise(nt) un matériau comme nutriment.
- **Biorésorbabilité** : aptitude d'un matériau à se dégrader et se résorber *in vivo*, pouvant être éliminé par les voies naturelles par simple filtration des sous-produits de dégradation ou après leur métabolisation.
- **Biocompatibilité** : capacité d'un matériau à assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est

appelé à fonctionner, c'est-à-dire, capacité d'un matériau à être toléré par l'organisme et qui n'engendre aucune toxicité.

## **I.2. Classification**

Les biopolymères peuvent être produits à partir de ressources renouvelables et fossiles, suivant leur origine (naturelle ou synthétiques) et dans plusieurs sous-groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition polymères biodégradables [7].

### **I.2.1. Les polymères issus de ressources renouvelables**

Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories [8, 9] :

**a).** Les polymères issus directement de la biomasse, c'est-à-dire produits à partir d'agro-ressources: il s'agit d'une part des polysaccharides tels que l'amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine et d'autre part des protéines, animales ou végétales.

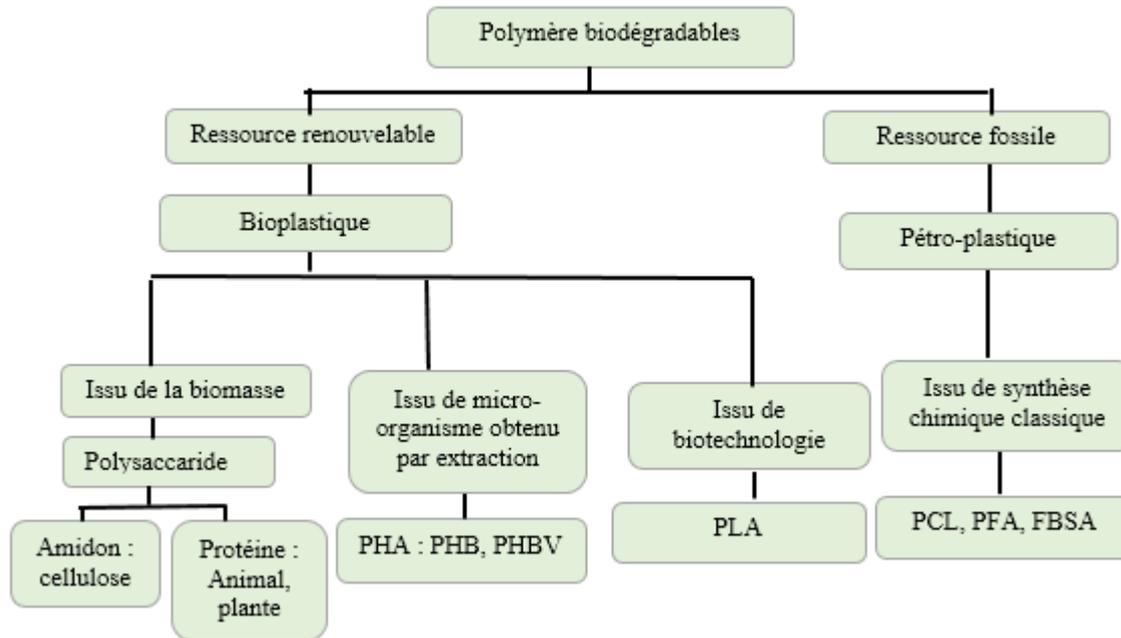
**b).** Les polymères d'origine bactérienne et obtenus par extraction comme les lipides de type acide gras tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA : PHB, PHBV) ;

**c).** Les polymères issus de la biotechnologie, c'est-à-dire produits par synthèse conventionnelle à partir de monomères tels que les polymères dérivés des acides lactiques : le poly (acide lactique) noté PLA.

### **I.2.2. Les polymères biodégradables issus de ressources fossiles**

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, et qui sont obtenus par synthèse classique : il s'agit par exemple de polyesters tels que le polycaprolactone (PCL), les polyesteramides et les polyesters ou copolyesters aliphatiques (PBS, PBSA) ou aromatiques (PBAT) [10].

La classification des polymères biodégradables est présentée dans la figure I.1 :



**Figure I.1** : Classification des matériaux polymères biodégradable [11].

### I.3.La biodégradation

La biodégradation peut être définie de la façon suivante : « il s'agit d'une fragmentation, par l'action de microorganismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique », ces microorganismes naturels peuvent être des bactéries, des champignons et des algues. Les macromolécules sont alors converties en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , et/ou  $\text{CH}_4$  et une nouvelle biomasse, engrais et autres substances naturelles [12, 11].

Le processus biochimique est résumé par les équations suivantes (C représente le carbone) [9] :

Conditions aérobiques :



Conditions anaérobiques :



La biodégradation se décompose en trois étapes successives [6,13] :

**a).La fragmentation** : Elle correspond à l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques et/ou biologiques qui permet soit la fragmentation du polymère par des agents extérieurs (mécanique, irradiations UV ou thermique) ou la biofragmentation. Cette étape est

susceptible d'aboutir à une séparation partielle ou totale des constituants du matériau ainsi qu'à une perte plus ou moins grande des caractéristiques physico-chimiques initiales et par conséquent la surface de contact entre le polymère et les microorganismes augment.

**b).La bioassimilation :** Il s'agit de la bio-assimilation des chaînes courtes ou des oligomères formés par les voies métaboliques des micro-organismes.

**c).La minéralisation :** au cours de laquelle les composés assimilés sont minéralisés ; ils sont transformés par les micro-organismes en eau et en dioxyde de carbone dans des conditions aérobiees ou en eau et méthane dans des conditions anaérobies.

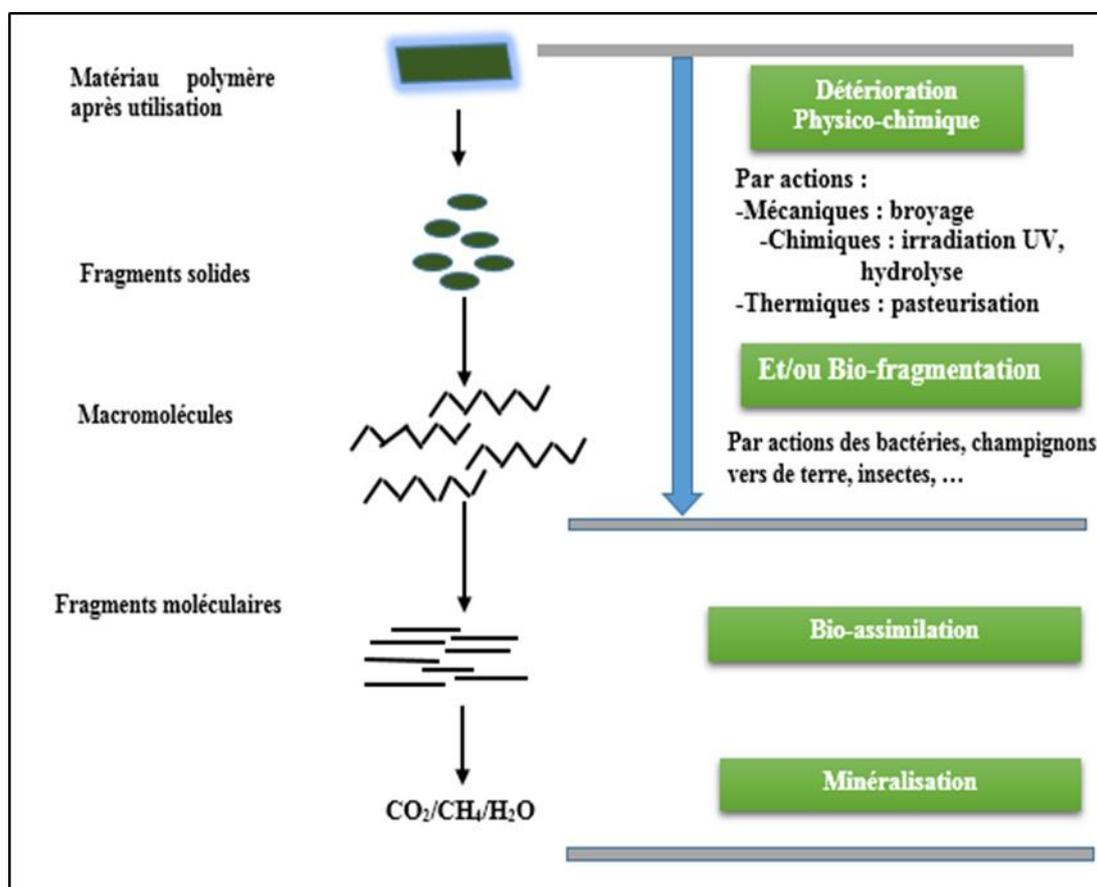


Figure I.2 : Processus impliqués lors de la biodégradation [14].

#### I.4.Paramètres intervenant dans la biodégradation

La biodégradation est influencée par un certain nombre de facteurs [13, 15].

##### I.4.1.Paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation

Selon que le matériau est enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature, ces paramètres varient en fonction de :

- La température qui favorise l'activité bactérienne ;

- La teneur en eau qui doit être suffisante pour permettre l'action efficace des micro-organismes.

#### **I.4.2. Paramètres microbiologiques du milieu de dégradation**

Chaque écosystème est caractérisé par des facteurs qui lui sont propres, tels que :

- Le matériau qui se dégrade plus ou moins rapidement dans le milieu (le compostage dans le sol) ;
- La présence de micro-organismes spécifiques dans le milieu du pH du milieu ;
- La vitesse de dégradation qui dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau.

#### **I.4.3. Structure et propriétés des polymères**

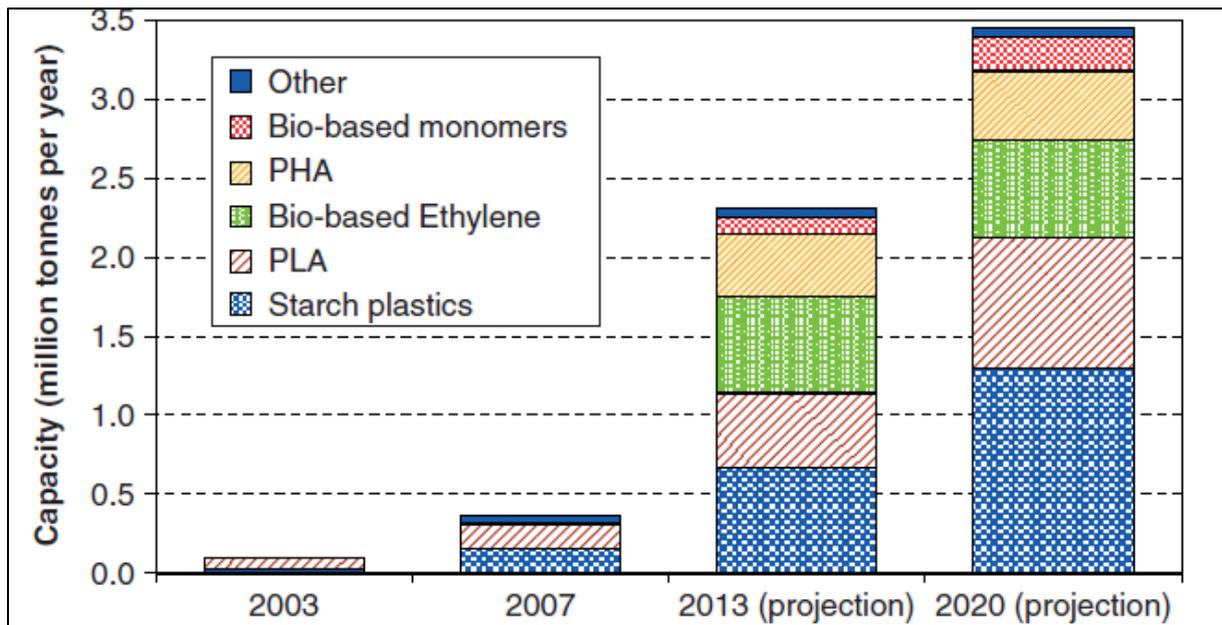
La nature du ou des polymères constituant le produit est aussi un élément déterminant dans la biodégradation ; citons :

- Le degré de polymérisation ; une faible masse moléculaire du polymère favorise la biodégradation ;
- Le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau ;
- Le taux de cristallinité du polymère ; plus il est élevé, plus la biodégradation est lente ;
- L'épaisseur du matériau qui intervient sur la vitesse de dégradation.

#### **I.5. Marché des bioplastiques**

Au vu de l'évolution de la production mondiale de polymères biosourcés et biodégradables, la capacité de production attendue des entreprises a été collectée par un questionnaire, selon European Bioplastics et Japan Bioplastics Association, et par le biais d'annonces publicitaires. Environ 70 entreprises dans le monde ont été étudiées, y compris les producteurs actuels et les futurs producteurs de plastiques biologiques. Les activités actuelles vont de l'échelle de laboratoire à la grande échelle commerciale [16].

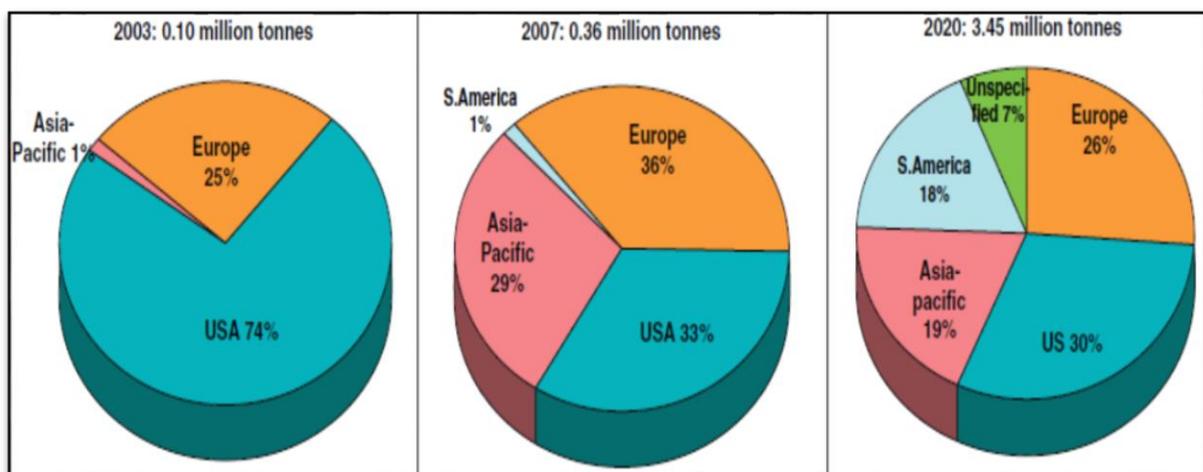
La projection basée sur les annonces d'entreprises et d'après ces annonces dans le monde entier la capacité des plastiques biologiques devrait passer de 0,36 Mt en 2007 à 2,32 Mt en 2013 et à 3,45 Mt en 2020 (Figure I.3). Les capacités annoncées sont (classées par taille): matières plastiques d'amidon (1,30 Mt), PLA (0,83 Mt), éthylène à base de biologie (0,61Mt), PHA (0,44 Mt), épichlorhydrine à base de bioéthique (ECH, 0,21 Mt) et d'autres plastiques biologiques tels que PTT à base de bio, PA 11, PA 610 (total d'environ 0,06 Mt).



■ Autre, ■ Monomères biologiques, ■ PHA, ■ Ethylène basique, ■ PLA, ■ Plastiques d'amidon.

**Figure I.3 :** Capacités mondiales des plastiques biologiques jusqu'en 2020 en fonction des annonces d'entreprises [16].

Sur la base de ces annonces, la répartition de la capacité peut être présentée par les régions au fil du temps. Comme le montre la Figure I.4. La position de leader des États-Unis et de l'Europe dans les années 2003 et 2007 passe à une répartition régionale plus équilibrée d'ici 2020 [16].



**Figure I.4 :** Répartition de la capacité mondiale des plastiques biologiques par région [16].

## I.6. Le poly(acide lactique) (PLA)

Le poly acide lactique (PLA) est un polyester aliphatique linéaire produit à partir de l'acide lactique [17,18]. Il s'agit d'un thermoplastique biodégradable et possède des propriétés de compatibilité [7,19, 20]. Le PLA a été découvert en 1932 par Carothers. Il n'a pu produire qu'un PLA de faible poids moléculaire en chauffant l'acide lactique sous vide tout en retirant l'eau condensée [17]. En 1954, Du Pont a produit et breveté un polymère à haut poids moléculaire.

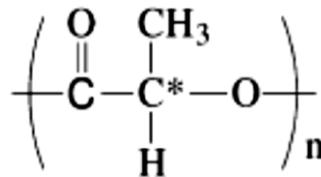


Figure I.5 : Unité constitutionnelle de polylactide [20].

### I.6.1. Les voies de synthèse du PLA

Le poly(acide lactique) obtenu au départ de monomère l'acide lactique qui est synthétisé par des méthodes biologiques. Elle est fondée sur le processus de fermentation de l'amidon, de la canne de sucre, de la pomme de terre et d'autres biomasses, Le poly(acide lactique) peut être synthétisé chimiquement par deux voies majeures [7, 21]:

La première voie est la polycondensation directe qui consiste à l'élimination de l'eau par condensation à l'aide de certains solvants, en utilisant progressivement le vide et des températures élevées [21]. Cette voie fournit des polymères dont la masse molaire est limitée environ 20.000 en raison de la présence d'eau et d'impuretés. Les inconvénients de cette voie sont le réacteur relativement important requis, et conduit à une coloration, la nécessité des temps réactionnels relativement long, et la nécessité d'évaporation afin de récupérer le solvant. [7].

La seconde voie est la polymérisation par ouverture du cycle du lactide permet de synthétiser en des temps réactionnels nettement plus courts des polymères dont la masse molaire s'élève à 100.000 à travers un lactide intermédiaire [19,22]. Cette méthode comporte deux étapes. Dans la première étape l'eau de traitement est éliminée sous légères conditions (et sans l'utilisation d'un solvant) pour produire un prépolymère de faible poids moléculaire. Ce prépolymère est dépolymérisé catalytiquement pour former un dimère intermédiaire, référer

qui est ensuite purifié et séparé par distillation ou recristallisation. Dans la deuxième étape, le lactide purifié est polymérisé par polymérisation par ouverture du cycle sans solvant et ensuite transformé en granulés de polylactide[7].

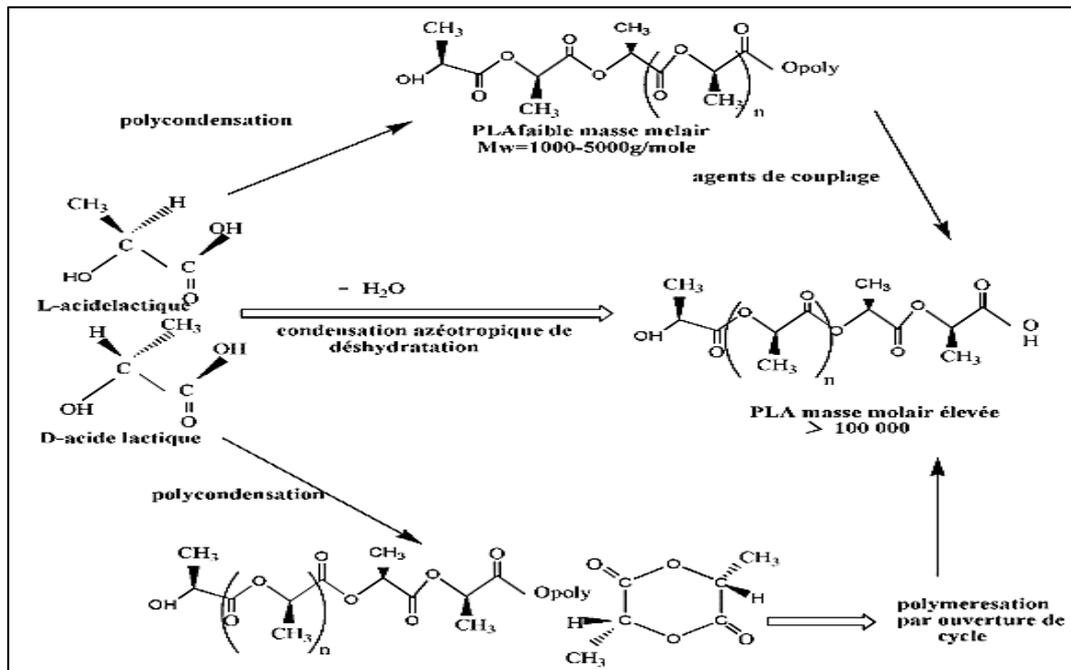
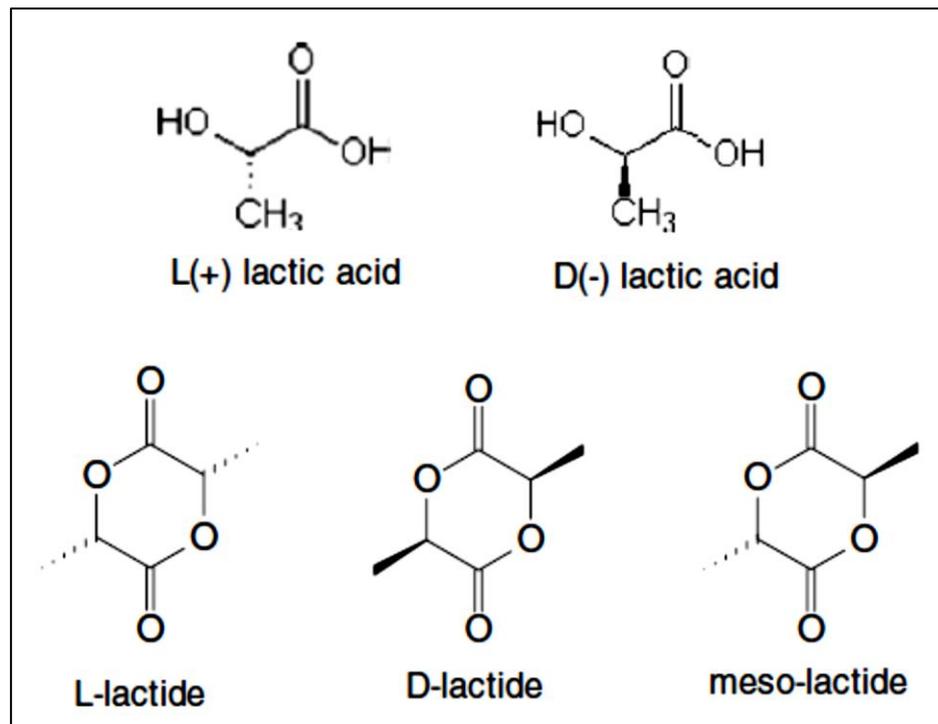


Figure I.6 : Méthodes de synthèse du poly (acide lactique) (PLA) [19].

### I.6.2. Structure moléculaire et stéréochimie du PLA

L'acide lactique est le bloc de construction de poly (acide lactique). Il s'agit d'un polymère chiral dans lequel les molécules contenant des atomes de carbone asymétriques ont une orientation hélicoïdale [23], qui lui permet de devenir actif optiquement. Il comporte deux stéréo-isomères: la forme L(+), qui est présente dans nombreux organismes 99,5% et la forme (-) qui est très rare dans la nature 0,5%. Etant donné qu'il y a deux formes actives de l'acide lactique, le lactide peut exister sous la forme de trois stéréo-isomères : le L-lactide (L-LA), le D-lactide (D-LA) et le méso-lactide (Figure I.8) a différentes propriétés de D et L, qui sont actifs optiquement, mais le méso n'est pas actif optiquement [24,25].



**Figure I.7:** Les trois formes isomériques du lactide [25].

Les polymères issus d'un L-acide lactique de pureté supérieure à 93 % sont automatiquement semi-cristallins, tandis que ceux dérivant d'un L-lactide de pureté comprise entre 50 % - 93 % sont amorphes. De ce fait les polymères synthétisés à partir des formes méso et du D-lactide, sont amorphes. Ainsi, les produits PLLA commerciaux sont des polymères semi-cristallins [21].

Souvent la grande majorité des PLA est synthétisée à partir d'un mélange de L-lactide et d'un copolymère de D, L-lactide. Les mélanges de poly (L-lactide) et de poly (D-lactide) sont souvent réalisés afin d'améliorer les propriétés thermiques des polymères.

Le PLA peut être amorphe ou semi-cristallin, avec un taux de cristallinité pouvant aller jusque 40 %. Il peut varier selon sa stéréochimie et son historique thermique. La cristallinité du PLA est le plus souvent déterminée en utilisant la technique de calorimétrie à balayage différentiel(DSC).

### I.6.3. Propriétés du PLA

Poly lactide (PLA) est l'un des plus polymères biodégradables et biocompatibles qu'ont une importance dans un groupe de plastiques dégradables, présente des propriétés physiques

intéressantes et une facilité de traitement. PLA peut présenter différentes propriétés physiques et chimiques :

### **I.6.3.1. Morphologie**

PLA est un polymère semi-cristallin. Les propriétés mécaniques de matériau dépendent des défauts de l'interface intérieur entre la partie amorphe et partie cristalline. Le degré de la perfection cristalline de PLA est inversement proportionnel à la taille des cristallites de PLA. La cristallinité élevée pourrait réduire l'allongement à la rupture [26].

### **I.6.3.2. Propriétés physiques**

La densité peut être très importante comme paramètre de conception car les valeurs de densité élevées impliquent des coûts de transport élevés. Implémentation du matériau devient beaucoup plus facile et moins dangereux quand est plus léger. La densité est souvent utilisée pour le calcul des «Propriétés spécifiques», c'est-à-dire diviser les propriétés mécaniques par la densité appropriée. Ces propriétés spécifiques par conséquent, donnent une meilleure idée de la force intrinsèque de la construction qu'on veut construire [27].

Une propriété très importante est le contenu en eau ou absorption d'eau de la résine biopolymère. Les valeurs pour les résines de PLA sont connues, et elles sont situées à proximité 0,5%. En fait, le principal fabricant de PLA (Cargill Dow) spécifie explicitement que l'eau devrait être retirée de la résine - par séchage - jusqu'à un niveau inférieur à 250 ppm, afin de faciliter la transformation des granulés. Donc le PLA est plutôt un polyester hydrophile. L'absorption a lieu lorsque ces polymères sont exposés à l'eau. Surtout dans les composites, l'absorption d'eau devrait être considéré comme un inconvénient [17, 26].

### **I.6.3.3. Propriétés mécanique**

Les propriétés mécaniques du PLA, qui ont été largement étudiées, les tests mécaniques des films PLA se sont concentrés sur les propriétés de la traction et surtout sur l'allongement à la rupture comme mesure de fragilité du film. C'était parce que la fragilité était réputée être la caractéristique mécanique la plus importante du point de vue des applications d'emballage. Sont dépendantes de son processus de production et de son état amorphe ou semi-cristallin. Le PLA amorphe présente un module de traction entre 2,05 et 3,25 GPa [28], Le PLA semi-cristallin a une résistance à la traction de 32,22 MPa et son allongement à la rupture est de 30,7% [21].

Le PLA a un module de Young et une contrainte à la rupture élevée, 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 [27].

Le degré de cristallinité d'un polymère dépend de plusieurs facteurs, comme la masse moléculaire, le traitement thermique ou encore le temps du traitement thermique. Le poly(L-acide lactique) (PLLA) est cristallin par contre le poly(D, L-acide lactique) (PDLA) est amorphe [29]. À cause de cette différence de cristallinité, le PLLA présente de meilleures propriétés mécaniques que le PDLA à masse moléculaire identique. En plus, le PLLA traité à chaud possède de meilleures propriétés mécaniques que celui non traité à cause de l'augmentation de la cristallinité, sous l'effet du chauffage. Le PLA lentement cristallisé devient très résistant mécaniquement, et montre ainsi que la présence des domaines cristallins a un effet positif sur la ductilité [27, 30].

#### **I.6.3.4. Propriétés thermiques**

Le PLA est instable thermiquement et présente une perte rapide de poids moléculaire au cours d'un traitement thermique. Les liaisons ester de PLA ont tendance à se dégrader lors du traitement thermique ou dans des conditions hydrolytiques [17]. La dégradation du PLA entraîne la formation d'espèces volatiles et d'un résidu carboné qui serait composé principalement de carbones insaturés [30]. Ainsi, pour diminuer la dégradation thermique du PLA, il est recommandé de sécher convenablement le polymère avant l'opération de mise en forme afin d'éviter la réaction d'hydrolyse à l'état fondu. L'élimination des traces résiduelles de catalyseur et de monomère permet également d'améliorer la stabilité thermique du PLA.

#### **I.6.3.5. Propriétés barrières**

L'un des facteurs les plus importants dans les polymères d'emballage alimentaire est leur barrière ou leur performance de perméabilité contre le transfert de gaz, de vapeur d'eau et de molécules aromatiques [17]. Le PLA présente une bonne barrière aux odeurs, et il est imperméable à l'huile et la graisse. En revanche, il ne convient pas pour des applications en présence de liquide, bien qu'il soit barrière à l'humidité et plus efficace que les polymères à base de l'amidon. En comparaison avec le polypropylène, les granulés de PLA sont beaucoup plus hygroscopiques, ce qui rend leur transport plus délicat. Les feuilles de PLA ne

sont toutefois pas sensibles à l'eau, la résistance aux solvants, acides et bases est faible. La structure aliphatique linéaire de PLA lui confère une bonne résistance aux UV [24, 31].

### I.6.3.6. La biodégradabilité de PLA

Le PLA est un polymère qui peut subir une dégradation de son monomère, dans des conditions environnementales naturelles, qui comprennent le sol ainsi que le compost [30]. Ce pendant la dégradation du PLA est lente [20]. Le PLA est biodégradable en raison de ses liaisons esters sensibles à l'hydrolyse chimique et enzymatique aux attaques microbiennes que les autres polyesters aliphatiques [30].

La dégradation du PLA est un processus complexe implique quatre phénomènes principaux :

- L'hydrolyse ;
- Clivage de la liaison ester et formation des fragments oligomères ;
- Solubilisation des fragments d'oligomères ;
- Diffusion d'oligomères solubles par des bactéries dans l'évolution d'intermédiaire  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Plusieurs facteurs peuvent contrôler la biodégradabilité telle que le poids moléculaire initial, PLA à l'état amorphe est plus facile à dégrader plutôt qu'un cristal [32, 33].

**Pranamuda et al.** [34], le premier isolé d'un microorganisme dégradant le PLA de la souche d'*Amycolatopsis* provenant de l'environnement du sol, qui était capable de dégrader 60% du film PLA après 14 jours. **Suyama et al.** (1998) ont signalé que les microorganismes dégradant le PLA ne sont pas largement distribués dans le milieu naturel et, par conséquent, le PLA est moins susceptible d'attaques microbiennes dans l'environnement naturel que d'autres polyesters aliphatiques synthétiques comme PHB, PCL, et poly (succinate de butylène) (PBS). Plusieurs microorganismes dégradant le PLA. Lors de l'élimination dans l'environnement, le PLA est hydrolysé en oligomères à faible poids moléculaire et ensuite minéralisé en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  par les microorganismes présents dans l'environnement.

# CHAPITRE

## II

## Chapitre II

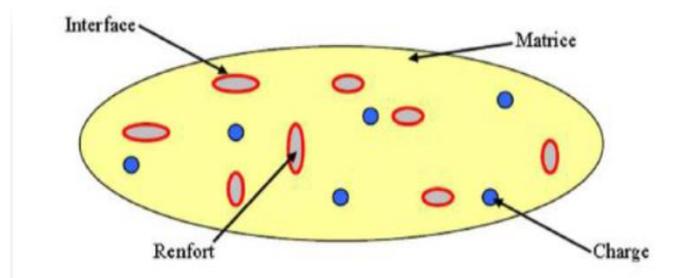
### Biocomposites à base fibres végétales

#### II.1. Définition d'un matériau composite

Un matériau composite est la combinaison de deux ou plusieurs constituants de natures différentes immiscibles et complémentaires. Leur combinaison permet d'avoir un matériau avec des propriétés importantes à celles des matériaux pris séparément [35]. Le matériau composite est composé d'une phase continue appelée matrice qui, assure la cohésion et l'orientation des fibres, et d'une autre phase discontinue appelée renfort qui ; présente des propriétés mécaniques (résistance et rigidité) meilleures à celles de la matrice.

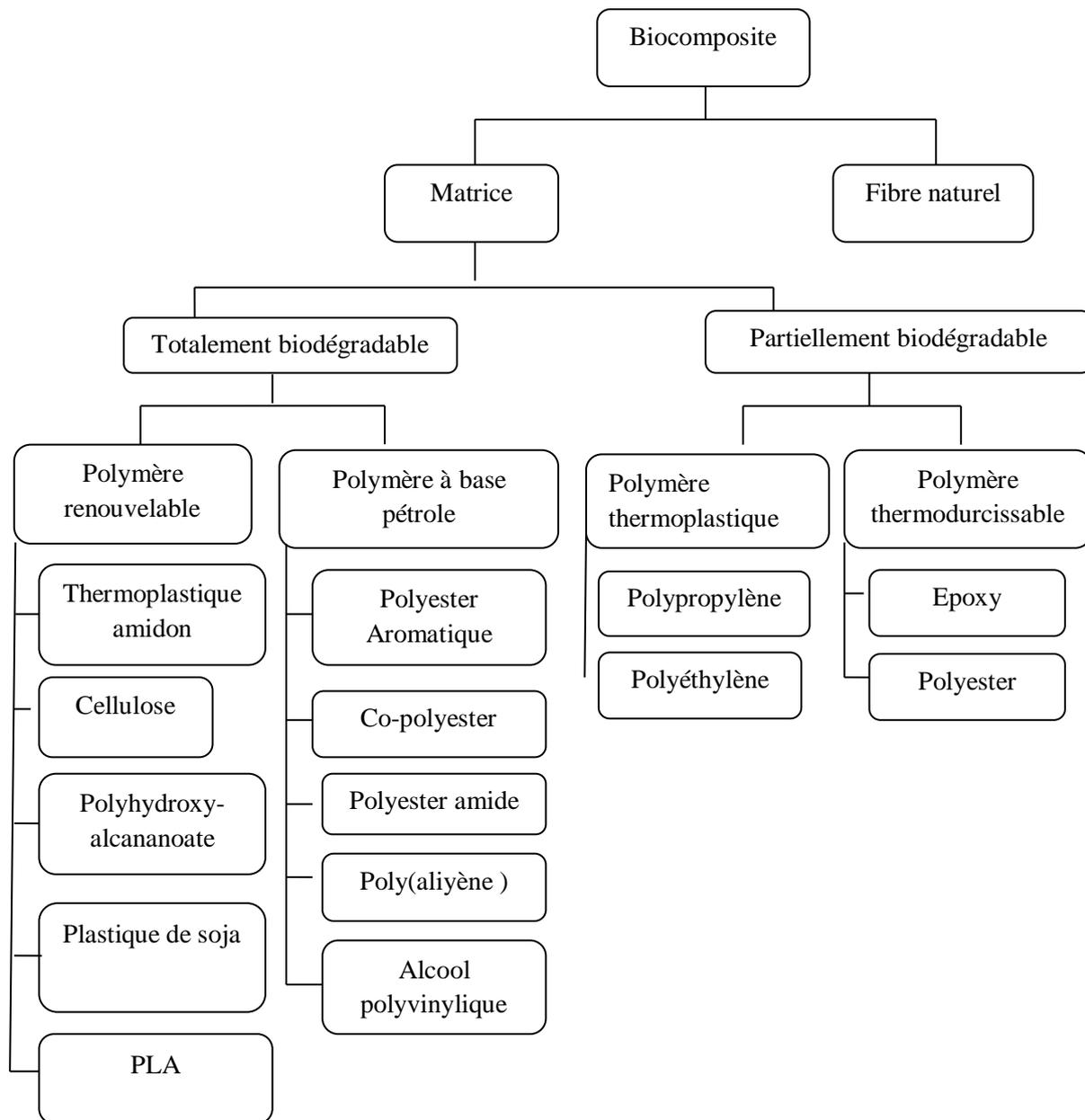
Les charges et les additifs peuvent être ajoutés au composite sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquide, afin de modifier les propriétés de la matière à laquelle on l'ajoute (par exemple la tenue aux chocs, la résistance aux UV, la résistance au feu...).

Une interface est créée entre les deux constituants et aura le rôle de transmettre les contraintes de l'un à l'autre d'où l'établissement d'une bonne adhérence [36].



**Figure II.1:** Schéma d'un matériau composite [36].

Les biocomposites (composites biodégradables) sont une catégorie particulière de matériaux composites. Ils sont obtenus par mélange de polymères biodégradables avec des renforts aussi biodégradables (par exemple des fibres naturelles) ou au moins l'un des composants est biodégradable [37]. La classification des biocomposites est présentée sur la figure suivante :



**Figure II.2:** Classification des biocomposites[38].

## II.2. Fibre végétales

Les fibres végétales sont des structures biologiques fibrillaires composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. En proportion relativement faible d'extractibles non azoté, de matière protéique brute, de lipide et de matières minérales. Les proportions de ces constituants dépendent énormément de l'espèce, de l'âge et des organes de la plante [39].

### II.2.1. Structure et composition fibre végétales

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules qui sont liées entre elles au sein de la paroi végétale. On distingue quatre composés principaux qui sont: la cellulose, la lignine, les hémicelluloses et les pectines. Ces différents composés sont liés entre eux par différents types de liaisons (covalente, hydrogène et de Wander Walls) nécessitant chacune une manière spécifique de rupture. L'étude de ces constituants, leurs caractéristiques et leurs liaisons peut orienter ultérieurement le choix des méthodes d'extraction des fibres [40].

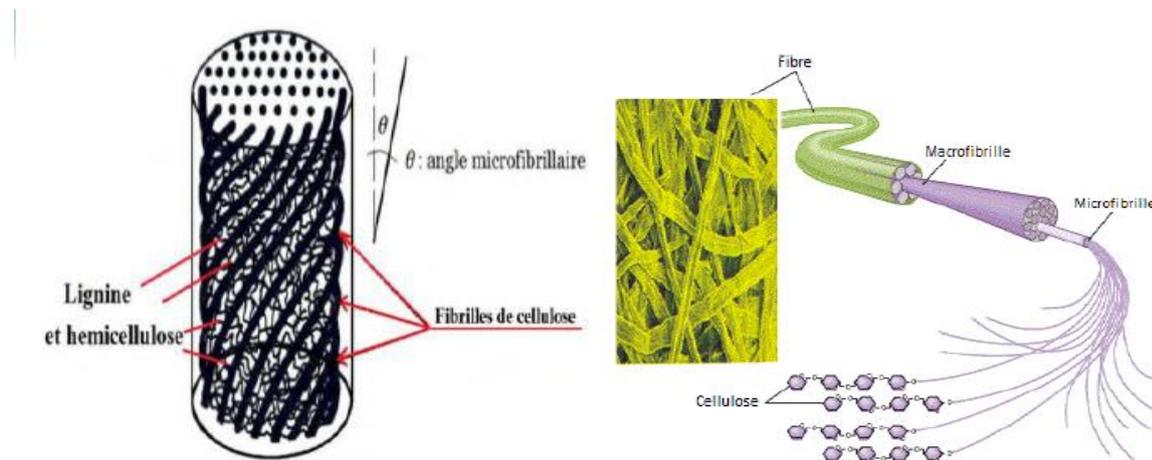


Figure II.3 : Structure de fibre végétale [40].

Le tableau II.1 si dessous représente la composition chimique de quelques fibres végétales

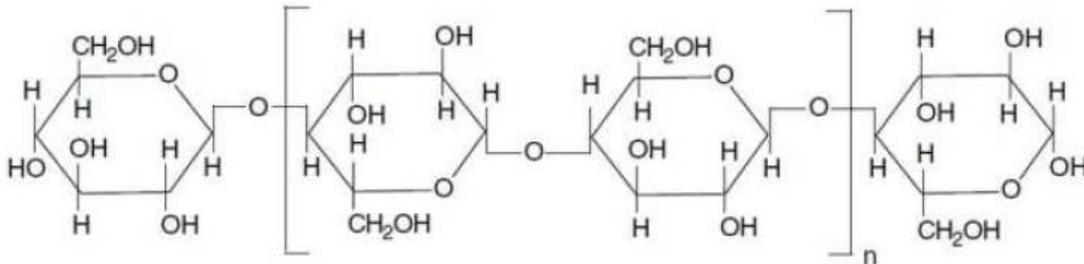
Tableau II.1: Composition chimique de quelques fibres végétales [41].

Fibre	Cellulose (%)	Hémicellulose(%)	Lignine(%)	Pectine (%)
Genet d'Espagne	44.5	16.3	18.5	13.3
Jute	70	14	18	2
Cotton	93	3	1	3
Lin	71	19	2	1
Ramie	75	15	1	2
Sisal	73	13	7	1
Alfa	45	24	24	-

- Cellulose

La cellulose est l'élément important de la masse végétale. D'un point de vue chimique, la cellulose est un homopolymère constitué de longues chaînes linéaires dont le motif de base est

le glucose  $C_6H_{11}O_5$  (Figure II.7). La cellulose contient des parties cristallines ordonnées et des parties amorphes désordonnées. La cellulose est fortement hydrophile et insoluble dans la plupart des solvants mais en même temps elle est sensible à l'hydrolyse acide ce qui conduit à des sucres solubles dans l'eau [42].

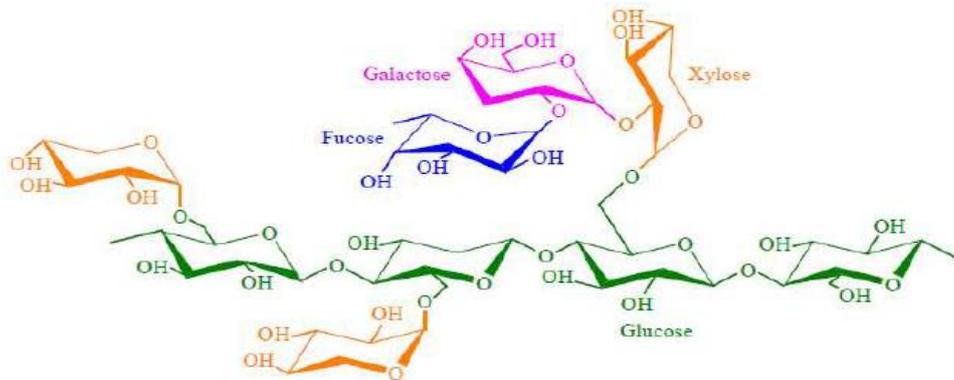


**Figure II.4:** Molécule de la cellulose ( $n$  répétitions du glucose) [42].

- **L' hémicellulose**

L'hémicellulose n'est pas une forme de cellulose. Elle comprend un groupe de polysaccharides composés d'une combinaison de cycles à 5 et 6 carbones (un exemple est représenté Figure II.5). L'hémicellulose forme la matrice de support des microfibrilles de cellulose. L'hémicellulose diffère de la cellulose par trois aspects. Tout d'abord, elle est composée de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques alors que la cellulose ne contient que des unités 1,4- $\beta$ -D-glucopyranose. Deuxièmement, elle présente un degré considérable de branchements contenant des groupes latéraux à l'origine de sa nature non-cristalline. Enfin, à l'état naturel, elle a un degré de polymérisation compris entre 50 et 300, tandis que celui de la cellulose native est 10-100 fois plus élevé. L'hémicellulose est très hydrophile, soluble en milieu alcalin, et facilement hydrolysable dans les acides [43].

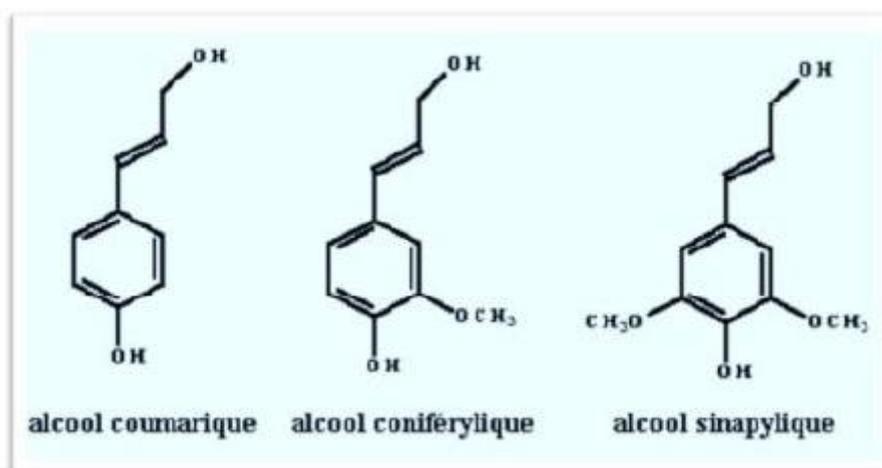
L'hémicellulose a, de plus, une structure chimique très différente selon l'origine végétale, le type cellulaire, la localisation dans la paroi ou bien encore l'âge des tissus. Parmi les hémicelluloses les plus fréquentes de la paroi des cellules du bois se trouvent les familles des xylènes, des mannanes et des galantines. La classe d'hémicellulose la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes (Figure II.5). Ils sont constitués d'une chaîne de glucose et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fructose [43].



**Figure II.5:** Structure d'un type de xyloglucane[44]

- **Les lignines**

Des polymères tridimensionnels résultant de la copolymérisation de trois monomères aromatiques qui sont : l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure II.6). La structure de la lignine est variable selon la nature de l'espèce végétale. On donne un exemple de structure de lignine sur la figure II.7. La proportion majeure de lignine se trouve au niveau de la paroi secondaire (70 %), le reste se trouve au niveau de la lamelle moyenne. C'est le constituant qui confère la rigidité aux parois des plantes en incrustant la cellulose et l'hémicellulose. La lignine est une macromolécule de poids moléculaire élevé, totalement amorphe et hydrophobe. C'est un polymère thermoplastique ayant une température de transition vitreuse égale à 90°C et une température de fusion aux alentours de 170°C. Il est résistant à l'hydrolyse acide, soluble dans les solvants alcalins à chaud, oxydable et condensable avec le phénol. En général, les fibres ayant une faible teneur en cellulose possèdent au contraire une teneur élevée en lignine [45-46].



**Figure II.6:**Structure chimique des unités composant la lignine [47].

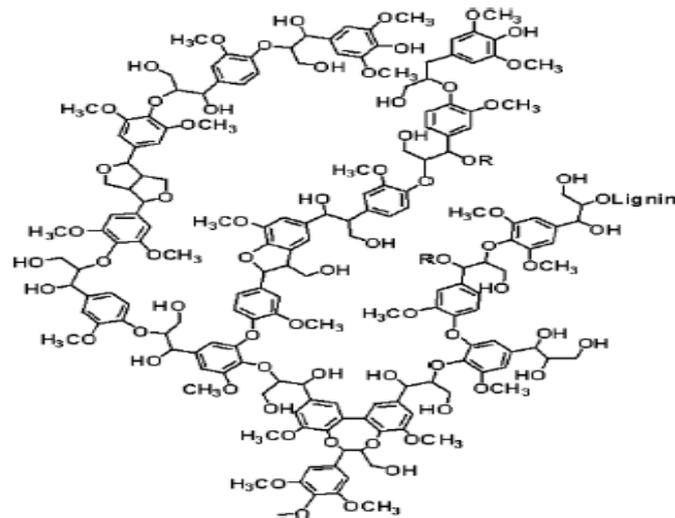


Figure II.7: Exemple de structure supposée des lignines [47]

- **Pectine**

La pectine est un polysaccharide acide dont la chaîne principale est composée de monomères d'acide uronique. Elle fournit la flexibilité à la plante. La pectine est le composé le plus hydrophile dans les fibres végétales ; dû aux groupements d'acide carboxylique La figure II.8 montre la structure chimique de la pectine [48].

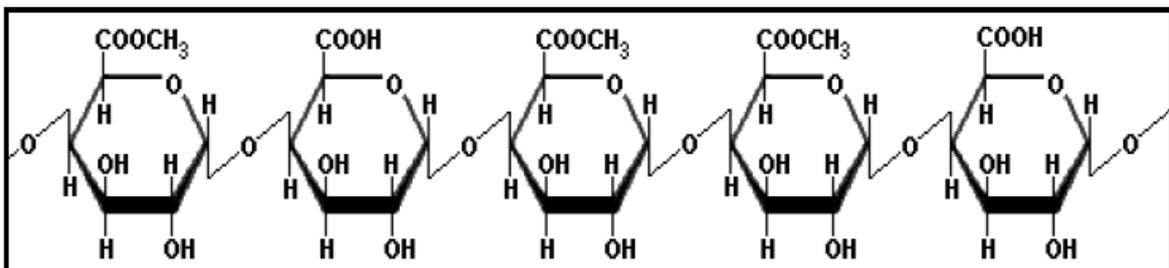


Figure II.8: structure de la pectine [49].

- **Extractibles**

Ce sont des molécules de faible masse molaire qui remplissent la lumière des cellules. Ils représentent 2 à 5 % de la masse sèche. La plupart de ces extractibles sont solubles dans l'eau ou des solvants organiques, d'où leur dénomination. La composition en extractibles varie en fonction de l'essence considérée et influe sur la couleur et l'odeur. Il s'agit de tanins, de pectines, de sucre et d'autres composés [50].

### II.2.2. Avantages et inconvénients des fibres végétales

Le tableau II.2 présente les avantages et les inconvénients des fibres végétales comme renfort de matériaux composites. La biodégradabilité des fibres peut être considérée comme un avantage, mais elle peut présenter aussi un inconvénient. Pour le recyclage, c'est un avantage

certain. De toute manière, il n'existe pas de pièces industrielles à durée de vie illimitée. Tout matériau est voué à devenir déchet. L'utilisation de ce type de matériau (à base de fibres végétales) impose, par une conception réfléchie, de placer la structure en matériaux composites en dehors des conditions de biodégradabilité. Cette démarche est appliquée depuis longtemps pour les ouvrages en bois qui sont très sensibles à certaines conditions d'environnement climatique extrêmes.

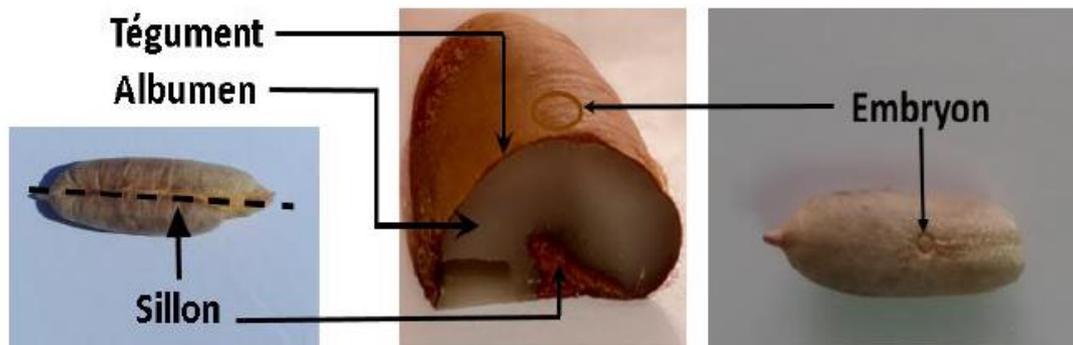
**Tableau II.2 :** Avantages et inconvénients des fibres végétales comme renfort de matériaux composites.

Avantages	inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>– De bonnes propriétés mécaniques spécifiques (résistance et rigidité). Généralement, proches de celles des fibres de verre (module d'Young) ;</li> <li>– un recyclage facile (combustion)</li> <li>– Faible coût</li> <li>– Neutre pour l'émission de CO<sub>2</sub></li> <li>– Ressource renouvelable</li> <li>– Demande peu d'énergie pour être produite</li> <li>– Bonne isolation thermique et acoustique ;</li> <li>– pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres ;</li> <li>– Pas de résidus après incinération</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>– une méthode de mise en oeuvre difficilement reproductible (non industrielle) ;</li> <li>– des propriétés physiques non reproductibles ;</li> <li>– la quantité et la qualité des fibres dépendent de l'environnement et de l'humidité ;</li> <li>– une reprise en eau importante : 8 ou 10 % du taux d'humidité ;</li> <li>– une calibration difficile ;</li> <li>– Fibres anisotropes ;</li> <li>– Renfort discontinu ;</li> <li>– Pour des applications industrielles,</li> </ul>

Malgré les avantages cités précédemment, les fibres végétales présentent aussi plusieurs caractères non désirables : mouillabilité faible, incompatibilité avec quelques matrices polymères et absorption d'humidité importante. Ces inconvénients peuvent être améliorés par des traitements physiques ou par traitements chimiques [50].

### II.3. la farine de noyaux de dattes

Le noyau de datte (ou graine) est de forme allongée et de grosseur variable. Son poids moyen est environ d'un gramme, il représente 7 à 30 % du poids de la datte. Le noyau de datte (figure II.9), enveloppé dans l'endocarpe membraneux, est constitué d'un albumen corné d'une consistance dure protégé par une enveloppe cellulosique. [51-54]



**Figure II.9:** Structure noyau de dattes du palmier dattier.[51]

Les noyaux de palmier dattier sont des déchets de beaucoup d'industries de sa transformation, ils sont dans la plupart des pays producteurs de dattes jetés ou partiellement incorporés dans l'alimentation animale, Leur valorisation dans l'alimentation humaine reste très faiblement explorée en dehors de quelques applications traditionnelles. [55-56]

### II.3.1. Caractéristiques physico-chimique de la FND

Les noyaux sont une source important de fibres alimentaires, carbohydrates, en huile à haute valeur ajoutée (riche en phénols, tocophérols, stérols et des acides gras (acide oléique(55%)), caroténoïdes; elle contient 14 types d'acides gras alors que seulement 8 sont présents dans la chair à des teneurs très faibles matières protéiques solubles et insolubles (Albumine),tannins, anthocyanines, résine, pectose insoluble, matières colorantes, cellulose, vitamines, minéraux, sels fixes et surtout en polyphénols qui lui fait un gisement recherché [57-60]

Les noyaux sont un potentiel oxydatif par excellent, antibactérienne, anticancéreux, antidiabétiques, antivirale, anti-inflammatoire et enzymatique Ils sont une source potentielle d'énergie, par gazéification ou production de biocarburants, biofuel et comme fertilisants des sols. La valorisation de ce sous-produit sera un important atout. [61-63]

**Tableau II.3** caractéristiques bio-chimique de la FND de variété Deglat Nour [55]

Caractéristiques	Deglat Nour (%)
Cellulose brute	37
Humidité	15.76
Sucre totaux	11.75
Protéines	10.71
Sucre réducteur	6.5
Lipide	4.39

Cendre	1.74
Potassium	0.67
Phosphore	0.32
Calcium	0.23
sodium	0.2
Magnésium	0.06

L'intérêt mondial croissant porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines a suscité l'attention des industriels à trouver les moyens techniques pour réduire sinon valoriser ces déchets.

#### II.4. Extraction des huiles végétales

Tout procédé d'extraction est basé sur la différence de solubilité des substances d'un mélange dans un solvant. Le mélange à extraire peut être solide ou liquide et le solvant liquide ou fluide supercritique. Le matériel végétal subit directement le processus d'extraction, cependant, il faut procéder parfois au broyage-concassage pour améliorer le rendement de l'extraction surtout quand il s'agit de tissus rigides. Il existe deux procédés d'extraction [64-66]:

##### II.4.1. L'extraction mécanique (par pression) à l'échelle industrielle

Fait uniquement intervenir des presses mécaniques. Par ce procédé, on obtient une huile très pure ne contenant aucune substance étrangère. Par contre, ce procédé ne retire pas l'entièreté de l'huile des graines [67-68]. Il reste, selon le type de graines extraites, 9 à 20% d'huile dans le tourteau d'extraction. Cette partie de l'huile ne pourra donc pas être valorisée comme huile de consommation. Ceci explique pourquoi les huiles "pression" sont plus onéreuses que les huiles "solvant" [67-69].

**II.4.2. L'extraction chimique à l'échelle laboratoire:** Il existe des différentes techniques d'extraction des huiles végétales à l'échelle laboratoire, tel que :

- **Extraction à froid :** Il s'agit d'une méthode naturelle d'extraction de l'huile de la matière première qui implique une extraction sous haute pression en une seule étape. C'est la seule méthode qui garantit la pureté et la conservation de l'huile extraite [67].
- **Extraction par solvant volatil**

Ce type d'extraction fait appel à des solvants organiques apolaires. Le solvant le plus utilisé est l'hexane (une essence issue du pétrole). L'hexane est soit éliminé de l'huile (voir plus loin) mais en réalité, il en reste une quantité non négligeable dans l'huile que nous

consommons. Cette méthode est la plus utilisée pour l'extraction des huiles végétales car elle permet de retirer plus d'huile que la méthode "pression" [67]. L'extraction des huiles par cette technique utilise un solvant organique (comme l'hexane) chauffé à 50-60°C puis s'effectue par percolation à contrecourant du solvant pendant 4 à 5 heures [68-71].

#### ➤ Extraction en mode batch par agitation

Son avantage majeur vs le Soxhlet est la possibilité de travailler facilement avec des mélanges de solvants (ex : différents ratios alcool-eau) et de contrôler la température d'extraction pour éviter le risque de destruction des composés thermolabiles [67]. C'est une méthode simple et efficace mais qui exige des procédures ultérieures de filtration et de concentration relativement longues [69-68].

### II.5. Mise en œuvre des matériaux biocomposites

Il existe plusieurs méthodes d'obtention des matériaux bio composites. La première, la plus commune, consiste à extruder les différentes matières premières. La seconde consiste à synthétiser chimiquement le composite souhaité. La troisième, qui est la polymérisation in situ, et aussi par dispersion en solution.

#### II.5.1. Extrusion

L'extrusion est une opération principale dans la préparation du matériau composite sous forme de granulés, se pratiquant sur une machine appelée extrudeuse.

L'extrudeuse, se présente comme une presse à injecter, la différence étant qu'elle fonctionne en continu. Elle pousse de la matière fondue dans une filière, partie métallique qui comporte un "trou" ayant la forme des profilés à obtenir. Le produit obtenu est ensuite refroidi dans un bain d'eau puis découpé sous forme de granulés.

C'est une étape de préparation de granulés composites qui permet le mélange de matrices et des fibres à l'état fondu [72-73].

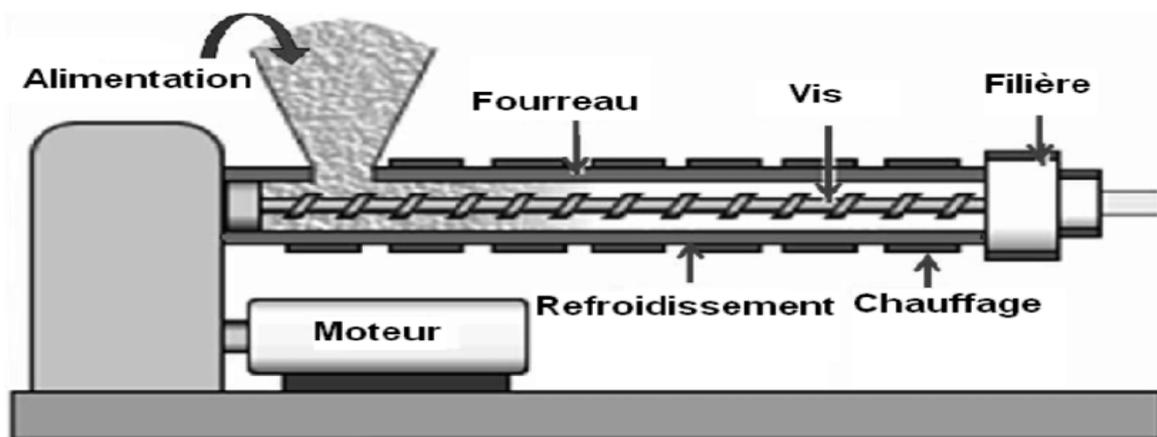


Figure II.10: Description schématique d'une extrudeuse [73]

### II.5.2. Synthèse chimique

Une deuxième méthode d'obtention des composites consiste à les synthétiser chimiquement. Dans ce cas, la matrice est dissoute ou mise en suspension dans un solvant et la charge est activée à l'aide d'un agent souvent oxydant. Les particules de composite sont ensuite filtrées puis séchées. Cette méthode est souvent utilisée pour obtenir des polymères conducteurs électriques.

Il est relativement complexe de synthétiser chimiquement des matériaux composites car il est nécessaire que les constituants initiaux possèdent des propriétés chimiques très proches, notamment une solubilité dans le même solvant. Mais il faut aussi que les particules de composite formées restent sous forme solide, donc insolubles dans ce même solvant. De plus, une limitation liée à l'agitation du système apparaît, celle-ci ne permettant pas de produire des particules de charges suffisamment petites de manière à obtenir des propriétés les plus homogènes possibles [74].

### II.5.3. Polymérisation in situ

Cette méthode se fait par un mélange de monomère de la matrice (thermoplastique ou thermodurcissable) avec la charge, et en effectuant la polymérisation pour l'obtention de composite.

### II.5.4. Dispersion en solution

Dans ce type de mise en œuvre, le polymère et la fibre végétale sont respectivement, solubilisé dans un solvant commun. Les solvants couramment utilisés sont l'eau, l'acétone, le chloroforme, ou le toluène. Le polymère est alors adsorbé sur la fibre puis évaporé pour obtenir le bio composite. Cette synthèse a pour étape critique, l'évaporation du solvant l'avantage de cette méthode est qu'elle permet d'abaisser la viscosité et la température de mise en œuvre. En revanche, l'étape d'extraction du solvant est cruciale car il faut empêcher les charges de s'agréger à nouveau [75].

## II.6. Paramètres influençant sur les propriétés du biocomposite

- **Interface fibres végétales/matrice**

En raison de l'incompatibilité entre le renfort et la matrice, le traitement est nécessaire pour la matrice et /ou le renfort afin de créer des liaisons fortes entre les deux constituants de composite. Les différentes techniques de traitement pouvant être appliquées sont généralement classées en deux catégories : Par voie physique et par voie chimique.

En effet, il est essentiel que l'adhésion fibre/matrice soit bonne pour que la matrice puisse transmettre efficacement les contraintes qu'elle subit au renfort. Classiquement la qualité de

l'adhésion fibre/matrice est contrôlée par microscopie. En observant les zones de fractures des composites, il est possible d'évaluer l'interface fibre/matrice en fonction du profil observé [76-77].

- **Influence de la taille des fibres**

La taille de renforts influence les propriétés des matériaux composites. **González et al** ont étudiés l'influence de la taille des fibres de bambou sur les propriétés des composites à matrice PLA (polyacide lactique), Le module élastique et la résistance extraction sont légèrement supérieurs pour les composites renforcés par les fibres de taille comprise entre 0,15 et 0,5 mm. Par contre, la résistance à l'impact et la reprise en eau sont plus élevées pour les composites à fibres de taille entre 0,5 et 1 mm [78].

- **Influence du taux de renfort**

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas. D'après la littérature, il est assez peu fréquent de trouver des composites fabriqués qui contiennent un pourcentage de fibres supérieur à 50-60%, sans rencontrer de nombreuses difficultés lors du moulage.

Klason et al. ont observé, qu'à partir d'un taux de 50% en fibres, le matériau devient rugueux et la surface présente des ruptures [78].

- **Influence de l'orientation et de la dispersion du renfort**

La dispersion du renfort à un mélange plus ou moins intimides composants est un paramètre qui influence les propriétés physico-mécaniques du composite. Les particules ou renforts ont tendance à se regrouper et à s'agglomérer ce qui crée des défauts

Klason et al ont étudié à l'aide de deux extrudeuses le rôle de la dispersion des renforts (farines, fibres). Les deux types de mélanges ont été réalisés afin de déterminer l'importance du ratio géométrique et de l'homogénéisation du mélange. Les résultats montrent que l'amélioration du processus de mélange permet une augmentation du module d'élasticité et de l'élongation à la rupture supérieure à 10% [78].

- **Influence de l'humidité**

Le séchage des fibres végétales avant renforcement est une opération importante car l'eau présente à la surface de la fibre agit comme un agent de détérioration de l'adhérence à l'interface fibre/matrice. Cet aspect est d'autant plus important que des vides ou pores naissent dans la matrice pendant la polymérisation. La plupart des résines thermodurcissable

sont une température de polymérisation supérieure à 100 °C, celles des thermoplastiques se situent bien au-dessus de la température de vaporisation de l'eau.

### **II.7. Domaine d'application des biocomposites**

Les matériaux biocomposites sont très utilisés dans l'industrie et particulièrement dans les domaines aéronautique et aérospatial. Les matériaux bio composites apportent leurs utilisateurs grâce à leurs propriétés, notamment de résistance et de légèreté leur ont ouvert des marchés importants dans des différents domaines comme :

- La construction navale (les voiliers, planche de surf,...) ;
- L'aéronautique (volets, cône de queue, panneaux,...) ;
- La construction automobile (pièces de carrosserie, carters d'huiles, boîte de vitesse,...) ;
- Sports et loisirs (Skis, bicyclettes,...) [79].

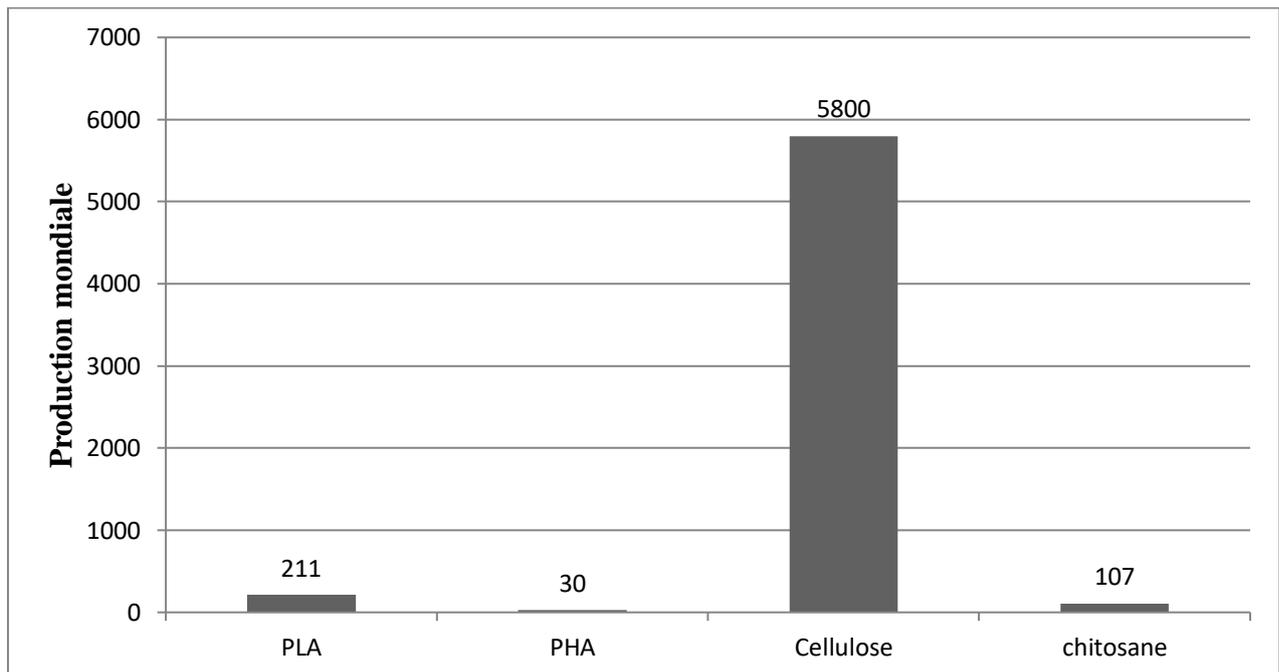
# CHAPITRE

## III

## Chapitre III

### Techniques de caractérisations

Le poly (acide lactique) est un polymère thermoplastique d'origine naturelle produit dans le monde avec une capacité d'environ 211 000 tonnes en 2020. De plus, les productions de chitosan et de dérivés de la chitine étaient d'environ 107 000 tonnes, tandis que la cellulose et le PHA étaient produits dans le monde avec une capacité de plus de 580 000 tonnes et 30 000 tonnes, respectivement, en 2020. Ces données ont été représentées sous forme de barre de graphique dans la figure III.1. On estime que le marché mondial du PLA double tous les quatre ans selon la loi de Jem. Ceci est soutenu par le fait que la pollution de l'environnement due à une production excessive de plastique dérivé du pétrole et à la pression du réchauffement climatique a attiré l'attention du public pour explorer en profondeur l'utilisation de produits biodégradables [38].



**Figure III.1:** Production mondiale de biopolymères en 2020.

En 2020 Rihayat et al. ont étudiés les caractéristiques mécaniques, thermiques et morphologiques du composite PLA-Chitosan-ZnO en fonction du taux de charges (1,3 et 6 %) Chitosan et (1, 2 et 3 %) ZnO. D'après les auteurs, Les propriétés mécaniques des composites sont améliorées par l'ajout de ZnO dans la matrice PLA / CS. Cependant, la résistance à la traction, le module et l'extension de rupture ont augmenté à 2% en poids de la

charge de ZnO, mais ont diminué lorsque la teneur en ZnO a augmenté de 3% en poids. Ceci est cohérent avec la dispersion des particules homogènes de ZnO dans la matrice PLA [80].

### ***III.1. Techniques de caractérisation des biocomposites***

#### **III.1.1. Détermination de la viscosité**

La viscosité est une propriété physique caractéristique de tous les fluides, il s'agit d'une résistance à l'écoulement. La viscosité a été définie comme la relation entre la contrainte de cisaillement et le gradient de vitesse. Cette viscosité est appelée viscosité absolue ou viscosité dynamique. Il est généralement représenté par la lettre grecque  $\mu$ . Une autre viscosité, appelée viscosité cinématique, est également connue et est représentée par  $\nu$ .

Pour calculer la viscosité cinématique, il suffit de diviser la viscosité dynamique par la densité du fluide :

$$\nu = \mu/\rho \dots\dots\dots 1$$

(Avec  $\nu$  = viscosité cinématique,  $\mu$  = viscosité dynamique).

La viscosité de certains fluides est mesurée expérimentalement avec des viscosimètres et des rhéomètres. La partie de la physique qui étudie les propriétés visqueuses des fluides est la rhéologie[81].

Un viscosimètre est un instrument chimique utilisé pour mesurer la viscosité d'un fluide. Les principaux types de fluides sont les gaz et les liquides. La viscosité d'un fluide est la résistance de ce fluide à la déformation. Les viscosimètres Ostwald et Ubbelohde sont deux types d'instruments d'analyse utilisés pour mesurer la viscosité d'un fluide de manière quantitative. La principale différence entre les viscosimètres Ostwald et Ubbelohde est que Le viscosimètre Ostwald convient à la mesure de la viscosité faible à modérée des liquides, tandis que le viscosimètre Ubbelohde convient à la mesure de la haute viscosité des liquides [82].

#### **➤ Que sont les viscosimètres d'Ostwald?**

Le viscosimètre ou viscosimètre à tube en U d'Ostwald est un instrument chimique utilisé pour mesurer la viscosité d'un liquide de densité connue. Ce viscosimètre porte le nom du chimiste allemand Wilhelm Ostwald. Ce viscosimètre est un tube en U avec deux ampoules séparées par un tube capillaire. Les deux ampoules servent de réservoirs pour le liquide. Le

petit réservoir est situé à un niveau plus élevé que le plus grand. Il y a deux marques en haut et en bas de la petite ampoule. Lors de la mesure avec un viscosimètre Ostwald, le liquide est rempli jusqu'au viscosimètre. Le liquide doit être aspiré dans le réservoir supérieur. Ensuite, on laisse le liquide tomber par gravité jusqu'à ce qu'il atteigne le réservoir inférieur. Le temps mis par le liquide pour passer les deux marques en haut et en bas de la petite ampoule est mesuré [83].

#### ➤ Principe du viscosimètre d'Ostwald

La viscosité du liquide peut être déterminée en le comparant à un liquide de référence. Ici, l'instrument est étalonné avec un liquide de référence tel que de l'eau pure (eau désionisée). La viscosité de l'échantillon peut être calculée comme suite.

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t \dots\dots\dots 2$$

Où

$\eta$  : la viscosité dynamique

$k$  : constante d'étalonnage de viscosimètre

$\rho$  : masse volumique de liquide

$t$  : temps de vidange [81].

### III.1.2. Spectroscopie UV-Visible

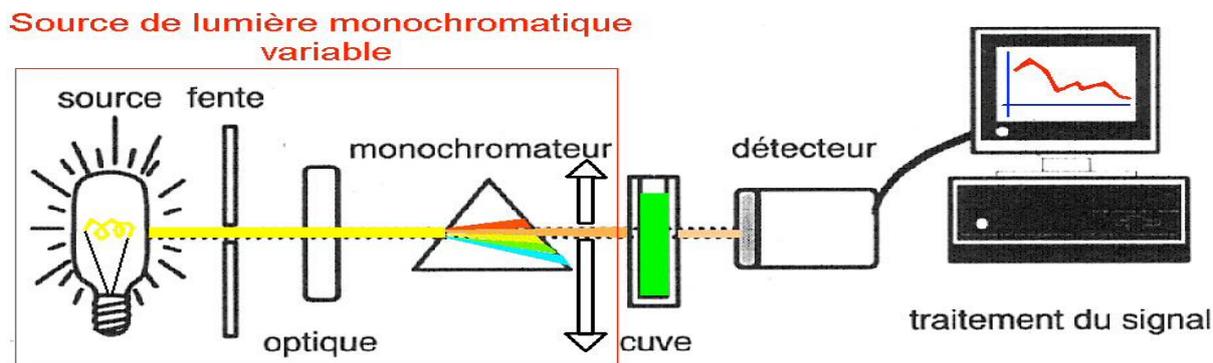
La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

#### ➤ Domaine UV-Visible

Le domaine UV-visible s'étend environ de 10 à 800 nm.

- Visible : 400 nm -800 nm.
- Proche-UV : 200 nm -400 nm.
- UV-lointain : 10 nm- 200 nm.

➤ **Appareillage**



**Figure III.2:** schéma d'un appareillage spectrophotomètre UV-visible

Le spectrophotomètre UV-visible est constitué des éléments suivants :

➤ **Principe de fonctionnement**

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité  $I_0$ . Une partie de cette lumière incidente notée  $I_0$  est absorbée par le milieu et le reste, noté  $I$ , est transmis. L'intensité ( $I$ ) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial ( $I_0$ ). La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration  $C$  contenue dans une cuve de longueur  $l$  est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log (I_0/I) \dots\dots\dots 3$$

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \dots\dots\dots 4$$

$A$  : absorbance autrefois appelée densité optique (D.O.) (sans unité)

L'absorbance  $A$  est la capacité d'une espèce chimique à absorber une lumière (comprise entre 0 et 2)

$\epsilon$ : est le coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire); c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée. ( $\epsilon$  est en  $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

$\epsilon$  est le coefficient d'absorption spécifique si  $C$  en  $g/L$  ( $\epsilon$  est en  $L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

$l$ : est la largeur (épaisseur) de cuve en cm.

$C$ : est la concentration de la solution ( $mol \cdot L^{-1}$ ) [85].

### III.1.3. Spectroscopie d'absorption infra rouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse utilisée pour l'identification des groupements fonctionnels qui apparaissent sous forme de bande d'absorption. Le spectre infrarouge IR est étudié dans une gamme de fréquence allant de 4000 à 400  $cm^{-1}$ . L'analyse

infrarouge est l'une des rares permettant l'analyse de composés dans les trois états, solides, liquides et gazeux :

- **A l'état gazeux** ne nécessite pas de préparation spécifique d'échantillons mais la cellule doit être large car les gaz n'absorbent pas beaucoup les rayons infrarouges (faible densité de molécules)
- **A l'état liquide**, dans les laboratoires d'analyse chimique, quelques gouttes de la solution sont placées entre deux pastilles de sels (chlorure de sodium, bromure de potassium) qui n'absorbent pas les rayons infrarouge. La pastille est ensuite placée dans l'appareil. Dans l'industrie agroalimentaire le liquide est directement pompé dans la cellule.
- **A l'état solide**, il existe plusieurs techniques dépendant du type d'appareil :

Certains, permettent de directement déposer un film de poudre.

D'autres imposent la formation d'une pastille. Pour ce faire, la poudre à analyser est mélangée avec un sel (les mêmes que ceux cités précédemment) puis comprimée à l'aide d'une presse hydraulique. La pastille est ensuite placée dans l'appareil. Enfin, dans les matières plastiques notamment, il est possible de découper un microfilm directement analysable. Ainsi, l'analyse peut conserver l'intégrité de l'échantillon.

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ).

Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.

Lorsqu'un échantillon est soumis à un rayonnement infra-rouge un phénomène d'absorption peut apparaître si la fréquence du rayonnement est égale à celles des vibrations moléculaires rencontrées [85].

### III.1.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage (*MEB* ou *SEM* pour *scanning electron microscope*) est un instrument polyvalent, dont les premiers modèles ont été commercialisés vers le milieu des années 60, qui permet d'observer toute sorte d'échantillons avec un fort grossissement et une grande profondeur de champ (effet relief). Contrairement aux microscopes optiques (appelés aussi *microscopes photoniques*), qui utilisent des photons pour observer la matière avec des grossissements de quelques unités à mille fois (permettant d'apprécier des détails de l'ordre du micromètre), les microscopes électroniques à balayage utilisent un faisceau très fin d'électrons permettant d'atteindre des grossissements encore plus importants pouvant atteindre un million de fois (permettant d'apprécier des détails mille fois plus petits de l'ordre du nanomètre).

#### ➤ Principe de fonctionnement

Le faisceau d'électrons incidents est balayé à la surface de l'échantillon à l'aide de bobines magnétiques parcourues par un courant électrique variable. L'interaction entre ces électrons et l'échantillon va émettre de nouveaux électrons (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et électrons Auger) et des rayons X, qui vont être captés par des détecteurs spécifiques disposés autour de l'échantillon :

- les électrons secondaires proviennent des couches superficielles de l'échantillon et permettent d'obtenir des images caractéristiques de sa surface (contour, morphologie, *etc.*)
- les électrons rétrodiffusés, qui sont sensibles à la nature des atomes qui constituent l'échantillon, permettent de distinguer sur les images des zones de composition chimique différente.
- les électrons Auger permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique de la surface de l'échantillon ;
- les rayons X (ou photons X) permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique élémentaire de l'échantillon (microanalyse X).

En pratique, l'échantillon étudié doit être conducteur électrique, ou rendu conducteur par dépôt d'une couche mince de métal ou de graphite (métallisation sous vide), afin d'éviter l'accumulation de charges électriques à sa surface et la présence gênante de zones « lumineuses » sur l'image.

Selon la nature du (ou des) échantillon(s) étudié(s), la procédure complète (préparation de l'échantillon / introduction de l'échantillon dans le sas du microscope / réglages du

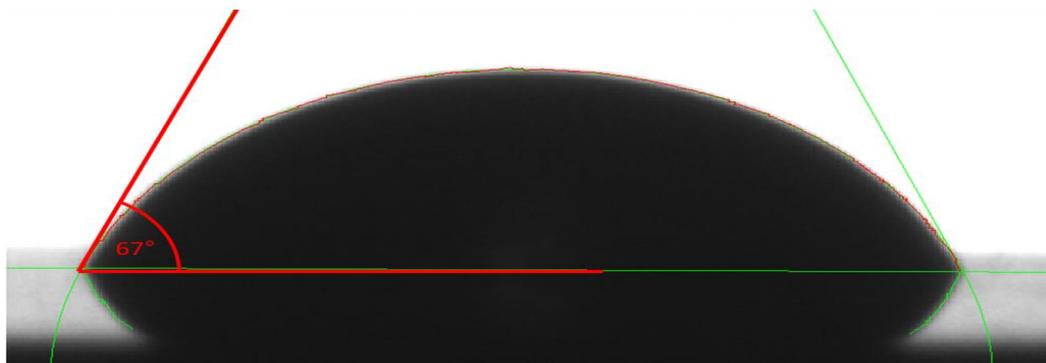
microscope / acquisition des images et des spectres X) peut durer entre quelques heures et plusieurs jours.

### III.1.5. Angle de contact

L'angle de contact donne des informations très intéressantes sur la mouillabilité, ce qui est d'une importance majeure lorsqu'il s'agit de modification de surface ou lors des problèmes d'adhésion avec d'autres matériaux.

L'hydrophobie des échantillons modifiés a été déterminée par la mesure de l'angle de contact avec un solvant. Plus la valeur de l'angle de contact est importante, plus le matériau est hydrophobe. En effet, un matériau hydrophobe aura tendance à repousser le solvant, alors qu'un matériau hydrophile l'absorbera facilement. Dans la théorie, un matériau est dit hydrophobe si son angle de contact au solvant est supérieur à  $90^\circ$  et un matériau est dit hydrophile si son angle de contact au solvant est inférieure à  $90^\circ$ .

L'angle de contact est une mesure de la capacité d'un liquide à mouiller la surface d'un solide. La forme que prend une goutte sur une surface dépend de la tension superficielle du fluide et de la nature de la surface. À la frontière entre les gouttelettes et l'environnement gazeux, la tension superficielle provoque un contour courbe. Au bord de la goutte, là où le contour se confond avec la surface d'appui, l'angle de contact entre l'interface liquide / solide et la tangente à l'interface liquide / gazeux se forme [87].



**Figure III.3:** Mesure de l'angle de contact avec un microscope chauffant

#### ➤ Signification de l'angle

Si le liquide s'écoule uniformément sur la surface solide, il y a mouillage complet avec un angle de contact de  $0^\circ$ . Si l'angle est compris entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$ , la surface est mouillable, la surface est dite hydrophile.

Un angle entre  $90^\circ$  et  $180^\circ$  signifie que la surface n'est pas mouillable, il est hydrophobe.

Si l'angle s'approche clairement de la valeur de  $180^\circ$ , il s'agit d'une surface ultra hydrophobe qui est complètement imperméable aux liquides. Cette propriété est décrite comme un effet lotus.

➤ **L'angle de contact comme base pour la prise de décision dans la pratique**

La connaissance de l'angle de contact est la base pour évaluer l'adéquation des peintures, vernis et liquides de refroidissement qui doivent mouiller les matériaux le mieux possible. Pour le raffinement de certains textiles et les façades de bâtiments hydrofuges, au contraire, il convient d'obtenir un mouillage aussi faible que possible. La mouillabilité peut être influencée par un traitement de surface approprié. La mesure de l'angle de contact permet le développement planifié de méthodes optimales dans ce domaine.

La mesure de l'angle de contact a lieu dans le cadre de l'analyse du contour de la goutte, dans laquelle l'image de l'ombre de la goutte est évaluée optiquement. En outre, la dépendance de l'angle de contact à la température peut être déterminée avec précision à l'aide du microscope chauffant [88].

# CHAPITRE

# IV

## Chapitre IV

### Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, une description sommaire des matériaux utilisés, des différents protocoles expérimentaux suivis ainsi que les différentes techniques de caractérisation adoptées dans les parties étudiées ont été présentées.

#### IV.1 Produits et matériels

##### IV.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques que nous avons utilisés durant cette étude sont présentés dans le Tableau IV.1 suivant :

**Tableau IV.1:** Les produits chimiques utilisés

Produits	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Pureté
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OH	46.07	0.789	96%
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.14	0.867	99%
Hydroxyde de sodium	NaOH	39.99	2.13	-
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	119.38	1.489	-

##### IV.1.2. Matériaux

###### ✓ Poly (acide lactique)

Le poly (acide lactique) utilisé est fourni en granulés sous le grade PLA L 9000, dont ses principales caractéristiques sont représentées dans le tableau ci-dessous :

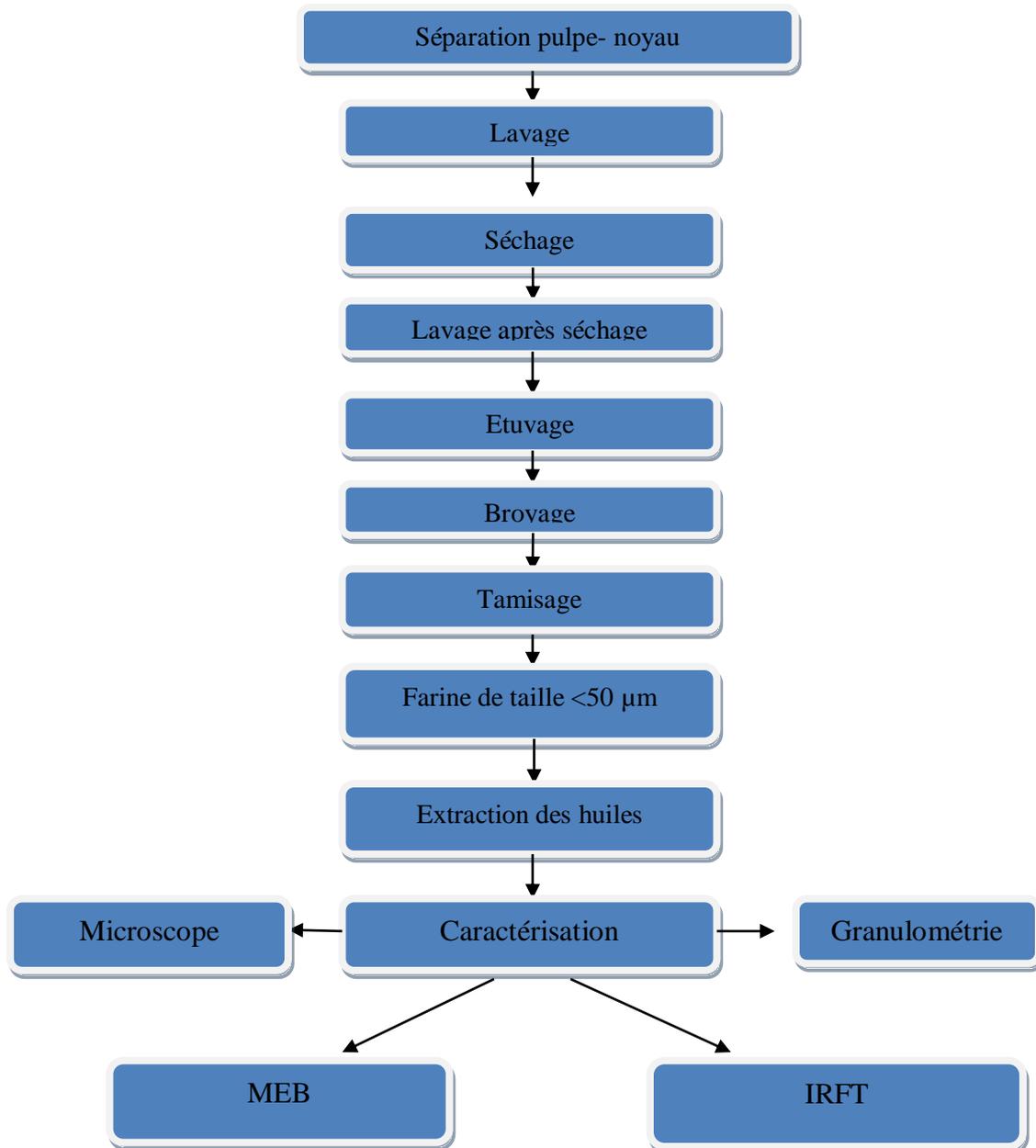
**Tableau IV.2 :** Principales Caractéristiques du PLA utilisé

Propriétés	Identification
Température de transition vitreuse	55-60 °C
Température de fusion	180 °C
Masse volumique	1.25 g/cm <sup>3</sup>
Masse molaire	72.063 g/mol
Solubilité	Chloroforme, Dichlorométhane
Clarté	Transparent

## IV.2. Méthodes

### IV.2.1. Préparation de la charge FND

Les noyaux de dattes utilisés comme fibre naturelle dans cette étude sont issus des dattes de la variété Deglat\_Nour de la wilaya de Biskra. La figure IV.1 représente les étapes suivies pour la préparation de la farine ND.

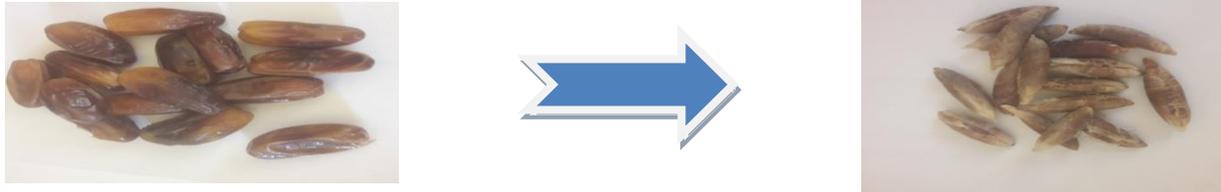


**Figure IV.1:** Organigramme de préparation de la farine et sa caractérisation [89]

L'explication de chaque étape de la préparation de la farine du noyau de datte présenté dans la figure IV.1 est le suivant :

➤ **Séparation pulpe-noyau**

La séparation pulpe-noyau est facile, elle se fait à la main.



**Figure IV.2:**Séparation pulpe-noyau

➤ **lavage**

Nous avons procédé au lavage à l'eau chaude les noyaux pour enlever les traces de pulpe et toutes sortes d'impuretés.

➤ **Séchage**

Les noyaux obtenus après lavage sont séchés à l'air libre pendant 48 heures.

➤ **Lavage des noyaux après séchage**

Cette opération consiste à débarrasser l'échantillon de toutes les impuretés et substances solubles qu'il contient (polyphénols, pigments, matières grasses .....). Le lavage est réalisé d'abord 4 fois avec l'eau du robinet puis avec l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage soit incolore.

➤ **Etuvage**

Les noyaux obtenus après lavage sont séchés dans une étuve à la température de 75C° pendant 24 heures afin de faciliter le broyage.



**Figure IV.3:** Etuvage des ND

➤ **broyage**

Le broyage a été réalisé au moyen d'un broyeur à disques et anneaux oscillants afin d'avoir de petits fragments.



**Figure IV.4: Broyage** des noyaux de dattes.

➤ **Tamisage**

Le tamisage a été réalisé à partir d'une tamiseuse de marque **etsch** à travers une série de tamis de diamètres (200 ; 125 ; 50  $\mu\text{m}$ ) afin d'avoir une farine très fine.



**Figure IV.5: Tamiseuse**

#### **IV.2.2. L'extraction des huiles de la poudre des noyaux de dattes**

L'appareil utilisé pour extraire l'huile des noyaux de dattes est l'appareil de Soxhlet, Il s'agit d'une extraction solide liquide. Un mélange d'éthanol et de l'hexane a été versé dans un ballon de 250 ml, et 10g de broyat (FND) ont été introduits dans la cartouche de papier filtre puis on le place à l'intérieur de l'appareil Soxhlet. Quand on chauffe le mélange, le solvant se vaporise et passe par le tube d'adduction où il est condensé par le réfrigérant puis déversé dans la cartouche pour solubiliser le produit que l'on cherche à extraire du solide. Lorsque l'appareil

soxhlet est plein la solution siphonne retourne dans le ballon. Le solvant se concentre en produit recherché, alors que le solide de départ s'appauvrit.

Ce cycle se répète jusqu'à l'épuisement "6 heures". Cette extraction repose sur le principe suivant : les composés apolaires comme les corps gras sont insolubles dans les composés polaires comme l'eau, mais solubles dans les solvants apolaires tels que l'hexane ; le toluène ; l'éthanol. Le point d'évaporation de l'éthanol et l'hexane étant inférieur à celui des matières grasses à extraire, il est donc très facile de les séparer par chauffage. Après récupération nous avons lavé la matière avec l'eau distillée et on l'a séché pendant 48h.



**Figure IV.6:**Présentation d'appareil d'extraction par la méthode de soxhlet.

### IV.3. Préparation des biocomposites

Les biocomposites PLA/ND, PLA/NDE (90/10 ,85/15 ,80/20 ,70/30 ,50/50 en poids) et le PLA vierge ont été préparés par la dissolution de PLA dans le chloroforme plus une quantité de la charge FND dissoute dans le chloroforme, les solutions sont maintenues séparément sous agitation continue à une température ambiante pendant 6 h, ensuite des solutions de fibres et de PLA sont mélangées et agitées pendant 5 à 10 min supplémentaires jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

Les solutions obtenues sont versées dans des boîtes à pétries et laissées à la température ambiante pendant 24h afin que le solvant soit totalement évaporé.

Le tableau ci-dessous représente les différentes formulations de PLA avec la farine ND avant et après extraction.

**Tableau IV.3:** Les différentes formulations préparées

Formulations	PLA (%)	FND (%)	Formulations (%)	PLA (%)	FNDE (%)
PLA/FND10	90	10	PLA/FNDE10	90	10
PLA/FND15	85	15	PLA/FNDE15	85	15
PLA/FND20	80	20	PLA/FNDE20	80	20
PLA/FND30	70	30	PLA/FNDE30	70	30
PLA/FND50	50	50	PLA/FNDE50	50	50
PLA	100	-	PLA	100	-

#### IV.4. Techniques de caractérisations

Différents tests ont été faits, pour mettre en évidence les modifications des propriétés de la fibre de ND avant et après extraction et les performances des matériaux biocomposites élaborés à savoir :

##### IV.4.1. La granulométrie

L'analyse granulométrique de la farine de ND est déterminée par le passage de la poudre à travers une série de tamis dont les diamètres des mailles sont : 200; 125 et 50  $\mu\text{m}$ . Le tamisage est réalisé suivant l'ordre décroissant.

##### IV.4.2. Détermination de viscosité

Dans notre travail on a utilisé une technique pour mesurer la viscosité dynamique des liquides avec un viscosimètre d'Oswald, c'est un viscosimètre à capillaire la mesure est donnée par l'expression suivante:

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t \dots\dots\dots 5$$

Où :

$\eta$  : la viscosité dynamique

k : constante d'étalonnage de viscosimètre

$\rho$  : masse volumique de liquide

t : temps nécessaire

Prenez environ 10ml de chaque solution de PLA/ND et PLA/NDE dans le chloroforme puis versez ce volume dans la branche vaste de viscosimètre, puis aspirez au dessus de l'index supérieur pour permettre au liquide de remplir le bulbe délimité par les traits.

Déclenchez le chronomètre lorsque la surface supérieure de la solution utilisée passe au niveau de l'index supérieur et arrêter le chronomètre lorsque la surface de cette solution passe de l'index inférieur de bulbe, le temps  $t$  mesuré correspond à la durée de vidange de l'espace sphérique délimité par les deux traits. Solvant chloroforme à une température ambiante.



**Figure IV.7:**Viscosimètre d'Oswald

#### IV.4.3.Spectroscopie IRTF

Dans cette présente étude les spectres IR desbiocomposite PLA avec la fibre ND et NDE ont été enregistrés sur un spectrophotomètre de marque **thermo scientifique**, pilotés par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement dans la région  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{cm}^{-1}$ .

Pour appliquer cette technique il est nécessaire de mélanger une petite quantité de farine de noyau de datte à un composé transparent dans le domaine spectrale étudié ( $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$ ) qui est le bromure de potassium (KBr). Les échantillons à analyser sont préparés sous forme de pastilles en mélangeant 0.002mg de farine de noyau de datte (avant et après extraction) avec 0.08mg de KBr sous une pression de l'ordre de  $90\text{KN}$  pendant 1 minutes.

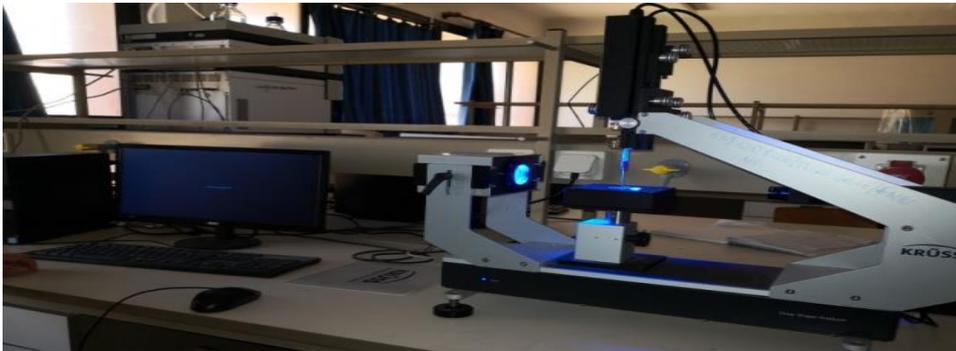
##### ➤ **Pour les films**

- Couper le film en petit morceaux
- Mètre le morceau dans un porte échantillon.
- Introduire le porte échantillon dans le compartiment d'échantillonnage du spectromètre infrarouge.
- Faire l'analyse

#### IV.4.4. Angle de contact

Pour la détermination des angles de contact, nous avons utilisé un instrument de la marque **KRUSS** la mesure nécessite l'utilisation d'un liquide polaire ou apolaire avec des paramètres connus, pour nos mesures nous avons utilisé de l'eau distillée.

Cet instrument permet l'analyse du mouillage et de l'adhésion sur des surfaces solides. Grâce à son fonctionnement rapide et manuel, l'éclairage uniforme et les composants optiques permettent d'analyser la goutte dosée avec le profil approprié et de mesurer l'angle de contact de manière précise et fiable. L'échantillon est déplacé rapidement à la hauteur de mesure requise en utilisant une table élévatrice réglable. La table peut être déplacée facilement et la position de dosage requise est réglée rapidement. Avec la variante automatisée, les dosages dynamiques peuvent être réglés de manière précise afin d'effectuer des mesures exactes d'angles de contact. Après le démarrage, un logiciel commande l'ensemble de la mesure.



**Figure IV.8:** Appareillage de marque **KRUSS**

# CHAPITRE

V

## Chapitre V

### Résultats et discussions

#### V.1. Caractérisation de la farine Noyau de datte avant extraction

Après préparation de la farine de noyau de datte, nous avons procédé à l'étude de quelques caractéristiques de l'échantillon. Les méthodes de caractérisations utilisées sont: la granulométrie, la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)...

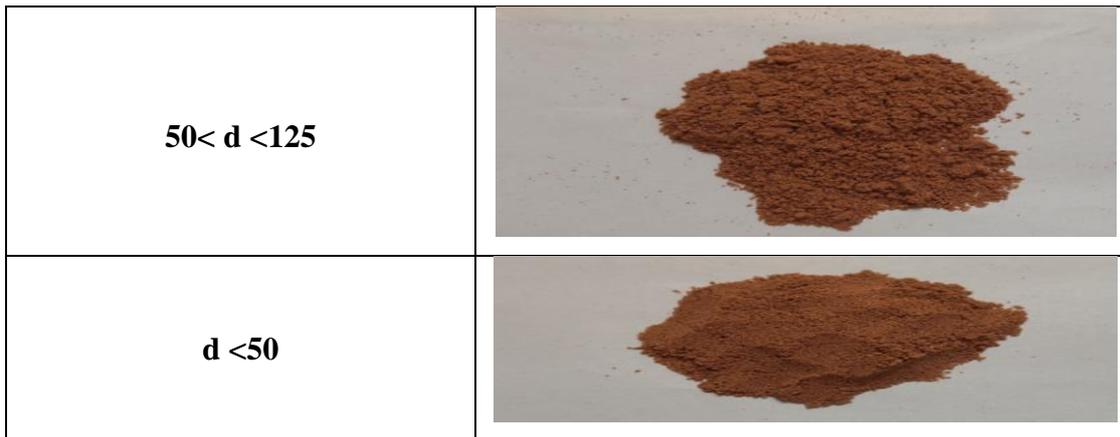
##### V.1.1. La granulométrie

Cependant, ces noyaux ont subi plusieurs étapes de près traitement avant utilisation : plusieurs lavages avec de l'eau ordinaire afin d'éliminer le maximum d'impuretés, puis un lavage à l'eau distillée ; séchage à l'air libre pendant 48 h ; séchage dans une étuve à 60 °C pendant 24 h ; broyage avec un broyeur électrique afin d'obtenir une poudre de granulométrie plus fine ; tamisage avec une série de tamis pour obtenir des granulométries inférieure à 50 µm.

Les résultats de l'analyse granulométrique de la poudre, composés de quatre fractions, sont regroupés dans le tableau V.1 qui montre que la granulométrie varie entre 200µm et 50µm.

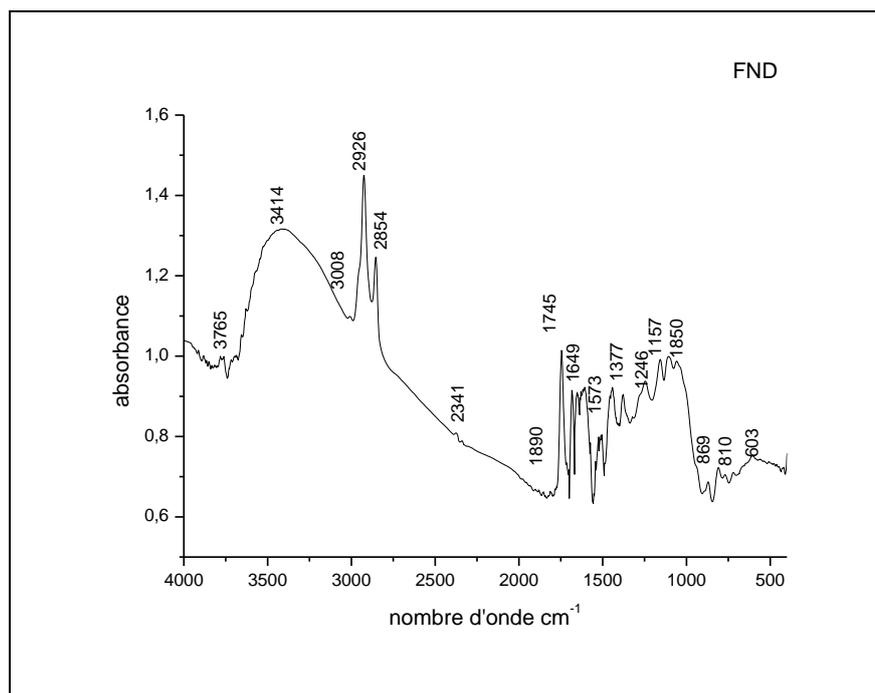
**Tableau V.1:**Résultats de granulométrie de la farine ND

Granulométrie de la FND (µm)	Photo de la FND
<b>d &gt;200</b>	
<b>125 &lt; d &lt;200</b>	



### V.1.2. Spectroscopie IR

Les résultats obtenus indiquent que la farine ND présente une large bande à 3414  $\text{cm}^{-1}$  et de nombreux pics d'absorptions correspondant à divers groupements fonctionnels, qui sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbé.



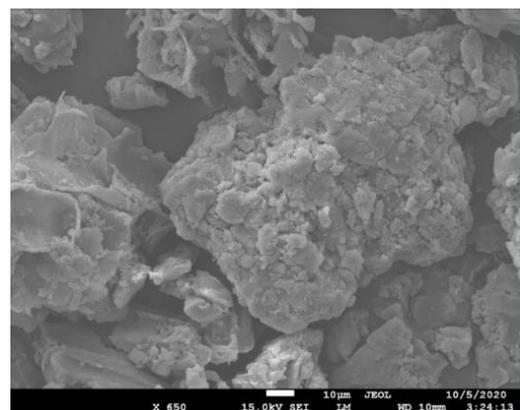
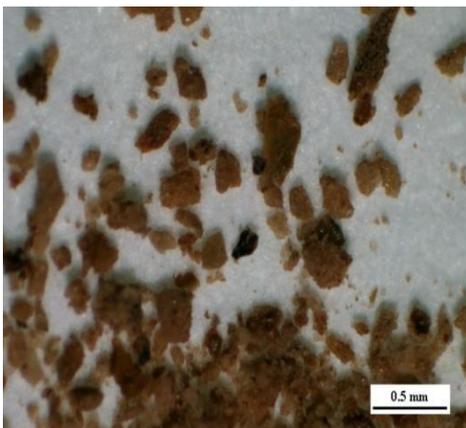
**Figure V.1:** Spectre infrarouge de FND

**Tableau V.2:** Bandes d'absorptions IR de la farine des noyaux de dattes

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
Bande large à 3414	Vibration d'élongation O-H
Pics à 3765	Vibration d'élongation asymétrique C-H
2854	Vibration d'élongation symétrique C-H
1746	Vibration d'élongation C=O
1649	Vibration d'élongation C=C (alcène)
1513	Vibration d'élongation C-NO <sub>2</sub> (nitro)
1455	Déformation CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1377	Alcènes (vibrations de déformation-CH <sub>3</sub> )
1243	Vibration d'élongation C-O (acide)
1006	Vibration d'élongation C-O (alcool primaire)
889	vibrations de déformation =C-H et =CH
792	Alcènes (vibrations de déformation)

## V.2. Caractérisation de la farine ND après extraction des huiles

### V.2.1. MEB



**Figure V.2:** Microscope optique FND      **Figure V.3:** Microscope électronique à balayage

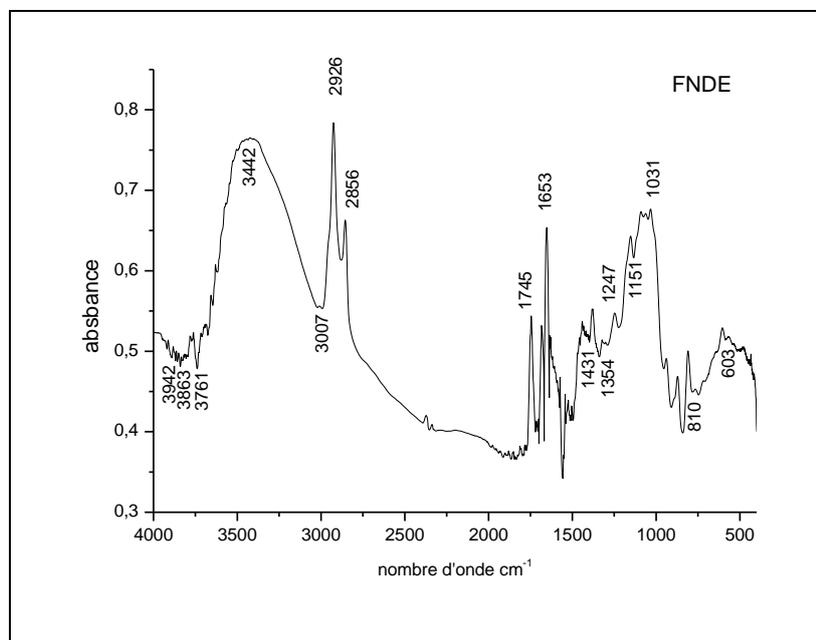
- Les résultats obtenus par microscope optique sont présentés dans la figure V. 2 pour un agrandissement de 50µm. Les images MEB montrent une distribution hétérogène de la taille des grains.

- L'analyse par microscopie électronique à balayage permet d'apprécier la taille, la forme, la distribution et la microstructure des grains de la poudre des noyaux de datte.

Les résultats obtenus sont donnés par la figure V. 3 pour un agrandissement de 10 mm. La figure présente une distribution de la taille des grains. On observe, pour chaque grain, une surface poreuse et défirant présentant de nombreux espaces inter grains (macrospores) de tailles différentes.

### V.2.2.Spectroscopie IR

La figure V.4 représente le spectre infrarouge de la FNDE.

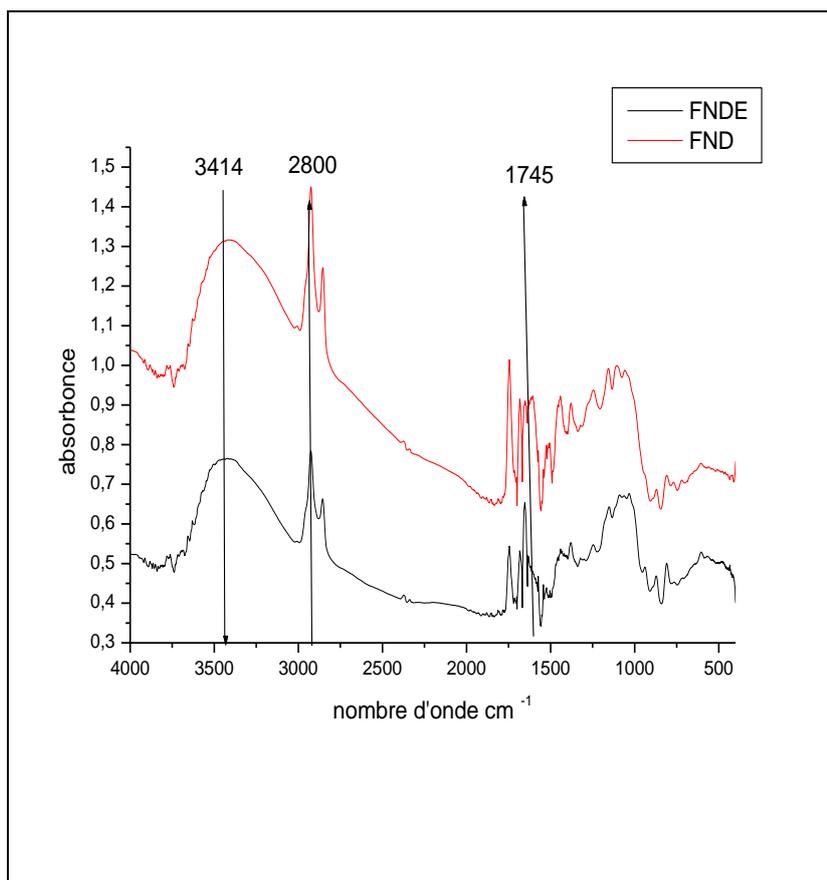


**Figure V.4:** Spectre infrarouge de FNDE

**Tableau V.3:** Bandes d'absorptions IR de la farine des noyaux de dattes

Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
Bande large à 3423	Vibration d'élongation O-H
Pics à 3761	Vibration d'élongation asymétrique C-H
2926	Vibration d'élongation symétrique C-H
2856	Vibration d'élongation C=O
1745	Vibration d'élongation C=C (alcène)

1683	Vibration d'élongation C-NO <sub>2</sub> (nitro)
1431	Déformation CH <sub>2</sub> et CH <sub>3</sub>
1381	Alcanes (vibrations de déformation-CH <sub>3</sub> )
1247	Vibration d'élongation C-O (acide)
1031	Vibration d'élongation C-O (alcool primaire)
810	vibrations de déformation =C-H et =CH



**Figure V.5 :** Spectre infrarouge de la FND et FNDE

D'après le spectre de la figure V.5 on observe la diminution de l'intensité de certaines bandes d'absorbance de la FND après extraction FNDE, la bande à  $3414\text{ cm}^{-1}$  de FNDE est plus large que celle de FND, ensuite les pics entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$  indiquent les vibrations des groupements -CH et -CH<sub>2</sub> de la cellulose sont tétraédriques, le pic à  $1745\text{ cm}^{-1}$  de FND est plus intense par rapport à FNDE des groupements carbonyles. Cependant l'extraction chimique effectuée ne modifie pas la nature chimique de la FND.

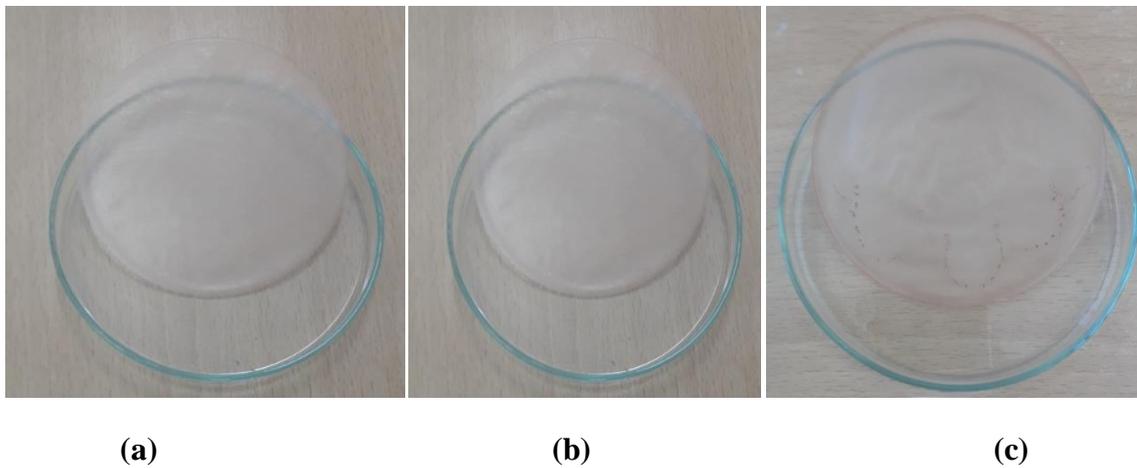
### V.3. Caractérisation des biocomposites PLA/FND et PLA/FNDE

Après dissolution de PLA et FND avant et après extraction dans le chloroforme sous agitation à une température ambiante, on a remarqué que la FND de granulométrie de 50 µm est très soluble par rapport à la granulométrie supérieure.

Les films plastiques des biocomposites ont une couleur qui n'est pas claire (marron) et on a constaté aussi qui sont souples, comme c'est la charge qui joue un rôle d'un plastifiant.

**V.3.1. Test visuel**

Les biocomposites obtenus après vaporisation du solvant à la température ambiante sont des plastiques comme le montre la figure V.6.



**Figure V.6 :** Photo des films plastiques : (a) PLA, (b) : PLA/FND 15% et PLA/FNDE 15%.

De simples observations visuelles ont permis de constater que les films PLA avec et sans charge présentent une surface homogène, de couleur marron claire, connaissent un changement progressif de couleur jusqu'à devenir marron foncé avec 20, 30, 40 et 50 % de la charge.

**V.3.2. Détermination de la viscosité**

La viscosité est déterminée par l'équation suivante :

$$\eta = k \cdot \rho \cdot t \dots\dots\dots 6$$

$$\rho_t = \left( \frac{m_{matrice}}{\rho_{matrice}} + \frac{m_{charge}}{\rho_{charge}} \right)^{-1} \dots\dots\dots 7$$

$$\rho_{\text{PLA}} = 1250 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho_{\text{FND}} = 1200 \text{ kg/cm}^3$$

$$\rho_{\text{FNDE}} = 653,03 \text{ Kg /m}^3$$

Les résultats de l'analyse sont regroupés dans le tableau suivant:

**Tableau V.4:** Résultats d'analyse de la viscosité des biocomposites

Formulations PLA/FND (%)	$\rho_t$ (Kg /m <sup>3</sup> )	$\eta$ (Pas/s)	$\rho'_t$ (Kg /m <sup>3</sup> )	$\eta'$ (Pas/s)
<b>10</b>	124,481.10 <sup>3</sup>	1,34	114,530.10 <sup>3</sup>	0,96
<b>15</b>	124,223.10 <sup>3</sup>	2,04	109,926.10 <sup>3</sup>	0,64
<b>20</b>	123,966.10 <sup>3</sup>	1,89	105,678.10 <sup>3</sup>	1,70
<b>30</b>	123,456.10 <sup>3</sup>	0,9	980,97.10 <sup>3</sup>	1,21
<b>50</b>	122,448.10 <sup>3</sup>	0,49	857,88.10 <sup>3</sup>	0,34

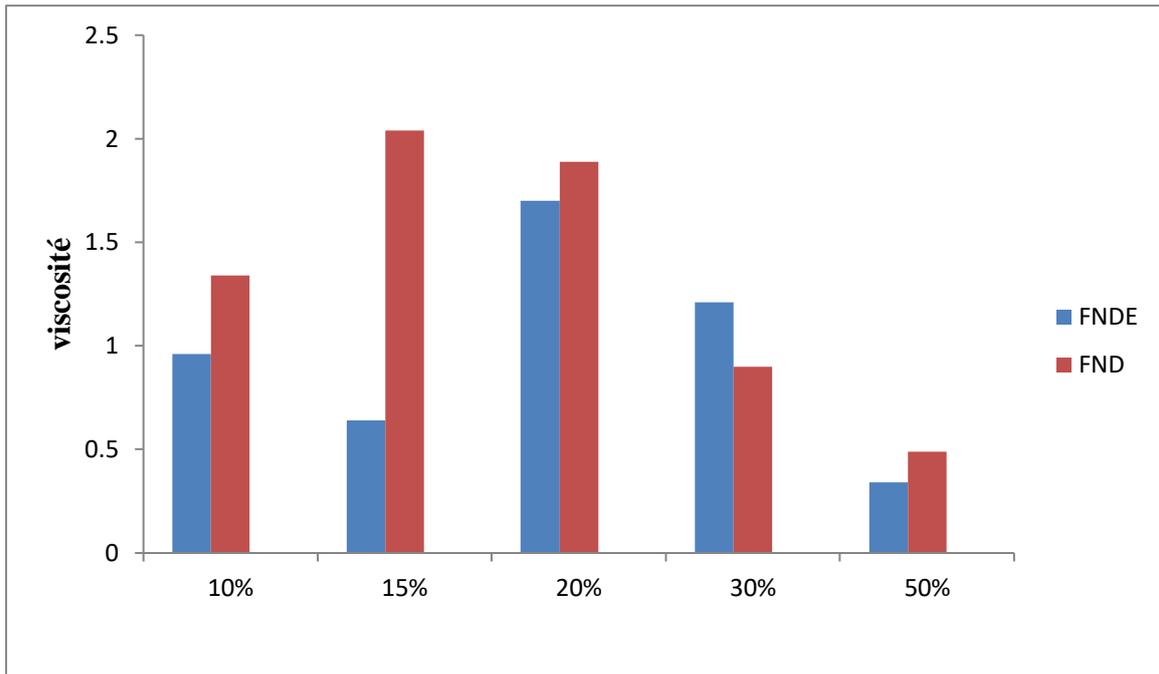
$\rho_t$  : La masse volumique des biocomposites PLA/FND ;

$\eta$  : La viscosité des biocomposites PLA/FND ;

$\rho'_t$  : La masse volumique des biocomposites PLA/FNDE ;

$\eta'$  : La viscosité des biocomposites PLA/FNDE ;

D'après les résultats de la viscosité des différents échantillons, on a constaté que la viscosité diminue en fonction de la quantité de la charge avant ou après extraction dans le poly (acide lactique). Comme on remarque que la viscosité est plus faible pour les pourcentages supérieurs à 20 % en poids de la FND. La figure résume ces différents résultats de la viscosité.



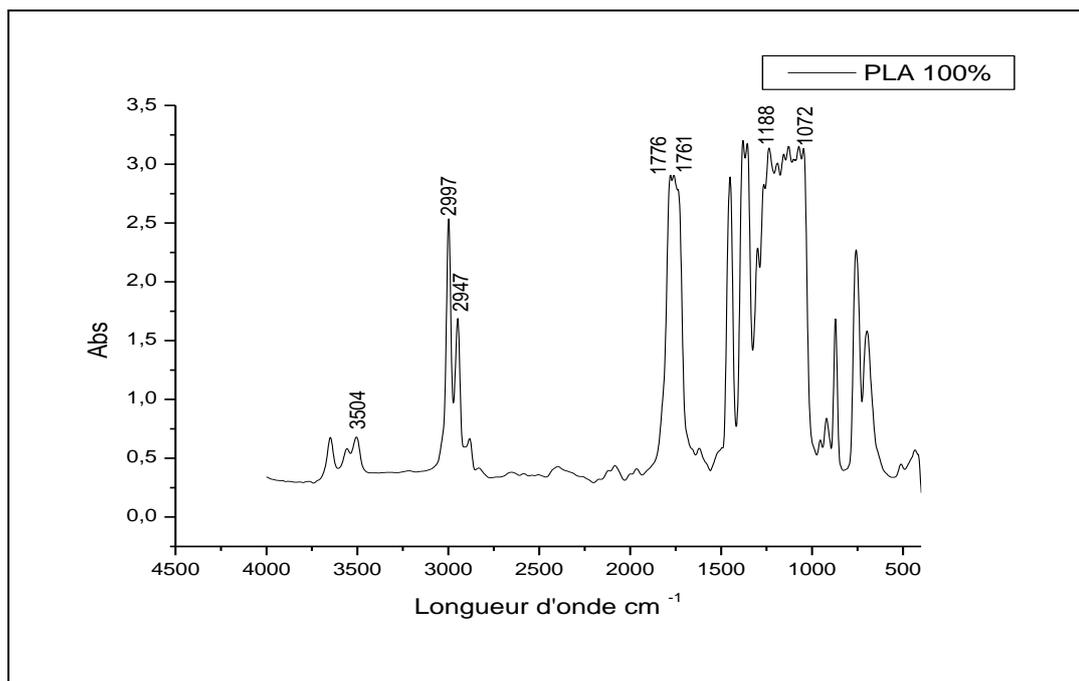
**Figure V.7 :** Histogramme viscosité PLA/FND e PLA/FNDE .

À travers cette figure, on remarque que la viscosité maximale est 2,04 Pas/ s pour le taux de charge est 15% puis elle démunie jusqu'à la valeur 0,5 Pas/s pour taux de charge 50%

À travers cette figure, on remarque que la viscosité maximale est 1,70 Pas/s pour le taux 20%, puis elle diminue jusqu'à 0,34 pas/min.

### V.3.3. Spectroscopie IR

Le spectre IRTF de polymère de poly (acide lactique) présenté sur la figure V.8 montre la présence de plusieurs bandes d'absorption dont la bande la plus intense est située à  $1761\text{cm}^{-1}$ , Selon **Nuo Wang et al. [90]** et **Gordon et al [91]**, ce pique est attribué au mode de vibration de valence des groupements carbonyle C=O de la fonction ester. Les bandes d'absorption dans la région  $1200\text{-}1000\text{cm}^{-1}$  sont celles de vibration du groupement (C-O), deux autres bandes entre  $700$  et  $950\text{cm}^{-1}$  attribuées au groupement (C-H). Selon la littérature ces bandes d'absorption caractérisent le poly (acide lactique). L'ensemble des bandes d'absorption ainsi que leurs modes de vibration figurent dans le tableau 5.



**Figure V.8:** Spectre infrarouge de PLA

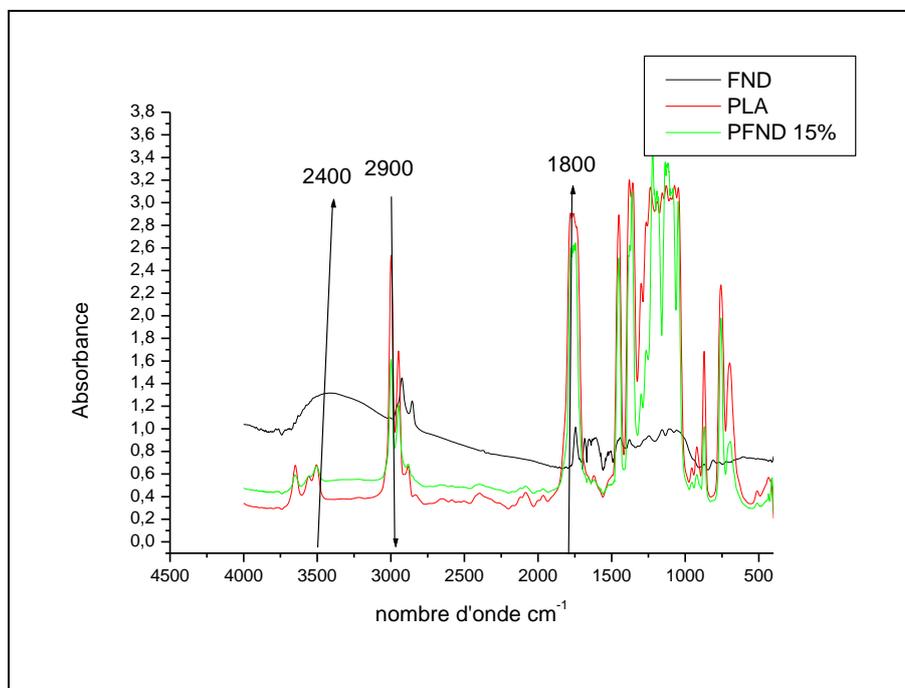
L'ensemble des bandes d'absorption de poly (acide lactique) ainsi que leurs modes de vibration sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau V.5 :** Bandes d'absorption de PLA et leurs modes de vibration

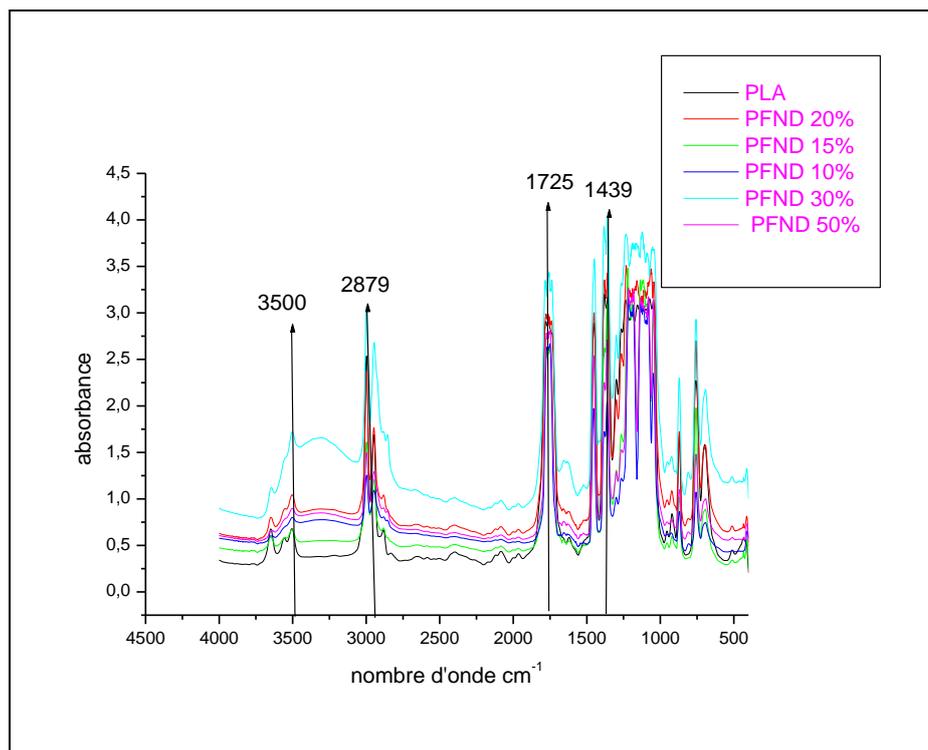
Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Référence (cm <sup>-1</sup> )	Attribution des groupements fonctionnels
697	704	$\delta$ C=O
754	756	$\delta$ C-H
870	870	$\nu$ C-COO
1044	1047	$\nu$ C-CH <sub>3</sub> +OH
1090	1100	vs C-O-C
1131	1130	vas CH <sub>3</sub>
1194	1192	$\delta$ COC + $\nu$ as CH <sub>3</sub>
1380	1383	$\delta$ s CH <sub>3</sub>
1454	1452	$\delta$ as CH <sub>3</sub>
1761	1740-1790	$\nu$ C=O
2947	2946	$\nu$ CH <sub>3</sub>
3000	2999	$\nu$ asCH <sub>3</sub>

3514	3510	OH
------	------	----

L'analyse IR est effectuée dans le but d'étudier l'existence d'éventuelles interactions entre la matrice poly (acide lactique) et les fibres ligno-cellulosiques de la FND. Les attributions des fonctions chimiques pour chaque bande d'absorption qui apparaît sur les spectres IRTF du PLA et d'une fibre ligno-cellulosique sont énumérées dans le tableau 3. La figure 8 illustre les spectres infrarouges à transformée de Fourier de la matrice PLA et des biocomposites PLA/ FND. Les principaux pics d'absorption enregistrés sont : Le spectre IR révèle l'existence de deux bandes d'absorption moins intenses observées entre  $1758\text{ cm}^{-1}$  et  $1802\text{ cm}^{-1}$  qui sont dues à la vibration d'élongation des liaisons du groupement carbonyle. Les bandes situées dans la région  $2950\text{-}2994\text{ cm}^{-1}$  qui sont dues à la vibration d'élongation de la liaison -CH du groupe  $\text{CH}_3$ , d'autres bandes sont observées dans la région  $1037\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$  qui sont les caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison C-O de l'ester. Une bande large observée au environ de  $3505\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à la vibration d'élongation des hydroxyles (OH). La diminution de l'intensité des bandes d'absorption indique qu'il ya des interactions entre la matrice et la charge.



**Figure V.9:** Spectre infrarouge de PLA, FND et PLA/FND 15%.



**Figure V.10:** Spectre infrarouge de PLA/FND (10, 20, 30, 40, 50 % en poids)

Des films ont été analysés par infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres d'absorptions obtenus sont illustrés par la figure V.10.

La spectroscopie IR nous permet d'examiner la présence des groupements fonctionnels ou toutes autres interactions susceptibles d'être établis entre les différents groupements d'un mélange.

La figure montre le spectre IRTF des biocomposites PLA/FND. On remarque que certaines bandes d'absorption ne sont que la superposition des bandes des deux matériaux pures, on remarque l'apparition des bandes d'absorption de FND située à  $1575 \text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée à (N-H) et celle située à  $1757 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration du groupement carbonyle de la fonction ester de PLA.

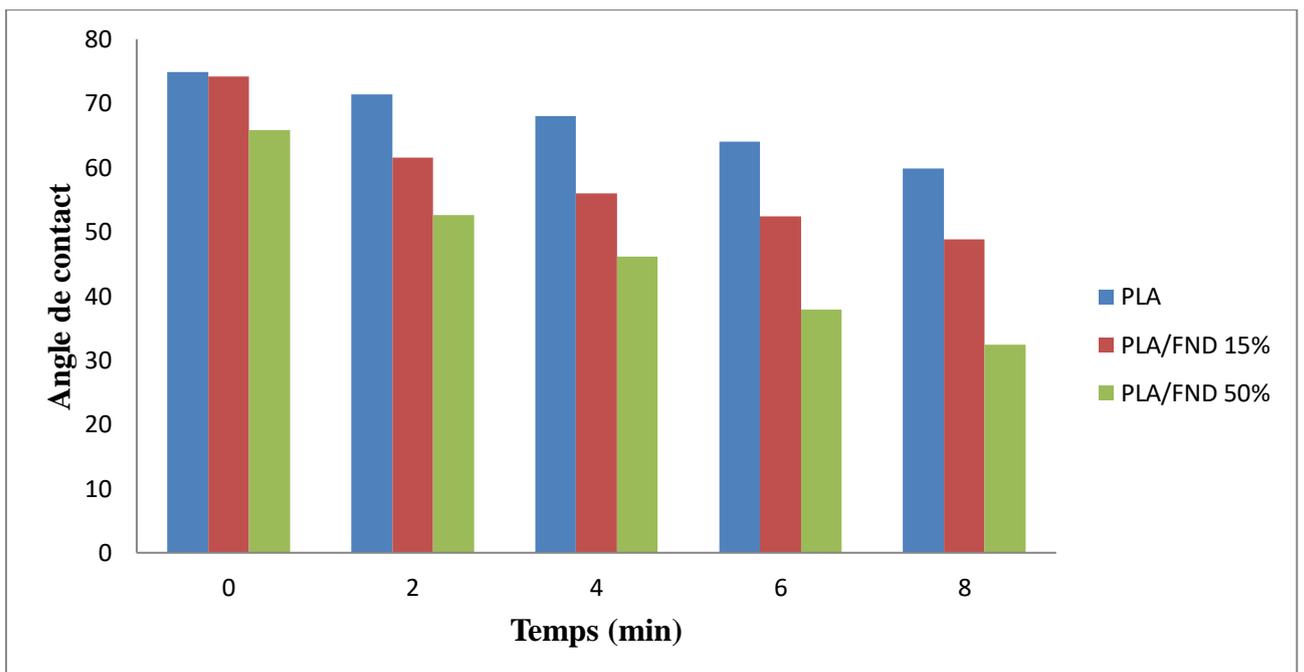
#### V.3.4. Angle de contact

Au cours de cette étude nous avons mesuré l'angle de contact de composites PLA/FND (15%) et PLA/FND (50%) chaque 2 minute pendant 8 minutes. Le tableau suivant représente les résultats obtenus :

**Tableau V. 6:** Résultats obtenus pour l'angle de contact

Temps (min)	$\Theta$ PLA	PLA/FND (15%)	PLA/FNDE (50%)
0	74,9	74,15	65,8
2	71,36	61,5	52,6
4	68,025	56	46,15
6	64,05	52,35	37,9
8	59,89	48,85	32,4

Histogramme des résultats obtenus de l'angle de contact est présenté dans la figure suivante :



**Figure V.11:** Histogramme des résultats obtenus.

Les mesures d'angle de contact montrent que l'angle de contact avec l'eau des films PLA/PND 50% a diminué par rapport à films PLA/PND 15% et PLA vierges. Cela montre que la présence de PND au la surface du film augmente son hydrophobe. Interactions des liaisons hydrogène entre les groupes contenant de l'oxygène dans FND et l'eau peut expliquer ce comportement.

On remarque qu'avec le temps l'angle contact avec l'eau des films PLA vierges, PLA/PND 15% et PLA/PND 50% diminue.

## *Conclusion*

Au cours de cette étude qui vise à valoriser les déchets lignocellulosiques et minimiser l'utilisation des énergies fossiles dans la production des matériaux plastiques afin de donner une bonne gestion de l'énergie, un intérêt particulier a été porté aux noyaux de dattes qui sont un sous-produit issu de l'une des richesses végétales les plus abondantes en Algérie.

L'analyse des résultats expérimentaux enregistrés durant notre étude, nous ont permis de tirer plusieurs conclusions :

La granulométrie de la farine des ND préparé varie entre 200 et 50 $\mu$ m. L'analyse infrarouge montre la présence de toutes les bandes d'absorption de la FND selon la littérature. La caractérisation morphologique par le MEB montre une des cavités après extraction des huiles.

Les biocomposites PLA/FND et PLA/FNDE sont des films homogène avec une granulométrie de 50  $\mu$ m. la présence de FND dans le PLA est confirmé par l'analyse IR.

La viscosité maximale est 2,04 Pas/s pour le taux de charge 15% puis elle diminue jusqu'à la valeur 0,5 Pas/s pour taux de charge 50%. Comme la viscosité maximale est 1,70 Pas/s pour le taux 20%, puis elle diminue jusqu'à 0,34 pas/min.

Les spectres IRTF ont montré la présence des bandes d'absorption des groupements fonctionnels de poly (acide lactique) et de la farine ND.

## *Références bibliographiques*

- [1] Nazrin, A. ; Sapuane, SM ; Zuhri, MYM ; Ilyas, RA; Syafiq, R.; Sherwani, « amidon thermoplastique renforcé de nanocellulose SFK (TPS), acide polylactique (PLA) et succinate de polybutylène (PBS) pour les applications d'emballage alimentaire ».Devant. Chim.2020,8, 1–12
- [2] Harussani, MM ; Sapuane, SM ; Khalina, A.; Ilyas, RA; Hazrol, MD Review on Green Technology Pyrolysis for Plastic Wastes. Dans Actes du 7e Séminaire de troisième cycle sur les composites de polymères renforcés de fibres naturelles 2020; Sapuan, SM, Ilyas, RA, Eds. ; Institut des forêts tropicales et des produits forestiers (INTROP), Universiti Putra Malaysia : Serdang, Selangor, 2020 ; p. 50–53
- [3] Sabaruddin, FA ; Parida, MT ; Sapuane, SM ; Ilyas, RA; Lee, SH; Abdan, K.; Mazlan, N.; Roseley, ASM ; Abdul Khalil, HPS Les effets de la nanocellulose non blanchie et blanchie sur la thermique et l'inflammabilité des bionanocomposites polymères hybrides à noyau de kénaf renforcé de polypropylène. Polymères 2020,13, 116.
- [4] RA Ilyas, MRM Assyraf et Mochamad Asrofi , SM Sapuan, MM Harussani, MYAY Hakimi, MZM « Biocomposite d'acide polylactique (PLA) : traitement, fabrication additive et applications avancées », Polymers 2021,13, 1326.
- [5] Kolybaba, M., Tabil, L. G., Panigrahi, S., Crerar, W. J., Powell, T., & Wang, B. (2006). Biodegradable polymers: past, present, and future. In ASABE/CSBE North Central Intersectional Meeting (p. 1). American Society of Agricultural and Biological Engineers.
- [6] Belloncle, B. (2008). Synthèse, dégradation et bio-propriétés du polyglyoxylate d'éthyle (Doctoral dissertation, INSA de Rouen).
- [7] Rutot, D., & Dubois, P. (2004). Les (bio) polymères biodégradables: l'enjeu de demain. CHIMIE NOUVELLE., (86), 66-74.
- [8] Khalil, F. (2015). Mélanges de polymères biodégradables immiscibles: influence de la morphologie sur le contrôle de la libération de substances actives ou modèles (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [9] Bouakaz, B. S. (2017). Effets de synergies entre montmorillonites organophiles (OMMT) et graphène dans les nanocomposites à base de polymères biodégradables (Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud).
- [10] Bhat, A. H., Khan, I., Usmani, M. A., & Rather, J. A. (2016). Bioplastics and Bionanocomposites Based on Nanoclays and Other Nanofillers. In Nanoclay Reinforced Polymer Composites (pp. 115-139). Springer Singapore.
- [11] Chaoui, S. (2014). Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale (Doctoral dissertation).

- [12] Rabetafika, H. N., Paquot, M., & Dubois, P. (2006). Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*, 10(3), 185-196.
- [13] Iggui, K., Le Moigne, N., Kaci, M., Cambe, S., Degorce-Dumas, J. R., & Bergeret, A.
- [14] Gaudin, S. (2008). Etude de la durabilité photochimique de composites bois-polymères biodégradables (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [15] Askanaian, H. (2011). Etude de la durabilité de matériaux respectueux de l'environnement/biocomposites (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [16] Shen, L., Worrell, E., & Patel, M. (2010). Present and future development in plastics from biomass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 4(1), 25-40.
- [17] Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M., & Desobry, S. (2010). Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 9(5), 552-571.
- [18] Jamshidian, M., Arab-Tehrany, E., Cleymand, F., Leconte, S., Falher, T., & Desobry, S. (2011). Effets des Antioxydants Phénoliques Synthétiques sur les Propriétés Structurales, Mécaniques et Barrières du Film d'Acide Poly Lactique. Inclusion et Libération de Molécules Antioxydantes dans un Emballage à Base d'Acide Poly Lactique en Contact Alimentaire, 87(2), 34.
- [19] Lasprilla, A. J., Martinez, G. A., Lunelli, B. H., Jardini, A. L., & Maciel Filho, R. (2012). Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices—A review. *Biotechnology advances*, 30(1), 321-328.
- [20] Pluta, M., Jeszka, J. K., & Boiteux, G. (2007). Polylactide/montmorillonite nanocomposites: structure, dielectric, viscoelastic and thermal properties. *European Polymer Journal*, 43(7), 2819-2835.
- [21] Maharana, T., Mohanty, B., & Negi, Y. S. (2009). Melt–solid polycondensation of lactic acid and its biodegradability. *Progress in polymer science*, 34(1), 99-124.
- [22] Basnett, P., & Roy, I. (2010). Microbial production of biodegradable polymers and their role in cardiac stent development. *Current Research, Technology and Education Topics in Applied Microbiology and Microbial Biotechnology*, 1405-1415.
- [23] Moon, S. I., Lee, C. W., Miyamoto, M., & Kimura, Y. (2000). Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn (II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight Poly (L-lactic acid). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(9), 1673-1679.
- [24] Green, R., & Kunnemann, D. (2006). PLA A Renewable Sustainable Packaging Option. In PLACE conference, Cincinnati-Ohio.

- [25] Groot, W. J., & Borén, T. (2010). Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15(9), 970-984.
- [26] Pan, P., & Inoue, Y. (2009). Polymorphism and isomorphism in biodegradable polyesters. *Progress in Polymer Science*, 34(7), 605-640.
- [27] Ren, Z., Dong, L., & Yang, Y. (2006). Dynamic mechanical and thermal properties of plasticized poly (lactic acid). *Journal of applied polymer science*, 101(3), 1583-1590.
- [28] Van, V., K., & Kiekens, P. (2002). Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer testing*, 21(4), 433-442.
- [29] McNeill, I. C., & Leiper, H. A. (1985). Degradation studies of some polyesters and polycarbonates—2. Polylactide: degradation under isothermal conditions, thermal degradation mechanism and photolysis of the polymer. *Polymer degradation and stability*, 11(4), 309-326.
- [30] Valapa, R. B., Pugazhenti, G., & Katiyar, V. Poly (Lactic Acid) Nanocomposites Reinforced with Different Additives.
- [31] Gupta. M. C, Deshmukh. V. G, Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid Part II: Molecular weight and electronic spectra during isothermal heating *Colloid, Polymer Science*, 260, 514-517, **1982**.
- [32] Tokiwa, Y., & Calabia, B. P. (2006). Biodegradability and biodegradation of poly (lactide). *Applied microbiology and biotechnology*, 72(2), 244-251.
- [33] Torres A, Li SM, Roussos S, Vert M. 1996. Screening of microorganisms for biodegradation of poly(lactic acid) and lactic acid-containing polymers. *Appl Environ Microbiol* 62:2393–7.
- [34] Ray, S. S., Yamada, K., Okamoto, M., Fujimoto, Y., Ogami, A., & Ueda, K. (2003). New polylactide/layered silicate nanocomposites. 5. Designing of materials with desired properties. *Polymer*, 44(21), 6633-6646.
- [35] Aucher, J. (2009). Etude comparative du comportement composite à matrice thermoplastique ou thermodurcissable, (Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, France) p220.
- [36] Centre d'animation régional en matériaux avancés, glossaire des matériaux composite, Document, Actualisation décembre 2004, p33.
- [37] Sbiai, A. (2011). Matériaux composites a matrice Epoxyde chargée par des fibres de palmier dattier effet de l'oxydation au tempo sur les fibres. (Thèse de doctorat. Paris. L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon).

- [38] Ilyas RA, Assyraf MRM, Asrofi M, Razman M, (2021) Polylactic Acid (PLA) Biocomposite: Processing, Additive Manufacturing and Advanced Applications journal polymers .
- [39] Betriebsanleitung Seviceteile EMCOF1-CNC, catalogue de la machine
- [40] Egal, M. (2006) « Structure and properties of cellulose / NaOH aqueous solutions, gels and Regenerated objects », Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, France, p245.
- [41] Thakur, V. K. (2014) « Green composites from natural resources », CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business, p405.
- [42] Jacob John M., Thomas S. 2008, Biofres and biocomposites, Carbohydrate Polymers,
- [43] Nicolas, M.(2008) ; Mecanismes de gonflement et de dissolution des fibres de cellulose; Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.
- [44] Sedan, D. (2007) Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment. Influence sur les propriétés mécaniques du composite; Thèse de doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges.
- [45] Jacob John M; Thomas S. (2008) Biofres and biocomposites, Carbohydrate Polymers.
- [46] Rowell R.M; Han J.S; Rowell J.S. (2000), Characterization and Factors Effecting Fiber Properties, Natural Polymers and agrofibers Composites.
- [47] Thiebaud, S. (1995). Valorisation chimique de composés lignocellulosiques: Obtention de nouveaux matériaux, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [48] Paul S. A., Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Joseph K., Thomas S.(2008). Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of Banana fiber/polypropylene commingled composite materials. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing.
- [49] Sharma. B.R, Naresh. L, Dhuldhoya .N.C, Merchant S.U and Merchant Lucid ,U.C. (2006) Colloids Limited Jodhpur, Rajasthan, India.
- [50] Boustingorry, P. (2002) «Élaboration d'un matériau composite à matrice gypse renforcé par bois fragmenté -amélioration de la résistance au vissage de produits préfabriqués en gypse,» thèse de doctorat de l'école Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Génie des procédés.
- [51] Boussena, Z., & Khali, M. (2016). Extraction Et Composition Chimique D'huile De Noyaux De Dattes Algériennes. [extraction And Chemical Composition Of Algerian

- Date Seeds Oil]. Nutrition & Santé <https://www.asjp.cerist.dz/en/article/5027>, Pages 100-106.
- [52] ADRAR, I. (2016). Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ion Fe<sup>2+</sup>. Tiziouzu: Université Mouloud Mammeroi.
- [53] MEROUFEL, B. (2015). Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et Noyaux de dattes. Lorraine: École doctorale Ressources procédés Produits environnement (RP2E).
- [54] BEN ABBES, F. (2011). Etude de quelques propriétés chimiques et biologiques d'extraits de dattes « *Phoenix dactylifera* L. ». setif: université Ferhat Abbas.
- [55] LECHEB, F. (2010). Extraction et caractérisation physico-chimique et biologique de la matière grasse du noyau des dattes: essai d'incorporation dans une crème cosmétique de soin. boumerdés: Université M'hamed Bougara.
- [56] BOUSSENA, Z., KHALI, M., & BOUTAKERBET, L. (2013). Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre. Dans M. KHALI. Algérie.
- [57] Omotayo M. Oyedele, 2015. Phytochemical, minerals and free radical scavenging profiles of *Phoenix dactylifera* L. seed extract. Journal of Taibah University Medical Sciences(-), 1e6.
- [58] Laghouiter O.K (2018) Valorisation phytochimique des noyaux de quelques variétés du Palmier dattier de l'Algérie (Metlili). Thèse Doctorat en sciences université de Laghouat.
- [59] Nehdi I., Omri S., Sbihi H.M., Tan C.P, Rachid, U and Al-Resayes S.I. (2018). Chemical Composition of Date Palm (*Phoenix dactylifera* L.) Seed Oil from Six Saudi Arabian Cultivars Journal of Food Science.
- [60] Al Juhaimi F, Ozcan MM, Adiamo OQ, Alsawmahi ON, Ghafoor K, Babiker EE. (2018) Effect of date varieties on physico-chemical properties, fatty acid composition, tocopherol contents, and phenolic compounds of some date seed and oils.
- [61] Abdul Afiq, M. J. A., Rahman, R. A., Man, Y. B. C., Al-Kahtani, H. A., and Mansor, T. S.T.( 2013). Date seed and date seed oil. International Food Research Journal.
- [62] Sirisena S., Ng K and Ajlouni S. 2016. Antioxidant activities and inhibitory effects of free and bound polyphenols from date *Phoenix dactylifera* L.) Seeds on starch digestive enzymes", International Journal of Food Studies, Vol 5 p. 212-223.

- [63] Golshan Tafti, A., Solaimani Dahdivan, N. et Yasini Ardakani, S.A. 2017. Physicochemical properties and applications of date seed and its oil. *International Food Research Journal*
- [64] EYBERT, S. (2012). Les différents procédés d'extraction des principes actifs des plantes.
- [65] BIOENLIGNE. (2017, mars lundi 20). Techniques d'extraction des huiles essentielles bioenligne.com. Montpellier, Boutique Bio en Ligne, France.
- [66] MONNATTE-LAUSSUS, S. (2017). Modes d'extractions d'une huile végétale.
- [67] BIOBELLE, C. (2019). L'extraction à froid des huiles. 46 Cité Keur Damel, Dakar - Sénégal.
- [68] BENTHEAUD, E. (2011). Document ressource. Comité Français du Parfum.
- [69] WINFO NUTRITION. (2011). Fabrication et obtention des huiles végétales. Winfo
- [70] ISO 734-1. (1998). Oilseed residus - determination of oil content. international standard.
- [71] ISO 9001 . (s.d.). Solution d'extraction – Trouvez la solution parfaite pour chaque application. France: Laboratoire humeau.
- [72] Malha Mustapha,(2013) Mise en oeuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymères thermoplastique renforcés par des fibres de doum, thèse de doctorat, Université Mohammed V –Agdal Rabat.
- [73] Lasmi S. (2014), Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice, thèse de doctorat, Université SETIF-1.
- [74] Messai F,(2015) Effet du taux de l'agent de traitement de surface et de compatibilisant sur les propriétés des composites à matrice thermoplastique /carbonate de calcium, thèse de doctorat, Université SETIF-1.
- [75] Dominique. Dupuis, Olivier. Mathieu, Sylvain. Boucard, Jeol Stéphane, Duchet Rumeau Jannick, Nanocomposites à nanocharges lamellaires. Techniques de l'ingénieur, (2007).
- [76] Kabir M.M, Wang H,Lau K.T, F.(2012) Cardona. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview, *Composites Part B: Engineering*.
- [77] Martin N.A.M.(2014) Contribution à l'étude de paramètres influençant les propriétés mécaniques de fibres élémentaires de lin: Corrélation avec les propriétés de matériaux composites, thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud.

- [78] Klason. C, Kubat. J, Strömvall. H.E,(1984) The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1 Filling without processings aids or coupling agents. Inter. J. Polymeric Mater.
- [79] Jean-Marie Berthelot, Matériaux composites comportement mécanique et analyse des structures, 4eme édition, p1-63, Lavoisier, 2005. Caractérisation fibre de boie  
Domaine d'application.
- [80] Rihayat et al (2020) Synthèse et caractérisation de PLA-Chitosan Composite ZnO p  
our le conditionnement de biofilms Département de génie mécanique, Faculté de génie  
et de quantité Arpentage, INTI International University, 71800 Value, Negeri  
Sembilan, Malaisie Département de Dermato Vénérologie, Faculté de Médecine,  
Université Syiah Kuala.
- [81] TenisonBasumatary. «Mesure de la viscosité à l'apos;aided&apos;un viscosimètre  
Ostwald.» LinkedIn SlideShare, 17 octobre 2015.
- [82] EniGeneralic, «Viscomètréd&apos;Ostwald». Dictionnaire de chimie et glossaire.
- [83] «Viscosimètre Ubbelohde». Wikipedia, WikimediaFoundation, 13 février 2018.
- [84] «Comment utiliser un viscosimètre Ubbelohde.» EBay, 26 août 2015.
- [85] Université Ferhat ABBAS Sétif (2019-2020) module : analyse instrumentale  
(spectroscopie UV-Visible)
- [86] Guillaume BOUDARHAM Laboratoire Pluridisciplinaire de Criminalistique  
20, bis rue Louis Philippe 92 200 Neuilly-sur-Seine (France)
- [87] Linsies.com/fr/grandeurs-mesure /angla de contact.
- [88] Nuo Wang, Xue Shen Wu, Hannia Lujan-Upton, Edward Donahue and Asiful Siddiqui.  
Synthesis, characterization, biodegradation, and drug delivery application of  
biodegradable lactic / glycolic acid oligomers : I. Synthesis and characterization, J.  
Biomater. Sci. Polymer Edn, 8(12), 905-917, (1997)
- [89] N.Ben ghanem maitre de conference université de Bejaia
- [90] S. H. Gorden, X. Cao, A. Mohamed, J. L. Willett. Infrared spectroscopy method reveals  
hydrogen bonding and intermolecular interaction between components in polymer  
blends. J Appl Polym Sci 97 : 813 – 821, (2005)
- [91] Emmanuelle GAUDICHET-MAURIN (École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers  
Centre de Paris), p 75, 21 octobre 2005

## **RESUME :**

L'objectif de ce travail est d'élaborer et de caractériser un nouveau matériau biocomposite à base de poly (acide lactique) renforcé par de la farine des noyaux de dattes. L'inconvénient majeur que l'on rencontre pour ce type de système est l'incompatibilité avec la matrice PLA. Pour pallier à cet inconvénient, des huiles ont été extraits de la fibre ND pour améliorer la liaison à l'interface fibre/polymère. Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisés tels que : IR, la viscosité, l'angle de contact...etc. La granulométrie de la FND vari entre 200 et 50 $\mu$ m. La granulométrie de 50 $\mu$ m est la plus adapté pour la préparation des biocomposites. La viscosité des formulations avec FNDE est inférieure à celle de FND et elle diminue en fonction des proportions de FND dans le PLA. D'après les résultats de l'analyseIR on a observé la présence de toutes les bandes d'absorption de la FND après extraction, donc on a pas modifié la structure chimique des fibres ND.

**Mots clés :** Poly (acide lactique) ; farine noyau de datte ; biocomposite, fibre naturelle.

## **Abstract :**

The objective of this work is to develop and characterize a new biocomposite material based on poly (lactic acid) reinforced with date stone flour. The major drawback encountered for this type of system is the incompatibility with the PLA matrix. To overcome this drawback, oils have been extracted from the ND fiber to improve the bond at the fiber/polymer interface. Different characterization methods were used such as: IR, viscosity, contact angle, etc. The particle size of FND varies between 200 and 50  $\mu$ m. The 50 $\mu$ m particle size is the most suitable for the preparation of biocomposites. The viscosity of the formulations with FNDE is lower than that of FND and it decreases according to the proportions of FND in the PLA. According to the results of the IR analysis, the presence of all the absorption bands of the FND was observed after extraction, therefore the chemical structure of the ND fibers was not modified.

**Keywords:** Poly (lactic acid); date stone flour; biocomposite, natural fiber.