

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



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

Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

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

Présenté par

AZIBA Selma & BAIRA Lynda

Thème

**Etude de l'Effet de la Fibre d'Agave Americana sur la Photooxydation
Accélérée de Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)**

Soutenue le 01/07/2024

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
ZEMBOUAI Idris	MCA	Université de Béjaia	Président
ZAIDI Lynda	MCB	Université de Béjaia	Examineur
KACI Mustapha	Professeur	Université de Béjaia	Encadrant
IDRES Celia	Docteur	Université de Béjaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

Au terme de la réalisation de notre projet de fin d'étude, nous remercions d'abord «Allah» le tout puissant, le miséricordieux, qui nous a donné le courage, la Santé et la patience pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à notre encadrant : le professeur « KACI Mustapha » pour son encadrement si précieux et enrichissant mais également pour les conseils et le soutien qu'il nous a accordé durant ce semestre.

Nos remerciements vont aussi à notre co-encadrante, le Dr « Idres Celia », pour sa disponibilité, ses conseils et son soutien, qui nous ont été d'une grande utilité.

Nos remercions aussi le président ainsi que les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer notre travail.

Nous adressons nos remerciements à tous les membres du Laboratoire des Matériaux polymères Avancés LMPA, les techniciens et ingénieurs des Laboratoires du département de Génie des Procédés, ainsi qu'au personnel du plateau technique du CRAPC de Bejaia. Enfin, à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail

Nous ne pouvons pas passer cette occasion sans exprimer nos remerciements à tous nos enseignants et enseignantes, qui nous ont accompagnés tout au long de ces cinq ans d'études, nous vous en serions toujours reconnaissantes

En dernier, un grand merci à nos familles, nos amis qui nous ont encouragé et soutenu durant ce dernier semestre

-Merci à vous tous-

Dédicace

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à :

Ceux qui me sont les plus chers au monde :

A mon père et ma mère

Qui par leurs efforts, leurs conseils, leur persévérance, m'ont permis d'arriver à ce niveau.

Je ne les remercierai jamais assez, que dieu vous protèges.

A mon frère et ma sœur, que dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A ma chère grand-mère, que dieu te bénisse.

A la mémoire de :

*Mon Grand-père **Bachir** qui nous a quittés, je te Porterai à tout jamais dans mon cœur.*

Toute ma famille

*Ma binôme **Lynda**, je la remercie d'avoir accepté de travailler avec moi.*

Aussi pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce travail.

***A mes chères copines : Lyna, Massilina, Viviane et Yasmine** qui ont toujours été à mes côtés, m'ont soutenu*

et ont supporté mes sauts d'humeur.

***A Madame ZAIDI**, je tenais à vous remercier de tout mon cœur pour le soutien dont vous m'avez prodigué.*

***A tous les enseignants** qui m'ont suivi durant mon parcours d'études,*

Je vous en serai toujours reconnaissante.

A toute la promotion génie des polymères 2024.

A tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.



-Selma-

Dédicace

Ce modeste travail, achevé avec l'aide de Dieu le tout puissant, est dédié :

À Mama et Papa, les deux êtres les plus chers au monde, qui par leurs sacrifices, leurs soutiens et encouragements, et leurs Duas que j'ai pu arriver à ce niveau. Que dieu vous garde pour moi.

*À mes chers : **Salim, Hakim, Karim et Lamine**, mes sources de courage et d'inspiration, je suis très chanceuse d'avoir des frères comme vous. Grand merci*

*À mes sœurs : **Zakia, Sabrina et Fahima**. Merci*

*À mes p'tites princesses et mes sources de joie : **Hanane et Yasmine**, que dieu vous protège et vous accorde la réussite dans vos études.*

*À la mémoire de ma grande mère « **Baya** » et mon oncle « **Abd Elkader** » reposez en paix, que dieu vous bénisse et vous accorde l'admission au paradis Incha-Allah.*

À toute ma famille.

*À ma précieuse binôme et copine **Selma** complice de longues heures de travail et de moments mémorables,*

*Et mes chères copines : **Lyna, Yasmine, Massilina et Viviane**,*

Merci de m'avoir soutenu et me reconforter dans les moments difficiles.

À tous les enseignants qui m'ont suivi tout au long de mon parcours d'études,

*Et particulièrement à **Madame L. ZAIDI**, je vous remercie pour vos encouragements constants et votre soutien moral qui m'ont toujours aidé pour trouver la motivation.*

Je vous en serai toujours reconnaissante

*À toute la promotion **génie des polymères 2024***



-Lynda -

Table des matières

<i>REMERCIEMENTS</i>	I
<i>DEDICACE</i>	II
TABLE DES MATIERES	IV
I. LISTE DES ABREVIATIONS	VI
II. LISTE DES FIGURES	VII
III. LISTE DES TABLEAUX	X
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1. LES BIOCOMPOSITES : BIOPOLYMERES/FIBRES NATURELLES.....	3
I.2. MATRICE NATURELLE.....	3
I.2.1. LES BIOPOLYMERES	3
I.2.2. LES POLYHYDROXYALCANOATES (PHAs)	4
I.2.3. LE POLY (3-HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYHEXANOATE) (PHBHHx)	6
I.3. RENFORT NATUREL	9
I.3.1. LES FIBRES NATURELLES.....	9
I.3.2. LES FIBRES D'AGAVE AMERICANA (AAF)	13
I.4. REVUES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE BIOCOMPOSITE : PHBHHx/AAF	17
CHAPITRE II : VIEILLISSEMENT PHOTO-OXYDATIF DES POLYMERES	19
II.1. GENERALITES SUR LE VIEILLISSEMENT DES POLYMERES	19
II.2. LE VIEILLISSEMENT PHOTO-OXYDATIF	20
A) LE VIEILLISSEMENT NATUREL	22
B) LE VIEILLISSEMENT ACCELERE.....	22
II.3. REVUES BIBLIOGRAPHIQUES SUR LE VIEILLISSEMENT PHOTOOXYDATIF DES BIOCOMPOSITES.....	23
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES	27
III.1. MATERIELS.....	27
III.1.1. POLY (3- HYDROXYBUTYRATE-CO-3-HYDROXYHEXANOATE) (PHBHHx)	27
III.1.2. LES FIBRES D'AGAVE AMERICANA (AAF).....	28
III.2. METHODE DE PREPARATION DES PLAQUES ET CARACTERISATION.....	29
III.2.1. ELABORATION DES MATERIAUX A BASE DE PHBHHx ET L'AGAVE AMERICANA	29
III.2.2. PREPARATIONS DES PLAQUES DE BIOCOMPOSITES.....	31

TABLE DES MATIERE

III.2.3. PROTOCOLE DE LA PHOTO-OXYDATION.....	31
III.2.4. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES ECHANTILLONS	34
CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION	37
IV.1. OBSERVATIONS DE VISU.....	37
IV.2. MICROSCOPIE OPTIQUE	38
IV.3. ANALYSE STRUCTURALE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (ATR-IR-TF).....	39
IV.4. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	48
IV.5. ANALYSE DE DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)	55
CONCLUSIONS	58
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	59

i. Liste des abréviations

AAF : Fibres d'Agave americana (Agave americana fibers)

ALF : Fibres de feuilles d'Agave (Agave Leaves Fibers)

ATG : Analyse thermogravimétrique

ATR-IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée

DRX : Diffraction des rayons X

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry)

DTG : Analyse thermogravimétrique différentielle (Differential thermal analysis)

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MEB : Microscope électronique à balayage

PHA : Polyhydroxyalcanoate

PHB : Polyhydroxybutyrate

PHBHHx : Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)

PHBV : Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)

PLA : Poly (Acide Lactique)

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique

SEPAP : Station d'Essai de Photo-vieillessement Accéléré des Polymères

Tf : Température de fusion

Tg : Température de transition vitreuse

UV : Ultraviolet

Xc : Taux de cristallinité

ii. Liste des figures

FIGURE I. 1 : CLASSIFICATION DES PRINCIPAUX POLYESTERS BIOSOURCES ET/OU BIODEGRADABLE 4

FIGURE I. 2 : INCLUSIONS DE PHB CHEZ AZOBACTER CHROOCOCCUM EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION.. 5

FIGURE I. 3 : STRUCTURE CHIMIQUE GENERALE DU PHA 5

FIGURE I. 4 : STRUCTURE CHIMIQUE DU PHBHHX 6

FIGURE I. 5 : QUELQUES EXEMPLES D'APPLICATION DE PHBHHX DANS DES DIFFERENTS DOMAINES 8

FIGURE I. 6 : CLASSIFICATION DES FIBRES VEGETALES 9

FIGURE I. 7 : COMPOSITION CHIMIQUE DES FIBRES VEGETALES (% MASSIQUE) (COMPOSANTS PRINCIPAUX) 10

FIGURE I. 8 : STRUCTURE CHIMIQUE DE LA CELLULOSE 10

FIGURE I. 10 : STRUCTURES CHIMIQUE DE L'HEMICELLULOSE XYLANE 11

FIGURE I. 9 : STRUCTURES CHIMIQUES DES UNITES DE BASE DE L'HEMICELLULOSE 11

FIGURE I. 11 : STRUCTURE CHIMIQUE DES UNITES COMPOSANT LA LIGNINE 12

FIGURE I. 12 : ILLUSTRATION D'UNE STRUCTURE POSSIBLE DE LA LIGNINE 12

FIGURE I. 13 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA PLANTE A LA CELLULE FIBREUSE 13

FIGURE I. 14 : FEUILLES DROITES CARACTERISTIQUES DE L'AGAVE AMERICANA 15

FIGURE III. 1 : STRUCTURE CHIMIQUE DE PHBHHX..... 27

FIGURE III. 2 : MELANGEUR INTERNE DE TYPE BRABENDER 30 EHT..... 29

FIGURE III. 3 : LES ECHANTILLONS ELABORES A BASE DU PHBHHX. 30

FIGURE III. 4 : LA PRESSE HYDRAULIQUE CARVER..... 31

FIGURE III. 5 : L'ENCEINTE SEPAP MHE AMETEK..... 32

FIGURE III. 6 : LES ECHANTILLONS FIXES DANS LES PORTES-ECHATILLONS..... 32

FIGURE III. 7 : LES PORTE-ECHANTILLONS FIXES DANS LA TOURELLE DE L'ENCEINTE..... 33

FIGURE III. 8 : LES PARAMETRES DE L'ENCEINTE SEPAP..... 33

FIGURE III. 9 : L'ENCEINTE APRES LA MISE EN MARCHE..... 34

FIGURE III. 10 : MICROSCOPE BIOLOGIQUE DE TYPE ISCOPE CONSTRATE DE PHASE EUROMEX. 34

LISTE DES FIGURES

FIGURE III. 11 : SPECTROPHOTOMETRE FTIR DE TYPE PERKINELMER SPECTROMETER.....	35
FIGURE III. 12 : INSTRUMENT D'ATG DE MARQUE SDT Q600 SIMULTANEE.....	35
FIGURE III. 13 : LA MACHINE DE DRX DE EMPYREAN NANO - MALVERN PANALYTICAL.	36
FIGURE IV. 1 : IMAGE PRISE POUR LES ECHANTILLONS DES TROIS FORMULATIONS A DIFFERENTS TEMPS D'EXPOSITION EN PHOTOOXYDATION ACCELEREE.	37
FIGURE IV. 2 : MORPHOLOGIE EN MICROSCOPE DE PHBHHx/AAF : (A) : A 0H, (B) : A 216H.	38
FIGURE IV. 3 : MORPHOLOGIE EN MICROSCOPE DU PHBHHx : (A) : A 0H, (B) : A 216H.	38
FIGURE IV. 4 : MORPHOLOGIE EN MICROSCOPE DE PHBHHx/AAF TRAITEE : (A) : A 0H, (B) A 216H.....	39
FIGURE IV. 5 : SPECTRE IRTF DU PHBHHx.....	39
FIGURE IV. 6 : SPECTRES IRTF DU PHBHHx, PHBHHx/AAF ET PHBHHx/AAF TRAITEE DANS LA REGION 3000-2800 CM-1.	40
FIGURE IV. 7 : SPECTRES IRTF DU PHBHHx, PHBHHx/AAF ET PHBHHx/AAF TRAITEE DANS LA REGION DES CARBONYLES.	41
FIGURE IV. 8 : SPECTRES IRTF DU PHBHHx, PHBHHx/AAF ET PHBHHx/AAF TRAITEE DANS LA REGION 1100-800 CM-1.....	41
FIGURE IV. 9 : SPECTRES IRTF DU PHBHHx AVANT EXPOSITION, APRES 120 ET 216 HEURES D'EXPOSITION DANS LA REGION 3000-2800CM-1.....	43
FIGURE IV. 10 : SPECTRES IRTF DU PHBHHx AVANT EXPOSITION, APRES 120 ET 216 HEURES D'EXPOSITION DANS LA REGION DES CARBONYLES.	43
FIGURE IV. 11 : SPECTRES IRTF DU PHBHHx AVANT EXPOSITION, APRES 120 ET 216 HEURES D'EXPOSITION DANS LA REGION 1100-800 CM ⁻¹	44
FIGURE IV. 12 : SPECTRES IRTF DU PHBHHx/AAF AVANT EXPOSITION, APRES 120 ET 216 HEURES D'EXPOSITION DANS LA REGION 3000-2800CM ⁻¹	44
FIGURE IV. 13 : SPECTRES IRTF DU PHBHHx/AAF AVANT EXPOSITION, APRES 120 ET 216 HEURES D'EXPOSITION DANS LA REGION 1100-800 CM ⁻¹	45
FIGURE IV. 14 : SPECTRES IRTF DU PHBHHx/AAF AVANT EXPOSITION, APRES 120 ET 216 HEURES D'EXPOSITION DANS LA REGION DES CARBONYLES.....	45
FIGURE IV. 15 : SPECTRES IRTF DU PHBHHx/AAF TRAITEE AVANT EXPOSITION, APRES 120 ET 216 HEURES D'EXPOSITION DANS LA REGION DES CARBONYLES.....	46
FIGURE IV. 16 : SPECTRES IRTF DU PHBHHx/AAF TRAITEE AVANT EXPOSITION, APRES 120 ET 216 HEURES D'EXPOSITION DANS LA REGION 3000-2800CM ⁻¹	46

LISTE DES FIGURES

FIGURE IV. 17 : SPECTRES IRTF DU PHBHHX/AAF TRAITEE AVANT EXPOSITION, APRES 120 ET 216 HEURES D'EXPOSITION DANS LA REGION 1000-800 cm^{-1}	47
FIGURE IV. 18 : UN MECANISME DE PHOTODEGRADATION DU PHBHHX	48
FIGURE IV. 19 : LES THERMOGRAMMES DE DE MASSE (ATG) DE LA FIBRE D'AGAVE AMERICANA TRAITEE ET NON TRAITEE	50
FIGURE IV. 20 : LES THERMOGRAMMES DE MASSE (ATG) DU PHBHHX SEUL ET DES BIOCOMPOSITES : PHBHHX/AAF ET PHBHHX/AAF TRAITEE.	50
FIGURE IV. 21 : THERMOGRAMMES DE MASSE ET DE DTG DE PHBHHX A DIFFERENTS TEMPS D'EXPOSITION EN PHOTOOXYDATION ACCELEREE.	52
FIGURE IV. 22 : THERMOGRAMMES DE MASSE ET DE DTG DE PHBHHX/AFF A DIFFERENTS TEMPS D'EXPOSITION EN PHOTOOXYDATION ACCELEREE.	53
FIGURE IV. 23 : THERMOGRAMMES DE MASSE ET DE DTG DE PHBHHX/AFF TRAITEE A DIFFERENTS TEMPS D'EXPOSITION EN PHOTOOXYDATION ACCELEREE.	54
FIGURE IV. 24 : DIFFRACTOGRAMME DRX DE PHBHHX A DIFFERENTS TEMPS L'EXPOSITION EN PHOOXYDATION.	55
FIGURE IV. 25 : DIFFRACTOGRAMME DRX DE PHBHHX NON EXPOSES ET EXPOSES A LA PHOTOOXYDATION PENDANT 192H.	56

iii. Liste des tableaux

TABLEAU I. 1 : DIFFERENTES UNITES MONOMERIQUES DES PHAs..... 6

TABLEAU I. 2 : PROPRIETES MECANIQUES DE PHBHHX ET PHB TIREES DE LA LITTERATURE [8].
..... 7

TABLEAU I. 3 : PROPRIETES THERMIQUES DE PHBHHX A DIFFERENTES FRACTION 7

TABLEAU I. 4 : COMPOSITION CHIMIQUE DES FIBRES D'AGAVE AMERICANA 16

TABLEAU III. 1 : LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DU PHBHHX. 27

TABLEAU III. 2 : CODE ET COMPOSITIONS DES FORMULATIONS DES BIOCOMPOSITES PHBHHX ET
PHBHHx/AAF..... 30

TABLEAU IV. 1: PROPRIETES THERMIQUES DU PHBHHX ET DES BIOCOMPOSITES DETERMINEES
PAR ATG ET DTG EN FONCTION DU TEMPS D'EXPOSITION EN PHOTOOXYDATION ACCELEREE.
..... 55

TABLEAU IV. 2 : RESULTATS DE CALCUL DE TAUX DE CRISTALLINITE A PARTIR DES
DIFFRACTOGRAMMES DRX..... 57

Introduction

Introduction

Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté sur les matières plastiques issues de ressources renouvelables pour substituer ceux issues de la pétrochimie. Cela, en raison des stocks pétroliers qui diminuent de plus en plus. En effet, les matériaux plastiques pétro-sourcés ont gagné en popularité en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leur légèreté et leurs cadences de fabrication élevée dans différents secteurs tels que l'emballage, le bâtiment, l'automobile, l'électronique ou encore le biomédical. Cette production massive a non seulement été bénéfique, mais a également conduit à une augmentation considérable des déchets dans l'environnement. Et pour mettre fin à ce problème de consommation, diverses solutions sont mises entreprises comme par exemple, le recyclage ou l'économie circulaire à travers une éco-conception des matériaux. Cette dernière consiste à développer et à améliorer des biopolymères biodégradables offrant des propriétés supérieures à celles des polymères conventionnels.

En parallèle, les exigences du monde moderne concernant les performances des matériaux polymères, ont orienté les chercheurs à concevoir une nouvelle classe de matériaux, en rassemblant à la fois la matrice polymère et le renfort biosourcé (fibres naturelles), sous la dénomination « **biocomposite** ».

La conception d'un produit en matériau polymère doit prendre en compte les effets du vieillissement de la matière, qui peut avoir une origine physique ou chimique au cours de son utilisation afin de les comprendre et de mieux les apprivoiser.

La photooxydation est un processus de vieillissement chimique qui affecte la structure des polymères lorsqu'il est exposé aux rayons ultraviolets en présence de l'oxygène.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail qui a pour objectif d'étudier l'effet de la fibre d'**Agave Americana** (AAF) qui est issue d'une source abondante et renouvelable sur le vieillissement photo-oxydatif accéléré d'un polyester bactérien qui appartient à la famille des polyhydroxyalcanoates (PHAs) appelé **Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)** (PHBHHx).

Ce manuscrit est structuré en deux parties :

1. Une étude bibliographique, organisée en deux chapitres :

Le premier chapitre, présente des généralités sur les biocomposites qui se compose d'une matrice naturelle à base de biopolymères, les polyhydroxyalcanoate (PHA), PHBHHx. Et un renfort naturel, les fibres d'Agave Americana (AAF)

INTRODCION

Le second chapitre traite le phénomène de vieillissement photo-oxydatif auquel les matériaux biocomposite sont soumis lors de leur utilisation.

2. Une étude expérimentale, organisée en deux chapitres :

Le premier, décrit les matériaux et les techniques expérimentales utilisés dans la réalisation de cette étude.

Le deuxième, présente les résultats obtenus et leurs discussions.

Enfin, une conclusion résumera les principaux résultats obtenus lors de ce travail, les conclusions tirées ainsi que les perspectives envisagées pour de futures études.

Chapitre I

Chapitre I : Revue Bibliographique

Dans ce chapitre nous allons présenter une synthèse bibliographique qui traite essentiellement des constituants issus de ressources renouvelables (matrice et charge). Il est divisé en deux parties. Dans un premier temps, les biocomposites sont brièvement décrits et les principales caractéristiques et propriétés du PHBHHx qui appartient à la famille des PHAs ainsi leurs domaines d'applications sont présentées. Dans la deuxième partie, quelques généralités sur les fibres naturelle notamment la fibre d'Agave Americana, c'est propriétés et leurs domaines d'utilisation.

I.1. Les biocomposites : biopolymères/fibres naturelles

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles : Un renfort qui assure la tenue mécanique et une matrice qui assure à la fois la protection, la cohésion de la structure et la transmission des contraintes vers le renfort [1].

Depuis quelques années, et suite à une volonté de préservation de l'environnement, l'utilisation des fibres végétales pour l'élaboration de matériaux dites biocomposites se développe très rapidement, offrant ainsi diverses possibilités en ce qui concerne la conception de structures, l'intégration de fonctions, les propriétés mécaniques et la réduction de masse [2]. La définition des biocomposites diffère sensiblement dans la littérature. Certains auteurs définissent les biocomposites comme des matériaux composites obtenus de renfort naturel et de matrice polymère issue préférentiellement de ressources naturelles. D'autres auteurs considèrent que la matrice doit être impérativement naturelle [3].

I.2. Matrice naturelle

I.2.1. Les biopolymères

Il existe de nombreux profits à tirer de la substitution des matériaux polymères issus de la pétrochimie par des polymères biosourcés, dits « biopolymères ». De nos jours ce terme comprend à la fois les polymères de ressources renouvelables et/ou les polymères biodégradables. **La figure I.1** présente une classification de ces polymères selon ces deux aspects.

- i.* L'aspect biosourcé est régi par la norme ASTM D6866-22 (2005). Les désignations « biosourcé », « issu de ressources naturelles », ou encore « issu de ressources renouvelables » font références aux différents types des polymères expliqué ci-après [4] :
 - Biopolymères naturels, présents dans la nature directement en tant que tels, ex. : L'amidon, la cellulose, les protéines, le collagène etc.

- Biopolymères synthétisés, le monomère est issu de la biomasse puis soumis à une réaction de polymérisation par les procédés classiques, tels que le polyacide lactique (PLA), le PET biosourcé, le polybutylène succinate (PBS)...
- Biopolymères microbiens, synthétisés par des micro-organismes à partir de différentes sources de glucose. Dans cette catégorie, les plus répandues sont les polyhydroxyalkanoates (PHA) [5].

Ces matériaux dits biosourcés ont été étudiés de façon intensive ces 20 dernières années, pour diverses raisons. Tout d'abord la prise de conscience quant à l'épuisement des stocks de pétrole, dont est issue la majorité des plastiques de commodité, a motivé la recherche de sources alternatives pour ces matériaux. De plus, face aux problèmes environnementaux que posent les déchets de ces derniers, des matériaux plus durables sont une solution indéniable [4].

- ii. L'aspect «biodégradabilité» est défini par la norme NF EN 13432 (2000). En effet, la biodégradabilité est la capacité d'un matériau à se dégrader par une attaque microbienne, afin de se convertir facilement en eau, CO₂ et/ou CH₄ et une nouvelle biomasse. Les polymères biodégradables peuvent être issus de ressources renouvelables (PLA) ou pétrochimiques (PCL) [4].

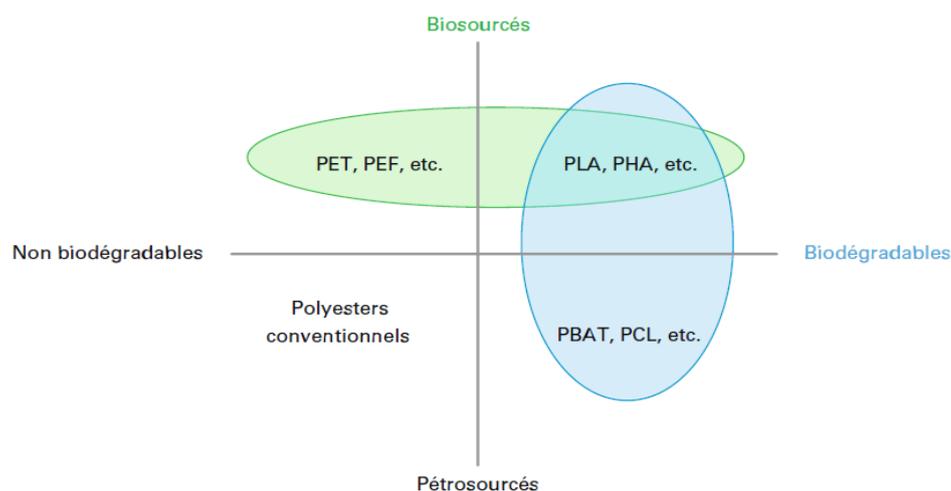


Figure I.1 : Classification des principaux polyesters biosourcés et/ou biodégradable [7].

I.2.2. Les polyhydroxyalcanoates (PHAs)

a) Historique

En 1926, le scientifique **Maurice Lemoigne** fut le premier à observer le polymère le plus courant des PHA, le poly (3-hydroxybutyrate) (PHB). Par la suite d'autres PHAs sont découverts par **Wallen et Rohwedder** en 1974, à côté du PHB tels que : le poly (3-hydroxyvalérate) (PHV), le poly (3-hydroxyhexanoate) (PHHx), et le poly (3-hydroxyheptanoate) (3HHP) [6].

b) Présentation

Les polyhydroxyalcanoates constituent une famille intéressante de bio-polyesters produits par fermentation de sucres ou de lipides [4]. Ils sont synthétisés et stockés dans le cytoplasme des cellules bactériennes, sous la forme d'inclusions insolubles comme le montre **la figure I.2**, par une grande variété de bactéries. Plus de 300 souches bactériennes sont capables de produire les PHA [7].

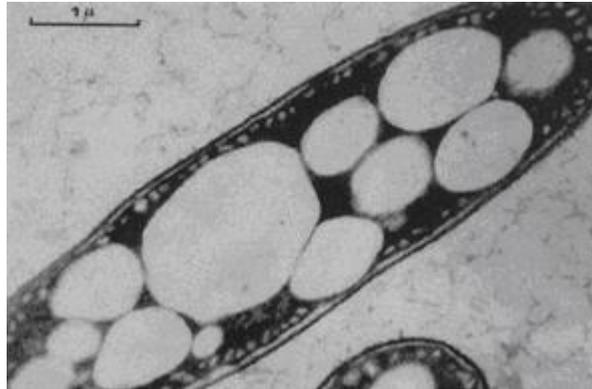


Figure I. 2 : Inclusions de PHB chez *Azobacter chroococcum* en microscopie électronique à transmission. [8].

c) Structure

Les PHA possèdent des chaînes latérales R sur leur chaîne principale de configuration de longueur variable dont la nature dépend du substrat carboné et de la souche bactérienne responsable de la synthèse.

Ces polymères présentent un caractère semi-cristallin en raison de leurs isotacticité, qui est due à la stéréospécificité des enzymes responsables de leur biosynthèse ; ce qui manifeste par ailleurs leurs caractère biodégradable [8].

La formule générale des PHAs est présentée dans **la figure I.3**.

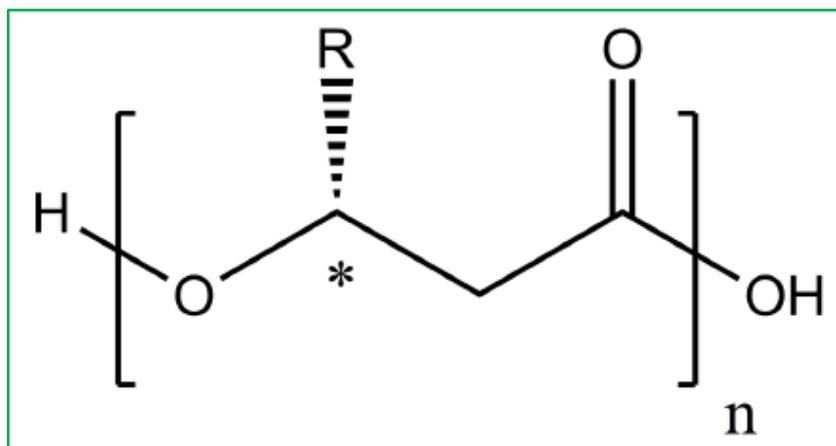


Figure I. 3 : Structure chimique générale du PHA [8].

Actuellement, environ 150 différents types de PHA ont été identifiés, avec des structures très diversifiées certains sont présentés dans **le tableau I.1**

Tableau I. 1 : Différentes unités monomériques des PHAs [6].

La chaîne latérale R	PHA	Acronyme
Hydrogène	- Poly -3-hydroxypropionate (3HP) - Poly -4-hydroxybutyrate (4HB) - Poly -5-hydroxyvalérate (5HV)	- PHP - P4HB - P5HV
Méthyle	Poly-3-hydroxybutyrate (3HB)	P3HB
Ethyle	Poly-3-hydroxyvalérate (3HV)	P3HV
Propyle	Poly-3-hydroxyhétécanoate (3HH)	P3HH
Pentyle	Poly-3-hydroxyoctanoate (3HO)	P3HO
Hexyle	Poly-3-hydroxynonanoate (3HN)	P3HN
Heptyle	Poly-3-hydroxydécanoate (3HD)	P3HD
Octyle	Poly-3-hydroxyundécanoate (3HUD)	P3HUD
Nonyle	Poly-3-hydroxydodécanoate (3HDD)	P3HDD

I.2.3. Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx)

a) Présentation

Le PHBHHx est un nouveau membre dans la famille des PHA, c'est un copolymère d'hydroxybutyrate (HB) et d'hydroxyhexanoate (HH). Sa formule chimique est représentée dans **la figure I.4.**

La teneur en hexanoate d'hydroxyle dans le copolymère garantit que le PHBHHx a une faible cristallinité, ce qui induit à un module de Young faible comparant à celui du PHB [9].

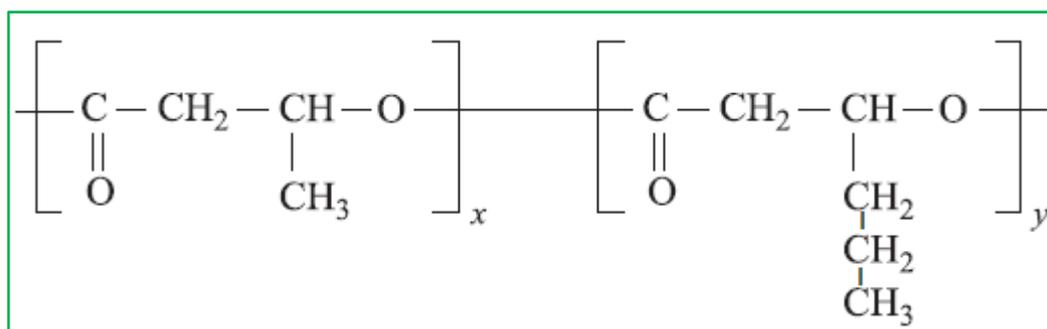


Figure I. 4 : Structure chimique du PHBHHx [10].

b) Propriétés de PHBHHx

Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) est considéré comme la troisième génération de PHA qui possède de bonnes propriétés thermomécaniques et physicochimiques. Ces dernières varient en fonction de la teneur molaire en monomère (HHx) [10].

Dans les tableaux I.2 et I.3, les propriétés mécaniques et thermiques du PHBHHx sont présentées en les comparant à celles du PHB et en fonction de la teneur en (HHx) dans le copolymère.

- Propriétés mécaniques :

Tableau I. 2 : Propriétés mécaniques de PHBHHx et PHB tirées de la littérature [8].

Composition en HHx	Module de Young (GPa)	Résistance à la traction (MPa)
PHB (0% en HHx)	3.5	40
PHBHHx 98.5% en HB/ 2.5 en HHx	0.6	43
PHBHHx 90% en HB/ 10% en HHx	0.2	21
PHBHHx 80% en HB/ 20% en HHx	0.1	20

Les propriétés mécaniques du PHB ($E = 3,5$ GPa, $\sigma_{rup} = 40$ MPa) sont proches de celles du polypropylène ($E = 1,7$ GPa, $\sigma_{rup} = 38$ MPa), toutefois, un peu plus rigide et plus cassant que le PP. L'introduction d'unités monomères 3-HHx déplace ces valeurs vers des valeurs plus basses ce qui implique que le PHBHHx est un polymère souple et ductile [8].

- Propriétés thermiques et cristallinité :

Tableau I. 3 : Propriétés thermiques de PHBHHx à différentes fractions [8].

Composition en HHx	(Tg) (°C)	(Tf) (°C)	(Xc) (%)
PHB	10	177	60
PHBHHx 98.5% en HB/ 2.5 en HHx	-4	177	42
PHBHHx : 90% en HB/ 10% en HHx	-1	127	(Non déterminé)
PHBHHx : 80% en HB/ 20% en HHx	4	152	18

Etant donné que le monomère HHx possède une chaîne latérale alkyle longue, il ne peut pas se cristalliser dans la chaîne polymère [11], de ce fait l'introduction de monomère HHx dans le PHB fait diminuer le taux de cristallinité du polymère, et par conséquent la diminution de la T_f et la T_g du polymère. Cette faible température de fusion de PHBHHx implique aussi une température de mise en œuvre assez faible comparant aux autres polymères [8].

- En plus des propriétés thermiques et mécaniques intéressantes, le PHBHHx présente d'autres propriétés avantageuses tels que la biocompatibilité, la bio-résorbabilité, la non-toxicité, une excellente biodégradation par rapport aux autres biopolymères (PHA, PLA et PCL). Cependant, il reste confronté à certains inconvénients tels que sa faible vitesse de cristallisation, ce qui a pour effet de limiter son utilisation à grande échelle dans divers champs d'applications [12].

c) Applications de PHBHHx

En raison de sa nature ductile, sa biocompatibilité et sa non-toxicité, le PHBHHx est actif dans des diverses applications industriels telles que le secteur biomédicale, la médecine et la chirurgie : en tant que vecteurs de médicaments biodégradables, dans la fabrication des fils de suture, implants, valves cardiaques, support de régénération osseuse, cartilagineuse ou le relargage contrôlé de principes actifs. Il est présent, à moindre mesure, dans d'autres domaines tels que l'emballage et l'agriculture : produits jetables comme des rasoirs, des couches, des sacs de courses, films de paillage biodégradables [10,13]

La figure I.5 représente quelques exemples d'application de PHBHHx dans des différents domaines.



Figure I. 5 : Quelques exemples d'application de PHBHHx dans des différents domaines [10,13].

I.3. Renfort naturel

I.3.1. Les fibres naturelles

Au cours de ces dernières années, l'exploitation des fibres naturelles comme renfort au sein des matériaux composites fait l'objet de nombreuses recherches, en raison de leur faible coût, leur biodégradabilité, leur légèreté avec de bonnes propriétés mécaniques. Ce qui fait d'elles de bons candidats pour substituer les fibres synthétiques dans des applications courantes [1,14].

Les fibres naturelles sont classées selon leur origine en trois catégories [14] :

- Les fibres naturelles d'origine végétales qui sont composées, entre autres, de cellulose.
- Les fibres naturelles d'origine animales qui se composent de protéines.
- Les fibres minérales (tels que les fibres de verre, les fibres de carbone,..)

Les fibres naturelles végétales eux même sont considérés comme des matériaux biocomposites, qui sont principalement constituées de fibrilles de cellulose imprégnées dans la matrice de lignine [14]. Les fibres végétales peuvent être classées selon la partie de la plante de laquelle elles sont extraites (graines, tiges, feuilles, racine et fruits ...) comme le montre **la figure I.6** [15].

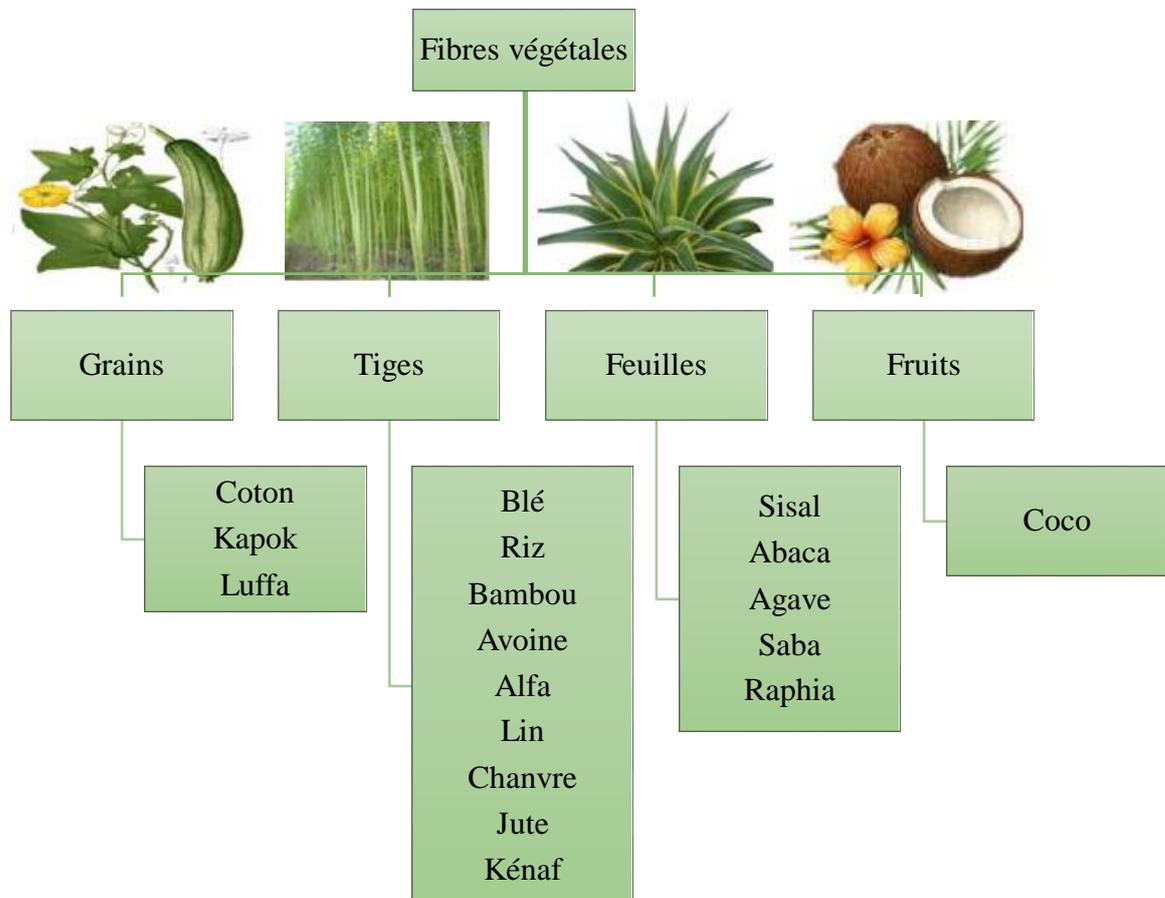


Figure I. 6 : Classification des fibres végétales [15].

a) Composition des fibres naturelles

Les fibres végétales sont constituées de polymères naturels qui leur confèrent leurs propriétés mécaniques intéressantes. Ceux-ci sont principalement, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine en plus des composés extractibles (cires, pectines) auxquels s'ajoute la matière inorganique en très faible quantité. **La figure I.7** représente la composition chimique de certaines fibres végétales telles que reportées dans la littérature [16].

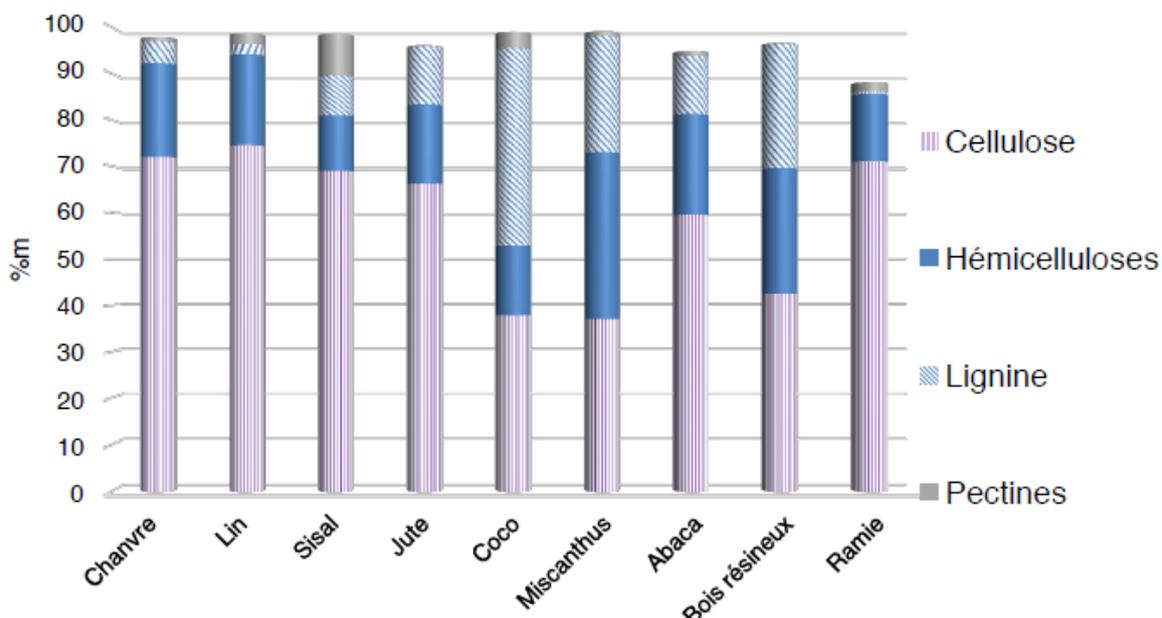


Figure I. 7 : Composition chimique des fibres végétales (% massique) (composants principaux) [16].

i. La cellulose : appartenant à la famille des polysaccharides, c'est le polymère le plus abondant dans la nature, elle est produite par photosynthèse [16]. Ce polymère semi-cristallin est d'un degré de polymérisation pouvant varier de 10000 à 15000 [17]. La cellulose se présente sous forme de macromolécules dont le monomère est le β -D-glucose. Ces unités sont liées entre elles par des liaisons β -1,4-glycosidiques générant une chaîne de polymère linéaire [16]. Chaque motif contient trois groupes d'hydroxyle, ce qui apporte à ce polymère la capacité de former des liaisons de type hydrogène et explique donc le caractère hydrophile de la cellulose [14].

La structure du cellulose est représenté dans **la figure I.8**.

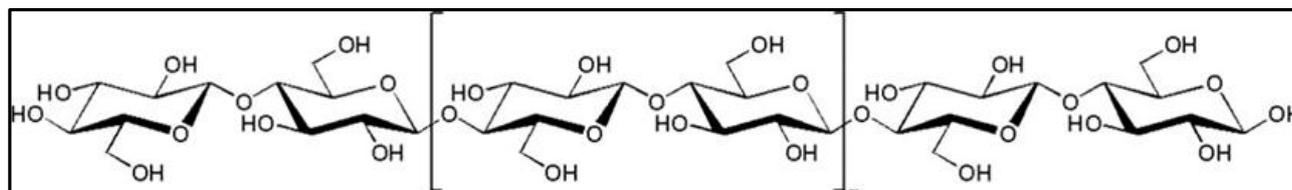


Figure I. 8 : Structure chimique de la cellulose [15].

ii. **L'hémicellulose** : est le polysaccharide le plus présent dans le règne végétale après la cellulose [16], il peut être constitué de plusieurs unités monomères saccharidiques de nature différentes contrairement à la cellulose qui est un homopolymère (**figure I.9**). Elle est principalement composée de xylose (**figure I.10**), d'arabinose, de galactose, de glucose, de mannose et d'acide uronique, et ces unités diffèrent selon l'origine végétale [18]. Ce biopolymère est composé de chaînes courtes et ramifiés avec un degré de polymérisation allant de 50 à 300, à l'origine de son caractère amorphe [16,18].

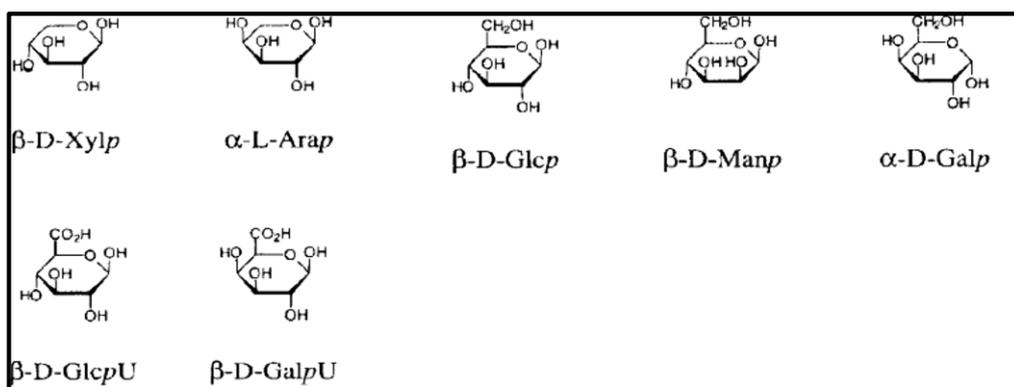


Figure I. 9 : Structures chimiques des unités de base de l'hémicellulose [18].

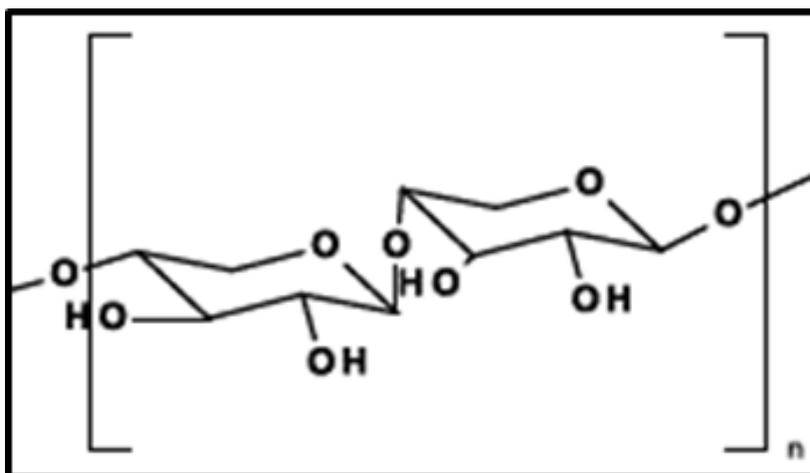


Figure I. 10 : Structures chimique de l'hémicellulose xylane [16].

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

iii. **La lignine** : c'est le troisième constituant de la fibre végétale qui confère la rigidité aux parois des plantes en incrustant la cellulose et l'hémicellulose. C'est un polymère de structure tridimensionnel complexe de poids moléculaire élevé [18,19] totalement amorphe et hydrophobe contrairement à la cellulose et l'hémicellulose [16]. La lignine résulte de la copolymérisation de trois monomères aromatiques, autrement appelés monolignols qui sont : l'alcool coumarique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique. (figure I.11) [16] [18]. La structure de la lignine est variable selon la nature de l'espèce végétale (figure I.12) [18].

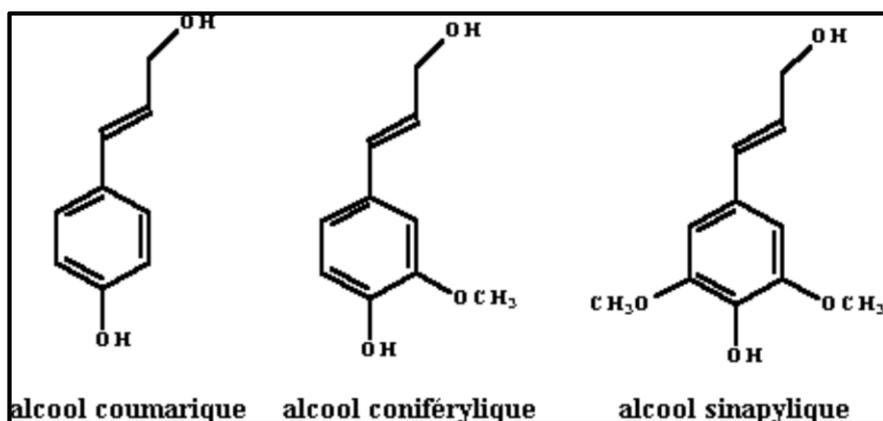


Figure I. 11 : Structure chimique des unités composant la lignine [18].

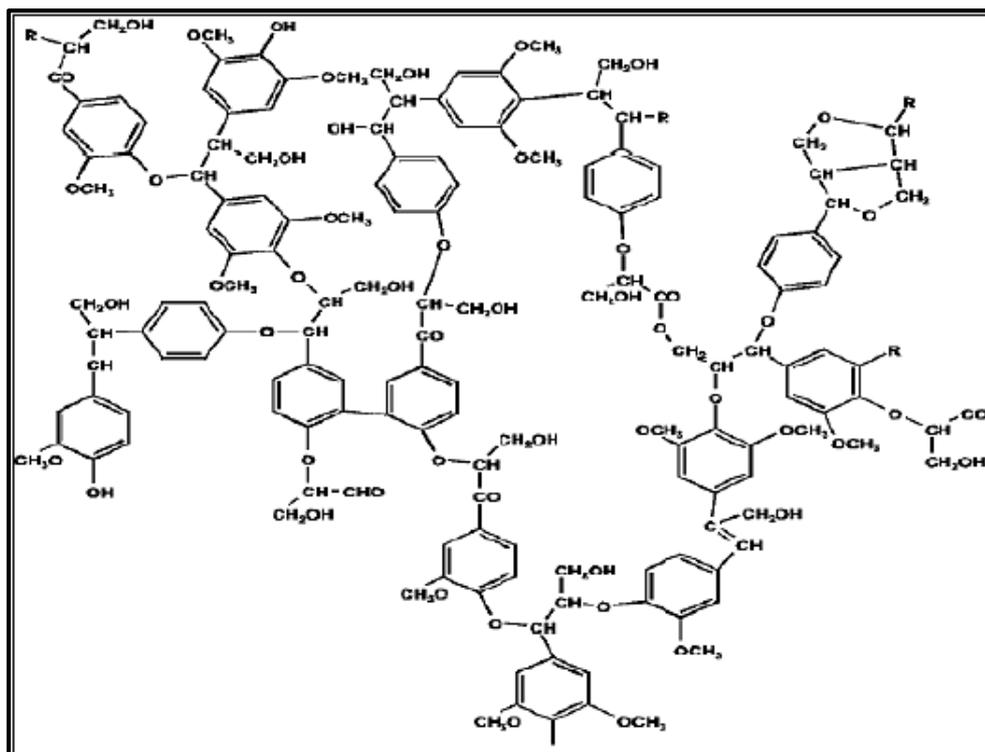


Figure I. 12 : Illustration d'une structure possible de la lignine [1].

b) Structure des fibres naturelles végétales

Les différents constituants de la fibre décrits précédemment s'organisent selon un schéma bien défini pour former une structure fibrillaire complexe [16,19]. Les macromolécules de cellulose s'associent et forment des microfibrilles de cellulose, dans lesquels les chaînes sont organisées en spirales en formant un angle avec l'axe de la fibre nommé angle microfibrillaire. Les microfibrilles s'associent à leur tour en formant des ponts avec l'hémicellulose et conduisant à des macrofibrilles, qui constituent les parois et les couches de la fibre [1] (**figure I. 13**). Celles-ci sont de l'extérieur vers l'intérieur : la paroi primaire, la paroi secondaire. La paroi secondaire elle-même est constituée des trois couches S1, S2 et S3 [20]. La cavité est quant à elle appelée Lumen [15]. En principe, la couche S2 est la partie la plus importante, la plus volumineuse des parois, la plus riche en cellulose et c'est elle qui impose majoritairement les propriétés mécaniques de la fibre. Cette couche elle-même peut se subdiviser en plusieurs couches très fines [1,18].

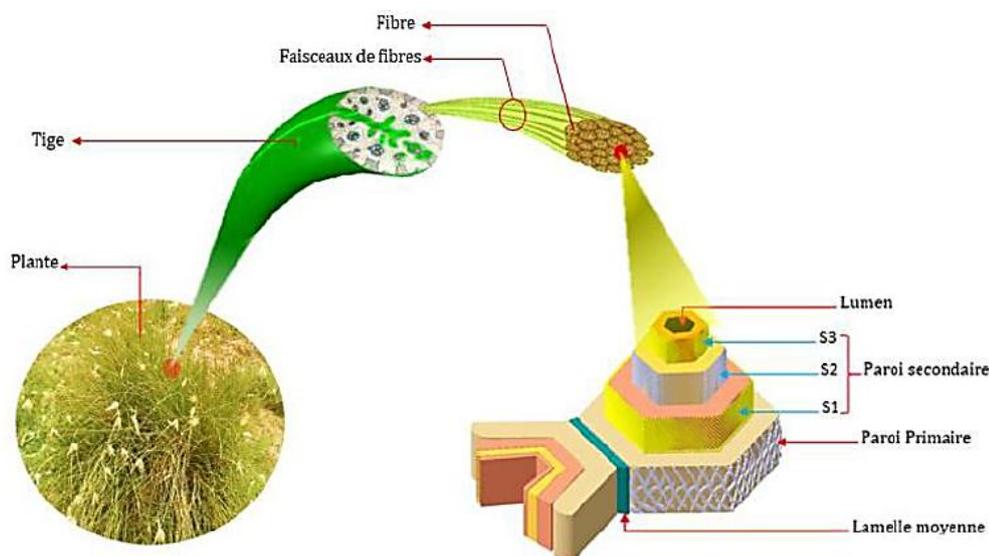


Figure I. 13 : Représentation schématique de la plante à la cellule fibreuse [15].

I.3.2. Les fibres d'Agave americana (AAF)

a) Présentation

Parmi les plantes les plus productrices de fibres qui sont disponibles en abondance on trouve l'Agave Americana, qui est considéré comme une ressource durable pour la fabrication et les applications techniques. L'Agave Americana également appelé « Fibres Pita » [21], est une plante monocotylédone de nature cellulosique, appartenant à la famille des agavacées (Agavaceae) [22,23].

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

La plante est typiquement d'Amérique centrale mais maintenant elle est cultivée dans le monde entier comme plante ornementale. Elle s'est naturalisée dans de nombreuses régions du monde. Elle a été introduite aux Açores et aux îles Canaries par les espagnols et les portugais, puis elle s'était bien établie en Méditerranée dans les années 1700 [21].

L'Agave Americana est une plante succulente horticole composée d'un rhizome qui donne une rosette de feuilles dense. Ces feuilles sont rigides contenant à leur extrémité une forte épine brune. La longueur de chacune de ces feuilles peut atteindre jusqu'à 2 m [15,23]. Certains Agave Americana ont de longues feuilles droites, d'autres ont des feuilles plus larges avec une forme lancéolée (**figure I.14**) [24]. C'est à partir de ces feuilles que les fibres sont extraites. Par ailleurs, toutes les autres parties peuvent être utilisées dans de nombreuses autres applications [21].

L'Agave Americana est monocarpique, elle peut être cultivée pendant plus de dix ans sans atteindre le stade de floraison. Chaque plante initialement établie dans une culture (plantes mères) produira en moyenne cinq plantes compensées (petites) par an, offrant ainsi la possibilité de propager des cohortes de plantes pour les récoltes futures et soutenant potentiellement une gestion durable [23].

Certaines espèces du genre Agave ont été cultivées commercialement tel que l'Agave Tequilana Weber var, l'Azul, qui a été sélectionné pour avoir un cycle de vie plus court que les autres variétés, l'Agave Fourcroydes Lemaire et Agave Sisalana Perrine, ont été sélectionnés pour leurs longues feuilles droites avec des fibres de haute qualité.

Selon **S.C. Davis** [24], les quatre pays qui ont produit le plus de fibre d'Agave en 2020, et pendant de nombreuses années auparavant, sont le Brésil, la Tanzanie, le Kenya et le Mexique. En outre, la Chine aussi enregistre le plus grand rendement par unité de superficie par rapport à tous les pays au cours des 30 dernières années.

Avec les conditions climatiques actuelles, l'Agave Americana pourrait être cultivée dans certaines des conditions les plus sèches du désert du sud-ouest des États-Unis, même dans les régions où l'on prévoit une sécheresse extrême (dans certaines parties de l'Australie, de l'Afrique et de l'Amérique du Sud) [23].

Les évaluations économiques du potentiel agricole de l'agave aux États-Unis indiquent que les coûts de main-d'œuvre nécessaires à la gestion de cette culture entravent la viabilité économique d'une production à grande échelle, Pour cela certaine mécanisation serait nécessaire pour une production commerciale rentable [23].



Figure I. 14 : Feuilles droites caractéristiques de l'Agave Americana [23].

b) Extraction des fibres

Le procédé d'extraction des fibres d'agave americana est similaire aux procédés d'extraction des autres fibres végétales issues des feuilles. L'objectif de ce procédé est de produire des fibres longues et rigides possédant des propriétés mécaniques meilleurs en éliminant les constituants non celluloses de la fibre (la pectine, les cires...) [15].

Les feuilles matures de la plante d'Agave Americana sont récoltées sur le terrain pour l'extraction des fibres. Toutes les feuilles situées à un angle inférieur à 45° par rapport à l'axe vertical de la plante, sont coupées de la plante au moyen d'un outil tranchant [19]. Une fois récoltée, les feuilles sont transportées vers une usine pour l'extraction des fibres. [21].

Il existe trois principales méthodes pour effectuer cette opération : l'extraction mécanique, l'extraction chimique et l'extraction biologique [25]:

- L'extraction mécanique : c'est une technique basée sur l'isolation des fibres mécaniquement c'est-à-dire à l'aide d'une machine. Plusieurs méthodes mécaniques sont utilisées tels que la méthode de teillage, déflexion, laminage, ...
- L'extraction chimique : c'est la séparation chimique de la cellulose des autres composants non celluloses de la fibre. Il existe plusieurs procédés d'effectuer cette extraction tels que le procédé de Kraft, procédé de Bisulfite,...

- L'extraction biologique : une technique naturelle basée sur l'utilisation d'agents microbiens ou des micro-organismes pouvant séparer la partie fibreuse de la plante en éliminant ses composants non-cellulosiques. Ce procédé est appelé également le rouissage. On distingue différents types de rouissage : rouissage à l'eau, rouissage à l'air,...

c) Propriétés des fibres d'Agave Americana

- L'Agave est caractérisé par une faible densité d'environ $1,36 \text{ g/cm}^3$ et une ténacité élevée de l'ordre de 16 à 41 cN/tex [21].
- Morphologie des fibres : La surface des fibres est recouverte de lignine, en l'éliminant les fibres deviennent flexibles, lisses et brillantes. Des observations au MEB de la surface des fibres d'Agave Americana ont révélé des stries longitudinales caractéristiques des fibres végétales longues [21]. Les fibres ultimes sont maintenues ensemble par des substances collantes et cireuses telles que la lignine, la pectine et les hémicelluloses. La surface des fibres est également recouverte de ces substances. Grâce à ce revêtement naturel, les fibres d'Agave Americana présentent une haute résistance lorsqu'elles sont exposées à l'influence de certains facteurs externes comme des agents chimiques faibles en milieux acides ou alcalins, ainsi qu'aux UV. Le diamètre moyen de ces fibres avoisine les $3,1 \mu\text{m}$. Le diamètre moyen est très petit par rapport à d'autres fibres naturelles comme le lin, le sisal et l'alfa. Cette structure particulière sera utilisée pour expliquer le comportement mécanique des fibres techniques. Donc les propriétés des fibres d'Agave Americana varient considérablement selon le grade ainsi qu'au sein d'une même feuille.
- Couleur : la couleur de la fibre d'Agave Americana va du blanc cassé au jaunâtre, en fonction de la technique de traitement et du temps de traitement utilisé pour l'extraction des fibres. La fibre rouie était noircie, ce qui peut être décoloré et prendre une couleur brun clair d'apparence naturelle, due à l'action bactérienne [21].
- Composition chimique : La composition chimique des fibres naturelles comme l'Agave Americana dépend de divers facteurs comme le type de sol utilisé, les conditions climatiques, l'âge des plantes [21]. Le tableau suivant présente la composition chimique des fibres d'Agave Americana selon **C.dres et al** [26].

Tableau I. 4 : Composition chimique des fibres d'Agave Americana [26].

Constituant	Pourcentage (%)
Cellulose	59
Hémicellulose	37,4 - 38,4
Lignine	2.5

- Effet de différents produits chimiques sur les fibres d'Agave Americana : Les fibres d'Agave Americana sont stables dans les acides et les bases faibles qui n'ont aucun effet sur leur structure et ténacité. Par conséquent, ces fibres peuvent être traitées en toute sécurité avec des agents de blanchiment, des détergents et des colorants de nature faiblement basique ou faiblement acide. Cependant, les bases et les acides forts, causent une dissociation ou une déformation de ces fibres, ceci s'explique par l'instabilité des liaisons qui relie les sous-unités (les fibres ultimes), ce qui entraîne donc une diminution de la résistance à la traction de ces fibres [21].

d) Utilisation de l'Agave Americana

Les fibres d'Agave americana ont longtemps été utilisées pour fabriquer des cordes et des ficelles pour des utilisations agricoles ou encore des filets, des tapis, des paillasons, des sacs, des rembourrages d'ameublement, des objets de décoration, vêtements et autres objets tissés. [24].

Depuis 1998, cette fibre a pu attirer l'attention des chercheurs grâce à ses propriétés intéressantes [19]. Elle présente aussi une activité antibactérienne contre quelques bactéries comme *Staphylococcus* spp, *Pseudomonas aeruginosa* et *Escherichia* et des effets molluscicides et insecticides [27].

La fibre d'Agave Americana peut également être utilisée à d'autres fins industrielles. Il peut y avoir une application potentielle dans les composites ainsi que dans les non-tissés, les bioplastiques, géotextiles, tapis, panneaux de fibres, jouets et meubles moulés [21].

I.4. Revues bibliographiques sur le biocomposite : PHBHHx/AAF

C. IDRES et al. [28] ont réalisé une étude qui vise à comprendre les effets de la fibre d'Agave americana (ALF) sur les propriétés thermiques, mécaniques et les propriétés de surface des biocomposites à base de PHBHHx à différents taux de charge en ALF (10, 20 et 30%).

- L'analyse thermogravimétrique montre que l'ajout de la fibre d'Agave abaisse la température de début de dégradation des composites d'environ 10°C par rapport au PHBHHx, et ce quel que soit le taux de charge.
- Le test de traction montre une augmentation significative du module de Young augmente proportionnellement aux taux de fibre, cela est dû au caractère rigide l'ALF. Toutefois, une réduction de la résistance à la traction et de la déformation à la rupture du PHBHHx avec l'ajout de la fibre est observée.
- Les propriétés de surface ont été étudiées en effectuant une mesure de l'angle de contact avec l'eau et mesure de l'énergie de surface. Les résultats obtenus confirment qu'il n'y a

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

pas d'effet significatif de la teneur en l'ALF sur l'angle de de contact ni sur l'énergie superficielle des biocomposites.

Chapitre II

Chapitre II : Vieillessement photo-oxydatif des polymères

Ce chapitre est consacré dans une première étape à une synthèse bibliographique qui présente les principales connaissances sur le vieillissement des polymères, plus essentiellement le vieillissement photooxydatif en conditions accélérées, également le mécanisme qui le représente.

En deuxième partie, ce chapitre porte quelques revues bibliographiques qui traitent le vieillissement photooxydatif des PHAs renforcé en fibres naturelles.

II.1. Généralités sur le vieillissement des polymères

Une utilisation prolongée des matériaux polymères est souvent entravée par le phénomène de vieillissement. Celui-ci se traduit par un changement lent et irréversible des propriétés chimiques, physiques et mécaniques à partir d'un point de référence. Ce changement peut résulter de modifications dans la composition, dans la morphologie ou encore dans la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique [29].

Ce phénomène de vieillissement implique la notion de « durée de vie » du matériau, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une propriété atteigne un seuil critique en dessous duquel le matériau ne remplit plus le cahier de charges (per ses propriétés fonctionnelles) [30].

Les effets du vieillissement des matériaux polymères doivent être pris en considération dès leur conception, afin d'assurer la conservation de ces propriétés et une bonne fonctionnalité du produit dans les conditions de service [29].

Différents facteurs peuvent impacter la durabilité d'un matériau, telles que : les conditions d'utilisation, les conditions climatiques auxquelles le matériau est soumis, les applications visées, ainsi que les conditions de mis en œuvre [28,29].

A partir de là, on distingue deux types de vieillissement des polymères : vieillissement physique et chimique.

- A. Le vieillissement physique : il est défini par tout changement dans les propriétés d'un matériau sans qu'il y ait une modification de sa structure chimique [31]. A titre d'exemple, les processus de relaxation structurale (augmentation de la compacité, modification de la conformation des chaînes), les phénomènes liés au transfert de masse (pénétration des solvants et migration des adjuvants) et les phénomènes de surface [29].
- B. Le vieillissement chimique : il se traduit par une évolution de la structure chimique du polymère sous l'influence de son environnement. Les causes majeures de dégradation sont : la concentration en oxygène, en eau, l'intensité lumineuse et les doses des

radiations ionisantes etc. La température et le temps ne sont jamais des causes de vieillissement mais ne font qu'accélérer les cinétiques [29].

D'après les facteurs principaux de dégradation chimique citées précédemment, différents mécanismes de vieillissement sont à dénombrer, tels que : le vieillissement thermo-chimique, le vieillissement photo-oxydatif, le vieillissement biologique ou biodégradation et l'hydrolyse.

II.2. Le vieillissement photo-oxydatif

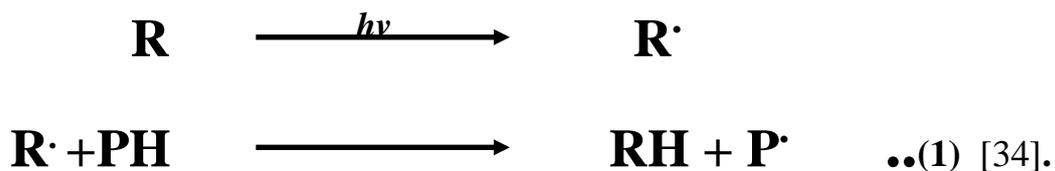
La photo-oxydation est une réaction similaire à la réaction de thermo-oxydation mais en diffère par la première étape puisque l'énergie nécessaire à l'amorçage n'est pas apportée par la chaleur mais par un photon [32].

Lors de l'exposition directe aux ultraviolets et l'oxygène, les matériaux polymères se dégradent en absorbant l'énergie lumineuse par les groupements chimiques photosensibles présents dans le polymère (dans sa structure moléculaire, dans les additifs ou dans les impuretés) [33]. Cette absorption conduit à une scission des chaînes macromoléculaires et la création de radicaux libres [32].

La cinétique de la photo-dégradation des matériaux polymères dépend de différents paramètres tels que la température, la pureté du polymère, l'épaisseur ou la section du matériau et la présence de stabilisants anti-UV [32]. La réaction de photo-oxydation est une réaction en chaîne et le mécanisme généralement admis et considéré pour la plupart des polymères est celui qui a été décrit par Bolland et Gee en 1946 :

II.2.1. Amorçage :

L'absorption de l'énergie lumineuse par des groupements photo-labiles va amener l'espèce absorbante à un niveau d'énergie plus élevée, c'est-à-dire à l'état excité. Cela, afin de donner à la molécule une réactivité qu'elle n'avait pas à l'état fondamental. Les molécules excitées résultantes de cette étape eux même vont amorcer d'autres réactions conduisant à des coupures de chaînes [29].



- R représente des potentiels défauts de structures du polymère, tels que des résidus catalytiques ou additifs sensibles.
- PH représente une chaîne polymère hydrogénée.
- $h\nu$ représente l'énergie émise par les rayons UV.

Les molécules excitées peuvent amorcer deux types de réactions en chaînes, responsables du photo-vieillissement :

- Des réactions désexcitations chimiques comme les réarrangements intramoléculaires, ruptures de chaînes ou photo-isomérisations.
- Des réactions désexcitations physiquement par des processus tel que la fluorescence, la phosphorescence etc.

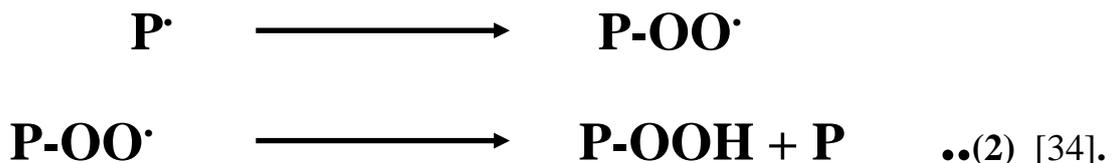
Exemple : le clivage photo-lytique provoque la coupure d'une chaîne macromoléculaire en deux chaînes plus courtes, radicalaires ou non.

Les processus de désexcitation les plus importants dans le cas du photo-vieillissement sont ceux conduisant à la formation de radicaux libres.

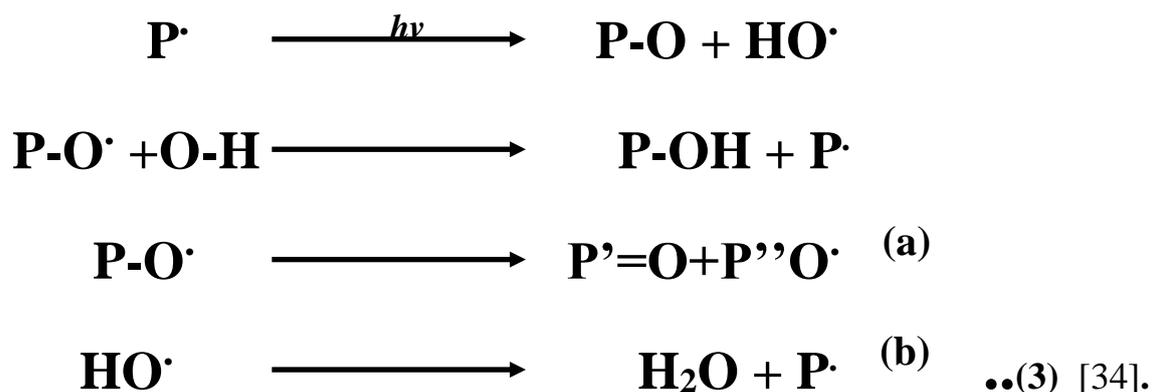
Exemple : la photosensibilisation résulte d'un transfert d'énergie. Une molécule absorbante A peut se désexciter en transférant de l'énergie à une autre molécule A non absorbante [29].

II.2.2. Propagation :

En présence du dioxygène de l'air, les radicaux formés par amorçage sont oxydés et conduisent par capture d'hydrogène du polymère, à des hydro-péroxydes (POOH) et donc à de nouveaux radicaux P°. Ces radicaux s'oxydent à leur tour et entretiennent ainsi la réaction de photo-oxydation [28].

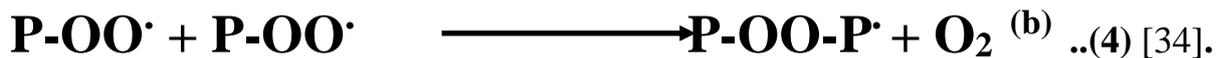


Les hydro-péroxydes formés sont très instables, aussi bien aux radiations UV qu'à la chaleur. Leur décomposition conduit à la création de deux sortes de radicaux : hydroxyyles OH° très réactifs pouvant intervenir dans d'autres mécanismes de dégradation, et alkoxy instables PO°, qui se décomposent à leur tour selon la réaction (3-a) et (3-b) [29].



III.2.3. Terminaison :

La propagation s'interrompt lorsque deux radicaux réagissent entre eux pour donner des espèces non réactives par dismutation (a) ou par recombinaison (b) [29].



Les réactions de photo-oxydation, qui comportent des étapes radicalaires sont activées par une élévation de température, ainsi d'autres facteurs qui sont susceptibles de jouer un rôle tel que : Cycle jour-nuit, Humidité, pluie et les polluants atmosphériques [29].

On trouve dans littérature deux méthodes pour effectuer une étude de vieillissement :

a) Le vieillissement naturel

Les agressions extérieures auxquelles les matériaux sont exposés au cours de leur cycle de vie entraînent des modifications dans leurs propriétés. En effet, les pluies acides, la pollution extérieure ou le développement de bactéries peuvent catalyser la cinétique de dégradation. De ce fait, les vieillissements naturels sont plus fiables quant à la représentation des conditions réelles.

Cependant, ce type de vieillissement est moins reporté dans la littérature, car son temps d'exposition nécessaire pour détecter une dégradation effective du matériau est très long. Par ailleurs, on peut remarquer que les travaux sur les vieillissements extérieurs de biocomposites incluent principalement des propriétés de surface et l'aspect visuel (couleur, brillance).

b) Le vieillissement accéléré

Des vieillissements accélérés incluant les paramètres rayonnement UV, température, humidité et / ou pulvérisation d'eau sont généralement réalisés en enceinte de vieillissement spécifique pour refléter les conditions extérieures auxquelles seront potentiellement soumis les biocomposites.

Des cycles de vieillissement sont répétés plusieurs fois pour correspondre à une durée totale de vieillissement souhaitée. Puisque les lampes intégrées dans ces enceintes doivent refléter la lumière solaire, le spectre des lumières artificielles doit correspondre à celui de la lumière solaire et être donc continu dans la gamme 300 à 400 nm. Trois types de sources UV sont

particulièrement utilisés. En effet, les chambres de photo-vieillissement ARTACC et SEPAP sont équipées d'une lampe à vapeur de mercure alors que les lampes fluorescentes sont favorisées dans l'enceinte QUV et les lampes à arc-xénon dans l'enceinte Xenostest. Les lampes les plus courantes ont des irradiances à 340 nm de 0,35 à 0,55 W.m⁻². Les résultats peuvent dépendre du type de lampe utilisé [16].

II.3. Revues bibliographiques sur le vieillissement photooxydatif des biocomposites

Dans cette partie, un bref aperçu de différents articles s'étant intéressé au vieillissement photooxydatif des biocomposites à base des biopolymères qui appartient à la famille des PHAs et des renforts naturels tels que la fibre d'Agave Americana.

K. IGGUI et al. [32,35] Se sont intéressé à l'étude des effets de la photo-oxydation accélérée sur un bionanocomposite à base de PHBV renforcé de Closite 30B. Des différentes techniques de caractérisations ont été utilisées.

- Le suivi des variations des poids moléculaires par chromatographie d'exclusion stérique montre une diminution des poids moléculaires en nombre (M_n) et en poids (M_w) accompagnée d'une augmentation de l'indice de polydispersité (I_p). Ces changements des poids moléculaires sont dus aux réactions de scission de chaîne.
- Les résultats de l'analyse de DSC montrent une diminution de la température de fusion avec l'augmentation de temps d'exposition aux UV. Cette baisse de température est liée à la diminution de masse molaire induite par la scission de chaînes ce qui est confirmé avec les résultats de la chromatographie. De plus, la température de cristallisation présente une diminution linéaire avec le temps d'exposition en photo-oxydation accélérée, attribuée à la destruction de l'ordre cristallin.
- Les résultats d'analyse ATG montre une diminution des températures de dégradation des échantillons avec l'augmentation des temps d'exposition (4500h). Cette diminution de la stabilité thermique en photo-oxydation est attribuée à la diminution de la masse molaire résultant de réactions de scission de chaînes.
- Les résultats des tests de traction montrent que les valeurs du module d'Young du PHBV restent assez constantes jusqu'à 880 h, puis diminuent progressivement avec l'augmentation des temps d'irradiation jusqu'à 4500 h. Le même effet est observé sur la contrainte et l'allongement à la rupture du PHBV. Les mêmes observations sont faites pour le bionanocomposite PHBV/3C30B.

- Une analyse MEB a été effectuée pour étudier la surface des échantillons après dégradation. Le PHBV qui est caractérisé par une surface lisse et homogène, après une durée de temps de 880 h d'exposition présente une morphologie irrégulière caractérisée par une surface totalement hétérogène et rugueuse. Pour l'échantillon PHBV/3C30B, il est caractérisé avant irradiation par une surface régulière qui s'explique par une dispersion homogène des particules d'argile dans la matrice PHBV. A partir de 880 h, les clichés MEB montrent des défauts importants sur la surface de fracture. Ces défauts sont principalement responsables de la perte de résistance à la traction et d'allongement à la rupture de l'échantillon.

Roberta K. Sadi et all [36] ont étudié L'effet des rayonnements UV sur les propriétés du poly (3-hydroxybutyrate) (PHB). Le but de ce travail est de suivre la dégradation du PHB lorsqu'il est exposé aux UV et à d'autres éléments météorologiques tels que la chaleur et l'humidité.

- Des analyses ont été réalisées par chromatographie d'exclusion stérique sur la surface des échantillons exposée aux UV où des Changements structurels ont été identifiés tels qu'une baisse dans le poids moléculaire, la température de fusion (T_m).
- Des analyses de DRX et DSC ont confirmé qu'il y avait une augmentation du degré de cristallinité du PHB.
- La chromatographie d'exclusion de taille (SEC), pour savoir si les réactions de réticulations étaient présentes, et par la une quantité de gel supérieure à 2 % a été déterminée pour les échantillons exposés pendant 12 semaines dans la chambre environnementale ce qui confirme l'existence de ses dernières.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN 1 H) ont été réalisées. Dans une comparaison des spectres FTIR du PHB non exposé et exposé pendant 6 et 12 semaines, un rapport entre l'absorbance de la région (intensité maximale à 1722 cm^{-1}) et l'absorbance d'un pic de référence choisit, ils ont constaté que l'indice des carbonyles augmente avec le temps d'exposition. Aussi pour le RMN 1 H Après exposition, les spectres ne présentaient qu'un seul nouveau pic, qui était attribué aux protons méthyle portant un groupe carbonyle par rapport au PHB non exposé.
- Les propriétés mécaniques en traction du PHB ont été mesurées avant et après exposition aux rayons UV pendant différents temps. Les auteurs ont observé que la résistance et la déformation à la rupture, la résistance aux chocs ont diminué avec le temps d'exposition, tandis que le module a présenté une légère augmentation qui peut s'expliquer par l'augmentation de la cristallinité observée avec l'exposition aux UV. Aussi la présence en

abondance des réactions de scission des chaînes que les réactions de réticulation ce qui fait des propriétés mécaniques du PHB diminuant principalement avec le temps d'exposition.

- la surface du PHB avec une couleur brune, est devenue complètement blanche, aussi des fissures formées sur la surface pendant 3 et 9 semaines d'exposition aux UV, qui font à leur tour augmenter la rugosité de la surface, ce qui entraîne une augmentation de la réflectance diffuse.

L'exposition du PHB pendant des durées plus longues aux rayons UV a provoqué plusieurs changements dans le matériau. Les résultats de différentes techniques de caractérisation utilisées ont également indiqué que ce matériau présente un profil de dégradation prononcé.

Chapitre III

Chapitre III : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous allons décrire les protocoles expérimentaux que nous avons suivis au cours de notre travail. Tout d'abord nous allons présenter les matériaux utilisés pour la préparation des différentes formulations de biocomposites, le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) et les fibres d'Agave Americana (AAF). Ensuite nous détaillerons les conditions d'essais du vieillissement photo-oxydatif accéléré à l'aide d'une enceinte SEPAP (12/24). Enfin, nous présenterons un bref aperçu sur les différentes techniques de caractérisations utilisées afin d'évaluer l'effet du vieillissement sur les propriétés structurales et fonctionnelles des biocomposites.

III.1. Matériels

III.1.1. Poly (3- hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx)

PHBHHx (**Figure III.1**), contenant 11% en poids d'hydroxyhexanoate (HHx), est fourni en granulés par Kaneka Corporation (Westerlo-Oevel Belgique) et commercialisé sous le nom Aonilex X151A. Il se présente sous forme de granulés de couleur blanche. Il est utilisé comme matrice et ses principales caractéristiques sont présentées dans **le tableau III.1**.

Tableau III. 1 : Les caractéristiques physiques du PHBHHx.

Taux de cristallinité X _C (%)	Température de fusion (°C)	Température de transition vitreuse (°C)	Densité (g.cm ³)
34	130	-0.2	1,19

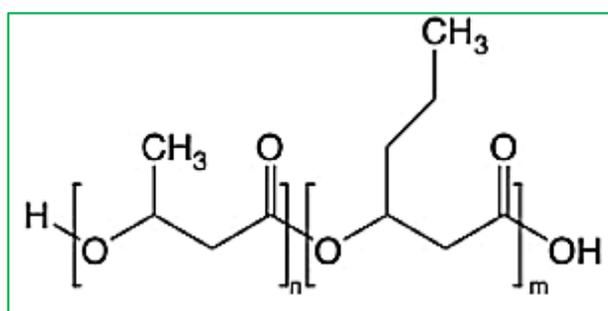


Figure III. 1 : Structure chimique de PHBHHX.

III.1.2. Les fibres d'Agave Americana (AAF)

Deux types de fibres d'Agave americana sont utilisées pour renforcer les biocomposites : la fibre d'Agave americana non traitée et la fibre d'Agave Americana traitée au Bicarbonate de sodium.

Dans cette section, les protocoles d'extraction et de traitement des fibres sont décrits.

a) Procédure d'extraction de la fibre

Les fibres d'Agave Americana (AAF) utilisés dans l'élaboration des biocomposites sont extraites des feuilles d'Agave Americana récoltées localement à l'aide d'un processus de rouissage à l'eau selon la procédure proposée par **Mannai et al.** [37], qui s'effectue comme suit :

- Les feuilles d'Agave Americana lavés et découpés au préalable, sont immergés dans un bain d'eau bouillante pendant 2h.
- Les morceaux récupérés sont placés dans un récipient fermé pendant 15 à 20 jours.
- Les couches fibreuses libérées sont ensuite lavées avec de l'eau distillée.
- Séchage à une humidité moyenne de 25 % et à une température moyenne d'environ 24 °C pendant 7 jours.

b) Traitement des fibres au Bicarbonate de sodium

Le traitement des fibres est réalisé afin d'éliminer l'hémicellulose et partiellement ou totalement la lignine de la fibre, en préparant une solution aqueuse de sodium bicarbonate (10% en poids). Ensuite, les fibres sont trempées dans la solution avec pendant 48h. Après cela, les fibres sont rincées à l'eau distillée et séchées dans une étuve à air chaud à 80°C pendant 12h [38].

III.2. Méthode de préparation des plaques et caractérisation

III.2.1. **Elaboration des matériaux à base de PHBHHx et l'Agave Americana**

Trois formulations différentes à base de PHBHHx ont été élaborées par voie fondu à l'aide d'un mélangeur interne de marque Brabender 30EHT. Ce dernier est présenté dans **la figure III .2**. Il est composé principalement de deux rotors tournant en sens contrarotatif et d'une chambre de mélange (dont la capacité est de 35 Cm³) dans laquelle la matière est introduite [39].



Figure III. 2 : Mélangeur interne de type Brabender 30 EHT.

Le polymère en granulés et les fibres (qui sont déjà coupés à l'aide d'un sécateur) ont été préalablement séchés dans une étuve à 70 °C pendant 24H. Cette étape sert à minimiser l'effet de l'humidité et de l'hydrolyse.

Les trois formulations (PHBHHx seul et biocomposites à un taux de charge de 30% en masse) sont préparées au moyen d'un mélangeur interne de type Brabender 30EHT à une température de chauffage de 140°C, une vitesse de rotor de 50 tr/min pendant 8 min.

Après le malaxage les matériaux ont été récupérés (à un état fondu) puis refroidit à température ambiante.

CHAPITRE III : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les codes et la composition du PHBHHx pur et des échantillons biocomposites sont indiquées dans le **tableau III. 2**.

Tableau III. 2 : code et compositions des formulations des biocomposites PHBHHx et PHBHHx/AAF.

Code	PHBHHx	PHBHHx/AAF	PHBHHx/AAF.traitée
PHBHHx (%en masse)	100	70	70
Taux de fibres (% en masse)	0	30	30
Désignation	PHBHHx	PHBHHx renforcé de fibre d'Agave Americana	PHBHHx renforcé de fibre d'Agave Americana traitée au Bicarbonate de Sodium

Les échantillons résultants sont présentés les figures au-dessous (**Figure III.3**).



Figure III. 3 : Les échantillons élaborés à base du PHBHHx.

III.2.2. Préparations des plaques de biocomposites

Des plaques sont élaborés à l'aide d'une presse à chaud Carver® présentée en **figure III.4**.



Figure III. 4 : La presse hydraulique Carver.

Les matériaux résultants de l'étape précédente ont été broyés et compressés dans la presse à 150°C comme suit : pour chaque formulation (PHBHHx, PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF.traitée), les granulés ont été préchauffés sans pression pendant 3 min, suivi d'une compression pendant 2 min sous 10 tonnes métriques avec un cycle de dégazage pendant 30 s pour obtenir après 20 min de refroidissement des plaques d'1 mm d'épaisseur.

III.2.3. Protocole de la photo-oxydation

Le vieillissement photo-oxydatif du PHBHHx et des biocomposites PHBHHx-AAF est effectué dans une enceinte de photo-vieillissement de type SEPAP 12/24 (SEPAP MHE AMETEK). C'est un dispositif pour reproduire le vieillissement photo-oxydatif des polymères dans des conditions accélérées dans le but de comprendre les mécanismes de vieillissement des matériaux polymères. L'enceinte est disponible au Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) à l'université de Bejaia.

Cet appareil est équipé d'une lampe à arc à vapeur de mercure de type moyenne pression (1000 W) dont l'enveloppe en verre borosilicaté filtre les longueurs d'onde inférieures à 295 nm.

A l'aide d'une tourelle rotative, les échantillons à vieillir sont suspendus verticalement. Comme ces derniers ne pouvant pas être vieillis verticalement, un porte-échantillon est utilisé qui permet de les laisser à l'horizontale [40] [41].



Figure III. 5 : L'enceinte SEPAP MHE AMETEK.

Les plaques préparées sont découpées de manière à pouvoir les placer dans le porte-échantillons, puis fixés dans la tourelle de l'enceinte (**figure III.6 et figure III.7**).

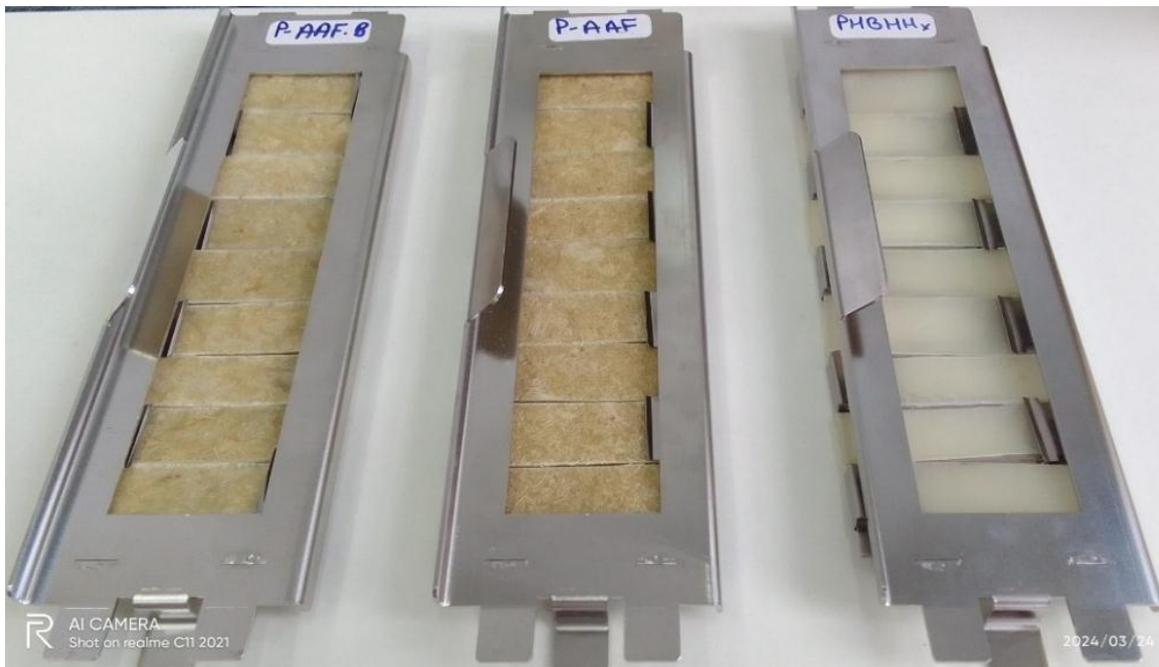


Figure III. 6 : Les échantillons fixés dans les portes-échantillons.



Figure III. 7 : Les porte-échantillons fixés dans la tourelle de l'enceinte.

L'enceinte SEPAP est ensuite programmée à une température de 60 °C avec une puissance de 300 W/m² et une longueur d'onde entre 290-420 nm (figure III.8).

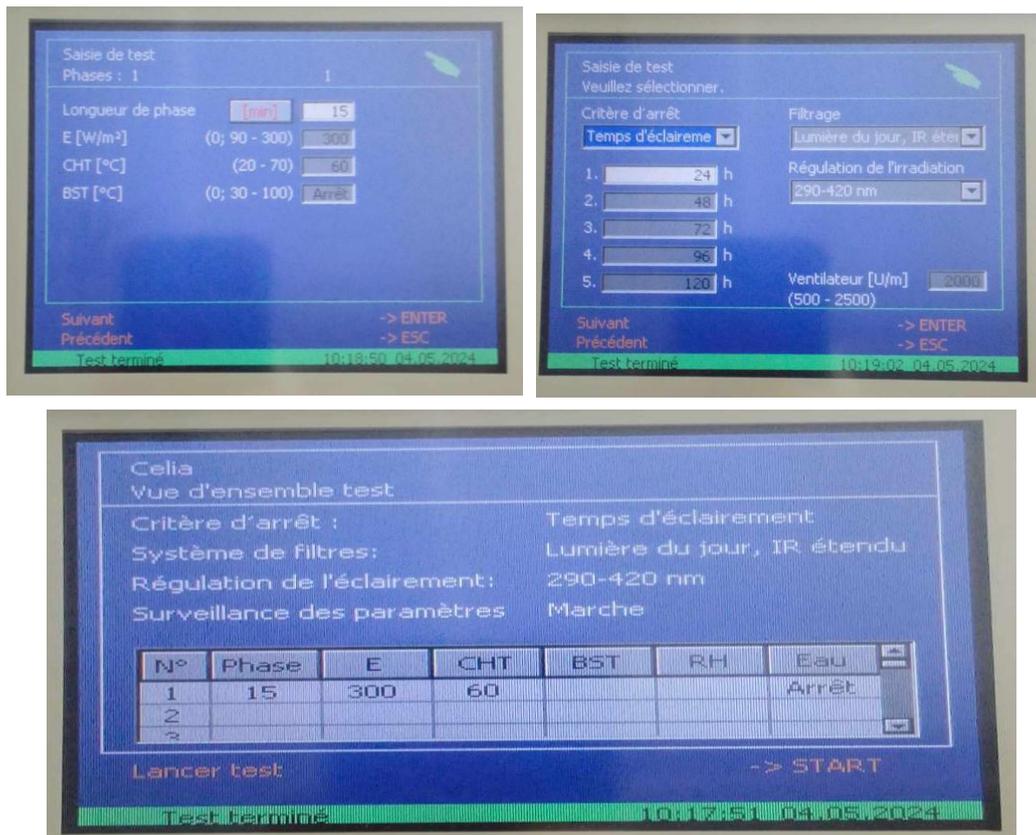


Figure III. 8 : Les paramètres de l'enceinte SEPAP.

Cette exposition accélérée aux UV est réalisée pendant 216H, en faisant des prélèvements chaque 24H. La **figure III.9** montre des images de l'enceinte SEPAP après la mise en marche.

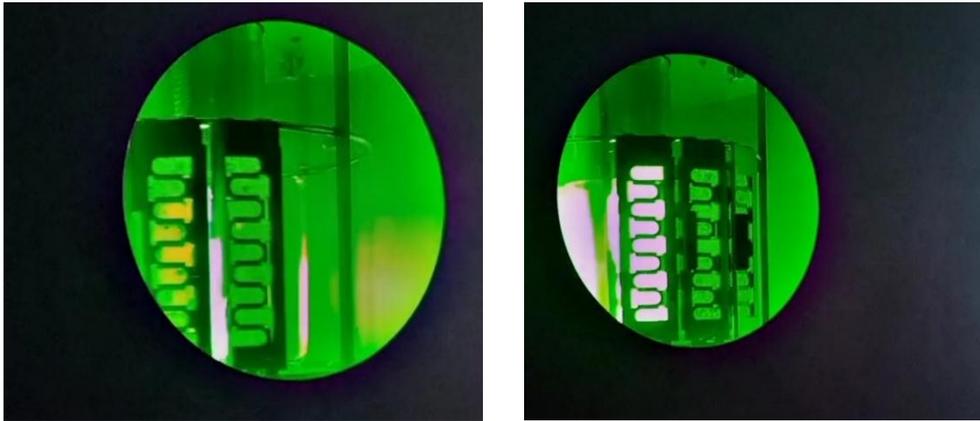


Figure III. 9 : L'enceinte après la mise en marche.

III.2.4. Techniques de caractérisation des échantillons

Microscopie optique

La morphologie des matériaux est évaluée sur a base des images obtenues en utilisant un microscope biologique de type iSCOPE Constrate de Phase EUROMEX (**figure III.10**). Les images sont enregistrées avec un agrandissement de $\times 100$ et $\times 400$.



Figure III. 10 : Microscope biologique de type iSCOPE Constrate de Phase EUROMEX.

Spectroscopie IRTF

Les spectres d'infrarouge à transformée Fourier du polymère vierge et des biocomposites avant et après la photo-oxydation ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre de marque PerkinElmer spectrometer. Les spectres ont été enregistrés en mode transmission dans le domaine 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} et ce avec une résolution de 8 cm^{-1} et 5 scans.



Figure III. 11 : Spectrophotomètre FTIR de type PerkinElmer Spectrometer.

Analyse thermogravimétrique ATG

La stabilité thermique des échantillons avant et après le vieillissement est déterminée en effectuant une analyse thermogravimétrique à l'aide d'un instrument de type SDT Q600 simultanée (**figure III.13**). Les thermo-grammes sont enregistrés sur une plage allant de 22°C à 800°C avec une vitesse de chauffe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère inerte.



Figure III. 12 : Instrument d'ATG de marque SDT Q600 simultanée.

Diffraction de rayons X

Cet analyse est réalisé à l'aide d'un diffractomètre de type Empyrean Nano - Malvern Panalytical (**figure III.14**). L'acquisition du diffractogramme est effectuée à des angles $2\theta = 10^\circ$ à 80° , le type de balayage est continu avec un pas de $0,35^\circ$.



Figure III. 13 : La machine de DRX de Empyrean Nano - Malvern Panalytical.

Chapitre IV

Chapitre IV : Résultats et discussion

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de notre travail sur la photo-oxydation accéléré du PHBHHx, les biocomposites PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF traitée au bicarbonate de sodium à 30% massique en fibre (AAF).

Dans un premier temps une analyse sur la morphologie des matériaux est effectuée à l'aide d'un microscope optique. Puis nous allons procéder à la caractérisation du PHBHHx par diffraction des rayons X (DRX). Ensuite on procédera à l'étude des effets du vieillissement : sur la structure chimique à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode (ATR-IRTF), sur la stabilité thermique par analyse thermogravimétrique (ATG)

IV.1. Observations de visu

La surface des échantillons présente des changements au cours du temps sous l'effet du vieillissement photo-oxydatif d'une manière bien remarquable à l'inspection visuelle pour les trois formulations comme le montre **la figure IV.1**. En effet une diminution de la transparence du PHBHHx seul est observée. En effet, le logo de l'université est de moins en moins visible à mesure que le temps d'exposition augmente. Toutefois, un éclaircissement de la couleur des échantillons des deux autres formulations : PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF traitée au boude 216H.

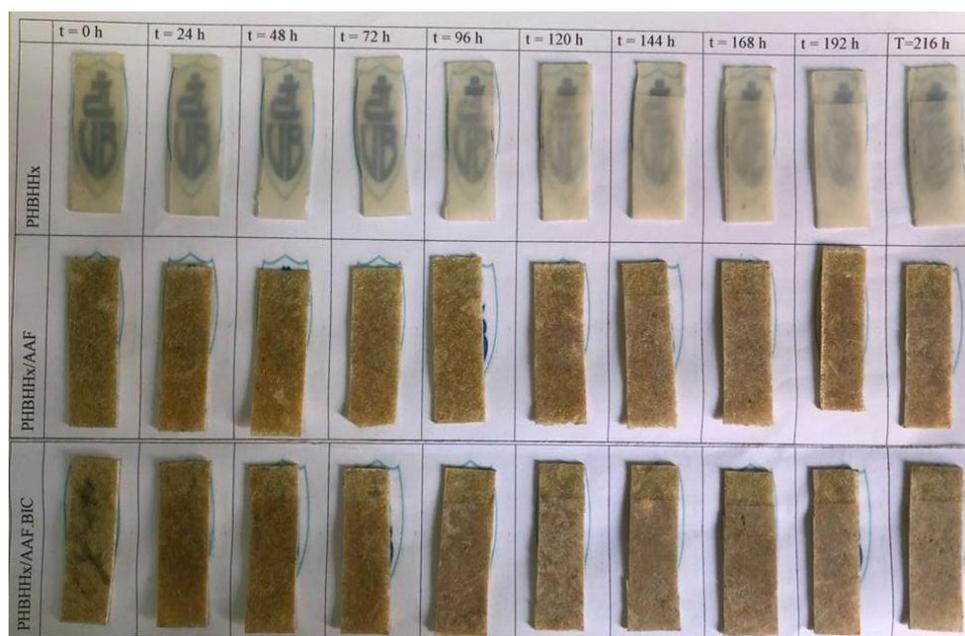


Figure IV. 1 : Image prise pour les échantillons des trois formulations à différents temps d'exposition en photooxydation accélérée.

IV.2. Microscopie optique

Une enquête morphologique est effectuée à l'aide d'un microscope optique avec un grossissement de 100. Les **figures IV.2, IV.3 et IV.4** montrent les morphologies des échantillons à différents temps de vieillissement.

Les **figures IV.2 (a), IV.3 (a) et IV.4 (a)** représente les trois formulations avant exposition à la photo-oxydation. Les **figures IV.2 (b), IV.3 (b) et 4 (c)** représente les trois formulations après vieillissement (au bout de 216H) où l'apparition des irrégularités et/ou des fissures à la surface des échantillons est remarqué en comparant avec les échantillons à 0H.

Les fissures sont plus prononcées dans les formulations PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF traité sous forme de trous à travers lesquels la lumière peut diffusée, que le PHBHHx seul qui présente des rayures.

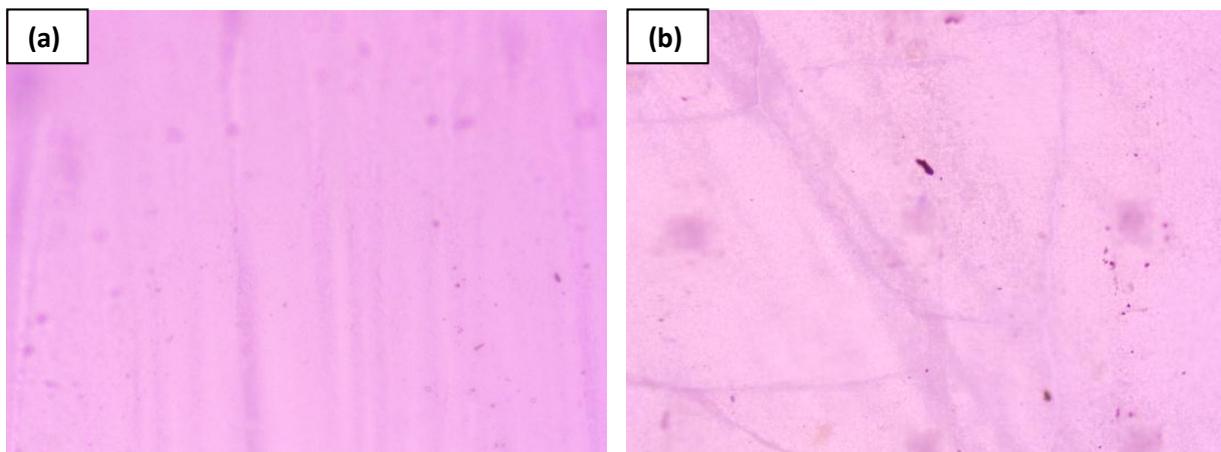


Figure IV. 3: Morphologie en microscope du PHBHHx : (a) : à 0H, (b) : à 216H.

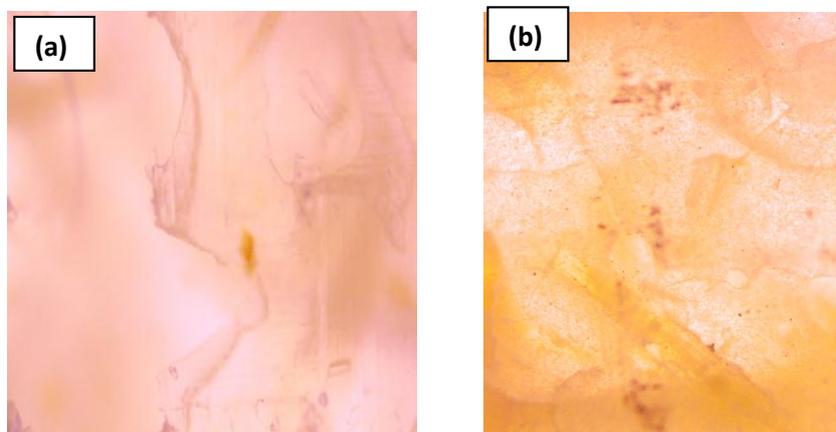


Figure IV. 2 : Morphologie en microscope de PHBHHx/AAF : (a) : à 0H, (b) : à 216H.

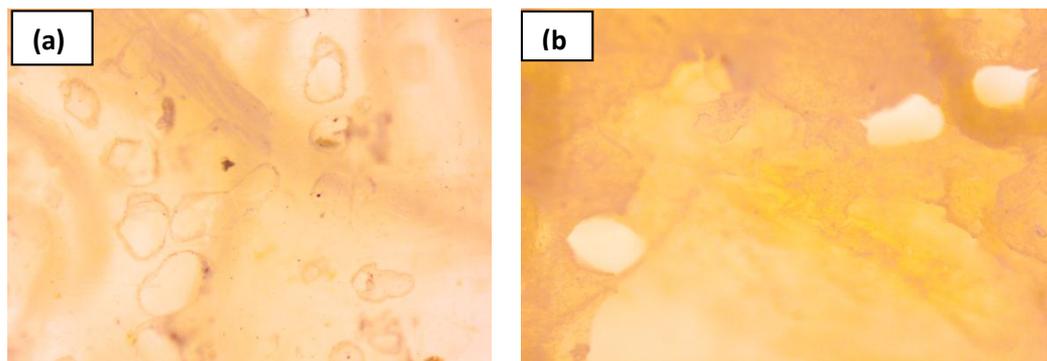


Figure IV. 4: Morphologie en microscope de PHBHHx/AAF traitée : (a) : à 0H, (b) à 216H.

IV.3. Analyse structurale par spectroscopie infra-rouge (ATR-IR-TF)

La spectroscopie ATR-IRTF a été utilisée pour suivre les changements dans la structure chimique des trois formulations PHBHHx, PHBHHx/AAF, PHBHHx/AAF traitée à des différents temps de vieillissement par l'apparition, la disparition ou encore le déplacement des bandes caractéristiques. Quantitativement, un accroissement de l'intensité des pics peut être observé traduisant une augmentation de la concentration de l'espèce concernée. A cet égard les **figures IV.9- IV.17**, présentent les spectres IRTF des trois formulations au cours du vieillissement photo oxydative.

Avant de discuter des changements de structure, on présente le spectre de PHBHHx (**figure IV.5**) afin de mettre en avant les groupements fonctionnels qui les composent.

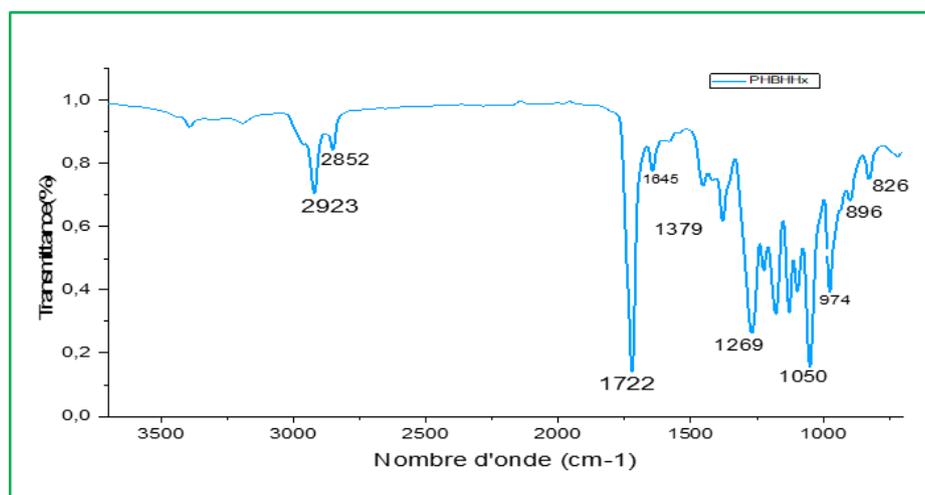


Figure IV. 5 : Spectre IRTF du PHBHHx.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

L'exploitation du spectre de PHBHHx indique les bandes d'absorptions suivantes :

- Les pics situés à 2923 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétrique du groupement CH_3 , d'élongation symétrique du groupement CH_2 et CH_3 .
- Le pic situé à 1722 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}=\text{O}$ du groupement carbonyle $\text{C}=\text{O}$ des esters.
- Le pic à 1645 cm^{-1} est attribué aux composés carbonyle α,β -insaturé.
- Le pic situé à 1379 cm^{-1} est attribué aux vibrations de déformation des C-H .
- Le pic centré à 1269 cm^{-1} qui est affecté aux vibrations d'élongation de groupement C-O dans l'alcool.
- Le pic localisé à 1050 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation des groupes $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$ dans l'alcool.
- Les pics situés à 974 cm^{-1} , 896 cm^{-1} et 826 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons C-H .

Pour montrer l'influence de l'ajout de la fibre AAF et la fibre AAF traitée, les spectres du PHBHHx et de ses biocomposites PHBHHx/AAF, PHBHHx/AAF traitée sont montrés dans trois parties différentes : une première région entre $3400\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (**figure IV. 6**), région - carbonyle entre $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ (**figure IV. 7**) et la région des faibles fréquences $1100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (**figure IV. 8**).

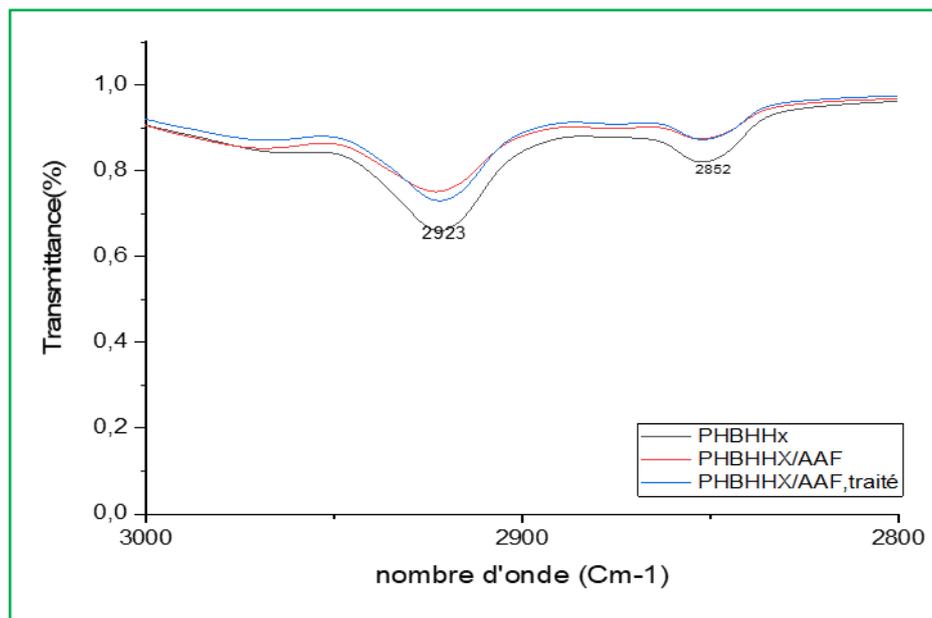


Figure IV. 6 : Spectres IRTF du PHBHHx, PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF traitée dans la région $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$.

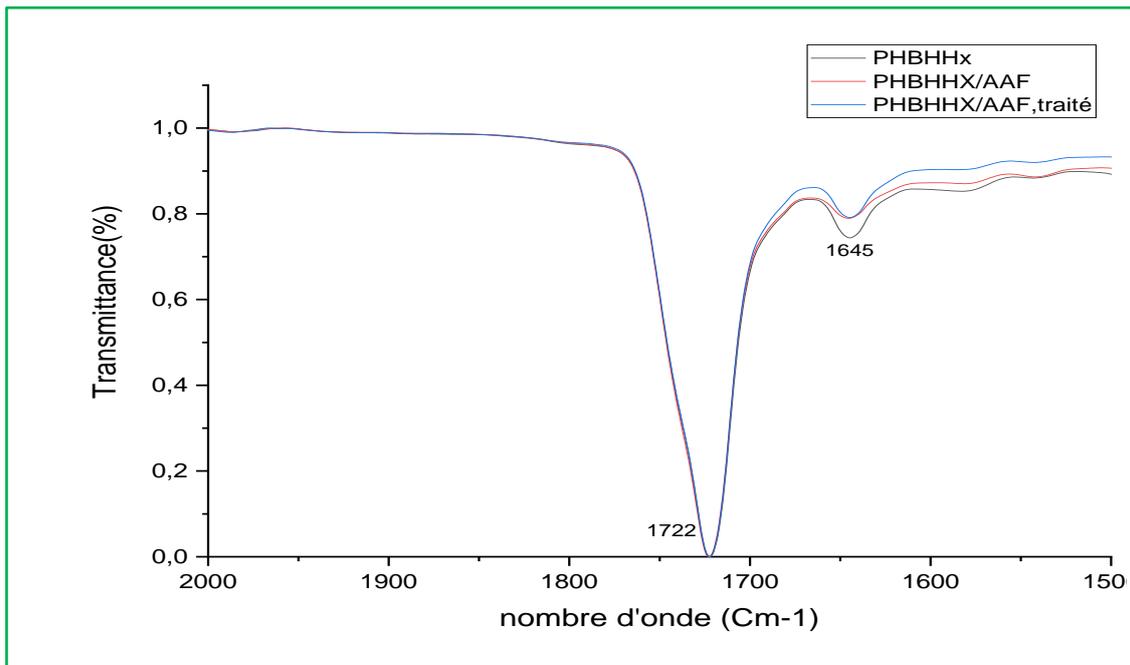


Figure IV. 7 : Spectres IRTF du PHBHHx, PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF traitée dans la région des carbonyles.

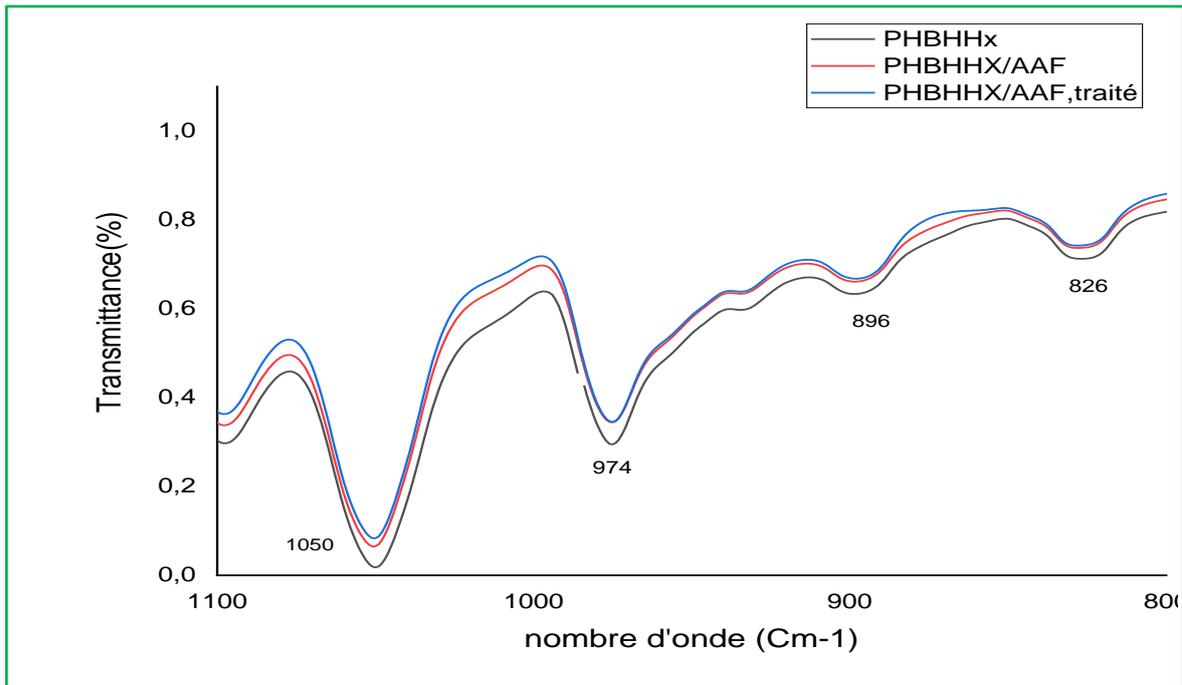


Figure IV. 8 : Spectres IRTF du PHBHHx, PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF traitée dans la région 1100-800 cm-1.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

L'observation des différents spectres obtenus nous permet de voir que la présence de nouveaux pics correspondant à des nouvelles liaisons chimiques formées n'a pas pu être observée avec L'ajout de la fibre AAF ainsi la fibre AAF traitée. En effet, on retrouve les mêmes bandes mais avec une intensité plus élevée sauf au niveau du pic situé à 1722cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons C=O, attribuée à l'élongation du groupement carbonyle C=O des esters. Ce changement dans l'intensité des pics pourrait être dû aux composants de la fibre à savoir la cellulose, l'hémicellulose et les pectines qui rendent le mélange riche en C-H et

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

O-H [42], tandis que les composants carbonylés C=O ne se présentent pas donc aucun changement au niveau du pic 1722cm⁻¹.

Les spectres après vieillissement sont présentés sur les figures suivantes :

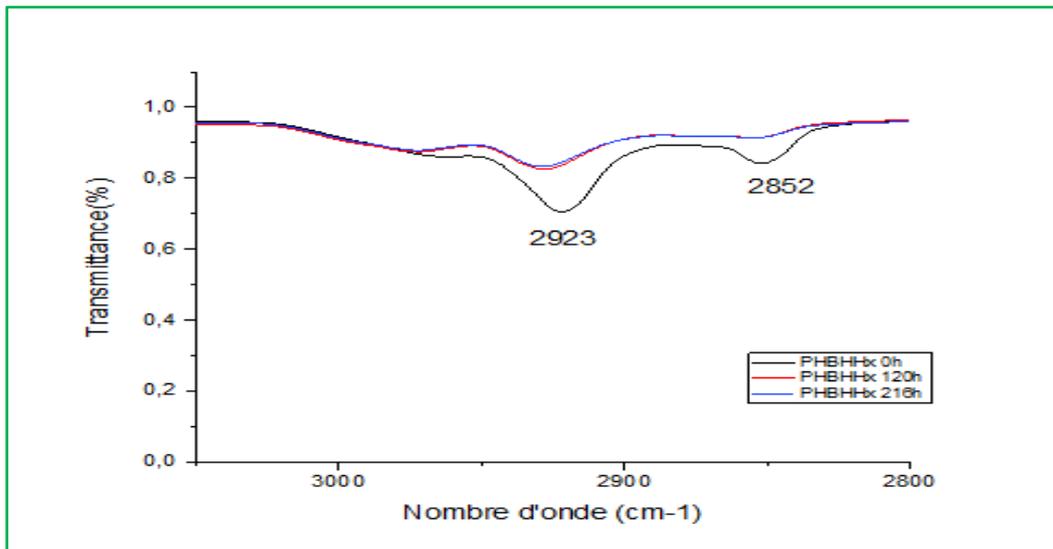


Figure IV. 9 : Spectres IRTF du PHBHHx avant exposition, après 120 et 216 Heures d'exposition dans la région 3000-2800cm-1.

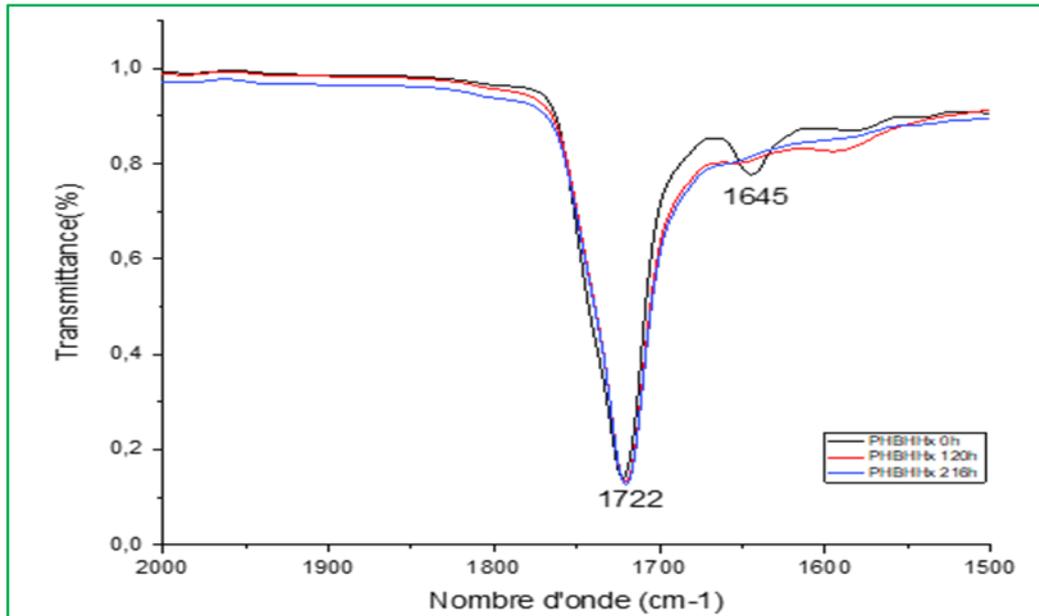


Figure IV. 10 : Spectres IRTF du PHBHHx avant exposition, après 120 et 216 Heures d'exposition dans la région des carbonyles.

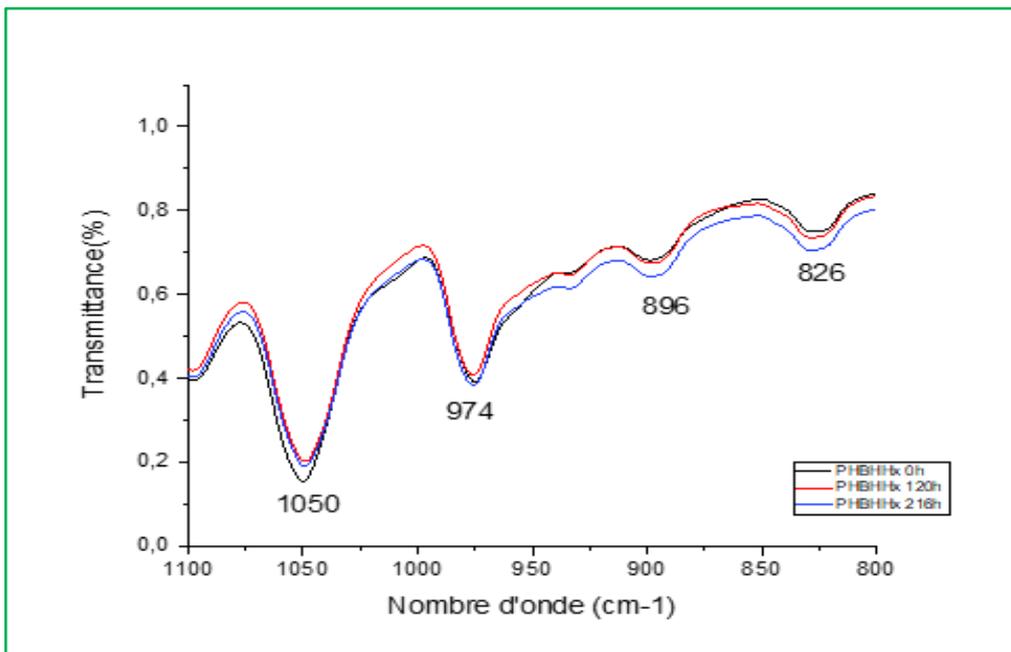


Figure IV. 11 : Spectres IRTF du PHBHHx avant exposition, après 120 et 216 Heures d'exposition dans la région 1100-800 cm^{-1} .

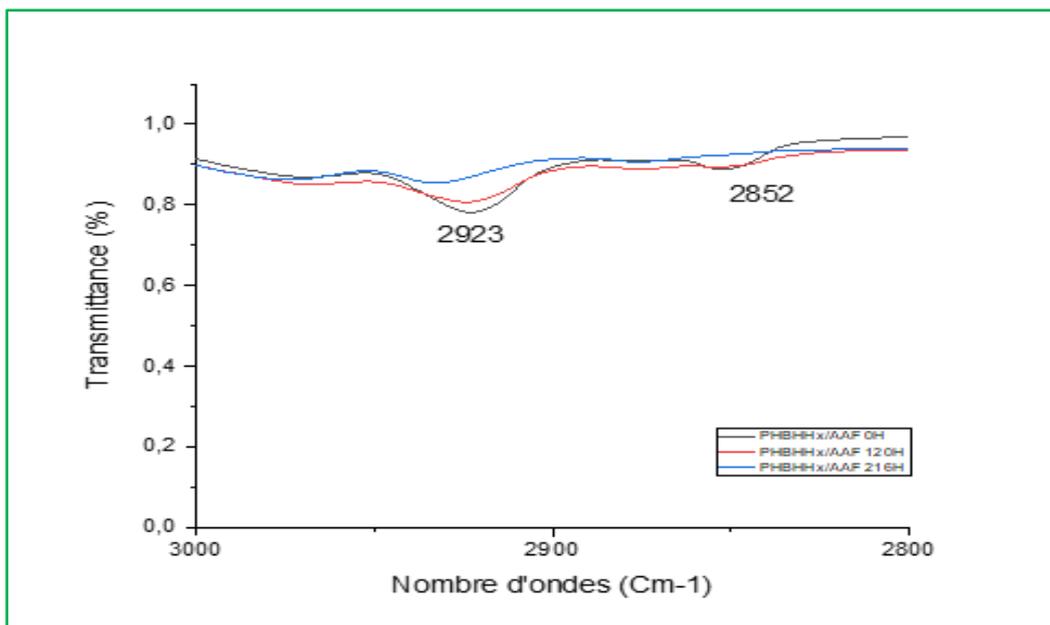


Figure IV. 12 : Spectres IRTF du PHBHHx/AAF avant exposition, après 120 et 216 Heures d'exposition dans la région 3000-2800 cm^{-1} .

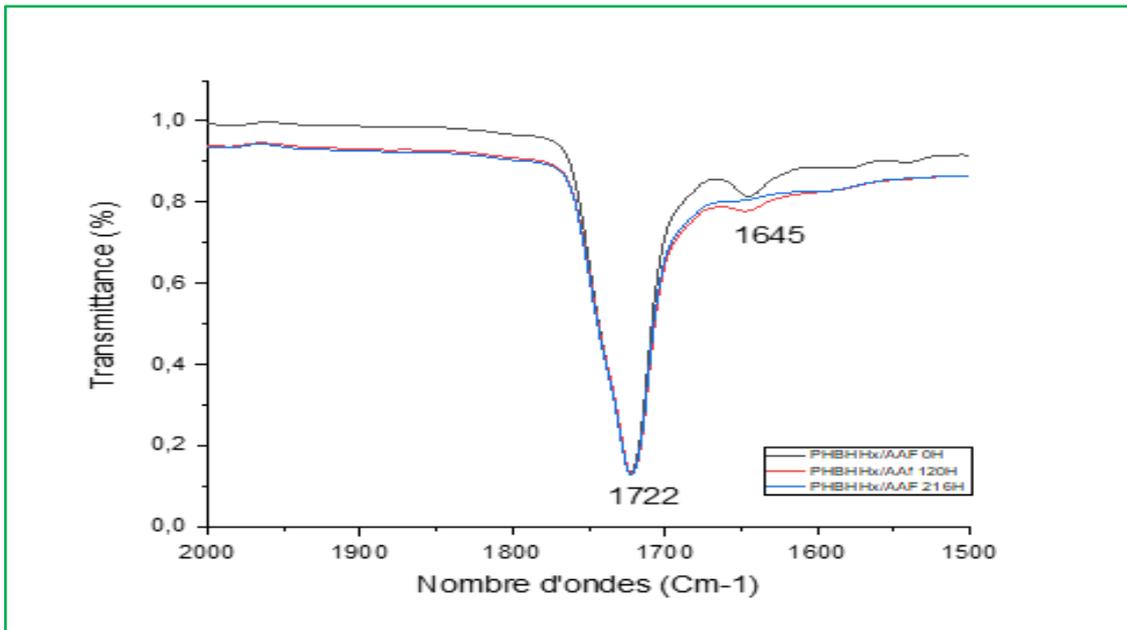


Figure IV. 14 : Spectres IRTF du PHBHHx/AAF avant exposition, après 120 et 216 Heures d'exposition dans la région des carbonyles.

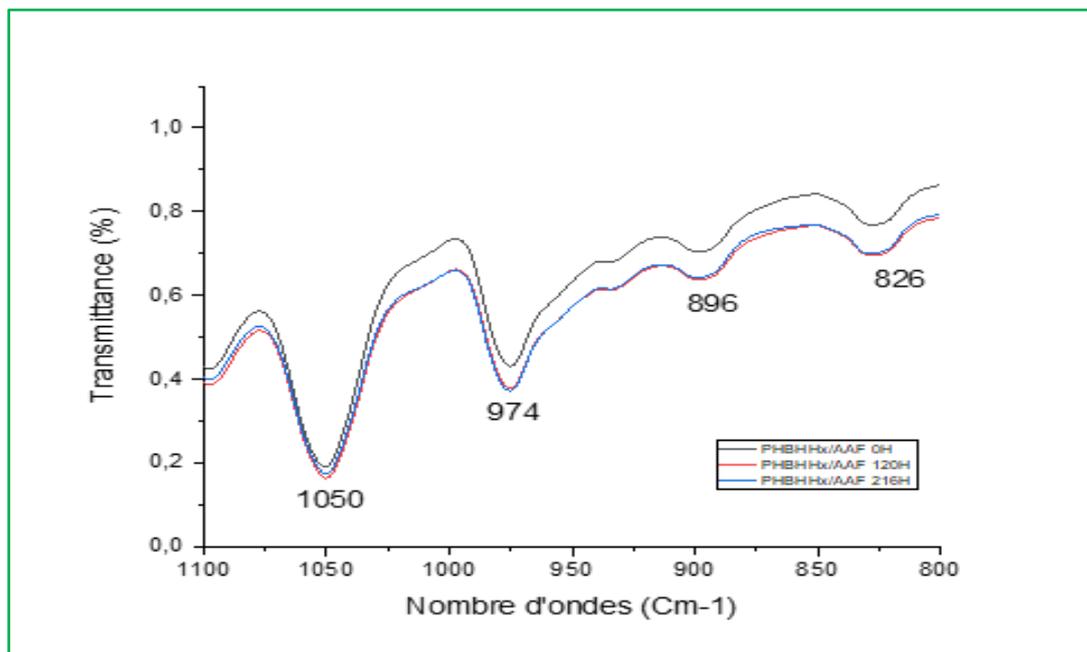


Figure IV. 13 : Spectres IRTF du PHBHHx/AAF avant exposition, après 120 et 216 Heures d'exposition dans la région 1100-800 cm^{-1} .

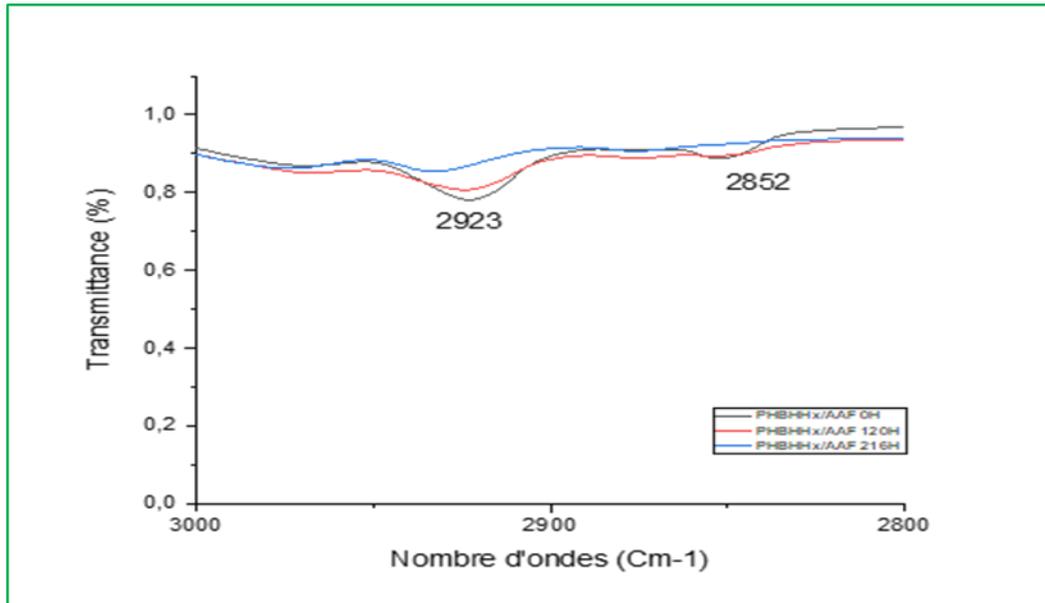


Figure IV. 16 : Spectres IRTF du PHBHHx/AAF traitée avant exposition, après 120 et 216 Heures d'exposition dans la région 3000-2800cm⁻¹.

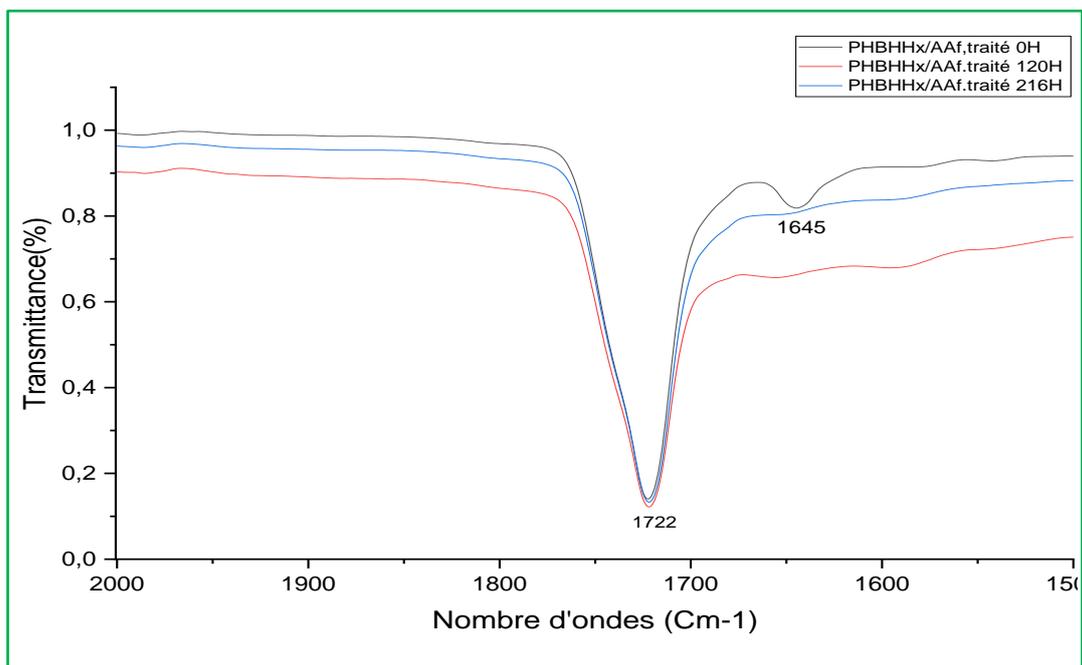


Figure IV. 15 : Spectres IRTF du PHBHHx/AAF traitée avant exposition, après 120 et 216 Heures d'exposition dans la région des carbonyles.

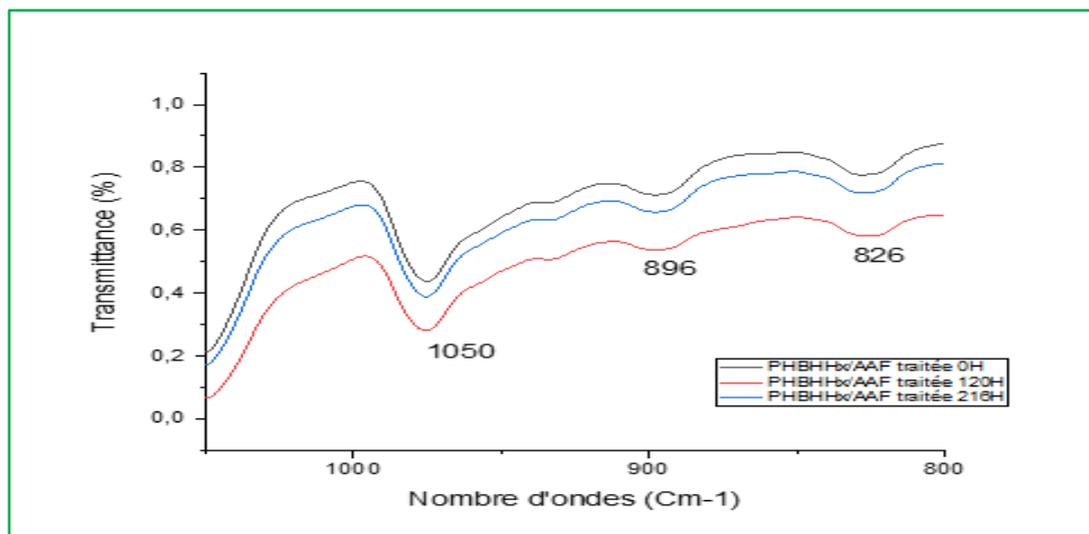


Figure IV. 17 : Spectres IRTF du PHBHHx/AAF traitée avant exposition, après 120 et 216 Heures d'exposition dans la région $1000-800\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres IRTF du PHBHHx (**figures IV.9, IV.10 et IV.11**) enregistrés dans trois régions différentes, et ce respectivement avant exposition, après 120 et 216 heures de vieillissement. Montrent que des modifications chimiques ont lieu dans la structure du polymère. En effet nous pouvons observer la disparition d'une bande significative à 1645 cm^{-1} caractéristiques des carbonyles α,β insaturé à la suite de l'exposition des échantillons à la photooxydation (120 H à 216H), par contre la bande caractéristique des esters situé à 1722 cm^{-1} semble constante (**figure IV.10**).

Tout comme on remarque la diminution d'intensité de toutes les autres bandes telles que ceux située à 2923 cm^{-1} , 2852 cm^{-1} (**figure IV.9**) et à 974 cm^{-1} , 896 cm^{-1} , 826 cm^{-1} (**figure IV.11**) cela remonte aux réactions chimiques produites lors de la phototoxydation (réactions de la scission des chaînes). Voir aussi l'augmentation de l'intensité du pic localisé à 1050 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des groupes $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$, qui pourrait être dû à la transformation chimiques (la disparitions) de la bande caractéristiques des carbonyles α,β insaturé.

Pour les biocomposites PHBHHx/AAF est présenté dans les **figures IV. 12, IV. 13 et IV. 14**, nous remarquons les mêmes changements structuraux que dans le cas du PHBHHx à savoir la disparition de la bande significative à 1645 cm^{-1} caractéristiques des carbonyles α,β insaturé et la bande caractéristique des ester situé à 1722 cm^{-1} qui semble constante. Mais avec une diminution de l'intensité plus importante que dans le cas de PHBHHx seul.

Pour le biocomposite PHBHHx/AAF traité qui est présenté dans les **figures IV.15, IV.16, IV.17**, une diminution de l'intensité des pics est plus prononcée en comparant avec le PHBHHx/AAF non traité. On note la disparition du pic situé à 1645 cm^{-1} au bout de 120H, à partir de là, nous pouvons dire que les réactions de scission de chaînes sont autant favorisées dans le cas de PHBHHx/AAF traité que la non traité, en effet le vieillissement est autant important en présence de la fibre traité.

Les modifications chimiques qui ont lieu dans la structure chimique des trois formulations PHBHHx, PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF traitée au cours de l'exposition à la photooxydation sont dus à la présence des réactions de scission des chaînes, d'où le mécanisme de photooxydation a eu place. La **figure IV. 18** montre un mécanisme de photodégradation du PHBHHx proposé par **Jungseop Lim et Jonghoon Kim** [43].

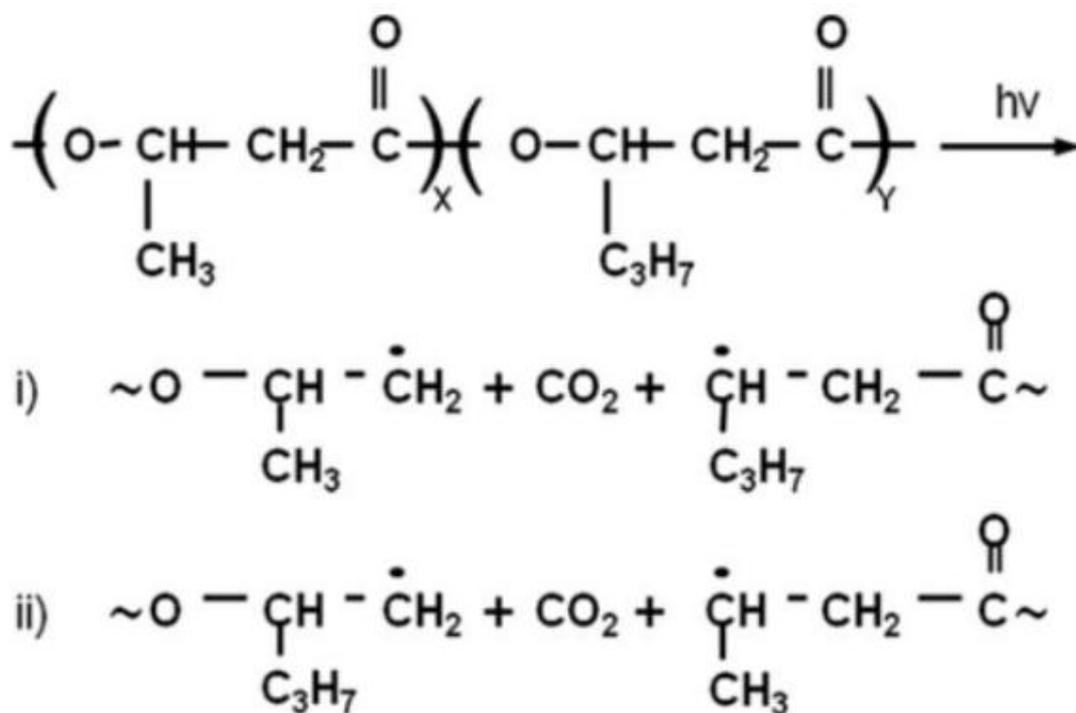


Figure IV. 18 : Un mécanisme de photodégradation du PHBHHX [43].

IV.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG)

La **figure IV.19** montre les thermogrammes de perte de masse (ATG) du PHBHHx seul et des biocomposites : PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF traitée avant l'exposition en photooxydation accélérée.

La **figure IV.20** montre les thermogrammes de perte de masse (ATG) de la fibre d'Agave Americana non traitée et traitée au bicarbonate de sodium.

On constate que la dégradation du PHBHHx seule s'effectue en une seule étape à partir d'une température de 255°C (correspond à 5 % de perte de masse). L'ajout de la fibre d'Agave Americana entraîne la température de début de dégradation à 243°C, ceci peut s'expliquer par la présence de l'hémicellulose dans l'AAF qui est moins stable thermiquement que le polymère pur. De plus, il est remarquable dans le thermogramme de biocomposite renforcé d'AAF, que ce dernier présente une deuxième étape de dégradation autour de 281°C, qui est attribuée à la dégradation de la cellulose dans les fibres. En effet, la présence d'agrégats de fibres pourrait être également responsable de la réduction de la stabilité thermique en provoquant des défauts dans la matrice. Ces résultats sont en accord avec les données d'une étude effectuée par **C. Idres et al** [26] [28] sur l'effet de la fibre d'Agave Americana sur le PHBHHx.

L'ajout de l'AAF traitée entraîne également un effet similaire à celui de l'AAF non traitée sur le PHBHHx et fait diminuer la température de dégradation du biocomposite à 245.06°C. Cette diminution est toutefois moins prononcée que celle provoquée par l'AAF, ceci est dû à l'effet de traitement qui élimine l'hémicellulose qui compose l'AAF, ce qui fait de cette dernière plus stable qu'avant traitement (**figure IV.19**). Des résultats similaires sont rapportés dans la littérature [38].

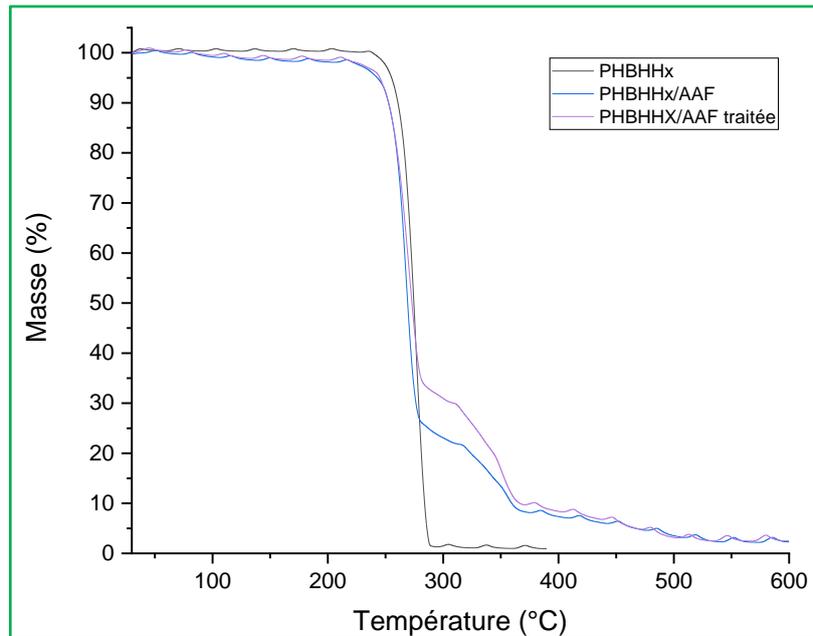


Figure IV. 20 : Les thermogrammes de masse (ATG) du PHBHHx seul et des biocomposites : PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF traitée.

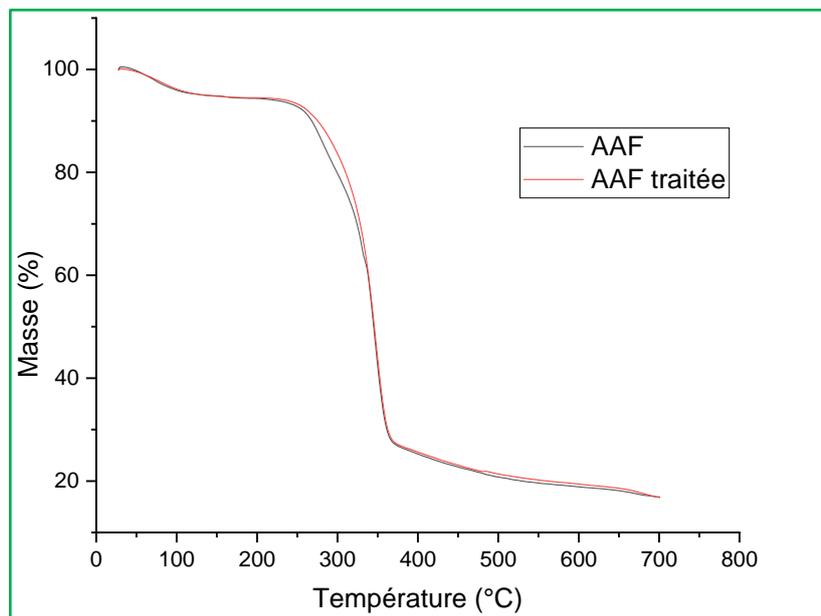


Figure IV. 19 : Les thermogrammes de de masse (ATG) de la fibre d'Agave Americana traitée et non traitée [38].

Les **figures IV.21**, **figures IV.22** et **figures IV.23** montrent l'évolution de la masse et la dérivée de perte de masse (DTG) en fonction de la température, du PHBHHx et des biocomposites : PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF traitée prélevés à différents temps d'exposition en photooxydation accélérée.

Les températures correspondant aux différentes étapes de décomposition à 5% ($T_{5\%}$) et à 50% ($T_{50\%}$) de perte de masse, la température de la vitesse maximale de dégradation ($T_{v_{dmax}}$) ainsi que le taux de résidu (%) pour les trois formulations à différents temps d'exposition aux UV sont regroupées dans le **tableau IV. 1**.

On constate une diminution de la stabilité thermique pour les PHBHHx et les biocomposites en photooxydation accélérée. Cette diminution est toutefois plus prononcée dans le PHBHHx/AAF, encore plus dans le PHBHHx seul. Cette diminution de la stabilité thermique en photooxydation est attribuée à la diminution de la masse molaire résultant de réactions de scission de chaînes responsable de la dégradation photooxydative.

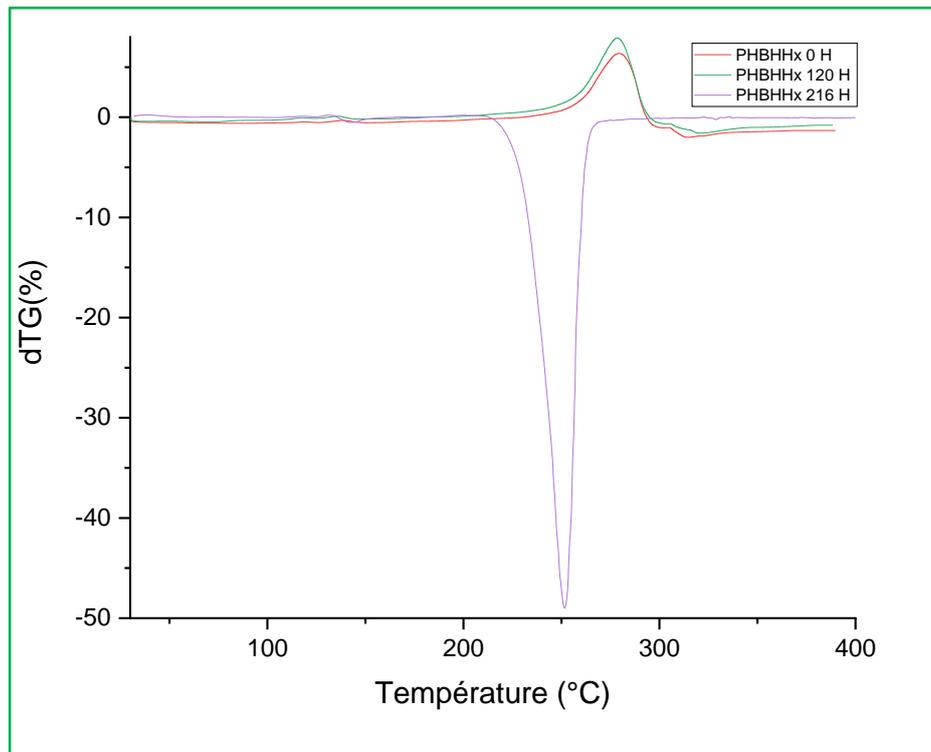
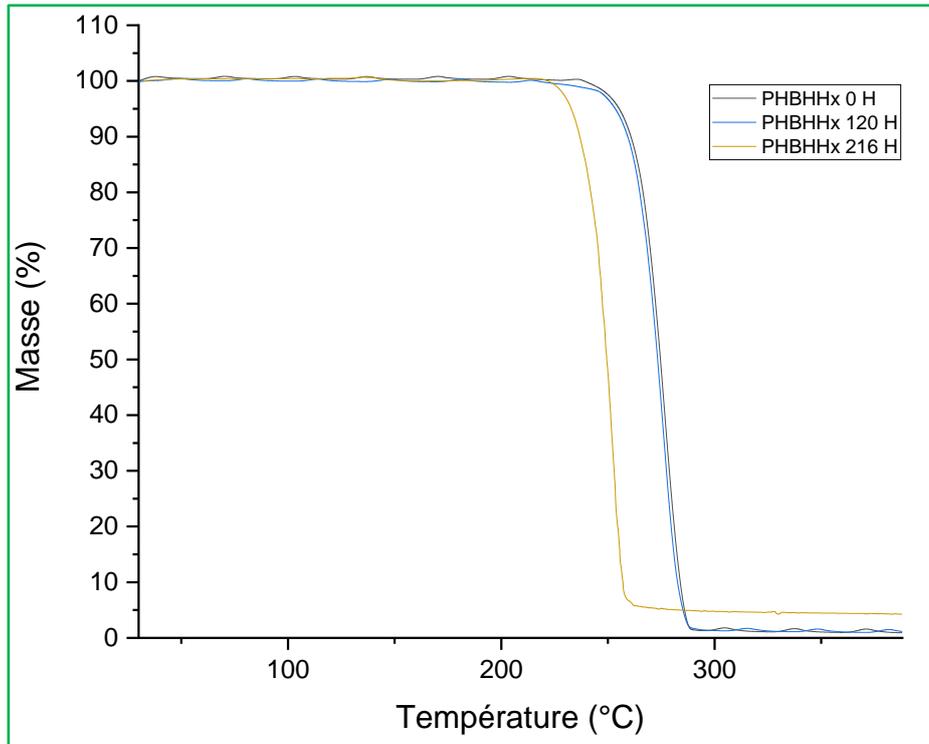


Figure IV. 21 : Thermogrammes de masse et de DTG de PHBHHx à différents temps d'exposition en photooxydation accélérée.

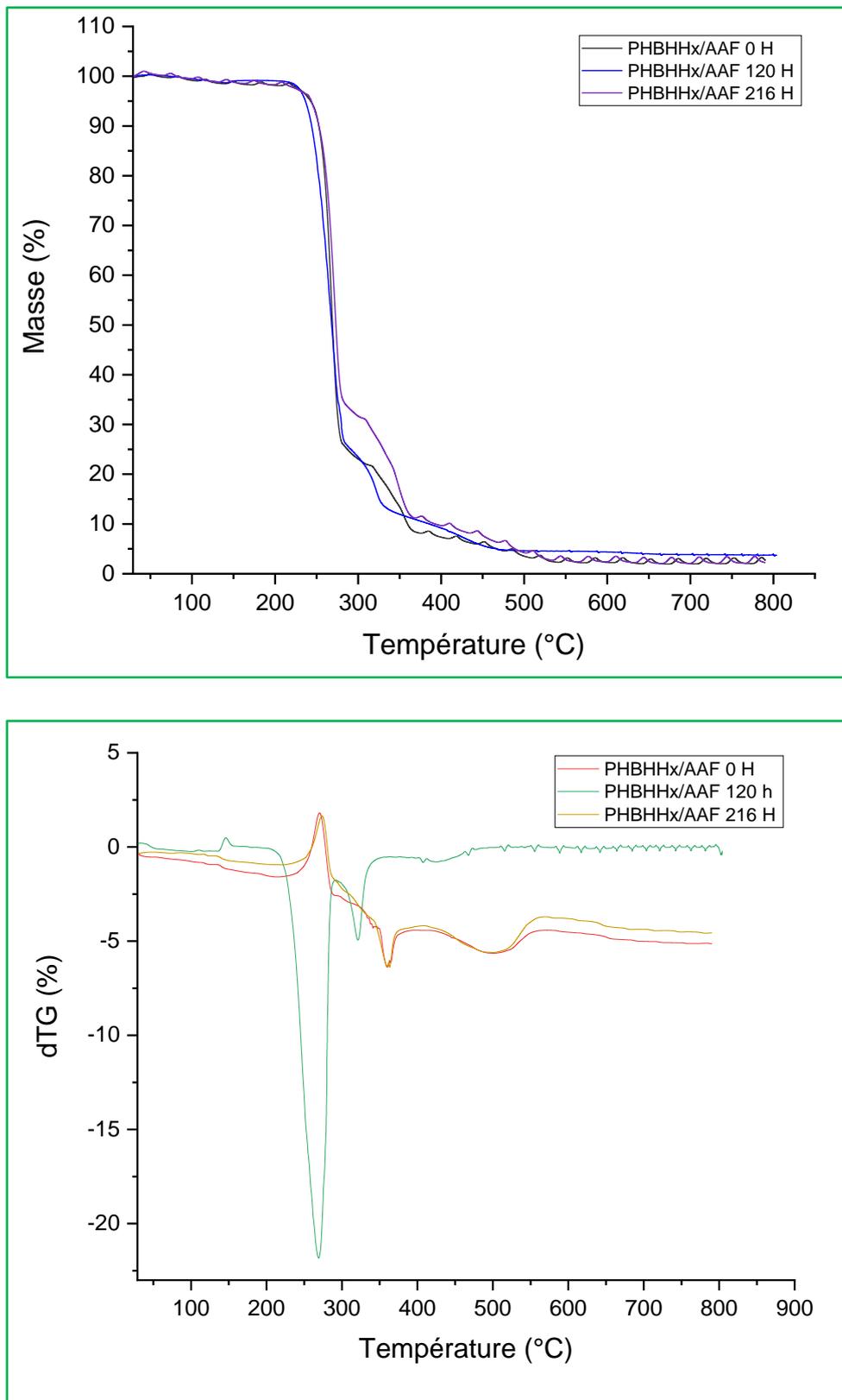


Figure IV. 22 : Thermogrammes de masse et de DTG de PHBHHx/AAF à différents temps d'exposition en photooxydation accélérée.

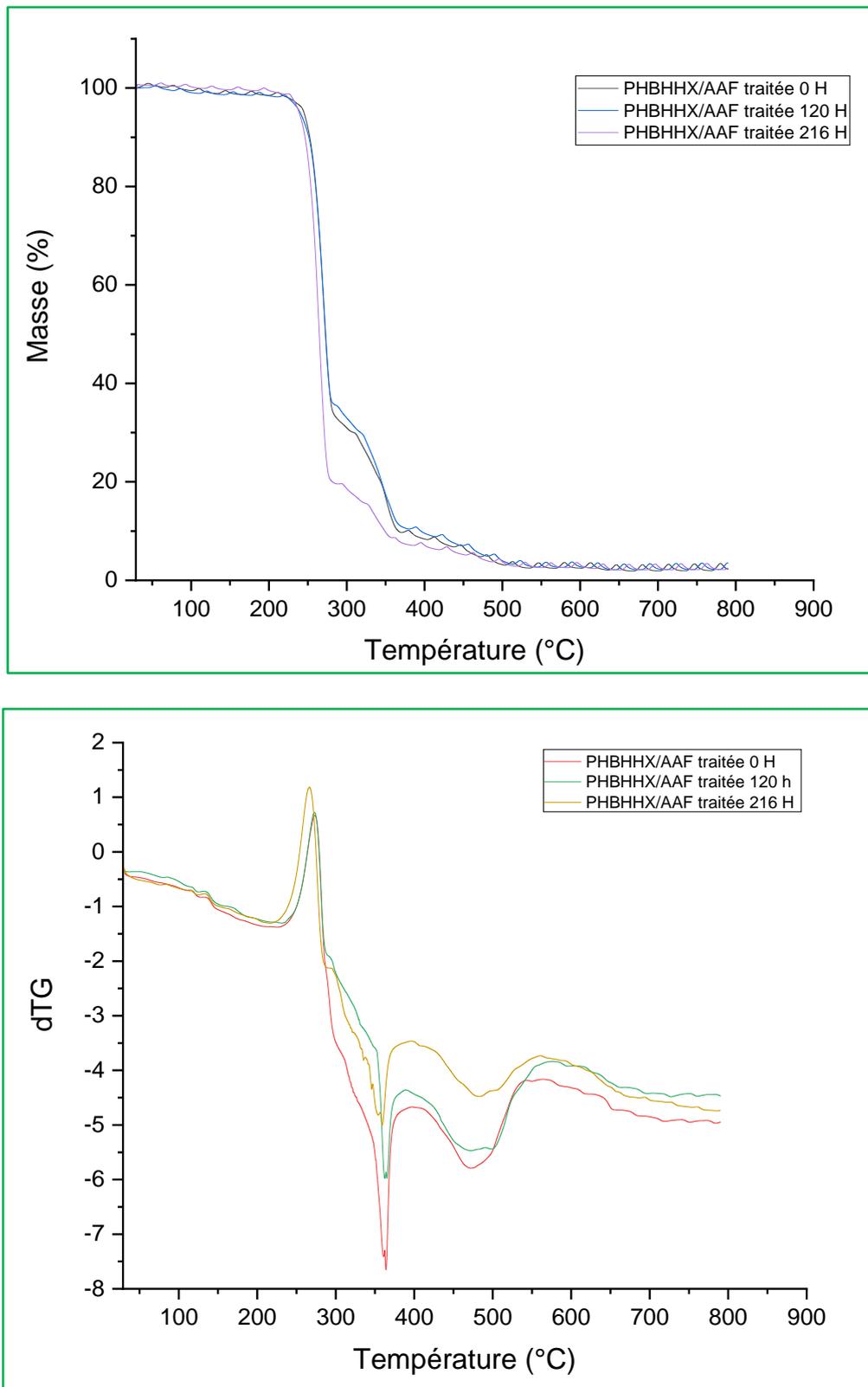


Figure IV. 23 : Thermogrammes de masse et de DTG de PHBHH_x/AFF traitée à différents temps d'exposition en photooxydation accélérée.

Tableau IV. 1: Propriétés thermiques du PHBHHx et des biocomposites déterminées par ATG et DTG en fonction du temps d'exposition en photooxydation accélérée.

Formulations	Temps (Heures)	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{vdmax} (°C)	Résidu (%)
PHBHHx	0	255	275	280	0,91
	120	253	273	278	1,12
	216	233	249	252	2,49
PHBHHx-AAF	0	243	269	270	2,66
	120	237	268	269	3,75
	216	244	273	274	2,22
PHBHHx-AAF traitée	0	245	273	273	2,21
	120	240	273	273	3,54
	216	239	265	267	2,32

IV.5. Analyse de Diffraction des Rayons X (DRX)

La figure IV.24 montre les diagrammes de diffraction des rayons X aux angles $2\theta = 10^\circ$ à 80° avant l'exposition à la photooxydation.

Le diffractogramme DRX de PHBHHx sur la figure IV.24 montre clairement la présence des pics aux $2\theta = 13.49^\circ, 16.93^\circ, 22.26^\circ, 25.52^\circ$ correspondant respectivement aux plans de diffractions (020), (110), (031), (040) de la phase cristalline de PHBHHx.

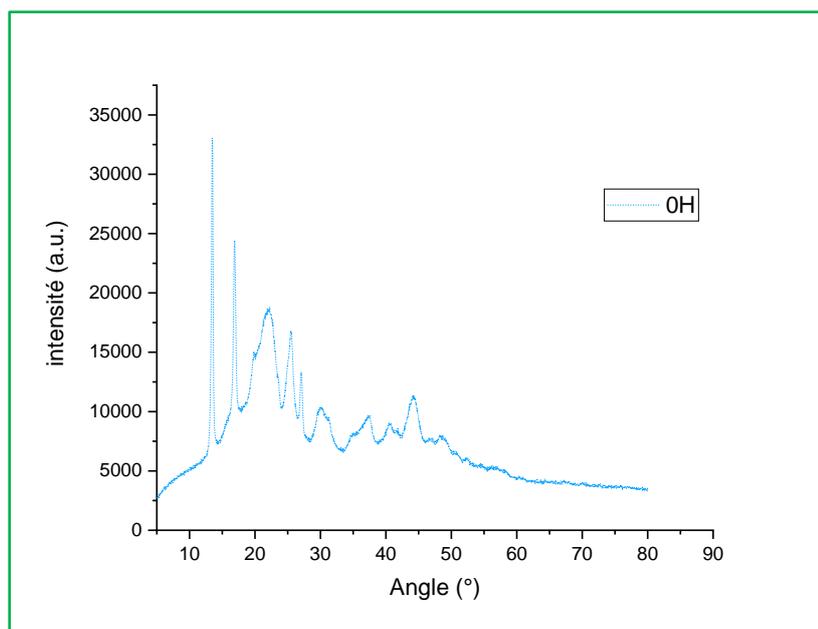


Figure IV. 24 : Diffractogramme DRX de PHBHHx à différents temps l'exposition en photooxydation.

La figure IV.25 représente les diffractogrammes DRX à différents temps d'exposition en photooxydation, (de 0 à 192H). On constate l'augmentation de l'intensité des pics caractéristiques de PHBHHx avec l'augmentation de temps d'exposition en photooxydation. Ceci est confirmé avec les résultats de calcul des taux de cristallinité au cours du temps, présentés dans le tableau, où une augmentation de taux de cristallinité est remarquée, ce qui explique parfois l'augmentation de l'opacité du PHBHHx observée visuellement auparavant (figure IV.1).

Cette augmentation de cristallinité peut être due au phénomène de chimio-cristallisation. Une étude sur la photooxydation de PHB faite par **Roberta K. Sadi et al** [36] reporte des résultats similaires.

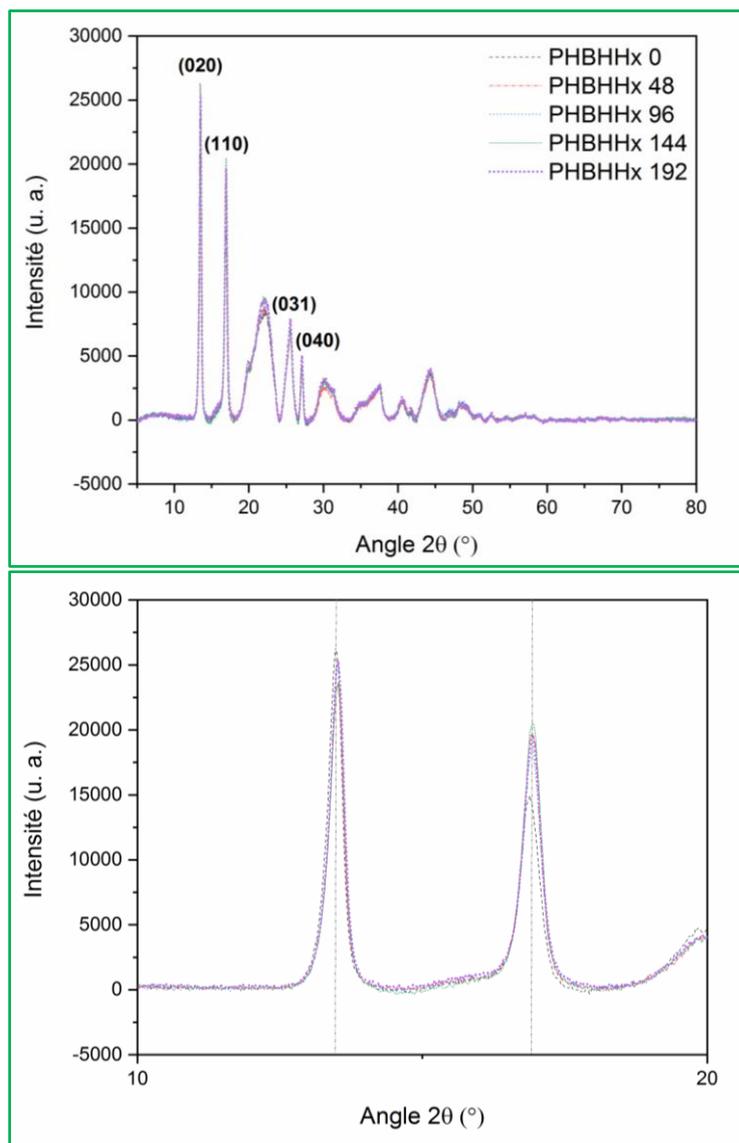


Figure IV. 25 : Diffractogramme DRX de PHBHHx non exposés et exposés à la photooxydation pendant 192H.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau IV. 2 : résultats de calcul de taux de cristallinité à partir des diffractogrammes DRX.

Echantillon	Taux de cristallinité χ_c (%)
PHBHHx 0	23.68
PHBHHx 48	31.82
PHBHHx 96	31.48
PHBHHx 144	36.12
PHBHHx 192	36.65

Conclusion

Conclusions

Ce travail a pour objectif d'étudier l'effet de l'ajout de la fibre d'Agave Americana sur la photooxydation en conditions accélérée de Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) PHBHHx, afin de marquer les changements survenus, différents techniques de caractérisations ont été mise en place : une analyse à l'aide d'un microscope optique, (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode (ATR-IRTF) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Au terme de nos expériences et sur la base des résultats obtenus de la caractérisation des matériaux étudiés, nous pouvons conclure les points principaux suivants :

- Les résultats de la microscopie optique nous ont montré l'apparition des irrégularités et/ou des fissures à la surface des échantillons pour les trois formulations après la photooxydation. Ces changements de surface sont plus prononcés dans les deux biocomposites sous forme de trous (PHBHHx/AAF et PHBHHx/AAF traitée) que dans le PHBHHx seul qui présente des rayures après la dégradation.
- Les résultats d'analyse infrarouge ont montré que la structure du PHBHHx ainsi le biocomposite PHBHHx/AAF a changé pendant l'exposition à la photooxydation. Cette modification a été montrée par la disparition de pic situé à 1645cm^{-1} . En effet des réactions de scission des chaînes se sont produites au niveau du PHBHHx ainsi pour le biocomposite, d'où le mécanisme de photo oxydation a eu place, et il est favorisé pour le biocomposites ce qui signifie que l'incorporation de la fibre fait accélérer le vieillissement photo oxydatif.
- PHBHHx est catalysée par la présence de la fibre d'Agave Americana dans le biocomposite, mais cet effet est plus remarqué pour la fibre d'Agave Americana traitée.
- Les résultats d'ATG ont confirmé une diminution de la stabilité thermique de PHBHHx ainsi que les biocomposites sous l'effet de la photooxydation accélérée. Cette diminution est plus marquée dans le biocomposite PHBHHx/AAF, encore plus marquée dans le PHBHHx seul.
- Les résultats de DRX ont montré que la cristallinité de PHBHHx augmente avec l'augmentation du temps d'exposition aux UV.

CONCLUSIONS

Comme perspectives, il serait intéressant, voir nécessaire de prévoir un travail complémentaire qui traitera :

- Le suivi des variations des masses moléculaires (par viscosimétrie ou par chromatographie d'exclusion stérique) afin de comprendre mieux la cinétique de photooxydation de PHBHHx et du biocomposite photo oxydé
- Des tests mécaniques (traction, choc, dureté...) afin d'étudier l'effet de la photooxydation sur les propriétés mécaniques de PHBHHx et du biocomposite PHBHHx/AAF

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] R. Kueny, *"Biocomposites : composites de haute technologies en renfort de fibres naturelles et matrice de résines naturelles"*, Université de Lorraine, 2013.
- [2] M. Rouch, *"Contribution à la compréhension des mécanismes de vieillissement hydrothermique de matériaux composites unidirectionnels polyester insaturé/fibre de lin"* Thèse de doctorat, Université de Normandie , 2018.
- [3] M. Ichim, L. Stelea, I. Filip, L. Gabriela et E. I. Muresan, *"Thermal and Mechanical Characterization of Coir Fibre Reinforced Polypropylene Bicomposites"*, Article de Feature Papers in Macromolecular Crystals, 2022.
- [4] S. Saada et M. Mansour, *"Etude de la Durabilite des Composites PHA/Fibre LignoCellulosique"* Mémoire Master, 2018.
- [5] C. Idres, *"Elaboration et caractérisation de biocomposites à base de polyesters bactériens renforcés de fibres d’Aloe Vera"* Mémoire de master, Université A-MIRA Béjaia, 2019.
- [6] N. Medjeber, « *Isolement, Identification et production des Polyhydroxyalcanoates (PHAs) chez le genre Bacillus* » Thèse de doctorat, 2016.
- [7] S. Bruzaud, «Polyesters biosourcés et/ou biodégradables - De l’élaboration à la fin de vie,» Article Procédés chimie - bio - agro / Chimie verte, 2021.
- [8] J. Babinot, *"Élaboration de copolymères amphiphiles à base de poly (3-hydroxyalcanoate)s"*, Université Paris-Est, 2012.
- [9] H. X. Yang, M. Sun, Y. Zhang et P. Zhou, «Degradable PHBHHxModified by the Silk Fibroin for the Applications of Cardiovascular Tissue Engineering,» septembre 2011.
- [10] N. Dehouche, C. Idres, M. Kaci, I. Zembouai et S. Bruzaud, *"Effects of various surface treatments on Aloe Vera fibers used as reinforcement in poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) biocomposites"*, Université A-MIRA BEJAIA ; Université de Bretagne-Sud, 2020.
- [11] G. Volova, V. Uspenskaya, E. G.Kiselev, G. Aleksey, O. Natalia, D. Aleksander et I. Ekaterina, *"Effect of Monomers of 3-Hydroxyhexanoate on Properties of Copolymers Poly(3-Hydroxybutyrate-co 3-Hydroxyhexanoate)"*, article de journal Polymers, 2023.

- [12] I. Berrabeh, N. Dehouche, M. Kaci, S. Bruzard, C. Delaite, H. Deguines Charles et M. Bououdina, "*A bionanocomposite of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)*", 2023.
- [13] Z. Benkhellat et F. Mellahi, "*Elaboration par extrusion bi-vis de biocomposites PHBHHx /cellulose microcristalline extraite de grignons d'olive*" *Mémoire de Master*, Université A.MIRA BEJAIA, 2018.
- [14] A. Belaadi, "*Elaboration et caractérisation des matériaux biocomposites*" *Thèse de doctorat*, Université du 8 MAI 1945 GUELMA, 2015.
- [15] Z. Belouadah, "*Contribution à l'étude d'endommagement et du comportement mécanique des matériaux composites renforcés par des fibres végétales existantes dans la région du Hodna*", Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou., 2017.
- [16] C. Badji, "*Vieillessement de matériaux composites renforcés de fibres naturelles : étude de l'impact sur les propriétés d'aspect et sur les émissions dans l'air intérieur*", Université de Pau et des pays de l'Adour, 2017.
- [17] N. Jarroux, «Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications,» *Article de : Matériaux / Matériaux fonctionnels - Matériaux biosourcés*, 10 Octobre 2018.
- [18] H. Saad, "*Développement de bio-composites à base de fibres végétales et colles écologiques*" *Thèse de doctorat*, Université de Pau et des pays de l'Adour, 2013.
- [19] H. El Omari, "*Matériaux lignocellulosiques fonctionnels à partir de plantes vivaces marocaines et de pâtes commerciales*", *Thèse de doctorat*, Université de Kadi Ayyad, Université du Québec à Trois-Rivières, 2016.
- [20] A. Elouaer, "*Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux composites à renfort en fibres végétales*" *Thèse de doctorat*, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2011.
- [21] A. Hulle, P. Kadole et P. Katkar, "*Agave Americana Leaf Fibers*", India, Department of Textiles, D.K.T.E ; Society's Textile and Engineering Institute, 2015.
- [22] B. K. Saraswat, V. K. Sharma et R. Sharma, "*Alkali treatment effects on Agave Americana fiber properties*", India, Department of Mechanical Engineering, GLA University, 2023.
- [23] S. Athmani, "*Etude de l'efficacité inhibitrice de l'Agave Americana sur la corrosion d'un acier ordinaire dans 0.5M H₂ SO₄ par des techniques électrochimiques*" *Thèse de doctorat*, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2019.

- [24] S. Davis, "*Agave americana : Characteristics and Potential Breeding Priorities*", Prof. Dr. June Simpson, 2022.
- [25] H. Nacer, "*Effet des différentes méthodes d'extractions de traitements des fibres végétales (palmier dattier) sur les propriétés mécaniques*", *Mémoire de master*, Université Mohamed Khider de Biskra, 2020.
- [26] C. Idres, K. Mustapha, N. Dehouche, L. Carol et S. Bruzaud, "*Effect of Agave Americana fibers content on morphology and mechanical, rheological, and thermal properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate) biocomposites*", *article de 'Polymers from Renewable Resources'*, Université A-MIRA Bejaia, Université de Bretagne-Sud, Lorient, 2022.
- [27] W. Seguen et S. Brimess, "*Etude comparative photochimique et biologique de deux plantes médicinales : Aloe barbadensis Miller et Agave americana.L*", *Mémoire de Master*, Université de Constantine 1, 2014.
- [28] C. Idres, N. Dehouche, M. Kaci, C. Lainé et S. Bruzaud, "*Effect of Agave Leaves Fibers (ALF) Content on Thermal, Mechanical, and Surface Properties of Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyhexanoate) (PHBHHx) Biocomposites*" *article de : Macromolecular Symposia*, Université A-MIRA BEJAIA ; Université de Bretagne-Sud, 2022.
- [29] N. Chougui et M. Sahnoune, "*Les effets du vieillissement naturel sur les propriétés de nano-biocomposites PHBV/Cloisite 30B*", *Mémoire master 2*, Université A.MIRA BEJAIA, 2012.
- [30] M. Bouti, "*Contribution à l'étude du vieillissement naturel des sacs en polypropylène oxo-biodégradable*", *Projet d'ingénieur d'état*, École Nationale Polytechnique, 2015.
- [31] M. Youcef et A. Cherifi, "*Etude de vieillissement naturel de nanobiocomposite à base de polyhydroxyalcanoate (PHA) et l'Halloysite Algérienne*", *Mémoire master*, Université de Blida 1 , 2018.
- [32] R. El Aidani, "*Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en e-ptfe/nomex® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies*", *Thèse de doctorat*, Ecole de technologie supérieure, 2012.
- [33] K. Iggui, "*Etude de la Durabilité de Matériaux Nanobiocomposites à Base de Poly (3-Hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalérate) (PHBV) / Cloisite 30B dans Différents Environnements*", *Thèse de doctorat*, Université A.MIRA BEJAIA, 2015.

- [34] S. Girois, "*Stabilisation des plastiques- Principes généraux*", article de : *Matériaux / Plastiques et composites*, École nationale supérieure de chimie de Paris ENSCP, 2013.
- [35] K. Iggui, M. Kaci, N. Le Moigne et A. Bergeret, "*The Effects of Accelerated Photooxidation on Molecular Weight and Thermal and Mechanical Properties of PHBV/Cloisite 30B Bionanocomposites*", article de *Journal of Renewable Materials*, 2018.
- [36] R. Sadi, G. J. Fechine et N. R. Demarquette, "*Photodegradation of poly(3-hydroxybutyrate)*", article de *Polymer Degradation and Stability*, University of São Paulo; Mackenzie Presbyterian University, 2010.
- [37] F. Mannai, H. Elhleli, M. Ammar, R. Passas, E. Elaloui et M. Younes, "*Green process for fibrous networks extraction from Opuntia (Cactaceae) : Morphological design, thermal and mechanical studies*", article de *Industrial Crops & Products*, 2018.
- [38] C. Idres, "*Elaboration et caractérisation de biocomposites à base de polyesters bactériens et de fibres d'Agave Americana*" Thèse de doctorat, Université A-MIRA BEJAIA, 2024.
- [39] L. Adragna, "*Mise en œuvre reactive des polymères : Etude et modélisation de la dispersion en mélangeur interne d'un liquide peu visqueux dans un polymère fondu*", Thèse de doctorat, Lyon, Université Claude Bernard , 2006.
- [40] «AMETEK, Catalogue de la Sepap MHE, Site officiel d'Atlas Material Testing Technology,» [En ligne]. Available: www.atlas-mts.com. [Accès le 12 Mars 2024].
- [41] Y. Malajati, "*Etude des mécanismes de photovieillissement de revêtements organiques anti-corrosion pour application comme peintures marines. Influence de l'eau*", Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, 2009.
- [42] W. Liqing et G. M. Armando, "*Accelerated weathering studies on the bioplastic, poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)*", article de *Polymer Degradation and Stability*, 2016.
- [43] L. Jungseop et K. Jonghoon, "*UV-Photodegradation of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHB-HHx)*" article de *Macromolecular Research*, 2015.
- [44] P. Madhu, M. Sanjay, M. Jawaid, S. Siengchin, A. Khan et C. Ilulian Pruncu, "*A new study on effect of various chemical treatments on Agave Americana fiber for composite reinforcement: Physico-chemical, thermal, mechanical and morphological properties*", article de *Polymer Testing*, 2020.

Résumé

Dans ce projet, l'objectif visé est d'étudier l'effet de la fibre d'Agave Americana et l'effet de traitement de cette fibre sur la photooxydation accélérée du PHBHHx en utilisant une enceinte SEPAP 24-48. Les échantillons étudiés sont des plaques de 1 mm élaborés par mélange fondu, renferment 70% en masse de PHBHHx et le reste de fibres d'Agave Americana, d'autres contenant la même proportion en fibre d'Agave Americana comprenant un traitement au bicarbonate de sodium. Des plaques de PHBHHx sont également préparées dans les mêmes conditions que les biocomposites à des fins de comparaison. L'effet de la fibre d'Agave ainsi que l'effet du traitement de la fibre sur le mécanisme et la cinétique de photooxydation du PHBHHx sont évalués en effectuant les techniques de caractérisation : FTIR, ATG et DRX.

Mots Clés : PHBHHx, Fibres d'Agave Americana, Biocomposites, Photooxydation, Enceinte SEPAP

Abstract

In this project, the objective is to study the effect of Agave Americana fiber and the treatment effect of this fiber on the accelerated photooxidation of PHBHHx using a SEPAP 24-48 enclosure. The samples studied are 1 mm plates produced by molten mixing, containing 70% by mass of PHBHHx and the rest of Agave Americana fibers, others containing the same proportion of Agave Americana fiber including a bicarbonate treatment of sodium. PHBHHx plates were also prepared under the same conditions as the biocomposites for comparison purposes. The effect of Agave fiber as well as the effect of fiber treatment on the mechanism and kinetics of photooxidation of PHBHHx are evaluated by performing the characterization techniques: FTIR, ATG and XRD.

Key words: PHBHHx, Agave Americana fibers, Biocomposites, Photooxidation, Enceinte SEPAP