

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



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

Mémoire

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

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

Présenté par

KABACHE Kenza

KACI Aida

Thème

Effet de la lignine alcaline sur les propriétés des bio-composites à base de PHBV

Soutenue le 02 /07/2024

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
ZEMBOUAI Idris	MCA	Université de BEJAIA	Président
ZAIDI Lynda	MCB	Université de BEJAIA	Examinateur
TOUATI Naima	MCB	Université de BEJAIA	Encadrant
IGGUI Kahina	MCA	Université de BOUIRA	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2023/2024

REMERCIEMENTS

Nous souhaitons exprimer notre gratitude pour le soutien précieux que nous avons reçu tout au long de notre travail de recherche au Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) de l'Université de Bejaia.

Nous commençons par remercier sincèrement notre encadrante, Madame Naima TOUATI, pour sa bienveillance et ses conseils éclairés qui ont grandement enrichi notre projet.

Nous tenons également à remercier Monsieur Idris ZAMBOUAI pour sa disponibilité et Madame Lynda ZAIDI pour avoir accepté de faire partie du jury, contribuant ainsi à l'évaluation objective de notre travail.

Un merci à notre co-encadrante, Madame Kahina IGGUI, dont les conseils avisés ont été d'une grande aide tout au long de notre parcours.

Nous exprimons également notre reconnaissance envers toute l'équipe du Laboratoire de Recherche LMPA, spécialement à Madame Katia ALOUI et à tous les doctorants, pour leur gentillesse et leur précieuse collaboration.

Nous tenons à remercier chaleureusement l'équipe technique du Laboratoire de Génie des Procédés pour leur soutien et leurs encouragements constants, notamment Madame BERADAI, Madame AMRANI, Madame RABHI et Madame ADRAR.

Enfin, nous adressons nos remerciements à Monsieur Hicham CHERIGUI pour son écoute attentive et son soutien tout au long de notre formation.

Votre contribution exceptionnelle a été déterminante pour la réussite de notre projet, et nous vous en sommes profondément reconnaissants.

Dédicace -I-

Avec joie, plaisir, fierté et gratitude, je dédie ce mémoire :

À mes parents **Ahmed** et **Aicha**, pour leur soutien inconditionnel, leurs sacrifices et leur amour infini tout au long de ce parcours académique.

À mes sœurs **Meriem** et **Sabrina**, mes beaux-frères **Réda** et **Hadi** pour leur encouragement constant et leur compréhension pendant les périodes de travail intense.

À mes petites nièces adorées **Mailys**, **Maeva** et **Eline** qui illuminent ma vie.

À mes amies proches **Tina**, **Celia**, **Massilia**, **Chanez**, **Kami** et **Kenza** pour leur présence joyeuse qui a rendu cette expérience plus légère et plus mémorable.

À toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, je vous suis profondément reconnaissante.

À mon grand-père **Rais**, Pour son amour inconditionnel, sa sagesse et ses récits qui ont façonné mon chemin. Tu as été ma source de force et d'inspiration tout au long de ma vie, et ce mémoire est dédié à ton héritage. À travers ce travail, je célèbre ton influence profonde sur moi et je rends hommage à ton esprit visionnaire qui continue de guider mes pas. Tu resteras à jamais dans mon cœur et dans chacune de mes réalisations.

Aida.

Dédicace -2-

Je dédie ce modeste travail

À mes très chers parents **Karim** et **Houa**

À mes deux petits frères **Massinissa** et **Sami**, ainsi qu'à toute ma famille et à toutes les personnes que j'aime sans exception.

Les mots me manquent pour exprimer l'ampleur de l'amour et de la gratitude que je vous porte. Nos liens familiaux transcendent les simples liens de sang - ils sont tissés de souvenirs précieux, de rires partagés, de moments de joie et de soutien mutuel dans les périodes difficiles. Voilà en quelques lignes tout ce que je ressens pour vous.

Kenza.

Liste DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Constituants de base d'un matériau composite	3
Figure I.2 : Principaux familles de matrices	5
Figure I.3 : Structure chimique de PHBV.....	9
Figure I.4 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'alcaligènes eutrophus.....	9
Figure I.5 : Les structures géométriques des renforts de composites à fibres longues, à fibres courtes et à particules.....	11
Figure I.6 : Structure chimique de la cellulose	12
Figure I.7 : Les unités les plus représentées dans les hémicelluloses.....	12
Figure I.8 : Distribution des lignines et des hémicelluloses autour de la cellulose.....	14
Figure I.9 : Structure chimique des monolignols comme précurseurs de lignine	15
Figure I.10 : Formation de radical phénoxy et de son structure de résonance à partir d'un Monolignol (alcool de coniféryle) comme première étape de la formation de lignine	15
Figure I.11 : Couplage radicalaire du radical phénoxy et de ses espèces de résonance pour former une liaison interunitaire de la lignine	16

Chapitre II

Figure II.1 : a) grignons d'olive séchés à l'air libre, b) grignons d'olive séchés à l'étuve	22
Figure II.2 : a) Broyeur à épices, b) Tamis 100 µm.....	23
Figure II.3 : a) la pesée de KOH, b) la pesée des grignons d'olive, c) la cuisson du grignon d'olive ainsi sa filtration.....	24
Figure II.4 : a) Le filtrat acidifié, b) La lignine filtrée	25
Figure II.5 : La lignine extraite du traitement alcalin KOH.....	25
Figure II.6 : a) Le montage du chauffage à reflux, b) La technique de rota-vapeur.....	27

Figure II.7: L'extrudeuse de type 5&15 Micro compounder DSM Xplore, modèle 2005...	28
Figure II.8 : L'injection.....	29
Figure II.9 : Les 3 formulation d'éprouvettes	29
Figure II.10 : Presse hydraulique	29
Figure II.11 : Appareil de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	30
Figure II.12 : Appareil de spectrophotométrie UV-visible.....	31
Figure II.13: Illustration d'un diffractomètre de type Empyrean.....	33
Figure II.14 : Appareil de traction Zwick / Z010.....	33

Chapitre III

Figure III.1.a : Spectres IRTF du GO NT, GO KOH et GO ORG dans la région (500-2000)cm ⁻¹	34
Figure III.1.b : Spectres IRTF du GONT, GOKOH et GO ORG dans la région (2000-4000)cm ⁻¹	35
Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayon X des 3 types de grignon d'olive	37
Figure III.3 : Spectres IFTR des lignines Lig KOH et Lig Org... ..	39
Figure III.4 : Spectres UV des lignines Lig KOH et Lig Org extraitent du grignon d'olive	42
Figure III.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X des lignines Lig KOH et Lig Org... ..	43
Figure III.6 : Spectres IRTF du PHBV, PHBV/L et PHBV/PB/L.....	45
Figure III.7 : Spectres UV des films de PHBV, PHBV/L et PHBV/PB/L.....	46
Figure III.8 : Mécanisme réactionnel de formation du PHBV-g-Lignine par extrusion réactive.....	48

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Propriétés des lignines selon leur mode d'extraction	18
---	----

Chapitre II

Tableau II.1 : Les composition du grignon d'olive utilisées	20
--	----

Tableau II.2 : Principales caractéristiques des produits chimiques utilisés	21
--	----

Tableau II.3 : Composition des formulations élaborées en pourcentage massique	28
--	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Le taux de cristallinité des trois types de grignon d'olive	38
--	----

Tableau III.2 : Quelques travaux sur l'extraction par le traitement alcalin de la lignine	38
--	----

Tableau III.3 : Les différentes bande d'absorption et leurs attribution et intensité	40
---	----

Tableau III.4 : Absorbance des échantillons et pourcentage d'activité anti-oxydante de la Lig KOH et la Lig org.	44
---	----

Tableau III.5 : L'activité anti-oxydante de la lignine obtenue par des différentes méthodes d'isolation	45
---	----

Tableau III.6 : Absorbance et pourcentage d'activité anti-oxydante des films de PHBV, PHBV/L et PHBV/PB/L	47
---	----

Tableau III.7 : Module de Young, contrainte à la rupture et allongement à la rupture du PHBV et des bio-composites PHBV/L et PHBV/PB/L	48
--	----

LISTE DES ABRÉVIATIONS

PHBV : Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate).

PHA : Polyhydroxyalkanoates.

PHB : Polyhydroxybutyrate.

PLA : Polyacide lactique.

KOH : Hydroxyde de potassium.

NaOH : Acide chlorhydrique.

DMSO : Diméthyl sulfoxyde.

UV : Spectroscopie UV-Visible.

DRX : Diffraction des rayons X.

IRTF : Infrarouge a transformé fourrier.

PB : Peroxyde de dibenzoyle.

Ic % : Indice de cristallinité.

DPPH : 2,2-DiPhenyl-1-PicrylHydrazyl.

GO NT : Grignon d'olive non traité.

GO KOH : Grignon d'olive du traitement alcalin KOH.

GO Org : Grignon d'olive du traitement organosolv.

Lig KOH : Lignine du traitement alcalin KOH.

Lig Org : Lignine du traitement organosolv.

Résumé

Cette étude porte sur l'extraction de la lignine à partir du grignon d'olive et son application comme renfort dans le Poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate (PHBV). La lignine a été extraite par deux procédés alcalin et organosolve puis caractérisée. Les résultats de spectroscopies ATR-IR et UV, ainsi que l'évaluation de l'activité antioxydante, ont validé l'efficacité du protocole d'extraction et ont montré que les lignines extraites présentent des propriétés antioxydante et anti UV. L'incorporation de la lignine dans le PHBV à un taux de 5% n'a pas modifié la structure chimique de ce dernier. Les biocomposites élaborés présentent des propriétés antioxydantes améliorées en comparaison au PHBV avec un maintien des propriétés mécaniques.

ABSTRACT

This study focuses on the extraction of lignin from olive pomace and its application as a reinforcement in Poly 3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate (PHBV). Lignin was extracted by alkaline and organosolve processes and then characterized. The results of IR and UV spectroscopies, as well as the evaluation of antioxidant activity, validated the efficiency of the extraction protocol and showed that the extracted lignins exhibit antioxidant and anti-UV properties. Incorporating lignin into PHBV at a rate of 5% did not alter its chemical structure. The biocomposites produced showed improved antioxidant properties compared to PHBV, while mechanical properties were maintained.

LISTE DES FIGURES.

LISTE DES TABLEAUX.

LISTE DES ABRÉVIATIONS.

INTRODUCTION 1

Chapitre I : Étude bibliographique.

I.1. Matériaux composites [3](#)

I.2. Classification des matériaux composites [3](#)

I.2.a. Les composites à grande diffusion..... [3](#)

I.2.b. Les composites hautes performances [4](#)

I.3. Avantages des matériaux composites [4](#)

I.4. Inconvénients des matériaux composites [4](#)

I.5. Domaines d’application des matériaux composites..... [4](#)

I.6. Constituants d’un matériau composite..... [5](#)

I.6.1. Matrice [5](#)

I.7. Définition d’un bio-polymère..... [6](#)

I.7.1. Classification des bio-polymère [6](#)

I.7.2. Propriétés des bio-polymères [7](#)

I.7.3. Applications des bio-polymères [7](#)

I.8. Poly(hydroxyalcanoates) (PHA) [8](#)

I.8.1. Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB)..... [8](#)

I.8.2. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)..... [8](#)

I.8.2.1 Biosynthèse de PHBV..... [9](#)

I.8.2.2. Propriétés et applications des PHBV [9](#)

I.9. Renfort [10](#)

I.9.1. Définition des fibres végétales..... [11](#)

I.9.2 Composition chimique des fibres végétales [11](#)

a. Cellulose [11](#)

b. Hémicelluloses..... [12](#)

c. Lignines [13](#)

Chapitre II : Partie expérimentale

II.1. Matériaux utilisés	20
II.2. Extraction de la lignine à partir du grignon d'olive	21
II.2.1. Extraction alcaline	23
II.2.2. Extraction par solvant organique.....	26
II.3. Mise en œuvre des bio composites PHBV/lignine	27
II.3.1. Présentation de l'extrudeuse.....	27
II.3.2. Presse hydraulique	29
II.4. Les techniques de caractérisation	30
II.4.1. Spectroscopie Infrarouge (IRTF)	30
II.4.2. Spectrophotométrie UV-Visible.....	31
II.4.3. Diffraction des rayons X (DRX)	32
II.4.4. Activité antioxydante.....	33
II.4.4.1. Activité antioxydante de la lignine	33
II.4.4.2. Activité antioxydante des films	34
II.4.5. Test de traction.....	34

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation du grignon d'olive et détermination du rendement	34
III.1.1. Analyse IRTF des grignons d'olive.....	34
III.1.2. Analyse DRX des grignons d'olive.....	37
III.1.3. Rendement	38
III.2. Caractérisation des lignines extraites	39
III.2.1. Analyse IFTR des lignines.....	39
III.2.2 Analyse UV des lignines	41
III.2.3 Analyse DRX des lignines	43
III.2.4 Activité antioxydante.....	44
III.3. Caractérisation des composites	45
III.3.1. Analyse IRTF des composites.....	45
III.3.2. Analyse UV des composites	46
III.3.3 Activité antioxydante des composites	47

III.3.4. Test de traction..... [48](#)

CONCLUSION..... [51](#)

Références bibliographiques

Introduction

Les bio-composites ont émergé à la croisée des chemins entre l'innovation en matériaux et les préoccupations environnementales croissantes. Leur développement a commencé dans les années 1970 et 1980, avec des recherches axées sur l'utilisation de renforts naturels pour remplacer les matériaux synthétiques et réduire la dépendance aux ressources fossiles. Initialement, les bio-composites étaient principalement explorés pour leurs applications dans l'industrie du bâtiment et des transports, visant à améliorer la durabilité et réduire les coûts de production. Au fil des années, les avancées en sciences des matériaux et en ingénierie des polymères ont permis d'améliorer les propriétés mécaniques et la compatibilité des renforts naturels avec les matrices polymères. Le développement de polymères biodégradables, tels que le PHBV, a également joué un rôle crucial dans la croissance de ce domaine. Aujourd'hui, les bio-composites sont reconnus pour leur potentiel à offrir des solutions plus écologiques et durables dans divers secteurs industriels, tout en répondant à la demande croissante pour des matériaux plus respectueux de l'environnement. Leur adoption croissante est soutenue par des efforts continus pour optimiser les matériaux et améliorer leur performance dans des applications variées [1].

Le renfort dans le contexte des matériaux composites est un matériau ajouté à une matrice pour améliorer ses propriétés mécaniques, thermiques ou autres. Le renfort peut être sous forme de fibres, de particules ou de tissus, et il joue un rôle crucial dans la détermination des caractéristiques finales du composite [2]. Parmi les différents renforts naturels existants, la lignine qui est le deuxième polymère naturel le plus abondant après la cellulose a fait objet de nombreux travaux de recherche ces dernières années en raison de sa disponibilité, biocompatibilité, biodégradabilité et de ses propriétés (antioxydante, antibactérienne, anti-UV, ...etc.). L'utilisation de la lignine dans les matériaux composites est parfois entravée par la diversité des sources de lignine et la complexité de leur structure, ce qui peut rendre leur utilisation difficile [3].

Le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) est un bio-polymère biodégradable synthétisé à partir de micro-organismes. Il est reconnu pour ses propriétés hydrophobes et sa capacité à former des bio-composites avec des fibres naturelles, comme le chanvre, améliorant ainsi leurs caractéristiques mécaniques et thermiques. Le PHBV est utilisé dans des applications ; notamment en emballage et en biomédicale, en raison de sa durabilité et de son faible impact environnemental, Cependant, il présente certains inconvénients : son coût de production est élevé, ses propriétés mécaniques peuvent être inférieures à celles des plastiques traditionnels, sa biodégradabilité peut être limitée dans des environnements non optimaux, il est sensible à l'humidité et peut être difficile à transformer.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude qui vise à extraire la lignine à partir du grignon d'olive en utilisant deux procédés alcalin et avec solvant organique puis à élaborer et caractériser des bio-composites à base de PHBV et de lignine extraite du grignon d'olive.

Le manuscrit est composé de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les bio-composites à base de renforts naturels,

INTRODUCTION

détaillant leurs composants, avantages écologiques, caractéristiques et applications potentielles.

Le deuxième chapitre est axé sur les méthodes d'extraction de la lignine à partir de grignons d'olives, le protocole de fabrication des bio-composites à base de PHBV ainsi que les diverses techniques de caractérisation.

Le troisième chapitre est concentré sur les résultats et leur discussion, avec une première partie sur les caractéristiques structurelles du grignon d'olive et des lignines extraites et une seconde partie sur la structure chimique et les propriétés mécaniques et antioxydantes des bio-composites élaborés.

Le manuscrit se termine par une conclusion.

Chapitre I :
Étude bibliographique.

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Définition d'un matériau composite

Un matériau composite est un assemblage de divers matériaux non miscibles de natures différentes, dont les qualités combinées permettent d'obtenir un matériau hétérogène aux performances supérieures à celles de ses composants individuels. Il est constitué d'un renfort, qui forme la structure principale et assure la résistance mécanique, et d'une matrice, qui est généralement en polymère (résine thermoplastique ou thermodurcissable) ou en métal. La matrice assure la cohésion de la structure et transmet les efforts au renfort.

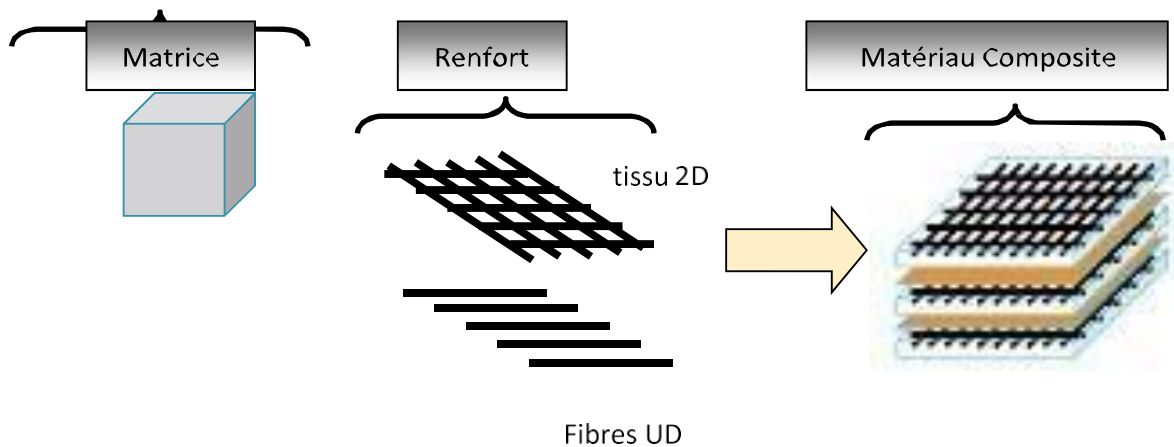


Figure I.1 Constituants de base d'un matériau composite.

I.2. Classification des matériaux composites :

Les composites sont classés en deux grandes catégories en fonction de leur taux d'utilisation : les composites à grande diffusion et les composites à hautes performances [4].

a. Composites à grande diffusion :

Représentant environ 95% des composites utilisés, ces composites sont principalement des plastiques renforcés, avec un taux de renforcement de 30%. Dans 90% des cas, l'anisotropie n'est pas maîtrisée en raison de l'utilisation de fibres courtes comme renforts. Les principaux composants de base sont des résines polyester associées à des fibres de verre. Dans cette configuration, le coût du renfort est comparable à celui de la matrice.

b. Composites hautes performances :

Principalement utilisés dans l'aéronautique, ces composites sont associés à des coûts élevés. Les renforts utilisés sont généralement des fibres longues, avec un taux de renforcement supérieur à 50%. Le coût de ces composites est majoritairement déterminé par les renforts. Leurs propriétés mécaniques, telles que la résistance et la rigidité, surpassent largement celles des métaux, contrairement aux composites à grande diffusion. Des méthodes spécifiques de calcul des structures et d'homogénéisation ont été développées pour optimiser les performances de ces composites.

I.3. Avantages des matériaux composites

Les matériaux composites présentent des avantages significatifs par rapport aux matériaux traditionnels [4]. Ils offrent de nombreux avantages fonctionnels, tels que :

- Légèreté.
- Une excellente résistance mécanique et chimique.
- Une maintenance réduite et une grande liberté de conception des formes.
- Une bonne résistance aux chocs et au feu.
- Une isolation thermique et/ou phonique efficace.

I.4. Inconvénients des matériaux composites

- Vieillesse sous l'effet de l'eau et de la température.
- Sensibilité aux décapants de peinture qui peuvent endommager les résines époxy.
- Résistance aux impacts inférieure à celle des matériaux métalliques.
- Meilleure résistance au feu que les alliages légers, mais certaines matrices peuvent émettre des fumées toxiques.
- Coût parfois élevé [5].

I.5. Domaines d'application des matériaux composites

L'essor des composites modernes est principalement motivé par les exigences croissantes de l'industrie, en particulier dans les domaines suivants :

- Aérospatial.
- Aéronautique.
- Défense.
- Sport.
- Biomécanique [5].

I.6. Constituants d'un matériau composite

I.6.1. Matrice

La matrice constitue l'un des deux éléments essentiels des matériaux composites. Son rôle principal est de maintenir les renforts en place, de garantir leur cohésion et leur protection, ainsi que de transmettre les efforts mécaniques aux renforts. Elle est habituellement homogène et isotrope. Les matrices peuvent être céramiques, métalliques, minérales ou organiques. Actuellement, les résines thermodurcissables (TD) sont couramment utilisées avec des fibres longues, tandis que les polymères thermoplastiques (TP) renforcés de fibres courtes gagnent en popularité (figure I.2). Parmi les principales résines thermodurcissables figurent les polyesters, largement employés, les résines époxy (ou époxydes), typiques pour les composites hautes performances (HP), et les résines phénoliques. Les résines thermoplastiques couramment utilisées incluent le polypropylène (PP) et les polyamides (PA).

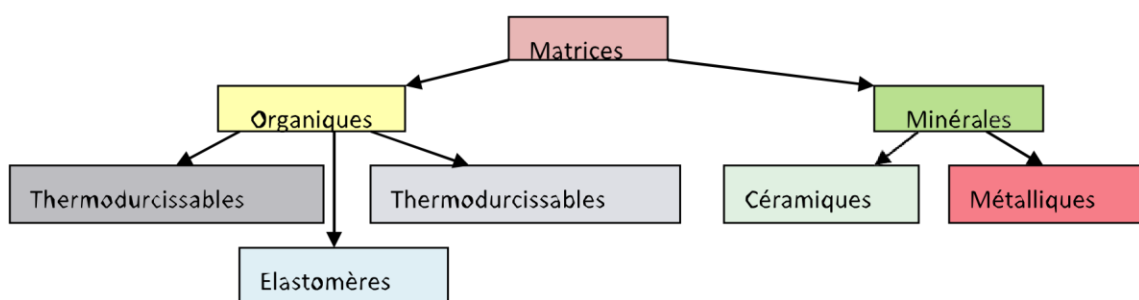


Figure I.2 : Principaux familles de matrices.

I.7. Bio-polymères

Les bio polymères sont des macromolécules, constituées de longues chaînes de molécules, produites par des organismes vivants ou dérivées de ressources renouvelables. Contrairement aux polymères synthétiques, qui proviennent du pétrole ou d'autres ressources fossiles, les bio polymères ont une origine biologique [6].

I.7.1. Classification des bio-polymères

On peut diviser les biopolymères en deux grandes catégories [4] :

a. Bio-polymères naturels

- **Protéines** : Elles jouent de nombreuses fonctions essentielles dans les organismes vivants, comme la catalyse des réactions biochimiques, le transport de molécules, la structure cellulaire et la contraction musculaire. Le collagène, l'hémoglobine, les anticorps et les enzymes sont des exemples de protéines.
- **Acides nucléiques** : Ils sont responsables du stockage et de la transmission de l'information génétique. Les principaux types sont l'ADN et l'ARN.
- **Polysaccharides** : Ils servent de réserves d'énergie, de structure cellulaire et de support structurel chez les plantes. Des exemples de polysaccharides incluent l'amidon, la cellulose et le glycogène.
- **Lipides** : Ils forment les membranes cellulaires, stockent l'énergie et agissent comme messagers chimiques. Les triglycérides, les phospholipides et les stérols sont des exemples de lipides.

b. Bio-polymères synthétisés :

- **Bioplastiques** : Produits à partir de ressources renouvelables comme l'amidon, la cellulose, la canne à sucre et les algues, les bioplastiques peuvent être biodégradables, ce qui signifie qu'ils peuvent être décomposés par des micro-organismes en produits naturels.
- **Caoutchouc bio** : Issu de sources naturelles comme le latex d'hévéa, le caoutchouc bio est utilisé dans des applications où la durabilité et la biodégradabilité sont cruciales.

I.7.2. Propriétés des bio-polymères :

Les bio-polymères possèdent une vaste gamme de propriétés qui les rendent adaptés à diverses applications [7].

- **Biodégradabilité** : De nombreux bio polymères peuvent être décomposés par des micro-organismes en produits naturels, ce qui en fait une alternative plus écologique aux polymères synthétiques, souvent persistants dans l'environnement pendant des centaines d'années.
- **Biocompatibilité** : Beaucoup de bio polymères sont compatibles avec les tissus vivants, ce qui les rend idéaux pour des applications médicales et biotechnologiques, telles que les implants biomédicaux et les supports tissulaire
- **Propriétés mécaniques** : Les bio polymères peuvent offrir une gamme variée de propriétés mécaniques, allant de la flexibilité à la rigidité, les rendant ainsi polyvalents pour différentes applications.
- **Propriétés barrières** : Certains biopolymères possèdent d'excellentes propriétés barrières, empêchant la pénétration de gaz, de liquides et de vapeurs, ce qui les rend utiles pour l'emballage alimentaire et d'autres applications nécessitant une protection contre les éléments.

I.7.3. Applications des bio-polymères :

- **Emballage** : Les bioplastiques sont utilisés pour créer des emballages alimentaires et divers autres types d'emballages.
- **Textiles** : Les bio-polymères servent à fabriquer des vêtements, des tapis et d'autres produits textiles.
- **Médecine** : Les bio-polymères sont employés dans la fabrication d'implants biomédicaux, de supports tissulaires et de dispositifs médicaux.
- **Agriculture** : Les bio-polymères sont utilisés pour produire des engrais, des pesticides et des bioplastiques agricoles.
- **Cosmétiques** : Les bio-polymères sont intégrés dans la fabrication de crèmes, de lotions et d'autres produits cosmétiques.

- **Chimie** : Les bio-polymères sont utilisés pour produire des plastiques, des caoutchoucs et des résines [7].

I.8. Famille des Poly(hydroxyalcanoates) (PHA) :

Les poly(hydroxyalcanoates) sont des polymères naturels produits par des micro-organismes, tels que les bactéries, en tant que réserves de carbone et d'énergie [8]. Ils sont fabriqués à partir de matières premières renouvelables comme les huiles végétales, les déchets industriels et agricoles, ainsi que les déchets alimentaires. Les PHA peuvent être dégradés naturellement par des agents biologiques, comme les micro-organismes, dans certaines conditions environnementales. Ils sont considérés comme potentiellement plus durables que les plastiques traditionnels à base de pétrole et sont étudiés pour des applications dans des domaines tels que l'emballage, l'agriculture et la médecine. La famille des PHA comprend de nombreux matériaux à structure chimique similaire, les plus couramment utilisés étant le PHB et le PHBV [9].

I.8.1. Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) :

Le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) est un thermoplastique polyester appartenant à la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA). Découvert pour la première fois par Lemoigne en 1927, le PHB reste aujourd'hui l'un des membres les plus étudiés de la famille des PHAs. Il présente de nombreux avantages, notamment une forte hydrophobie, une biocompatibilité élevée, des propriétés thermiques et mécaniques intéressantes, ainsi que la compostabilité [10].

I.8.2. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) :

Le poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) est un polymère bioplastique thermoplastique [11]. Il est constitué de deux types de monomères : l'acide 3-hydroxybutanoïque, qui confère de la rigidité, et l'acide 3-hydroxypentanoïque, qui favorise la souplesse (figure I.3). Une augmentation du ratio entre ces deux acides entraîne une augmentation de la cristallinité, ce qui se traduit par une hausse de la température de fusion, de la perméabilité à l'eau et de la résistance à la traction. Cependant, la résistance aux chocs diminue. Le PHBV est biodégradable et peut être composté dans des conditions appropriées, ce qui en fait un matériau attrayant pour les applications durables [12].

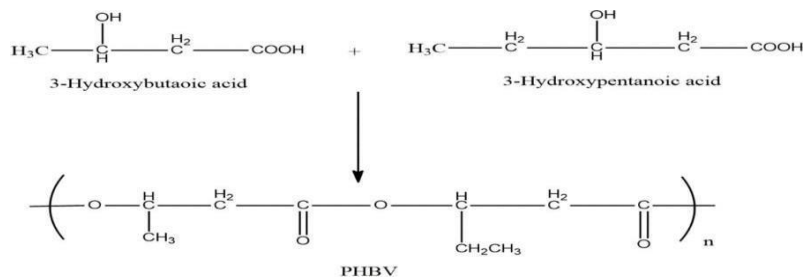


Figure I.3 : Structure chimique de PHBV [13].

I.8.2.1. Biosynthèse de PHBV :

La biosynthèse du poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) et du poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) commence par la condensation de deux molécules d'acétyl-CoA et d'acétoacétyl-CoA, catalysée par l'enzyme 3-cétotliase. Ensuite, l'acétoacétyl-CoA est réduit en R (-) -3-hydroxybutyryl-CoA par l'enzyme réductase de l'acétoacétyl-CoA. La PHAsynthase intervient ensuite dans la polymérisation du R (-) -3-hydroxybutyryl-CoA ou du R (-) -3-hydroxyvaléryl-CoA pour former respectivement le PHB ou le PHBV (figure I.4). Ce processus a été décrit par différents scientifiques, notamment Doi et Steinbüchel en 1990, ainsi que Lee en 1996 [14].

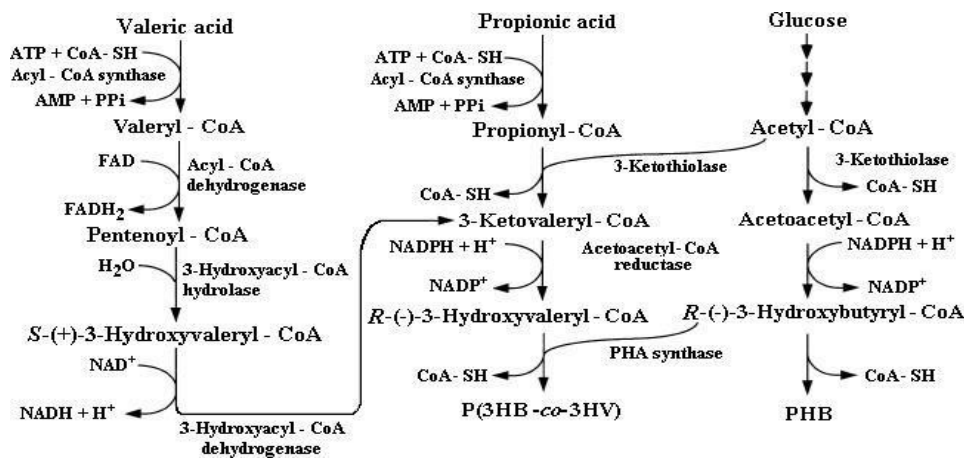


Figure I.4 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'alcaligènes eutrophus.

I.8.2.2. Propriétés et applications des PHBV :

Les PHBV présentent un point de fusion variant de 135 à 180 °C, avec une température de transition vitreuse autour de 5 °C [15].

Ils sont aptes à être extrudés, thermoformés et moulés selon les besoins spécifiques de chaque application. Leur biocompatibilité les rend très attrayants dans le domaine biomédical, où ils peuvent être utilisés sans risque de rejet par l'organisme. De plus, leur

structure chimique permet leur fonctionnalisation, offrant ainsi la possibilité de greffer des principes actifs pour la production de médicaments à libération contrôlée. En plus de ces caractéristiques, les PHBV présentent une stabilité en émulsion remarquable, une excellente pénétration cutanée et sont inodores, ce qui en fait des candidats idéaux pour des applications cosmétiques [16].

Cependant, malgré leurs nombreux avantages, les PHBV restent moins compétitifs que les thermoplastiques conventionnels en raison de leur structure cristalline qui les rend rigides et cassants. De plus, leur transformation est sujette à une dégradation thermique, entraînant une diminution de leur masse moléculaire et de leur viscosité, phénomènes influencés par des facteurs tels que le niveau de cisaillement, la température et le temps de séjour [17].

I.9. Renforts

Le renfort, généralement fait d'un matériau plus dur que la résine, a pour fonction principale de fournir au matériau composite une grande résistance, notamment en traction. Il est souvent constitué de fibres (figure I.5), dont le diamètre varie entre 5 et 20 μm .

- Fibres longues unidirectionnelles (carbone, verre).
- Fibres longues tissées (tissus 2D et 3D).
- Fibres courtes réparties de manière aléatoire (mat).

Ces fibres peuvent être organiques (polyamide, polyester, polypropylène), inorganiques (verre, carbone) ou naturelles (cellulose) et elles offrent généralement d'excellentes propriétés mécaniques. En fonction de la forme des renforts, on distingue deux types de composites :

1. **Composites à fibres** : Composés de fibres continues ou discontinues (coupées ou courtes). L'orientation des fibres permet de moduler les propriétés mécaniques du matériau, créant ainsi des matériaux isotropes ou anisotropes.
2. **Composites à particules** : Les particules sont intégrées pour améliorer certaines caractéristiques spécifiques des matériaux.

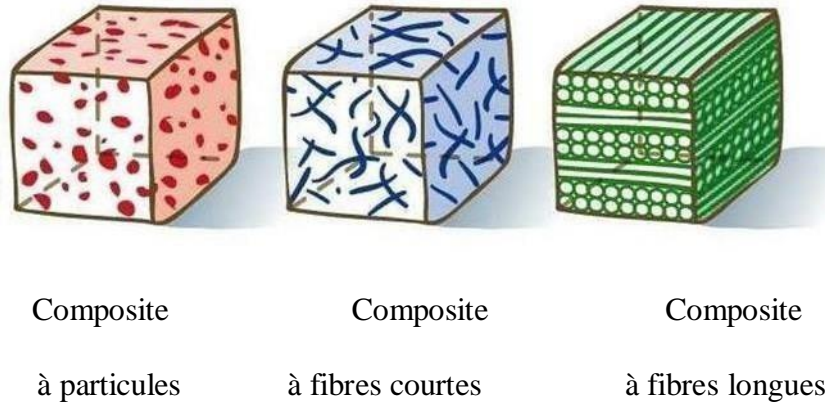


Figure I.5 : Les structures géométriques des renforts de composites à fibres longues, à fibres courtes et à particules.

I.9.1. Définition des fibres végétales

Les fibres végétales sont des matériaux filamenteux provenant de la biomasse. Elles peuvent être extraites de différentes parties des plantes cultivées telles que les fruits, les tiges ou les feuilles, ainsi que des arbres et des herbes. Ces fibres peuvent être filées pour produire des fils et des cordes. Elles sont également tissées, tricotées ou tressées pour créer des textiles essentiels aux besoins quotidiens de la société. L'utilisation de fibres végétales (comme le bois, le lin, et le chanvre) pour renforcer des matériaux polymères, thermoplastiques ou thermodurcissables, en remplacement des fibres de verre, est un concept déjà industrialisé et commercialisé. On retrouve ces composites dans divers produits tels que les meubles de jardin, les plaintes et huisseries, ainsi que les éléments de finition intérieure des automobiles de toutes marques [18].

I.9.2 Composition chimique des fibres végétales

Les fibres végétales sont composées de deux parties distinctes : les composants de la paroi cellulaire, responsables des propriétés physiques des fibres, et les substances extractives, présentes en faible quantité, qui influent sur la densité et le taux d'humidité des fibres. La paroi cellulaire est considérée comme un matériau composite, où les fibres de cellulose agissent comme un renfort, tandis que l'hémicellulose et la lignine forment la matrice.

a. Cellulose

La cellulose est le polymère biologique le plus répandu sur terre, constituant principal de la paroi cellulaire des plantes, lui conférant sa structure. Il s'agit d'un

polysaccharide linéaire dont l'unité répétitive est la cellobiose, composée de deux D-anhydroglucoses reliées en β -1,4 par des liaisons osidiques (figure I.6). La cellulose présente une structure cristalline, mais peut être amorphe dans les régions où les liaisons hydrogène sont moins nombreuses. Le taux de cristallinité de la cellulose varie généralement entre 50 et 70% [19].

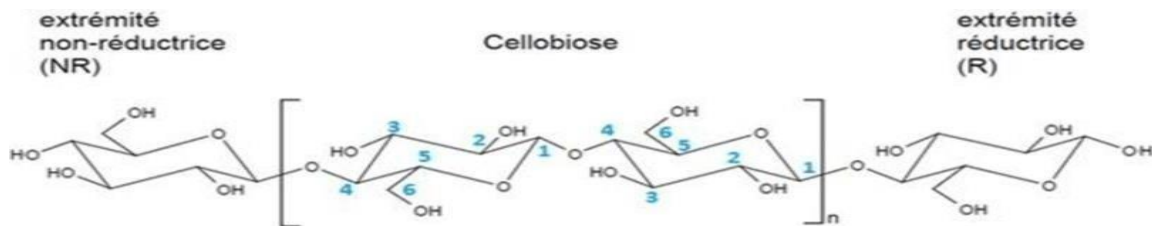


Figure I.6 : Structure chimique de la cellulose.

b. Hémicelluloses

Les hémicelluloses constituent environ 15 à 35% du bois (figure I.7). Elles sont principalement présentes dans les parois primaires et secondaires des cellules végétales, formant une famille de polysaccharides amorphes, souvent ramifiés, et ayant une masse molaire généralement plus faible que la cellulose (avec un degré de polymérisation inférieur à 200) [20].

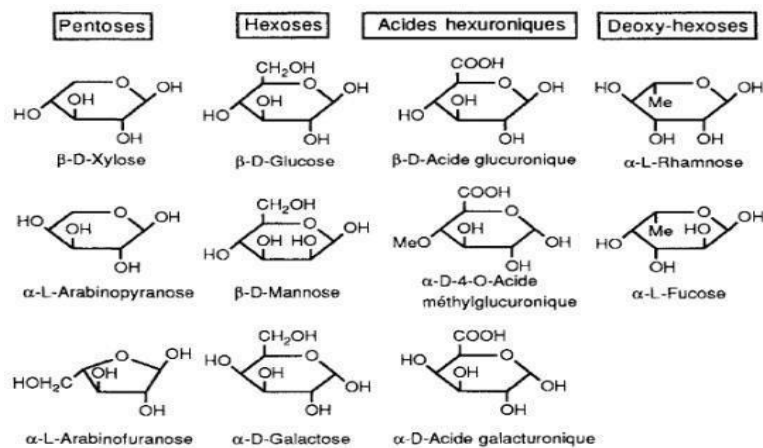


Figure I.7 : Les unités les plus représentées dans les hémicelluloses.

c. Lignines

Le terme « lignine » a été introduit pour la première fois en 1856 par le chimiste Franz Ferdinand Schulze (1815–1873), dérivé du latin « lignum » signifiant bois. Cependant, dès 1839, le chimiste français Anselme Payen mentionnait une « matière incrustante » ayant un lien purement mécanique avec la cellulose. L'aspect aromatique de la lignine a été découvert en 1868, et en 1897, le scientifique suédois P. Klasen a confirmé la nature non cellulosique et aromatique de la lignine. Après la Première Guerre mondiale, des études ont établi que le phénol est un constituant de la lignine, mais ce n'est qu'en 1927 que sa structure phénylpropane et ses dérivés ont été clairement définis. Les lignines sont des polymères polyphénoliques de masse moléculaire élevée, avec une composition complexe et une structure réticulée, présents dans les parois cellulaires de certains tissus des plantes vasculaires ou trachéophytes, couramment appelées plantes ligneuses. On les trouve principalement dans les parois secondaires des tissus de soutien et de conduction, ce qui leur confère une grande résistance mécanique, exploitée par l'homme dans diverses applications telles que le bois et le papier [21].

La structure des lignines confère une rigidité aux parois cellulaires des plantes, ce qui contribue significativement au maintien structurel de la plante. Elles agissent également comme une barrière physique contre l'humidité et les agents pathogènes (figure I.8), tout en facilitant la circulation de l'eau et des nutriments à travers l'organisme en renforçant le système vasculaire de la plante [22]. De plus, ces polymères protègent la paroi cellulaire contre la dégradation en préservant les polysaccharides de l'hydrolyse enzymatique [23].

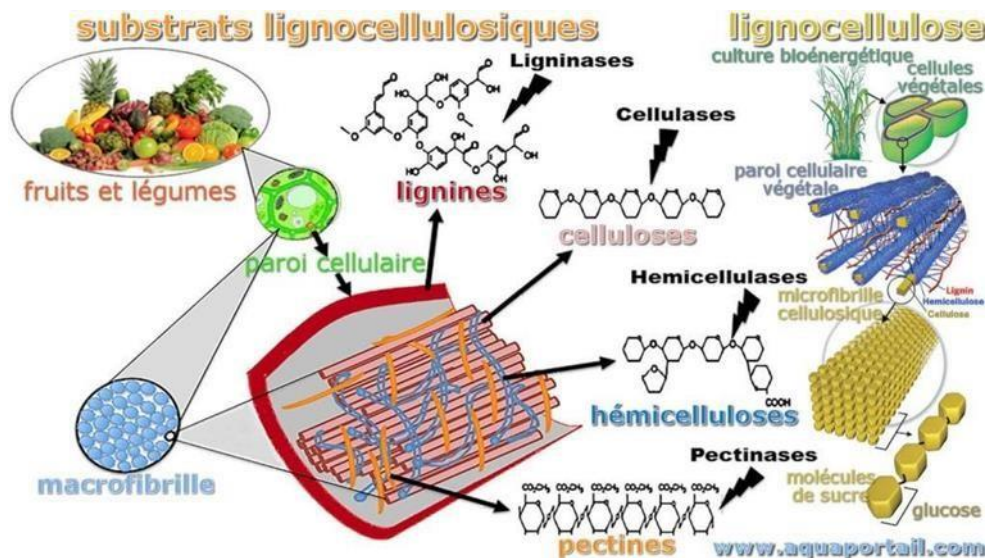


Figure I.8 : Distribution des lignines et des hémicelluloses autour de la cellulose.

□ Biosynthèse et structure chimique des lignines

Le glucose est une matière première utilisée dans la biosynthèse de la lignine, et les précurseurs de la lignine sont appelés monolignols, qui sont des monomères pour la polymérisation. Le glucose est transformé en monolignols selon deux voies principales. L'une est la voie du shikimate, où le glucose est converti en L-phénylalanine et L-tyrosine, des acides aminés aromatiques, via l'acide shikimique. L'autre est la voie du cinnamate, où les acides aminés sont transformés en monolignols sous forme d'alcool cinnamique analogue. Les monolignols, tels que l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool p-coumarylique, sont représentés dans la figure I.9. La lignine résineuse est principalement biosynthétisée à partir de l'alcool coniférylique, avec une petite quantité d'alcool p-coumarylique (<5%) [24].

La lignine des feuillus provient de l'alcool coniférylique et de l'alcool sinapylique, avec un rapport entre l'alcool sinapylique et l'alcool coniférylique de 1 à 4, ainsi qu'une petite quantité d'alcool p-coumarylique (moins de 8 %). En revanche, chez les graminées, y compris les céréales, la lignine est composée principalement d'alcool p-coumarylique (5 à 33 %), d'alcool coniférylique (33 à 80 %) et d'alcool sinapylique (20 à 54 %). Ainsi, la composition des monolignols varie généralement en fonction de la famille botanique.

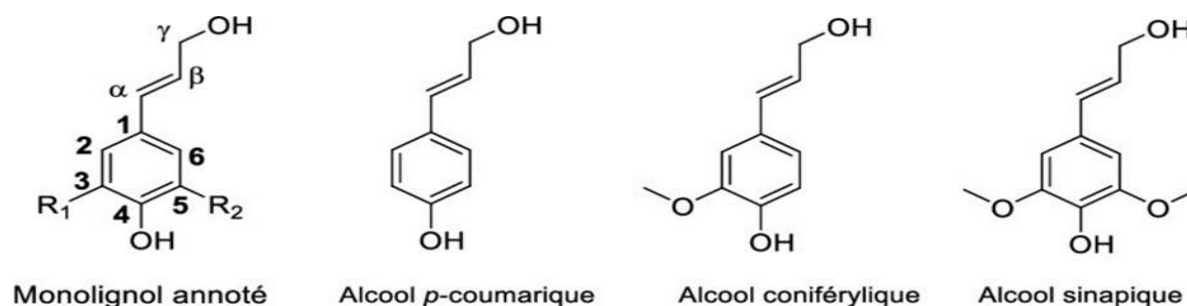


Figure I.9 : Structure chimique des monolignols comme précurseurs de lignine.

La réaction en figure (I.10) montre la formation d'un radical phénoxy, qui est stabilisé par résonance. La structure de résonance I est associée à la structure III pour former une liaison β -O-4 interunitaire, qui représente 50 à 60 % de toutes les liaisons interunitaires de la lignine. Après le couplage radicalaire, la formation de la liaison est complétée par l'addition d'eau à un intermédiaire de structure appelé méthide de quinone, comme indiqué dans la deuxième étape de la figure I.11. Le radical suivant le couplage est également initié par l'abstraction enzymatique d'hydrogène du groupe hydroxy phénolique.

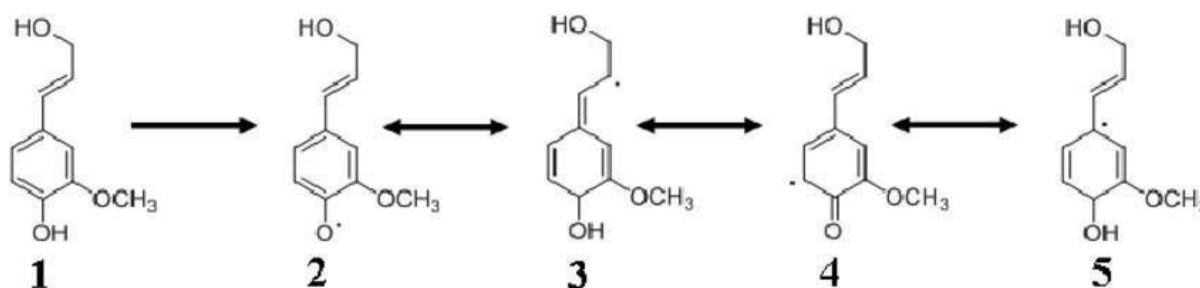


Figure I.10 : Formation de radical phénoxy et de son structure de résonance à partir d'un Monolignol (alcool de coniféryle) comme première étape de la formation de lignine.

La polymérisation des monolignols en lignine ne suit pas le modèle de polymérisation en chaîne des monomères vinyliques porteurs de doubles liaisons carbone-carbone. Au lieu de cela, elle implique un couplage radicalaire étape par étape des radicaux phénoxy, bien que les monolignols soient classés en tant que phénylpropanoïdes insaturés. La Figure I.11 présente une structure de lignine proposée [25]. Dans la formation des liaisons interunitaires typiques de la lignine, un couplage radicalaire est suivi par l'ajout nucléophile d'eau ou de groupes hydroxy provenant des monolignols pour former un méthide de quinone. Comme illustré dans la figure I.12, la lignine est composée de

plusieurs types de liaisons en plus de la liaison β -O-4, ce qui confère une structure très complexe. Par le mécanisme d'addition nucléophile, les groupements hydroxy des polysaccharides, principalement de l'hémicellulose, participent à la réaction pour former des complexes lignine-glucide (LCC) [26].

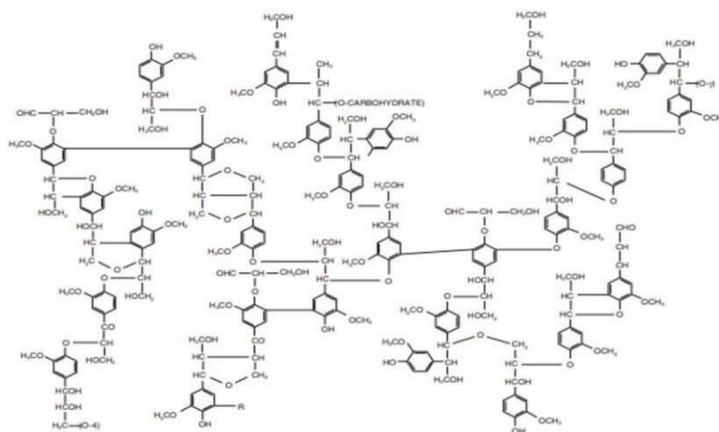


Figure I.11 : Structure proposée de la macromolécule de lignine.

- **Procédés d'extraction :**

Comme mentionné précédemment, la lignine est étroitement liée aux hémicelluloses et à la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Sa masse molaire élevée et sa structure tridimensionnelle la rendent insoluble dans la plupart des solvants courants. Par conséquent, l'isolation de la lignine nécessite des traitements pour rompre les liaisons entre les différents composants lignocellulosiques, ainsi que pour fonctionnaliser et dépolymériser la lignine afin d'améliorer sa solubilité.

- **La lignine kraft :**

Le procédé Kraft trouve son origine dans deux brevets américains déposés par Easton en 1870 et 1871 pour la délignification du bois à l'aide d'un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium (Eaton, 1870 ; Eaton, 1871). Sa première application industrielle a été réalisée en 1879 (Kleppe, 1970) [27].

Le procédé tire son nom du mot allemand « Kraft », qui signifie « fort », en référence aux excellentes propriétés mécaniques de la pâte Kraft produite. Ce procédé utilise la liqueur blanche, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S),

qui réagit avec des copeaux de bois pendant deux heures à une température pouvant atteindre 170°C. En raison de la forte présence d'hydroxyde de sodium, le mélange a un pH compris entre 13 et 14.

Cependant, des acides organiques sont libérés tout au long de la réaction, notamment à cause des réactions de « peeling » des hémicelluloses, ce qui réduit légèrement le pH à 13. Au cours de ce processus, des réactions de dégradation et de dissolution se produisent dans la liqueur blanche, permettant de séparer la lignine et une partie des hémicelluloses de la cellulose. La cellulose est ensuite récupérée, tandis que la liqueur « noire » résultante riche en lignine est principalement utilisée comme combustible pour le procédé [28].

- **Les lignosulfonates :**

Les lignines de type lignosulfonate sont produites à partir du procédé bisulfite, similaire au procédé kraft, utilisé dans l'industrie papetière. Pendant ce procédé, la biomasse est traitée à des températures d'environ 120 à 140°C et à un pH acide en présence d'ions HSO₃⁻ et SO₃²⁻. Ce traitement provoque principalement la rupture des liaisons α-O-4 de la lignine. Les lignosulfonates sont rendus hautement solubles dans l'eau à tout pH en ajoutant des groupes Sulfonates en position α ou β. Cette solubilité élevée permet d'isoler des fragments de lignine avec de fortes masses molaires, généralement comprises entre 10 000 et 20 000 g/mol [29].

- **Les lignines organosolv**

Obtenue à partir de la biomasse, la lignine est préparée à partir de bois préalablement transformé en copeaux ou en poudre. Il est ensuite mélangé à une solution contenant un solvant organique et une phase aqueuse acide, puis chauffé à des températures élevées (180 – 200°C). L'objectif principal de ce processus est de rompre les liaisons éthers des cycles aromatiques des phénylpropanes afin de séparer la lignine. Cette séparation se fait par précipitation [29]. Les propriétés des lignines sont variées et différentes selon leur mode d'extraction (tableau I.2).

Tableau I.1 : Propriétés des lignines selon leur mode d'extraction [30].

Propriété	Lignines kraft	Lignosulfonates	Lignines organosolv
Masse molaire (g/mol)	2 000 – 3 000	20 000 – 50 000	< 2 000
Mw monomère (g/mol)	180	215 – 254	188
Dispersité	2 – 4	6 – 8	2,4 – 6,4
Taux de soufre (%)	1 – 1,5	4 – 8	0
Solubilité	Soluble dans l'eau alcaline (pH > 10)	Soluble dans l'eau (tous pH)	Soluble dans l'eau alcaline et plusieurs solvants organiques

- **Le procédé Soude**

Les Américains Hugh Burgess et Charles Watt ont développé la première méthode de fabrication de pâte à papier chimique en 1851. Ce procédé est similaire au procédé Kraft, mais utilise uniquement de la soude pendant la réaction. Ainsi, les lignines obtenues après traitement ne contiennent aucun dérivé soufré. Pour produire du papier, la biomasse est traitée avec une solution de NaOH à des températures dépassant 150°C. Des catalyseurs redox tels que l'antraquinone peuvent également être utilisés pendant le traitement. Cette méthode catalysée a été introduite pour la première fois par Holton en 1977, accélérant la délignification de la biomasse et stabilisant les glucides [30].

- **Propriétés et avantages de la lignine :**

La lignine présente plusieurs avantages, notamment en tant qu'antioxydant et antimicrobien. Elle est également fréquemment disponible en grande quantité en tant que sous-produit des déchets industriels, biodégradable et neutre en CO₂. La lignine confère une résistance aux parois cellulaires des matières contenant de la cellulose et protège ces parois

contre les stress biochimiques en empêchant la dégradation enzymatique d'autres composants [31].

- **Applications de la lignine**

Actuellement, la lignine est principalement exploitée comme source d'énergie dans l'industrie papetière. Cependant, depuis plusieurs années, d'autres applications commerciales exploitent ses propriétés tensioactives dans les bétons. Ces utilisations valorisent la lignine en tant que polymère à faible valeur ajoutée. Néanmoins, d'autres stratégies plus prometteuses sont en cours d'étude. Elles examinent la possibilité d'utiliser la lignine comme source de molécules plateformes pour l'industrie chimique. Ces molécules à faible poids moléculaire pourraient constituer une alternative naturelle aux composés dérivés de la pétrochimie et jouer un rôle crucial dans les futures bioraffineries [32].

Chapitre II :
Matériaux et techniques
expérimentales

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentale

Dans ce chapitre, une description détaillée des matériaux utilisés, des divers protocoles expérimentaux suivis, ainsi que des différentes techniques de caractérisation adoptées est présentée. Les sections qui suivent fournissent une vue d'ensemble exhaustive des matériaux employés, des méthodologies appliquées pour conduire les expériences, et des méthodes de caractérisation utilisées pour analyser les résultats obtenus.

II.1. Matériaux utilisés

- **Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)**

Le PHBV, fourni par Tianan Biological Materials (Chine) sous le nom commercial ENMAT™ Y1000P, contient entre 1–5 mol % d'hydroxyvalérate (HV). Ce polymère présente une structure semi-cristalline, une température de fusion d'environ 175-180 °C, un module d'Young de 2800- 3500 MPa et une résistance à la traction de 39 MPa.

- **Initiateur (Peroxyde de dibenzoyle)**

Le peroxyde de dibenzoyle pur se présente sous la forme de cristaux blancs, de structure chimique $C_4 H_{10} O_4$. Il est utilisé dans cette étude comme initiateur afin de greffer la lignine extraite sur le biopolymère PHBV. Sa masse molaire est de 242,2 g/mol, sa densité est de 1,33 et son point de fusion se situe entre 103-105°C.

- **Le grignon d'olive**

Les grignons d'olive ont été collectés dans une huilerie traditionnelle située dans la région d'Amizour, pendant la période de récolte des olives.

La composition du grignon d'olive utilisé en cellulose, hémicellulose et lignine est présentée dans le tableau ci-dessous [33] :

Tableau II.1 : Composition du grignon d'olive utilisées.

Composition chimique	Hémicellulose	Lignine	Cellulose	Cendre	Extractibles
(%) en poids	27.6%	39.7%	26.94%	0,8%	5.06%

- Produits chimiques :

Tableau II.2 : Principales caractéristiques des produits chimiques utilisés.

<u>Produits</u>	<u>Formule</u>	<u>Pureté %</u>	<u>Masse molaire (g/mol)</u>	<u>Densité (g/cm3)</u>	<u>Société</u>
<u>Base</u> Hydroxyde de potassium	KOH	85	56,1056	2,12	HONYWELL
<u>Acide</u> Acide chlorhydrique	HCl	36	36,46	1,18	BIOCHEM
<u>Solvant</u> Ethanol	C ₂ H ₅ OH	95	46,068	0,789	BIOCHEM
Acétone	C ₃ H ₆ O	99	58,08	0,784	/
Glycérol	C ₂ H ₈ O ₃	99	92,09	1,26	/
Diméthyl sulfoxyde (DMSO)	C ₂ H ₆ OS	99,9	78,13	1,1	/

II.2. Extraction de la lignine à partir du grignon d'olive :

Préparation du Grignon d'olive :

Les grignons d'olive ont été rassemblés après le processus d'huilerie, puis ils ont été lavés à l'eau chaude, séchés à l'air libre, et enfin soumis à une étape de séchage supplémentaire dans une étuve à 105°C pendant 24 heures (figure II.1), afin d'éliminer toute impureté et humidité.



Figure II.1 : a) grignons d'olive séchés à l'air libre, b) grignons d'olive séchés à l'étuve.

Prétraitement de grignons d'olive :

Le processus débute par le broyage du grignon d'olive à l'aide d'un broyeur d'épices, suivi du tamisage manuel à travers un tamis de 100 micromètres (figure II.2). Dans le cadre du procédé d'extraction, seules les particules dont la granulométrie dépasse les 100 micromètres sont sélectionnés.



a)



Figure II.2 : a) Broyeur à épices, b) Tamis 100 μm .

L'extraction de la lignine à partir des grignons d'olive a été réalisée en utilisant deux méthodes :

II.2.1. Extraction alcaline

Pour extraire la lignine des grignons d'olive, on a employé la méthode alcaline, réputée pour son efficacité dans l'isolement de la lignine de différentes sources végétales. Cette approche consiste à traiter les matières premières végétales, comme les grignons d'olives, avec des solutions alcalines, notamment de l'hydroxyde de sodium (KOH), sous des conditions spécifiques de température et de pH. Le traitement alcalin permet de dissoudre les composés solubles, tels que les hémicelluloses et certains polysaccharides, tout en favorisant la solubilisation de la lignine. Ainsi, cette méthode permet de séparer efficacement la lignine des autres constituants végétaux.

L'extraction de la lignine à partir de grignons d'olive peut être réalisée en utilisant une solution de KOH. Pour ce processus, 70 g de KOH (figure II.3.a) sont dissous dans 100 millilitres d'eau distillée sous agitation constante. Une fois le KOH complètement dissous, 100 g de grignons d'olive (figure II.3.b) sont ajoutés à 1 litre de solution. Le mélange est ensuite placé dans un bain marie sur une plaque chauffante et agité à une vitesse de 950 tr/min à une température de 70°C pendant 4 heures. Cette combinaison de température, d'agitation et de durée permet de solubiliser efficacement la lignine, en la séparant des autres composants des grignons d'olive, ce qui facilite son extraction.



Figure II.3 : a) la pesé de KOH, b) la pesé des grignons d'olive, c) la cuisson du grignon d'olive ainsi sa filtration.

Après l'agitation et le chauffage, le mélange est laissé à refroidir et à décanter. Une fois refroidi, il est filtré à l'aide d'un papier filtre et d'une pompe pour séparer les solides résiduels (figure II.3.c). Le filtrat obtenu est ensuite acidifié avec de l'acide chlorhydrique (HCl) jusqu'à atteindre un pH compris entre 1,5 et 2. Cette acidification provoque la précipitation de la lignine. Le mélange est alors laissé à décanter, permettant la formation

visible d'un précipité de lignine. La lignine précipitée est récupérée par filtration (figure II.4), isolant ainsi ce polymère naturel des autres composants solubles.



Figure II.4 : a) Le filtrat acidifié, b) La lignine filtrée.

La lignine, après avoir été lavée plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les impuretés, est séchée soigneusement dans une boîte de Pétri (figure II.5).



Figure II.5 : La lignine extraite du traitement alcalin KOH.

Ce séchage initial permet de réduire l'excès d'eau de surface, assurant une manipulation plus facile du matériau. Par la suite on a opté pour le procédé de purification en lavant la lignine avec de l'eau acidifiée à pH=2 sous agitation pendant 1h à température ambiante (10 ml de solution pour 1g de la lignine). Plusieurs lavages à l'eau distillée sont par la suite effectués. La lignine est alors placée dans une étuve à température contrôlée de 40°C pendant 24 heures. Cette étape de séchage prolongé à température modérée permet de garantir l'élimination complète de l'humidité résiduelle, tout en préservant les propriétés chimiques et physiques de la lignine. Le processus assure ainsi une lignine pure et prête pour des analyses ou utilisations ultérieures.

II.2.2. Extraction par solvant organique

L'extraction de la lignine à partir des grignons d'olive peut également être réalisée en utilisant un solvant organique tel que l'éthanol. Cette méthode consiste à traiter les grignons d'olive avec une solution d'éthanol sous des conditions spécifiques de température, de temps et d'agitation. Le traitement à l'éthanol permet de dissoudre efficacement la lignine en rompant les liaisons entre celle-ci et les autres composants végétaux. En maintenant une température adéquate et en prolongeant le temps de traitement, tout en assurant une agitation constante, on optimise la solubilisation de la lignine, permettant ainsi une extraction efficace et sélective de ce polymère naturel.

Cette méthode d'extraction présente une approche minutieuse et efficace. Tout d'abord, le solvant est préparé en mélangeant de l'éthanol, de l'acide chlorhydrique et de l'eau dans des proportions précises qui sont 350 ml d'éthanol, 150 ml d'eau et 3 ml de HCL. Ensuite, 25 g de grignons d'olive sont ajoutés au solvant et le mélange est trompé dans un bain marie de glycérol soumis à une agitation constante. La technique de chauffage à reflux est ensuite appliquée, maintenue à une température constante de 70°C, tandis que l'agitation est effectuée à 710 tr/min, pendant une durée de 24 heures (figure II.6.a). Ce procédé permet une extraction efficace de la lignine, préservant ainsi sa qualité et ouvrant la voie à diverses applications industrielles et de recherche dans le domaine des matériaux biologiques et des biocombustibles.

Une fois le processus d'extraction de la lignine à partir des grignons d'olive terminé, la solution est filtrée puis transférée dans un rota-vapeur pour éliminer l'éthanol (figure II.6.b). Cette étape de purification est cruciale pour isoler la lignine extraite et obtenir un produit final de haute pureté. Le rota-vapeur fonctionne en effectuant une légère pression

réduite et contrôlée, permettant à l'éthanol de s'évaporer progressivement de la solution, laissant derrière lui la lignine concentrée.

La lignine étant insoluble en milieu acide, l'ajout d'eau distillé acidifié à PH=3 (500 ml à 60°C) permet sa précipitation. Lorsque l'on laisse la solution restante décanter, on peut observer la formation d'un précipité, qui est principalement composé de lignine. La lignine se distingue par sa couleur foncée et sa texture granuleuse. Pour la récupérer, on procède à une filtration, où le liquide est séparé par un milieu filtrant. Ce processus permet d'isoler la lignine des autres composants de la solution.

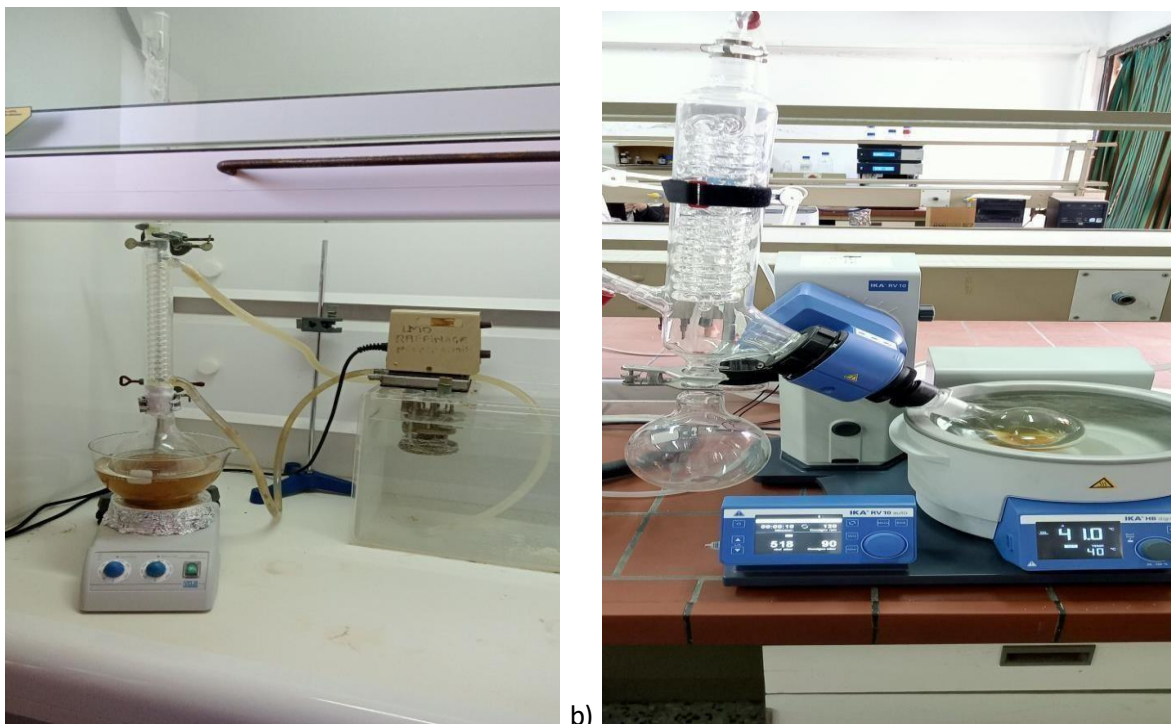


Figure II.6 : a) Le montage du chauffage à reflux, b) La technique de rota-vapeur.

II.3. Mise en œuvre des bio composites PHBV/lignine

Le PHBV et la lignine ont été préalablement soumis à un processus de séchage à une température de 70 °C pendant une durée de 24 heures. Les formulations préparées sont présentées dans le tableau II.2 ci-dessous :

Tableau II.3 : Composition des formulations élaborées en pourcentage massique.

Formulations	PHBV	LIGNINE	Initiateur de (Peroxyde benzoyle)
PHBV	100	0	0
PHBV/Lig (5%)	97.5	5	0
PHBV/ PB/Lig (5%)	97.5	5	0.3

II.3.1. Présentation de l'extrudeuse

L'extrudeuse qu'on a employée pour la préparation des échantillons est de type 5&15 Micro compounder DSM Xplore, modèle 2005, représenté sur la figure II.7 qui se trouve au sein du laboratoire des matériaux organiques (LMO).

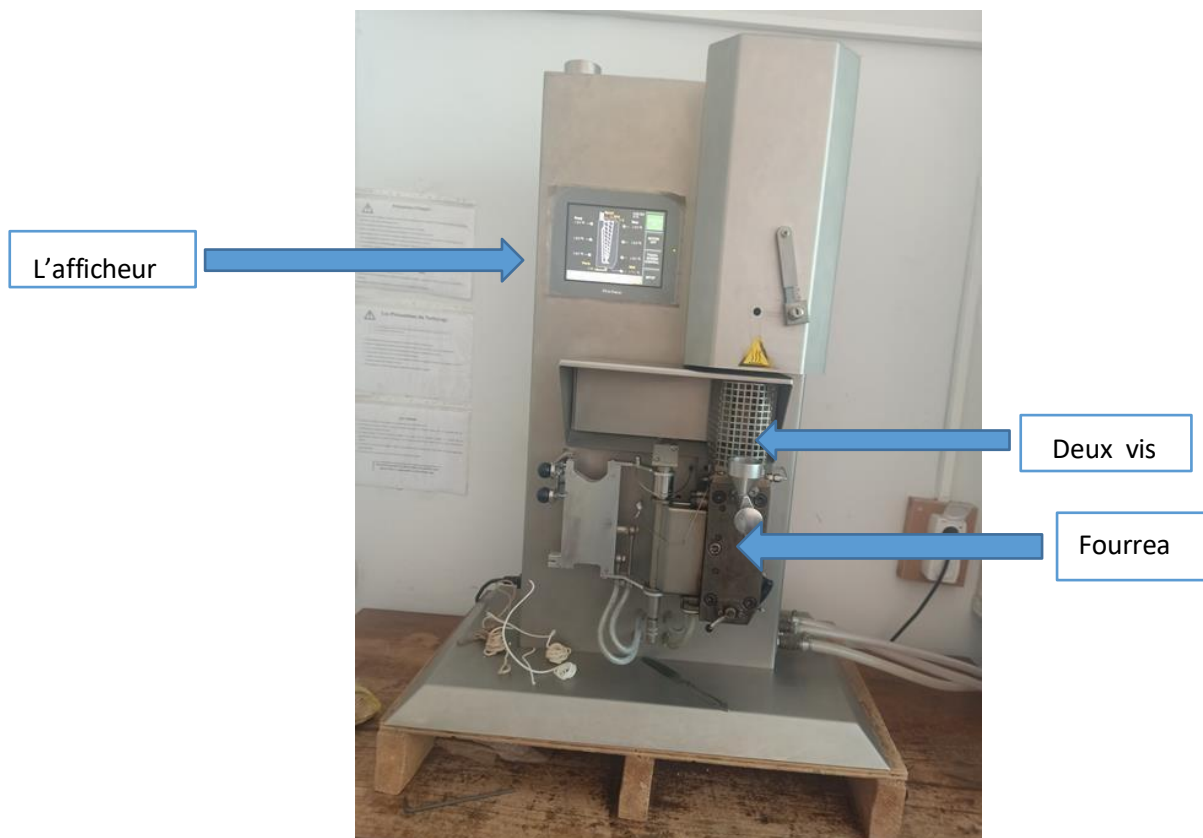


Figure II.7: L'extrudeuse de type 5&15 Micro compounder DSM Xplore, modèle 2005.

- **Mode opératoire**

Dans l'extrudeuse les 3 formulations ont été mélangées dans les conditions suivantes : 180°C est la température du fourreau, la vitesse de rotation des vis est égale à 50 tr/min et le temps de séjour de ce mélange dans le fourreau était de 4 mn. Ensuite la matière chaude subit alors une opération d'injection à T=140°C et P=35 bar (figure II.8) pour lui donner son aspect et sa forme définitive qui est la forme d'éprouvette (figure II.9).



Figure II.8 : L'injection.



Figure II.9 : Les 3 formulations d'éprouvettes.

II.3.2. Presse hydraulique

Pour caractériser nos composites on a fabriqué des films. Pour la fabrication de ses films on a utilisé une presse hydraulique à plateaux chauffants de marque CARVER press (figure II.10)



Figure II.10 : Presse hydraulique.

- **Mode opératoire**

On a appliqué les mêmes conditions de presse pour les trois formulations en trois cycles à 190°C :

-Préchauffage : t=2min, F=0,5 tonne

-Dégazage : t=1min, F=10 tonnes

-Compression : t=1min, F=20 tonnes

II.4. Les techniques de caractérisation

II.4.1. Spectroscopie Infrarouge (IRTF) :

La spectroscopie vibrationnelle infrarouge, une méthode non destructive, permet d'obtenir le spectre d'absorption d'échantillons solides, liquides ou gazeux. L'analyse chimique par IRTF (FTIR) évalue la quantité de lumière absorbée par l'échantillon en fonction des longueurs d'ondes émises par un faisceau infrarouge. Les spectres sont enregistrés dans la plage de 4000 à 500 cm^{-1} à l'aide du spectromètre IR Affinity-1.



Figure II.11 : Appareil de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

II.4.2. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qui évalue comment un milieu absorbe la lumière à différentes longueurs d'onde. Elle couvre un spectre allant du proche ultraviolet au proche infrarouge, entre 180 nm et 1100 nm. En utilisant la loi de Beer-Lambert, on peut quantifier cette absorbance pour analyser le matériau en question.

L'analyse de la spectroscopie UV-visible utilisée dans notre travail est réalisée sur un spectrophotomètre UV-visible (marque UV 1800) du laboratoire de génie des procédés



Figure II.12 : Appareil de spectrophotométrie UV-visible.

La loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [37]. La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit : $\text{Log}_{10}(I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l$ **I.1**

Ou bien sous sa forme actuelle est : $A : \epsilon \cdot C \cdot l$ **II.2**

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

C : Concentration (mol/L) l : Epaisseur de la cuve (cm).

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

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

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

II.4.3. Diffraction des rayons X (DRX) :

La diffraction des rayons X fournit des informations quantitatives sur l'arrangement des éléments dans un matériau, ainsi que des données qualitatives pour identifier les composés cristallins et leurs formes cristallographiques. Les analyses de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre PANalytical EMPYREAN (EA Almelo). Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie $K\alpha_1$ du cuivre, avec une longueur d'onde de $1,54184 \text{ \AA}$. L'intensité des rayons diffractés est mesurée en fonction de l'angle de diffraction 2θ , dans une plage comprise entre 5 et 60° .



Figure II.13: Illustration d'un diffractomètre de type Empyrean.

II.4.4. Activité antioxydante

Une solution de DPPH• à $6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ (préparée en dissolvant 0,0021 g de DPPH dans 100 ml d'éthanol à 90%, de sorte que l'absorbance initiale A_0 soit entre 0.7 et 0.9 à 515 nm) est préparée au moins 1 à 2 heures à l'avance, car la solubilisation est difficile. Cette solution se conserve pendant 4 à 5 jours maximum à -5°C et à l'obscurité pour étudier les types de lignines et films déjà obtenus

II.4.4.1. Activité antioxydante de la lignine

- La lignine alcaline de masse 0,4 g a été dissoute dans une solution de DMSO de volume 10 ml. Ensuite, un volume de 150 μl de solution de lignine alcaline a été mélangé avec 4 ml de solution de DPPH•. Le mélange réactionnel a été agité vigoureusement pendant 10 secondes, transféré dans un micro-tube de 4 ml, puis placé à l'obscurité pendant 30 minutes. Les absorbances à 515 nm ont été mesurées (contre un blanc d'éthanol) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS UVLINE 9400.

- La lignine organosolv de masse 0,012 g a été dissoute dans une solution d'éthanol de volume 5 ml un volume de 150 μl de solution de lignine organosolv a été mélangé avec 4 ml de solution de DPPH•. Le mélange réactionnel a été agité vigoureusement pendant 10 secondes, transféré dans deux micro-tubes de 4 ml, puis placé à l'obscurité pendant 30 minutes. Les absorbances à 515 nm ont été mesurées (contre un blanc d'éthanol) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS UVLINE 9400 [34]. Les mesures sont réalisées en triplicatas.

II.4.4.2. Activité antioxydante des films

• Les films des différentes formulations de masse 0,04 g sont posés dans des tubes à essais avec une solution de DPPH• de volume 4 ml. Le mélange a été agité vigoureusement pendant 10 secondes à l'obscurité pendant 30 min. les absorbances à 515 nm ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre UV-VIS 9400. 3 essais sont réalisés pour chaque formulation.

Le pourcentage d'inhibition du DPPH est calculé selon la relation suivante :

$$\% \text{ inhibition} = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100 \dots\dots\dots \mathbf{I.6}$$

II.4.5. Test de traction

Ce test a été effectué au sein d'unité de recherche de l'institut des sciences et techniques appliquées de l'université M'HAMED BOUGARA BOUMERDES. L'appareil est de marque Zwick / Z10 (figure II.14). Il consiste à calculer la résistance du matériau à la traction, c'est-à-dire sa capacité à résister à une force de traction qui tend à le séparer ou à l'allonger, la limite d'élasticité et le module d'élasticité qui est aussi connu sous le nom de module de Young. Ses paramètres ont été mesurés avec une vitesse de test 1 mm/min.

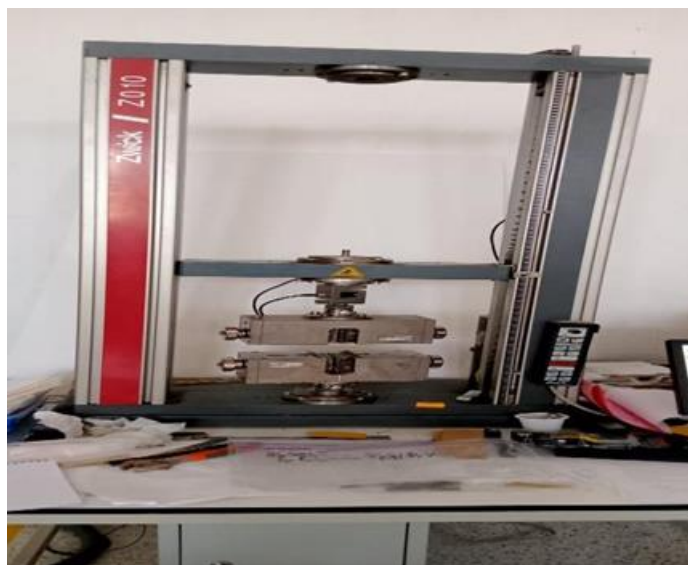


Figure II.14 : Appareil de traction Zwick / Z10

Chapitre III :
Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats des divers tests effectués sont exposés et discutés dans cette section. Dans la première partie, nous avons examiné les caractéristiques structurales des grignons d'olive ainsi que de la lignine à l'aide de techniques telles que l'IRTF, l'UV et la DRX. La deuxième partie s'est concentrée sur l'étude de la structure et les propriétés du PHBV avant et après l'incorporation de la lignine, à l'aide de la spectroscopie IRTF, DRX et essais de traction.

III.1. Caractérisation du grignon d'olive et détermination du rendement

III.1.1. Analyse IRTF des grignons d'olive

Les trois échantillons de grignons ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier afin de confirmer l'élimination partielle de la lignine par les protocoles alcalin et organosolve. Les spectres IRTF ont été mesurés sur une gamme de nombres d'onde allant de 500 et 4000 cm^{-1} . Le logiciel Origin a été utilisé pour l'acquisition des données et leur post-traitement qui sont présentées dans la figure III.1 et III.2.

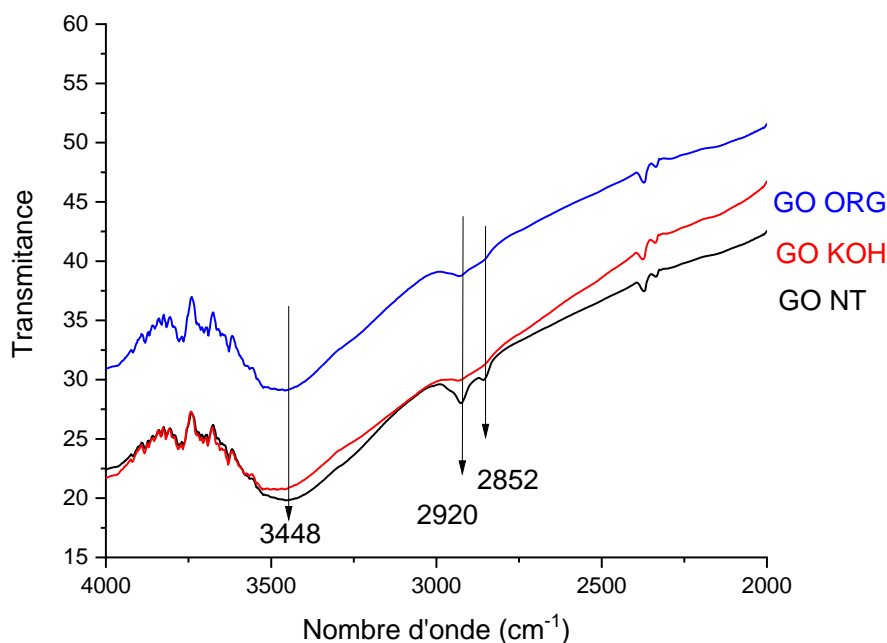


Figure III.1.a : Spectre IRTF du GO NT, GO KOH et GO ORG dans la région 2000-4000 cm^{-1}

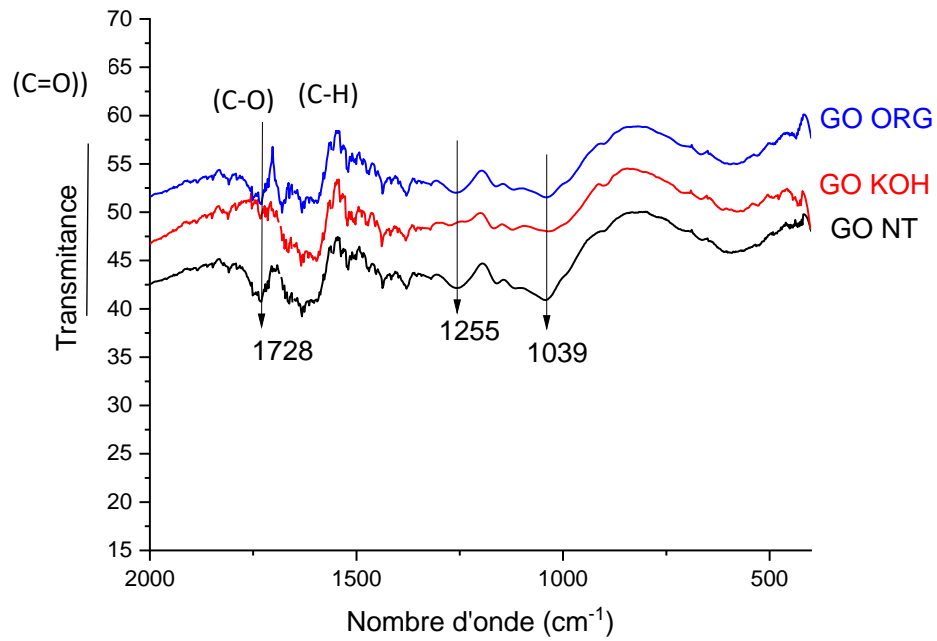


Figure III.1.b : Spectre IRTF du GO NT, GO KOH et GO ORG dans la région 400-2000 cm^{-1}

Sur le spectre infrarouge du grignon d'olive non traité, plusieurs bandes d'absorption sont observées [35].

- Une bande large centrée à 3448 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation des OH de la cellulose, hemicellulose et lignine :
- Deux pics centrés à 2920 et 2852 cm^{-1} dus aux vibrations d'élongation asymétriques des C-H dans les CH_2 et CH_3 de la cellulose, hemicellulose et lignine ;
- Le pic centré à 1630 cm^{-1} est dû à la présence d'eau absorbé par le grignon d'olive,
- Les pics centrés à 1039 et 1436 cm^{-1} relatives respectivement aux vibrations d'élongation des groupements C-O de la lignine, C-O des groupements acétyle de l'hemicellulose et esters de la lignine.
- Le pic centré à 1728 cm^{-1} est relative aux vibrations des groupements carbonyles ;

La comparaison des spectres avant et après traitement indique la diminution des bandes d'absorption à 1728 , 1255 , 1039 , 2920 et 2852 cm^{-1} lors du traitement organosolve et la quasi disparition de ces dernières lors du traitement alcalin. La diminution de ces bandes d'absorption indique une élimination partielle de la lignine et de l'hemicellulose par le traitement organosolve alors que la disparition de ces bandes suggère une élimination plus prononcée de ces constituants lors du traitement alcalin.

III.1.2. Analyse DRX des grignons d'olive

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) sur les trois types de grignon d'olive qui sont grignon d'olive non traité (GO NT), grignon d'olive du traitement alcalin KOH (GO KOH) et grignon d'olive du traitement organosolv (GO ORG) est utilisée principalement pour déterminer la structure cristalline des composants présents dans ces matériaux (figure III.2).

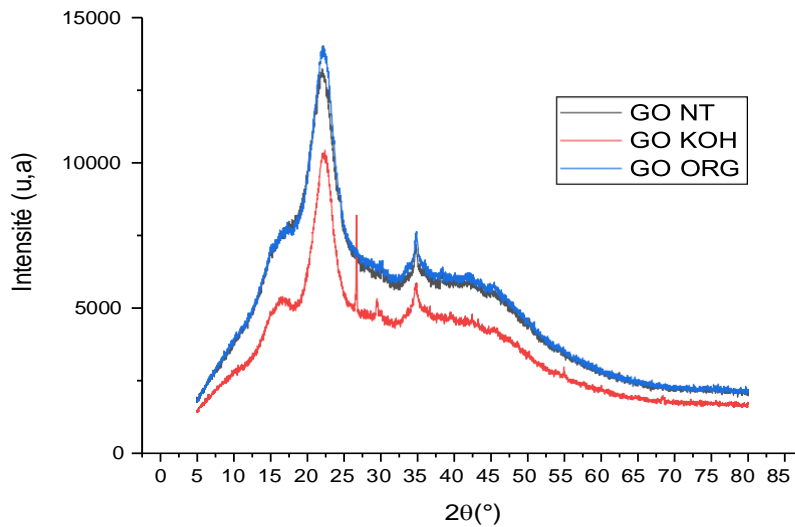


Figure III.2 : Diagramme de diffraction des rayons X des 3 types de grignon d'olive.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des trois types de grignon d'olive sont présentés sur la figure III.3. Les spectres DRX montrent clairement deux pics de diffraction significatifs à des angles $2\theta=22,2^\circ$ et $2\theta=34,8^\circ$ correspondent respectivement aux plans cristallins (200) et (004) de la cellulose de structure type I, l'épaulement observé à 17° est attribué à la phase amorphe du grignon d'olive [36]. On remarque qu'après traitement la forme et la position des pics restent inchangées ce qui suggère que le traitement n'affecte pas la structure cristalline de la cellulose. Toutefois l'intensité de ces pics est proportionnelle au pourcentage de cristallinité, ce dernier a donc été calculé et est représenté dans le tableau III.1. Les valeurs obtenues montrent que la phase cristalline augmente après traitement alcalin et organosolve, ce qui confirme l'élimination de l'hémicellulose et de la lignine par les traitements subis d'où une augmentation de cellulose et donc de l'indice de cristallinité. On note également que le traitement alcalin provoque une délignification plus poussée en comparaison au traitement organosolve.

Tableau III.1 : Le taux de cristallinité des trois types de grignon d'olive

Type de grignon d'olive	GO NT	GO KOH	GO ORG
I.C (%)	43	48	46

III.1.3. Rendement

La détermination du taux de lignine nous a permis de calculer le rendement de l'extraction selon la relation suivante :

$$R = \frac{\text{masse de la lignine extraite} * 100}{\text{masse du grignon} * 0.397}$$

Le rendement de l'extraction alcaline de la lignine à partir du grignon d'olive est de 10,29 % alors qu'il est de 9,43% pour l'extraction organosolve. Il n'est pas aisé de comparer ce rendement d'extraction alcaline à d'autres rendements car les conditions opératoires sont généralement différentes. Le tableau ci-dessous regroupe quelques travaux sur l'extraction par le procédé alcalin de la lignine :

Tableau III.2 : Quelques travaux sur l'extraction par le traitement alcalin et organosolve de la lignine.

Biomasse	Rendement d'extraction	Condition
Écorce de riz	< 5	0.5 %v/v acide + (75/25 éthanol/eau)
	25 ± 1.3	1 % v/v acide + (75/25 éthanol/eau)
	36 ± 1	1.5 %v/v acide + (75/25 éthanol/eau)
	48 ± 1.5	3 % v/v acide + (75/25 éthanol/eau)
Graines de déchets de cactus	8,08 %	5 % KOH, 98 °C pendant 90 min
	6,51 %	5 % NaOH, 98 °C pendant 90 min
Café usé	10,46 %	5 % KOH, 98 °C pendant 90 min
	12,88 %	5 % NaOH, 98 °C pendant 90 min

Begasese canne à sucre	9,72 % 4,98 %	5 % KOH, 98 °C pendant 90 min 5 % NaOH, 98 °C pendant 90 min
------------------------	------------------	---

On constate que le rendement d'après la littérature se situe dans l'intervalle 5-13% pour une concentration en KOH de 5%. Le rendement de l'extraction dans notre étude est actuellement faible et se situe dans cette plage. Cependant, d'autres recherches suggèrent qu'en augmentant la concentration de la base jusqu'à 15 %, il serait possible d'augmenter considérablement le rendement de l'extraction.

Pour l'extraction organosolv le rendement dépend du solvant utilisé, du catalyseur acide et des conditions opératoires [37]. Il est à souligner qu'il n'y a pas d'article qui traite de l'extraction à partir du grignon d'olive en utilisant des solvants organiques. Dans cette étude, le rendement de l'extraction est aussi faible mais peut également être amélioré.

III.2. Caractérisation des lignines extraites

III.2.1. Analyse IFTR des lignines

Les spectres IFTR de la lignine alcaline KOH et de la lignine organosolv sont présentés dans la figure III.3.

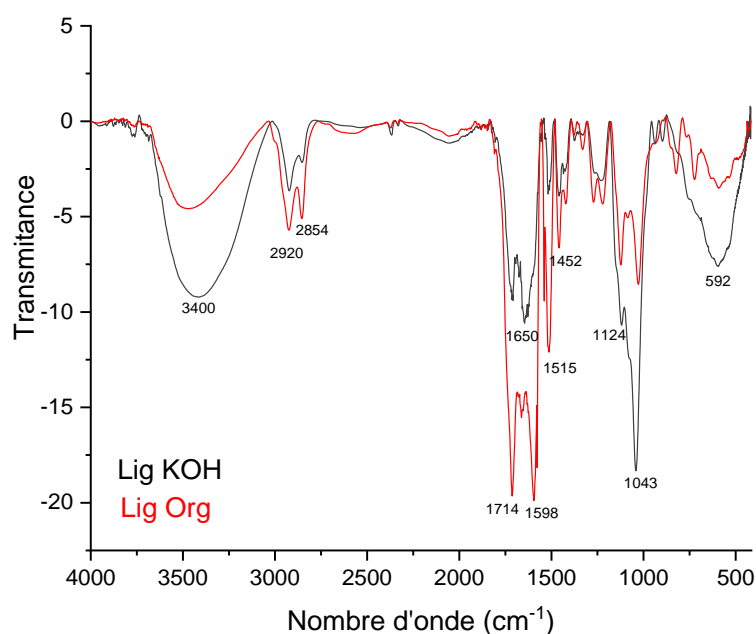


Figure III.3 : Spectres IFTR des lignines Lig KOH et Lig Org.

L'analyse du spectre IRTF de la lignine permet de vérifier le succès de l'extraction de la lignine et de caractériser ses différents groupes fonctionnels. Plusieurs pics caractéristiques de la structure de la lignine peuvent être observés. On remarque l'apparition de bandes d'absorption similaires pour la lignine alcaline et pour la lignine organosolv avec cependant des intensités variables.

Tableau III.3 : Les différentes bandes d'absorption et leurs attributions et intensités [38].

Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	Intensités		Attribution
	Lig KOH	Lig Org	
3400	+ (élevée)	- (faible)	Élongation des liaison O-H
2920	-	+	Élongation asymétrique des liaison C-H dans OCH ₃ et asymétrique dans CH ₂ OH
2854	-	+	Élongation symétrique des liaison C-H dans OCH ₃
1714	-	+	Élongation des C=O des groupements carbonyles non conjugués
1650	-	+	Élongation des C=O des groupements carbonyles conjugués (carbone en position α et γ)
1510	-	+	Vibration du squelette aromatique (cycles S et G)
1452	-	+	Déformation asymétrique des liaison C-H des CH ₂ et CH ₃
1419	-	+	Déformation des liaison C-H dans le guaiacyl
1373	-	+	Élongation des C-H aliphatiques dans CH ₃ dans les guaiacyl et syringyl
1328	-	+	Cycles guaiacyl et syringyl
1274	-	+	Élongation C-O cycle guaiacyl

1124	+	-	Déformation dans le plan des C-H aromatiques des unité G
1080	+	-	Déformation C-O dans les alcools secondaires
1026	+	-	Déformation dans le plan des C-H aromatiques , élongation C-O dans les groupements méthoxyl du cycle Guaiacyl
852	-	+	Déformation C-H hors plan en position 2,5, 6 du cycle G
719	+	-	liaison C-H aromatique

La comparaison entre les deux lignines montre que :

La lignine alcaline présente des pics intenses à 1124, 1026 typiques des unités Guaiacyles et des bandes de faibles intensité des syringyls à 1510, 1373 et 1328 alors que pour la lignine organosolve on observe des pics intenses aux alentours 1510,1419, 1373, 1328, 1274 typiques des guaiacyles et syringyls. Cependant, la bande à 1510 cm^{-1} est plus intense que celles à 1123 et 1026 cm^{-1} ce qui suggère que la lignine organosolve contient plus d'unité syringyles que d'unité guaiacyles [39]. En effet, la composition de la lignine dépend fortement du protocole d'extraction.

On note aussi que l'intensité des bandes à 1043 cm^{-1} relative aux liaisons C-O-C des unités pentose et hexose de l'hemicellulose et 3400 cm^{-1} des O-H est intense dans le cas de la lignine alcaline ce qui suggère que cette dernière contient probablement une fraction d'hemicellulose non éliminée lors du processus d'extraction.

III.2.2 Analyse UV des lignines

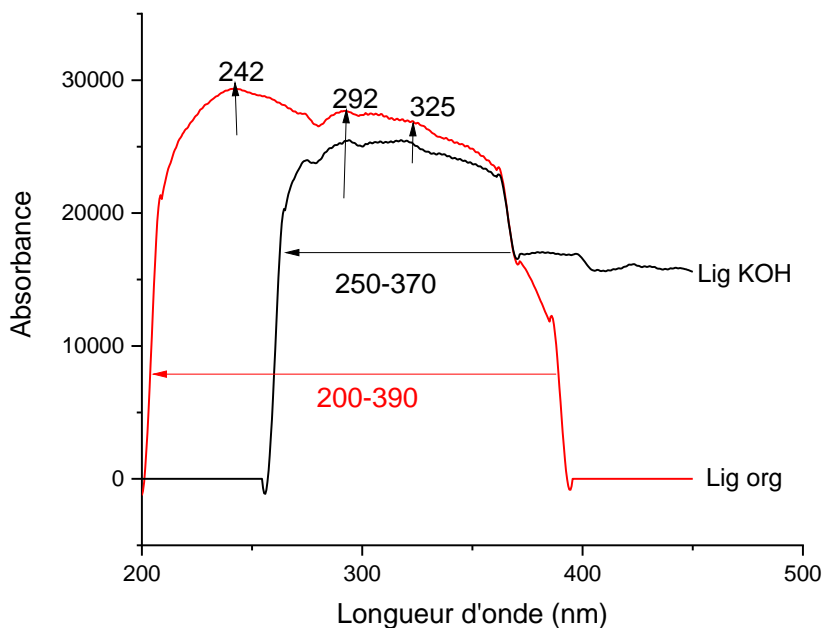


Figure III.4 : Spectres UV des Lig KOH et Lig Org

La figure III.4 montre les spectres UV de la Lig KOH dissoute dans le DMSO et Lig Org dissoute dans l'éthanol. Les bandes d'absorption suivantes sont constatées :

- La bande d'absorption à 242 nm est attribuée à la présence des groupements p-hydroxyphenyl, guaiacyl et syringyl de la lignine.
- La bande d'absorption à 325 nm est attribuée aux transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ des groupements C=O et C=C dans les cycles aromatiques type coumarique et férulique [40].
- La bande d'absorption à 280 nm est liée aux cycles aromatiques substitués des groupement hydroxyles et méthoxyles caractéristique des unités guaiacyles.

Ces résultats déjà documentés par d'autres études confirment le succès du protocole d'extraction de la lignine.

La comparaison entre les deux spectres UV des lignines montre que la lignine organosolv absorbe entre 200- 390 nm avec trois pics centrés à 242, 292 et 325 nm. Les pics à 242 et 292 nm indiquent la prédominance des groupements phénoliques non conjugués. Les groupements phénoliques conjugués présentent un maximum à 370 nm alors que les phénols non conjugués absorbent entre 250-300 nm [41].

On note aussi que la lignine organosolv absorbe sur une plus large gamme de longueur d'onde dans le domaine des UV en comparaison à la lignine alcaline.

III.2.3 Analyse DRX des lignines

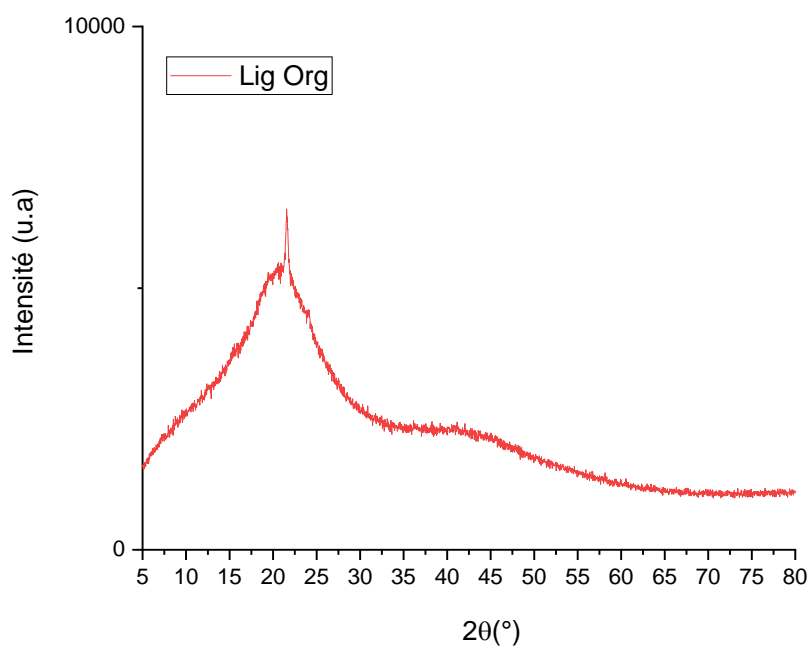


Figure III.5 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la lignine Lig Org.

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) sur les deux types de lignines qui sont la Lig KOH et la Lig Org est utilisée principalement pour déterminer la structure cristalline des composants présents dans ces matériaux (figure III.5).

D'après la figure III.5, le diagramme de diffraction des rayons X de la lignine organosolve révèle un faible épaulement à 2θ égal à $21,5^\circ$, indiquant que la lignine est majoritairement de nature amorphe. La littérature rapporte des épaulements localisés à $21,2^\circ$ pour le bois dur et $19,3^\circ$ pour le bois tendre [42].

III.2.4 Activité anti-oxydante

Le test de piégeage des radicaux DPPH est une méthode couramment utilisée pour évaluer la capacité d'un antioxydant à neutraliser les radicaux libres générés par le réactif DPPH. Ce test repose sur la capacité du DPPH, un radical libre stable, à être neutralisé par une molécule anti-oxydante, ce qui entraîne une décoloration et une réduction de l'absorbance à 515 nm. L'activité anti-oxydante d'un composé est liée à sa capacité à résister à l'oxydation. Parmi les antioxydants les plus connus figurent le β -carotène (provitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C), le tocophérol (vitamine E) ainsi que divers composés phénoliques. En effet, la plupart des antioxydants, qu'ils soient synthétiques ou d'origine naturelle, contiennent des groupes hydroxyphénoliques dans leur structure, et leurs propriétés anti-oxydantes sont en partie dues à leur capacité à piéger les radicaux libres [43]. Les résultats de l'activité anti-oxydante, exprimés en pourcentage d'inhibition des radicaux DPPH^o en fonction de la concentration de lignine, sont présentés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Absorbance des échantillons et pourcentage d'activité antioxydante de la Lig KOH et la Lig org.

Echantillon	Absorbance (Abs)	Concentration (mg/ml)	Pourcentage d'inhibition (%)
Lig Org	0,362	2,4	43,58
Lig KOH	0,462	16	27,96

D'après le tableau III.4, l'activité antioxydante de la lignine organosolve est beaucoup plus élevée que celle de la lignine alcaline. La lignine organosolve contient donc probablement plus de composés phénoliques. L'étude réalisée par Stratil et coll. [44] présentée dans le tableau ci-dessous, a également montré des résultats similaires où la lignine organosolve avait des groupements hydroxyles phénoliques et une activité antioxydante supérieures à ceux de la lignine alcaline.

Tableau III.5 : L'activité anti-oxydante des lignines obtenues par des différentes méthodes d'isolation [45].

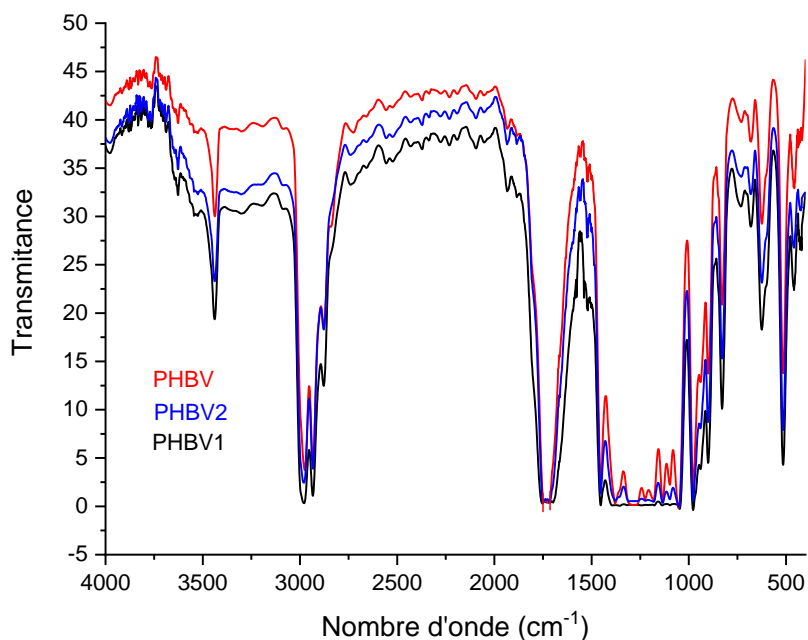
Antioxidant activity of lignin obtained by different isolation methods [129].

Extraction method	Phenol content (GAE/100 lignin)	Antioxidant activity (TAC%)		
		T = 0 min	T = 60 min	T = 120 min
Hydrolysis	22.73	22.40	35.61	37.26
Organic solvent method (ethanol)	17.62	33.38	31.97	43.05
Organic solvent method with ultrafiltration method	18.24	38.79	38.71	49.89
Alkali method (NaOH)	14.19	12.71	16.07	18.05
Alkaline method with ultrafiltration method	16.05	14.18	18.64	18.56

III.3. Caractérisation des composites

III.3.1. Analyse IRTF des composites

La Figure III.6 présente les spectres IRTF du PHBV ainsi que des biocomposites PHBV/L et (PHBV/PB/L).

**Figure III.6 :** Spectres IRTF du PHBV, PHBV/L et PHBV/PB/L dans la région (4000- 400) cm^{-1} .

Le PHBV présente plusieurs bandes d'absorption [46].

- La bande à 3441 cm^{-1} correspond aux groupements OH présents dans la structure chimique du PHBV. Le pic doublet observé aux alentours 2972 cm^{-1} et 2930 cm^{-1} correspond à la vibration symétrique des C-H des CH_3 .
- On observe à 1726 cm^{-1} la bande qui correspond aux groupes carbonyles C=O de la phase cristalline du PHBV.
- Le pic vers 1452 cm^{-1} et 1382 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation du groupement C-O et du groupe méthyle (CH_3) respectivement ;
- La bande d'absorption entre $1307\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'élongation des C-O-C de la phase cristalline du PHBV.

L'incorporation de lignine dans la matrice PHBV n'a pas modifié la structure chimique du PHBV. De même pour le composite PHBV/PB/L, la réaction n'a pas pu être détectée par spectroscopie IRTF.

III.3.2. Analyse UV des composites

La figure III.7 montre les spectres UV des films de PHBV, PHBV/L et PHBV/PB/L.

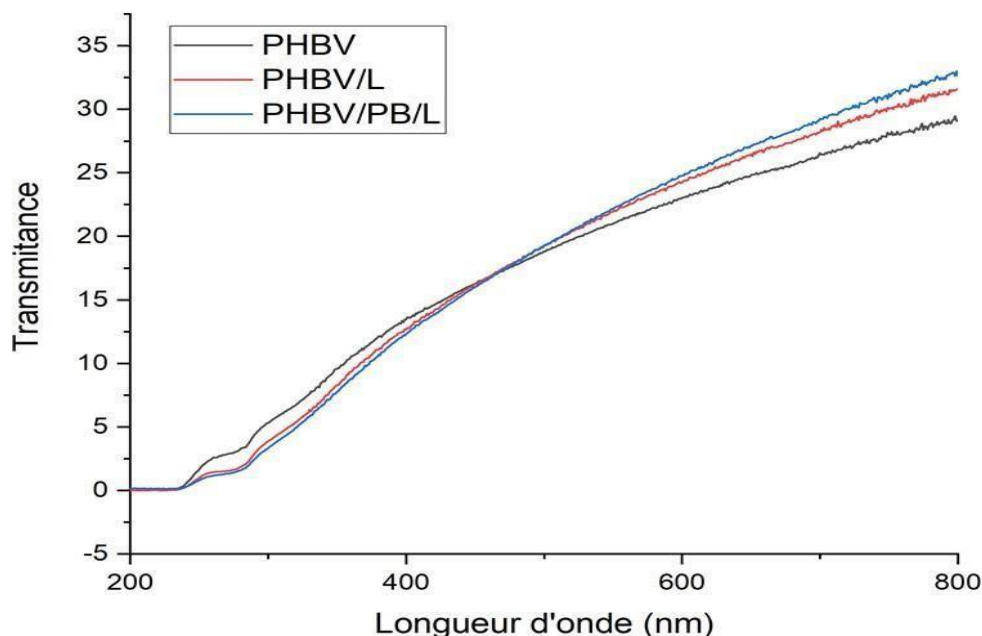


Figure III.7 : Spectres UV des films de PHBV, PHBV/L et PHBV/PB/L.

L'utilisation du PHBV dans l'emballage alimentaire expose ce dernier aux radiations UV-visible qui pourrait engendrer une dégradation des lipides, protéines, vitamines et autres constituants des aliments, ce qui réduit la qualité nutritionnelle et la durée de conservation

de l'aliment. L'incorporation de la lignine qui absorbe dans le domaine des UV-visible comme démontré dans la figure III.4 a pour objectif d'apporter une protection anti UV au film PHBV. On remarque sur la figure III.7 que le PHBV présente une transmittance dans la gamme du visible entre 13- 30 % et dans la gamme UV inférieure à 13 %. Cette faible transmittance prouve l'existence d'un stabilisant UV dans le PHBV commercial. L'incorporation de la lignine dans le PHBV induit une diminution du pourcentage de transmittance qui passe à 280 nm de 3,33 % à 1,64 % et de 11,25 % à 10 % à 370 nm. L'apport de la lignine sur les propriétés optiques du PHBV n'est pas significatif dans cette étude probablement en raison soit d'une mauvaise dispersion ou de l'existence d'un effet antagoniste entre la lignine et le stabilisant.

III.3.3 Activité anti-oxydante des composites

L'activité anti-oxydante des films de PHBV, PHBV/L et PHBV/PB/L a été calculée et les résultats exprimés en pourcentage d'inhibition des radicaux DPPH sont présentés dans le tableau III.5.

Tableau III.6 : Absorbance et pourcentage d'activité anti-oxydante des films de PHBV, PHBV/L et PHBV/PB/L.

Film	Absorbance (Abs)	Pourcentage d'inhibition (%)
PHBV	0,223	61,21
PHBV/L	0,088	84,69
PHBV/PB/L	0,11	80,87

D'après les résultats présentés dans le tableau III.5, on constate que le PHBV présente une activité anti-oxydante de 61,21 %. Cette valeur est probablement liée à la présence de stabilisant type piègeurs de radicaux. Avec l'ajout de la lignine, une augmentation du pourcentage d'inhibition est observée qui passe à 84,69 %. En présence de l'initiateur l'activité antioxydante est légèrement inférieure (80,87%). Cette baisse s'explique par des sites hydroxyles phénoliques libres réduits et consommés lors du greffage. La réaction de greffage partiel de la lignine sur le PHBV proposé par Luo Shupin est illustrée dans le schéma ci-dessous [47] :

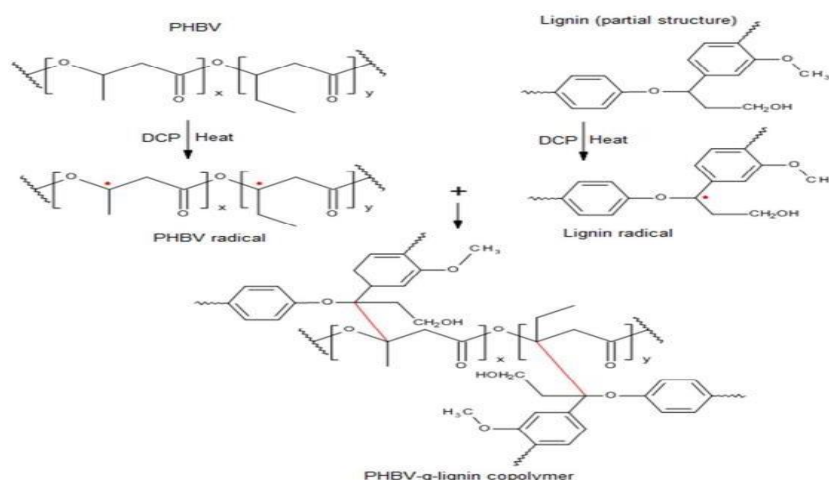


Figure III.8 : Mécanisme réactionnel de formation du PHBV-g-Lignine par extrusion réactive.

L'étude réalisée par Boarino A. et coll. portant sur le greffage des nanoparticules de lignine sur le PLA par polymérisation in situ a également montré (spectroscopie RMN P^{31}) l'implication des groupements hydroxyles phénoliques dans la réaction de greffage [48].

III.3.4. Test de traction

Le tableau III.7 ci-dessous regroupe le Module de Young, contrainte à la rupture et allongement à la rupture du PHBV, PHBV/L et PHBV/PB/L.

Tableau III.7 : Module de Young, contrainte à la rupture et allongement à la rupture du PHBV et des bio-composites PHBV/L et PHBV/PB/L.

Composites	PHBV	PHBV/L	PHBV/PB/L
Module d'Young (MPa)	2936,79	3107,6 ± 118	3356,95 ± 168
Contrainte à la rupture (MPa)	26,7	24,44 ± 2,32	23,21 ± 5,28
Allongement à la rupture (%)	1,44	1,19 ± 0,38	0,82 ± 0,18

Pour le PHBV, un module de Young typique peut être observé ($E=2936,79$ MPa), représentant ses propriétés mécaniques de base en tant que polymère biodégradable.

Le module d'Young du composite PHBV/L est sensiblement constant par rapport au PHBV seul. Toutefois, une augmentation significative du module d'Young du composite PHBV/PB/L par rapport au PHBV/lignine est observée indiquant une rigidité plus élevée du matériau. Lors de la réaction de greffage, l'initiation de radicaux libres par l'amorceur dans le PHBV peut être à l'origine de réaction réticulation dans la matrice provoquant ainsi une augmentation de la rigidité du matériau [49].

La contrainte à la rupture élevée du PHBV indique que le PHBV est capable de résister à des charges élevées avant de se déformer ou de se rompre. La contrainte de traction des formulations PHBV/L et PHBV/PB/L diminue légèrement.

Pour le PHBV, en tant que polymère biodégradable, un allongement à la rupture typique peut être attendu, reflétant ses propriétés de déformation avant rupture. L'incorporation de lignine dans le PHBV comme renfort a induit une légère diminution de l'allongement à la rupture de PHBV/L. Des résultats similaires sont observés sur des systèmes PLA/Lignine et PLA-g-nanolignine où les propriétés mécaniques en traction ne sont pas affectées pour des concentrations en lignine inférieure à 5 % [50]. Par contre, le peroxyde de benzoyle favorise la réticulation, ce qui pourrait potentiellement réduire l'allongement à la rupture en rendant le matériau plus rigide et moins déformable avant la rupture [51]. Un allongement à la rupture potentiellement plus faible (0,82%) par rapport au PHBV/lignine seul est observé en raison d'une réticulation probable.

CONCLUSION

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons mené une étude sur l'élaboration et la caractérisation de bio-composites à base de PHBV renforcés par la lignine extraite du grignon d'olive. La lignine a été extraite par deux méthodes différentes : alcaline et par solvant organique ; puis caractérisée à l'aide de diverses techniques telles que l'IRTF, UV, DRX et test DPPH. Les bio-composites PHBV/lignine et PHBV/PB/lignine ont été ensuite élaborés et caractérisés. L'effet de la lignine sur la structure chimique, activité antioxydante et propriétés mécaniques des bio-composites a été évalué. Au terme de ce travail nous avons pu tirer les conclusions suivantes :

- La caractérisation du grignon d'olive avant et après extraction par IRTF, DRX a montré d'une part l'efficacité des deux procédés d'extraction et d'autre part que le procédé par solvant organique permet une extraction plus poussée en comparaison au protocole alcalin.
- Les deux lignines extraites présentent des groupements fonctionnels similaires avec des variations en intensité et leurs spectres IRTF concordent avec la littérature.
- L'activité antioxydante des lignines est confirmée par test DPPH.
- Les lignines extraites absorbent dans le domaine des UV et peuvent être utilisées comme filtre anti UV.
- La lignine extraite par solvant organique possède des propriétés anti UV et antioxydante supérieures à celles de la lignine extraite par procédé alcalin.
- L'incorporation de la lignine alcaline à un taux de 5 % dans le PHBV améliore son activité à piéger les radicaux sans altérer ses propriétés mécaniques de traction et sa structure chimique.
- Le peroxyde de benzoyle a également été utilisé comme initiateur lors de la mise en œuvre afin de greffer la lignine alcaline sur le PHBV. La réaction de greffage n'a pas pu être confirmée par spectroscopie IRTF. Cependant, le biocomposite PHBV/PB/Lignine présente un module d'Young amélioré en comparaison au PHBV et PHBV/Lignine.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : N. Djamel Eddine, Mémoire de master « Etude des mélanges de polymères PVC/PS », Université Mohamed Khider Biskra, 2012.
- [2] : Rachid Samlani, Université du Québec à Trois-Rivières, 2019.
- [3] : Vi Vi Do Thi Do Thi, Université de Grenoble ; Université des Sciences Naturelles d'Ho Chi Minh Ville, 2011.
- [4] : DEGHBOUDJ Samir Matériaux composites, Thèse de doctorat UNIVERSITÉ LARBI TEBESSI DE TEBESSA, 2021.
- [5] : Farsi M. Thermoplastic matrix reinforced with natural fibers. Rijeka, Croatia : InTech ; p 225-250, 2012.
- [6] : Chandra, Rustgi, 1998 ; Lorcks, 1998 ; Scott, 2000 ; Gross, Kalra, 2002 ; Tharanathan, 2003 ; Auras et al. 2004.
- [7] : Holy Nadia Rabetafika, Michel Paquot & Philippe Dubois ; Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique ;(volume 10 (2006) — numéro 3).
- [8] : Sudesh K., Abe H., Doi Y., Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters, Prog. Polym. Sci., 2000, 25(10), p. 1503.
- [9] : Pollet E., Avérous L., Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings, D. Plackett (ed), John Wiley & Sons, 2011, p. 65-86.
- [10] : Lenz RW, Marchessault RH Bacterial polyesters : Biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. Biomacromolecules, 2005.
- [11] : Y.M. Corre, S. Bruzard, J.L. Audic, Y. Grohens, Morphology and functional properties of Commercial polyhydroxyalkanoates : a comprehensive and comparative study, Polym. Test. 31 (2012) 226-235.
- [12] : M. Deroine, G. Cesar, A. Le Duigou, P. Davies, S. Bruzard, Natural degradation and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in liquid and solid marine environments, J. Polym. Environ. 23 (2015)
- [13] : Amirouche Chikh. Étude des mélanges PHBV/PBS et des mélanges hybrides PHBV/PBS/sépiolite : préparation, caractérisation physico-mécanique et durabilité. Matériaux. Université de Bretagne Sud ; Université Abderrahmane Mira - Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 2018.
- [14] : Mémoire Vieillissement d'un blend à base d'un biopolymère en milieu marin (PHBV/PP).

- [15] : Van Tuil R., Fowler P., Lawther M., Weber C.J. (2000). Properties of biobased packaging materials, dans "Biobased packaging materials for the food industry: status and perspectives". Eds C.J. Weber, Frederiksberg (Denmark).
- [16] : L.N. Carli, J.S. Crespo, R.S. Mauler, PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 1601–1608.
- [17] : M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo, Properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy) butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 523–545.
- [18] : Yahiaoui Lamia, « caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales DISS », option mécanique appliquée, université de Sétif, 2011.
- [19] : Alex Rakotovelo. Fragmentation enzymatique de la lignine pour l'obtention de synthons phénoliques. Polymères. Université de Bordeaux, 2016. Français.
- [20] : Isikgor, F. H. & Becer, C. R. Lignocellulosic biomass : a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym Chem* 6, 4497–4559 (2015).
- [21] : Abderrazak Marouf et Gérard Tremblin ; Abrégé de biochimie appliquée (les lignines page 163) ; les PAP-EBOOKS de GRENOBLE SCIENCES.
- [22] : Liu C-J. Deciphering the enigma of lignification : Precursor transport, oxidation, and the topochemistry of lignin assembly. *Molecular Plant.* 2012 ; 5 : 304-317.
- [23] : Grabber J H. How do Lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability, A review of cell wall model studies. *Crop Science.* 2005 ; 45 : 820-831.
- [24] : Sarkanen KV, Hergert HL Classification and distribution, Chapter 3. In : Sarkanen KV, Ludwig CH (eds) *Lignin. Occurrence, formation, structure and reactions.* Wiley-Interscience, New York, pp 43–94, 1971.
- [25] : Sakakibara A Structure of softwood lignin *Wood Sci Technol* 14(2) :89–100, 1980.
- [26] : Goldstein IS Composition of biomass, Chapter 2. In : Goldstein IS (ed) *Organic chemicals from biomass.* CRC Press, Boca Raton, pp 9–18, 1981.
- [27] : S. Laurichesse, L. Avérous, *Prog. Polym. Sci.* (2013).
- [28] : Kleppe P J. Kraft pulping. *Tappi Journal.* 1970 ; 53 : 35-47.
- [29] : Chakar F S, Ragauskas A J. Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products.* 2004 ; 20 : 131-141.

- [30] : Guillaume Marchand. Synthèse et caractérisations de matériaux photo sensibles à partir de lignines Vers une utilisation en Traitement Photo dynamique Anti microbien appliqué à l'agronomie. Chimie organique. Université de Limoges, 2018.Français.
- [31] : Calvo-Flores F G, Dobado J A. Lignin as renewable raw material. ChemSusChem. 2010 ; 3 : 1227-1235.
- [32] : A.Messaoudi , K.Rahmani ; Elaboration et caractérisation de biocomposite à base de polyhydroxy(butyrate-co-valerate) (PHBV) et de la lignine extraite à partir du grignon d'olive ; Mémoire de Master ; Université A.MIRA-BEJAIA ; 2023.
- [33] : Nefzaoui, A. Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. Séminaire sur l'économie de l'Olivier, Tunisie, 1987.
- [34] : N.Yahiaoui , Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés.
- [35] : Cristina Popovici, Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH, Revue de génie industriel 2009, 4, 25-39.
- [36] : Cellulose (2023) 30:4889–4903 Optimization and characterization of cellulose extraction from olive pomace ; Wanshan Han · Yuhuan Geng.
- [37] : Cellulose (2023) 30:4889–4903 Optimization and characterization of cellulose extraction from olive pomace ; Wanshan Han · Yuhuan Geng.
- [38] : Biological and Chemical Research, 87-98, 2017 Extraction of Organosolv Lignin from Rice Husk under Reflux Conditions ; Marcelo Pereira da Rosa, Paulo Henrique Beck, Daniele Gomes Müller, Juliana Botelho Moreira, Jessica ; Silveira da Silva and Ana Maria Munaretto Durigon.
- [39] : Lignin preparation from oil palm empty fruit bunches by sequential acid/alkaline treatment – A biorefinery approach Bioresource Technology 194 (2015) 172–178 ; Jesus David Coral Medina, Adenise Woiciechowski, Arion Zandona Filho , Miguel D. Nosedá , Brar Satinder Kaur , Carlos Ricardo Soccol.
- [40] : A Comparison of Alkaline and Organosolv Lignin Extraction Methods from Coconut Husks as an Alternative Material for Green Applications Nur Hanis Abd Latif, Nicolas Brosse, Isabelle Ziegler-Devin, Laurent Chrusiel, Rokiah Hashim, M Hazwan Hussin ; BioResources 17(1), 469-491;2022
- [41] : U. Sharma, J. M. Brillouet, A. Scalbert, B. Monties, Studies on a brittle stem mutant of rice, *Oryza sativa* L ; characterization of lignin fractions, associated phenolic acids and polysaccharides from rice stem, *Agronomie*, 6 (3), 265-271, 1986

- [42] : Biological and Chemical Research, 87-98, 2017 Extraction of Organosolv Lignin from Rice Husk under Reflux Conditions ; Marcelo Pereira da Rosa, Paulo Henrique Beck, Daniele Gomes Müller, Juliana Botelho Moreira, Jessica ;Silveira da Silva and Ana Maria Munaretto Durigon
- [43] : X-ray diffraction Analysis of Kraft lignins and lignin-derived carbon nanofibres Journal of nanotechnology and medicine May, 2014.
- [44] : P.Stratil, B.Klejdus, Determination of total content of phenolic compounds and their antioxidant activity in vegetables-evaluation of spectrophotometric methods, Agric Food Chem, 54 (3) (2006) 607-616.
- [45] : Enayat, S., & Banerjee, S. (2009). Activité antioxydante comparée d'extraits de feuilles.
- [46] : A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate) / polylactide blends prepared by melt mixing ; Idris Zembouai, Mustapha Kaci, Stéphane Bruzard , Yves-Marie Corre, Yves Grohens , Aida Benhamida Polymer Testing 32 (2013) 842–851.
- [47] : Interfacial improvements in a green biopolymer alloy of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and lignin via in-situ reactive extrusion Shupin Luo, Jinzhen Cao, and Armando G. McDonald ; ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2016.
- [48] : Uniformly Dispersed Poly (lactic acid)-Grafted Lignin Nanoparticles Enhance Antioxidant Activity and UV-Barrier Properties of Poly(lactic acid) Packaging Films ; Alice Boarino, Aigoul Schreier, Yves Leterrier, and Harm-Anton Klok ; ACS Appl. Polym. Mater., 4, 7, 4808–4817 ; 2022.
- [49] : Thakore, I.M. ; Desai, S. Sarwade, B.D. & Devi, S. (1999). Evaluation of compatibility of poly (vinyl chloride) /starch acetate blends using simple techniques. Journal of applied polymer science, 71, 1851-1861.
- [50] : Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties, Oihana Gordobil Rafael Delucis , Itziar Egüés , Jalel Labidi industrial crops and products Volume 72, 15 October 2015, Pages 46-53.
- [51] : Interfacial improvements in a green biopolymer alloy of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and lignin via in-situ reactive extrusion Shupin Luo, Jinzhen Cao, and Armando G. McDonald ; ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2016.