REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : **Génie des Procédés**

Spécialité : **Génie des Procédés des Matériaux**

Par :

ABDELOUHAB Fatima & AKKOUCHE Ouerdia

Thème

Etude de Matériaux Nanobiocomposites à base de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV) et Oxyde de Graphène (OG) : Préparation et Caractérisation

Soutenu le devant le jury composé de:

/	Nom et prénom	Grade	Université
Présidente	TOUATI Naima	MCB	Université de Bejaia
Encadrant	ZEMBOUAI Idris	MCA	Université de Bejaia
Co-Encadrant	REMILA Brahim	Doctorant	Université de Bejaia
Examinatrice	ROUBA Nabila	MCB	Université de Bejaia

Année Universitaire : 2023-2024

Remerciements

On tient dans un premier temps à exprimer toute notre reconnaissance et nos sincères remerciements à notre promoteur ***Dr. Idris Zembouai*** *et notre Co-promoteur* ***Mr Brahim Remila*** *pour leur patience, leur disponibilité et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ce travail.*

Nous exprimons nos sincères remerciements au président et aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer et de juger notre travail.

On tient également à remercier l'ensemble du personnel de l'université de Bejaïa, les ingénieurs du laboratoire LMPA et CRAPC ainsi qu'on remercier l'ensemble du personnel de l'université boumerdes pour leur accueil et leur aide précieux pour réaliser le test de traction.

On remercie nos très chers parents, qui ont toujours été là pour nous, nos amies, pour leur soutien constant et leurs encouragements ainsi qu'à toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

A. Fatima & A. Ouerdia -

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes très chers parents,

Pour votre amour incommensurable, votre soutien indéfectible et pour tous les efforts et les sacrifices que vous avez déployés pour ma réussite.

A mes chères sœurs : Noura, Souad, Meriem, Vous êtes mes confidentes, mes complices et mes plus grandes alliées. Merci d'être toujours à mes couté.

A mon Marie Nabil, Ma plus grande source de bonheur. Merci de rendre chaque défi plus facile à surmonter, Tu es ma force et mon plus grand soutien.

À mes chers neveux : Oussama, Ilyes, Ishak et Ilyan.

À ma binôme Ouerdia et sa famille.

À toute ma famille ainsi tous mes amis et à tous ceux qui me sont chers.

- A. Fatima -

Dédicaces

Je dédie cet humble travail avec grand amour, sincérité et fierté.
Aux êtres les plus chers et les plus proches au monde et qui symbolisent le courage et la tendresse, mes très chers parents, qui m'ont toujours aidée et encouragée.
Puisse cette étape constitue pour vous une étape de satisfaction.

A mes chers frères Fateh et Yacine, que Dieu les gardes.

A ma chère sœur Souhila et son mari Zoubir, Merci pour votre soutien et vos encouragements constants. Votre présence a été inestimable tout au long de ce parcours.

A mes petits Youba et Lilya

A ma grande mère Yemma Saliha

A toute ma famille

A toute mes copines

A ma binôme Fatima

A toute la promotion de Génies de Procédés des Matériaux

2023-2024

- A. Ouerdia -

Sommaire

Sommaire

Liste d'abréviation

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction 1

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Les biopolymères 4

I.1.1. Définition 4

I.1.2. Classification 4

I.1.2.1. Selon les ressources et la gestion en fin de vie 4

A. Biopolymères issus de matières premières renouvelables et biodégradables 4

B. Biopolymères issus de matières premières renouvelables et non biodégradables 4

C. Biopolymères issus de matières pétrochimiques et biodégradables 5

D. Biopolymères issus de matières pétrochimiques et non biodégradables 5

I.1.2.2. Selon leur méthode de synthèses 5

A. Bioplastiques naturels issus directement de la biomasse 5

B. Bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne 5

C. Bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables 5

D. Bioplastiques pétrochimiques biodégradables 5

I.1.2.3. Selon la structure chimique 6

A. Polysaccharides 6

B. Protéines 6

C. Acides nucléiques 6

D. Polyesters synthétisés par des bactéries 7

I.1.2.4. Selon l'origine 7

A. Biopolymères d'origine microbienne. 7

B. Biopolymères d'origine végétale 7

C. Biopolymères d'origine animale 7

D. Biopolymères d'origine fossile 7

I.1.3. Propriétés des biopolymères 7

A. La conductivité électronique 8

B. Résistance à la traction et à la compression 8

C. Propriétés Barrières 8

D. Biodégradabilité 8

E. Biocompatibilité 8
F. Durabilité et Résistance Chimique 8
G. Applications variées 8
I.1.4. Avantages et inconvénients des biopolymères 9
I.1.4.1. Principaux avantages des biopolymères 9
I.1.4.2. Inconvénients des biopolymères 9
I.1.5. Applications des biopolymères 9
I.1.5.1. Médecine et Pharmacie 9
I.1.5.2. Agriculture 10
I.1.5.3. Emballage 11
I.2. PHBV 12
I.2.1. Historique 12
I.2.2. Définition du PHBV 12
I.2.3. Structure du PHBV 13
I.2.4. Synthèse du PHBV 13
I.2.5. Propriétés du PHBV 14
I.2.6. Application du PHBV 14
I.3. Les nanocomposites 16
I.3.1. Généralités sur les nanocomposites 16
I.3.2. Définition d'un nanocomposite 17
I.3.3. Constituants des nanocomposites 17
I.3.3.1. Matrice 18
A. Matrice métallique 18
B. Matrice céramique 18
C. Matrice polymère 19
I.3.3.2. Renfort 20
I.3.3.3. Classification suivant la dimension du renfort 20
I.3.4. Les nanocharges 21
I.3.4.1. Introduction au nanocharge 21
I.3.4.2. Nature de nanocharge 21
I.3.4.3. Intérêt des nanocharges 22
I.3.4.4. Classification des nanocharges 23
I.3.4.5. Effet de la taille des nanocharges 24
I.3.5. Oxyde de graphène 24

I.3.5.1. Le graphite.....24
I.3.5.2. Oxyde de graphène.....25
I.3.5.3. Synthèse de l'oxyde de graphène.....26
I.3.5.4. Structure de l'oxyde de graphène.....26
I.3.5.5. Les propriétés de l'oxyde de graphène.....28
I.3.5.6. Application de l'oxyde de graphène.....28
I.3.6. Elaboration des nanocomposites.....28
I.3.6.1. Intercalation par voie solvant.....29
I.3.6.2. Intercalation par voie fondue.....29
I.3.6.3. Intercalation par polymérisation in-situ.....30
I.3.7. Les propriétés des nanocomposites.....31
I.3.7.1. Propriétés mécaniques.....31
I.3.7.2. Propriétés thermiques.....31
I.3.7.3. Propriétés électriques.....31
I.3.7.4. Propriétés barrières.....31
I.3.7.5. Propriétés optiques.....31
I.3.7.6. Propriétés chimiques.....32
I.3.7.7. Propriétés de traitement.....32
I.3.7.8. Propriétés au feu.....32
I.3.8. Les applications des nanocomposites.....32
A. Aérospatiale et automobile.....32
B. Électronique et optoélectronique.....33
C. Emballage.....33
D. Médecine et biotechnologie.....33
E. Énergie.....33
Rappels bibliographiques.....35

Chapitre II

Protocole expérimental

II.1. Matériels et produits utilisées.....38
II.1.1. PHBV.....38
II.1.2. PHBV-g-MA.....38
II.1.3. EBA-g-MA.....38
II.1.4. Graphite naturel.....39
II.2. Elaboration des nanocomposites PHBV/ Oxyde de graphène.....40

II.2.1. Synthèse de l'oxyde de graphène 40
II.2.2. Elaboration des nanocomposites PHBV/Oxyde de Graphène 43
II.2.3. Procède de mise en forme des nanocomposites PHBV\Oxyde de graphéne 45
II.3. Techniques de caractérisation 46
II.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....46
II.3.2. La diffraction des rayons X (DRX) 48
II.3.3. Analyse thermogravimétriques (ATG) 49
II.3.4. Essai de traction.....50
II.3.5. Test de choc.....52
II.3.6. Test de dureté 52
II.3.7. La densité 53
A. Préparation de l'échantillon 53
B. Mesure du volume 53
C. Calcul de la densité.....54

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1. Caractérisation d'Oxyde de graphène 56
III.1.1. Structure.....56
III.1.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....56
III.1.1.2. Résultat de diffraction des rayons X (DRX).....57
III.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) 57
III.2. Caractérisation des nanocomposites PHBV/ OG.....59
III.2.1. Structure.....59
III.2.1.1. Résultat de diffraction des rayons X 59
III.2.2. Analyse thermogravimétrique.....60
III.2.3. Propriétés mécaniques 63
III.2.3.1. Test de Traction.....63
A. Module de Young.....63
B. Allongement à la rupture 64
C. Contrainte maximal 65
III.2.4. Choc.....67
III.2.5. Dureté Shore D.....68
III.2.6. Densité 69
Conclusion Générale 70

Références bibliographiques.....73

Liste d'abréviation

ADN : Acide désoxyribonucléique.

ARN : Acide ribonucléique.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

CMO : Composites à matrices organiques.

DRX : Diffraction des rayons X.

E : Module d'Young.

EBA-g-MA: éthylène butyle acrylate glycidyl méthacrylate greffé anhydride maléique.

G : graphite.

GO : Goxydé ou Graphène oxydé.

ICI : Imperial Chemical Industries.

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

PA : Polyamide.

PBAT : Polybutylène adipate téréphtalate.

PBS : Polybutyléne Succinate.

PC : Polycarbonate.

PCL : Polycaprolactone.

PET : Polytriméthyléne d'éthylène.

PHA : Polyhydroxyalcanoate.

PHB: Poly (3-hydroxybutyrate).

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

PHBV-g-MA : Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) greffé anhydride maléique.

PHV: Poly (3-hydroxyvalérate).

PLA : Acide poly lactique.

PP : Polypropylène.

PTT : Polytriméthyléne téréphtalate.

PVC : Polychlorure de vinyle.

T à 10% : Température à 10% de perte de masse.

T à 5% : Température à 5% de perte de masse.

T à 50% : Température à 50% de perte de masse.

Tf : Température de fusion.

Tg : Température de transition vitreuse.

Liste des tableaux

Tableau II.1: Principales caractéristique physico-chimiques du PHBV Y1000P.....38

Tableau II.2: Les caractéristiques du graphite utilisé dans cette étude. 39

Tableau II.3: Le tableau représente les produits utilisés au cours de ce travail.....39

Tableau II.4: Codes et compositions des différentes formulations. 44

Tableau III.1: Valeur du taux du Cristallinité du PHBV vierge et les nanocomposites. ...60

Tableau III.2: Valeurs des températures de décomposition à 5%, 10%, 50%, de perte de masse et du résidu à 600C° PHBV pur et les nanocomposites PHBV/OG.....62

Liste des figures

Figure I.1 : Classification des biopolymers selon leur methode de synthese 6
Figure I.2 : Applications des biopolymères en médecine et pharmacie 10
Figure I.3: Applications des biopolymères en agriculture. 11
Figure I.4 : Applications des biopolymères en emballage 11
Figure I.5 : Forme brut du PHBV.....12
Figure I.6: Structure chimique du PHBV 13
Figure I.7: Biosynthèse du PHB et du PHBV 14
Figure I.8: Application de PHBV dans le domaine biomédical. 15
Figure I.9: L'usage du PHBV dans les emballages alimentaires et l'automobile. 15
Figure I.10: Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques. 16
Figure I.11: Structure des nanocomposites. 17
Figure I.12: Schéma représentatif du nanocomposites 17
Figure I.13: Exemples d'applications des composites à matrice métallique. 18
Figure I.14: Disque à aubes d'une turbine un disque de frein. 19
Figure I.15: Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort.....20
Figure I.16: Types de nanocharge suivant leur nature.....22
Figure I.17: Classification des nanocomposites 23
Figure I.18: Structure du graphite. 25
Figure I.19: Représentation de la structure atomique des allotropes de carbone. 25
Figure I.20: Les différents modèles structuraux de l'OG.....27
Figure I.21: Proposition de modèles de la structure de l'OG par Lerf- Klinowski; (a) absence de fonctions acides carboxyliques, (b) présence d'acide carboxylique au niveau des bordures 28
Figure I.22: Élaboration de nanocomposites par voie direct en solution.....29
Figure I.23: Élaboration de nanocomposites par vois fondue.....30
Figure I.24: Élaboration de nanocomposites par polymérisation in-situ 30
Figure I.25: Domaines d'applications des nanocomposites. 34
Figure II.1: Solution de couleur vert bouteille. 41
Figure II.2: Solution placé dans un bain d'eau glacé. 41
Figure II.3: La centrifugeuse. 42
Figure II.4: Produit obtenu âpre séchage. 42
Figure II.5: Oxyde de graphène âpres le ba in ultra son.....43

Figure II.6: Mélangeur interne de type Brabender 43
Figure II.7: A. PHBV **B.** Nanocomposites. PHBV/0.5 OG. **C.** Nanocomposites PHBV 1 OG. **D.** nanocomposites PHBV/ 1.5 OG. **E.** PHBV/1%OG/ 5%PHBV-g-MA. **F.** PHBV/1% OG/5%EBA-g-MA. 44
Figure II.8: Les nanocomposites récupèrent de la mini-extrudeuse âpre l'étuvage.....45
Figure II.9: A. Presse hydraulique **B.** Moule de la presse. **C.** Alter.....46
Figure II.10: Machine spectroscopique IRTF. 46
Figure II.11: Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....47
Figure II.12: Le spectre électromagnétique. 47
Figure II.13: Schéma représentatif d'un diffractomètre classique. 48
Figure II.14: Machine de DRX. 49
Figure II.15: L'appareil d'Analyse ATG/DTG.....49
Figure II.16: Haltère de traction avant et après le test de traction. 51
Figure II.17: Machine de traction.....52
Figure II.18: Machine de choc 52
Figure II.19: Duromètres de type D 53
Figure II.20: Pycnomètre. 54
Figure III.1: Spectres IRTF du Graphite et l'Oxyde de graphène. 56
Figure III.2: Diffractogrammes DRX de graphite, d'oxyde de graphène 57
Figure III.3: Courbe ATG du graphite et l'oxyde de graphène (OG). 58
Figure III.4: Diffractogrammes DRX du PHBV,PHBV/0.5OG,PHBV/1 OG, PHBV1.5 OG, PHBV/1 OG/PHBV-g-MA et PHBV/1 OG/PHBV-g-MA. 59
Figure III.5: Thermogrammes ATG et) DTG des systèmes du PHBV pur et les nanocomposites PHBV/0.5 OG, PHBV/1 OG, PHBV/1.5 OG, PHBV/1 OG/ PHBV-g-MA et PHBV/1 OG/ EBA-g-MA. 61
Figure III.6: Effet de la variation de la concentration du renfort sur le module d'Young des nanocomposites à base de PHBV. 63
Figure III.7: Effet de variation de concentration du renfort sur l'allongement à la rupture des nanocomposites à base de PHBV. 64
Figure III.8: Effet de la variation de la concentration du renfort sur la contrainte maximal des nanocomposites à base de PHBV. 65
Figure III.9: Effet du type de l'agent comptabilisant sur l'allongement à la rupture (a) et la contrainte maximal (b) des nanocomposites à base de PHBV. 66

Figure III.10: Effet de concentration de l'OG sur l'impact des nanocomposites PHBV/OG. 67

Figure III.11: Effet du taux de charge d'oxyde de graphène (OG) sur la résilience Shore D. 68

Figure III.12: Effet du taux de charge d'oxyde de graphène (OG) sur la densité du nanocomposites.....69

Introduction

L'essor des matériaux avancés, notamment les nanocomposites, a ouvert des perspectives révolutionnaires dans divers domaines de la science et de l'ingénierie. En particulier, les polymères biodégradables, tels que le poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV), suscitent un intérêt croissant en raison de leur potentiel à réduire l'empreinte environnementale associée aux matériaux plastiques conventionnels. Ces polymères offrent une alternative plus durable et écologiquement responsable aux plastiques traditionnels [1-3].

Toutefois, pour certaines applications industrielles, les propriétés du PHBV sont insuffisantes. Le PHBV reste peu compétitifs par rapport aux thermoplastiques conventionnels issus de la pétrochimie à cause d'un déficit remarquable de certaines propriétés fonctionnelles (faible tenue thermique, propriétés mécaniques et barrières limitées) [3-5]. De plus, durant la transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermomécanique induisant une diminution de la masse molaire [5]. Il apparaît donc nécessaire de faire appel à la nanotechnologie pour améliorer les propriétés de PHBV pour en faire des matériaux pleinement compétitifs par rapport aux thermoplastiques conventionnels.

L'oxyde de graphène, avec ses avantages comme la haute résistance mécanique, la stabilité thermique et les excellentes propriétés barrières, offre une solution prometteuse pour améliorer ces propriétés. En intégrant l'oxyde de graphène dans une matrice PHBV, les performances peuvent être améliorées, permettant ainsi au polymère une adoption plus large dans diverses industries.

Cette étude vise à élaborer et à caractériser des nanocomposites à base de PHBV, renforcés par l'oxyde de graphène à différents taux de charge (de 0,5 à 1,5 %). Pour améliorer la compatibilité entre les composants (matrice/charge), des agents de couplage (PHB-V-g-MA et EBA-g-MA) seront ajoutés.

Notre mémoire se divise en trois principaux chaapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique comportant des généralités sur les biopolyméres, PHBV, graphite et oxyde de graphéne et les aspects théoriques nécessaires à la bonne compréhension des matériaux nanocomposites à matrice polymère.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les matériaux utilisés, ainsi que les

différentes méthodes expérimentales utilisées.

Le dernier chapitre présente les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et leurs discussions.

Ce travail terminera par une conclusion et quelques perspectives.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Les biopolymère

I.1.1. Définition

Les biopolymère, également connus sous le nom de bioplastiques, sont des composés polymères issus de sources vivantes ou produits à partir de ressources renouvelables. Ils font partie de la famille des bioproduits, qui englobent une gamme variée de matériaux non alimentaires dérivés de la biomasse. Cette biomasse peut provenir d'arbres, de plantes, d'algues, ainsi que des sous-produits de la production alimentaire et animale[1].

Les biodégradables offrent une alternative écologique aux plastiques traditionnels, qui sont souvent fabriqués à partir de pétrole. En utilisant des ressources renouvelables, les biodégradables contribuent à réduire l'empreinte carbone et à promouvoir une économie circulaire. De plus, ils peuvent être biodégradables, ce qui signifie qu'ils se décomposent naturellement dans l'environnement, réduisant ainsi la pollution plastique. [2]

I.1.2. Classification

La classification des biopolymère peut se baser sur divers critères, parmi eux on distingue :

I.1.2.1. Selon les ressources et la gestion en fin de vie

A. Biopolymère issus de matières premières renouvelables et biodégradables

Ces biopolymère sont produits à partir de ressources renouvelables, telles que les plantes, et possèdent la capacité de se dégrader naturellement dans l'environnement. Leur décomposition est facilitée par l'action des microorganismes, ce qui réduit considérablement leur impact écologique. Ex : PLA, PHA, Amidon.[10]

B. Biopolymère issus de matières premières renouvelables et non biodégradables

Ces biopolymères sont également produits à partir de ressources renouvelables, mais ils ne se décomposent pas facilement dans l'environnement. Ils offrent néanmoins des avantages en termes de réduction de la dépendance aux ressources fossiles. Ex : PA, PTT, BioPE. [3]

C. Biopolymère issus de matières pétrochimiques et biodégradables

Ces biopolymère sont fabriqués à partir de matières premières pétrochimiques mais possèdent la capacité de se biodégrader. Ils sont souvent utilisés pour des applications spécifiques où la biodégradabilité est essentielle. Ex : PBAT, PBS, PCL.[4]

D. Biopolymères issus de matières pétrochimiques et non biodégradables

Ces biopolymères sont fabriqués à partir de matières pétrochimiques et ne se dégradent pas naturellement dans l'environnement. Ils sont largement utilisés dans diverses industries en raison de leurs propriétés mécaniques et chimiques. Ex : PP, PET, PE. [5]

I.1.2.2. Selon leur méthode de synthèses

A. Bioplastiques naturels issus directement de la biomasse

Ces bioplastiques sont directement extraits de la biomasse sans passer par des procédés de transformation complexes. Ils sont souvent obtenus à partir de matières végétales telles que les plantes et les algues. Ex : Amidon, cellulose

B. Bioplastiques issus des microorganismes par fermentation microbienne

Ces bioplastiques sont produits par des microorganismes, tels que les bactéries, via des procédés de fermentation. Les microorganismes convertissent des substrats organiques en polymères grâce à des processus biologiques naturels. Ex : PHA, xanthane, [11]

C. Bioplastiques obtenus par synthèse à partir de monomères renouvelables

Ces bioplastiques sont synthétisés chimiquement à partir de monomères issus de ressources renouvelables. Les monomères, tels que l'acide lactique ou l'isoprène d'origine biologique, sont polymérisés pour former des biopolymères. Ex : PLA, bio-PET.

D. Bioplastiques pétrochimiques biodégradables

Ces bioplastiques sont fabriqués à partir de matières premières pétrochimiques mais possèdent la capacité de se biodégrader. Ils sont souvent utilisés pour des

applications spécifiques où la biodégradabilité est essentielle, tout en offrant des propriétés similaires aux plastiques conventionnels. Ex : PBAT, PBS [6]

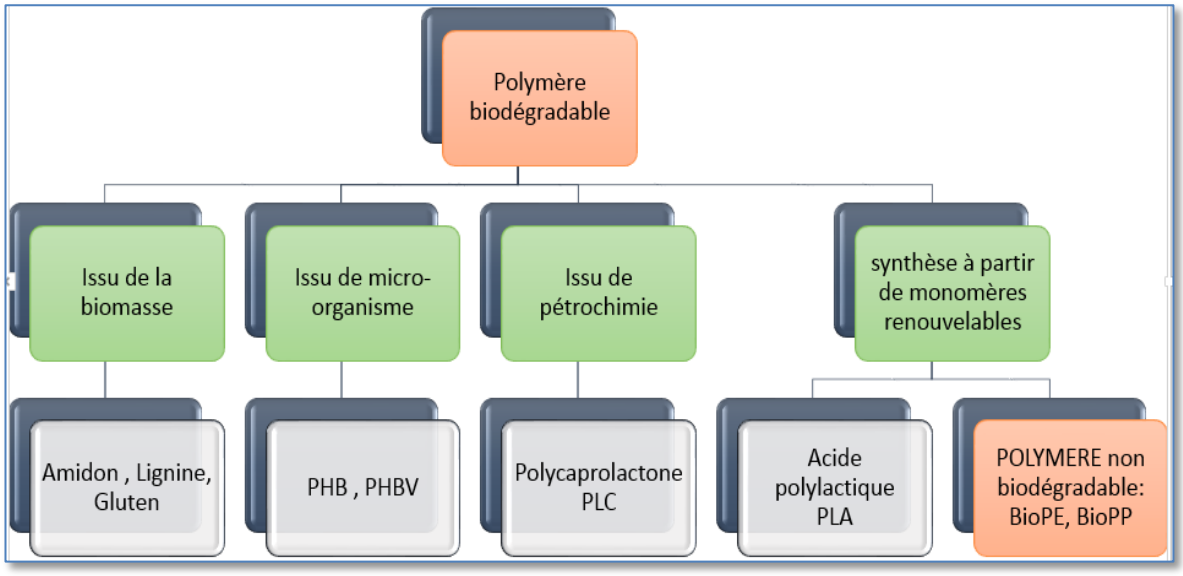


Figure I.1 : Classification des biopolymers selon leur methode de synthese

I.1.2.3. Selon la structure chimique

Les biopolymères peuvent être classés en différentes familles selon leur structure chimique. Les plus connues sont :

A. Polysaccharides

Les polysaccharides sont des polymères constitués de monosaccharides, qui sont des unités de sucre simples. Ils jouent un rôle crucial en tant que réserves d'énergie et éléments structurels dans les organismes vivants. Ex : Cellulose, chitosane, chitine [7]

B. Protéines

Les protéines sont des polymères d'acides aminés qui jouent un rôle essentiel dans presque toutes les fonctions biologiques. Elles sont impliquées dans la construction des cellules, le transport de molécules, l'activité enzymatique, et la réponse aux conditions environnementales. Ex : Collagène, gélatine, gluten.

C. Acides nucléiques

Les acides nucléiques, tels que l'ADN (acide désoxyribonucléique) et l'ARN (acide ribonucléique), sont des polymères de nucléotides. Ils jouent un rôle fondamental dans le stockage et la transmission de l'information génétique.

D. Polyesters synthétisés par des bactéries

Ces biopolymères sont produits par des bactéries à partir de ressources organiques. Ils sont connus pour leur biodégradabilité naturelle et leur biocompatibilité, ce qui les rend utiles pour diverses applications écologiques et médicales. Ex : PHA, PHB .[8]

I.1.2.4. Selon l'origine

A. Biopolymères d'origine microbienne.

Ces biopolymères sont produits par des micro-organismes, tels que des bactéries, des levures ou des algues, souvent via des processus de fermentation. Ils présentent l'avantage d'être biodégradables et biocompatibles, ce qui les rend adaptés à des applications médicales et environnementales. Ex : PHB, PLA. [9]

B. Biopolymères d'origine végétale

Ces biopolymères sont directement dérivés de plantes ou de leurs composants. Ils sont souvent utilisés dans les industries de l'emballage, de l'agriculture et des biomatériaux en raison de leur disponibilité et de leur capacité à se dégrader naturellement. Ex : CA, dérivés de l'amidon.

C. Biopolymères d'origine animale

Ces biopolymères sont extraits de sources animales, comme les crustacés ou les tissus conjonctifs des animaux. Ils sont largement utilisés dans les industries biomédicales et pharmaceutiques pour leurs propriétés uniques de biocompatibilité et de biodégradabilité. Ex : Chitine et chitosane. [10].

D. Biopolymères d'origine fossile

Ces biopolymères sont dérivés de matières premières pétrochimiques, mais certains d'entre eux possèdent la capacité de se biodégrader. Ils sont utilisés dans diverses applications industrielles, offrant une alternative partielle aux plastiques traditionnels tout en étant plus respectueux de l'environnement. Ex : Polystyrène et PVA [11]

I.1.3. Propriétés des biopolymères

Les biopolymères présentent principalement l'intérêt de pouvoir remplacer de nombreux objets de la vie quotidienne, Ils devront donc avoir des caractéristiques

supérieures à celles des matériaux qu'ils remplacent, pour être adaptés aux différentes utilisations auxquelles ils seront exposés. Voici un développement des principales propriétés nécessaires pour qu'ils soient adaptés à diverses utilisations :

A. La conductivité électronique

Certaines formes de biopolymères ont été repérées pour avoir une conductivité électronique et ionique, ce qui leur a valu le nom de biopolymères électro-actifs (EABP).[12]

B. Résistance à la traction et à la compression

Les matériaux comme le PLA et le PHA doivent être capables de supporter des forces de traction et de compression, similaires à celles supportées par les plastiques à base de pétrole. [13]

C. Propriétés Barrières

Les propriétés barrières des biopolymères déterminent leur capacité à protéger les produits emballés contre les éléments extérieurs. Ex : Imperméabilité à l'eau, barrière aux gaz.[14]

D. Biodégradabilité

La biodégradabilité des biopolymères est fréquente, ce qui implique qu'ils peuvent être décomposés par des micro-organismes dans l'environnement, ce qui contribue à diminuer les déchets plastiques et à réduire la pollution.[4]

E. Biocompatibilité

La biocompatibilité est une propriété essentielle pour les applications médicales et les produits en contact direct avec le corps humain.[15]

F. Durabilité et Résistance Chimique

Pour certaines applications, les biopolymères doivent résister à des conditions difficiles et à des produits chimiques. [16]

G. Applications variées

Grâce à leurs différentes caractéristiques, les biopolymères sont employés dans divers secteurs tels que l'agroalimentaire, cosmétique, santé, emballage, agriculture, etc.

I.1.4. Avantages et inconvénients des biopolymères

I.1.4.1. Principaux avantages des biopolymères

– Neutralité en termes de cycle CO2 ;
– Gestion de fin de vie facilitée par le compostage ;
– Panel varié de biopolymères disponibles ;
– Issus de ressources abondamment renouvelables ;
– Transformables par les processus traditionnels (extrusion, extrusion gonflage, injection, thermoformage).
– Haute valeur ajoutée. [9]

I.1.4.2. Inconvénients des biopolymères

– Prix de vente élevé (cout+ faible production).
– Propriétés physiques parfois limitées.
– Flou normatif et législatif concernant la notion de biodégradabilité (secteur du
– polymère peu structuré internationalement).
– Compostage industriel des déchets biopolymérique peu développé.

I.1.5. Applications des biopolymères

Les inquiétudes grandissantes quant à l'empreinte écologique des plastiques classiques ont entraîné une recherche intensive pour des solutions durables. Les polymères biodégradables apparaissent comme une alternative prometteuse, permettant de diminuer la dépendance aux plastiques non dégradables. Ces polymères ont été conçus pour se décomposer naturellement, ce qui leur permet d'être utilisés dans différentes industries, tels que :

I.1.5.1. Médecine et Pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique [29] sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [30]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA), les PHA et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactide-co-glycolide (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme.[17]

D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent aussi pour les applications médicales.

Figure I.2 : Applications des biopolymères en médecine et pharmacie

I.1.5.2. Agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications**.** Dans ce domaine, les films de paillage agricole à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement de films fabriqués à l'aide de polymères conventionnels. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi, les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets. En effet, l'utilisation des polymères biodégradables offre la possibilité de maîtriser la fin de vie de ces matériaux et ainsi de réduire l'impact des déchets sur l'environnement. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et augmentant le coût de main d'œuvre. Les biopolymères peuvent être employés pour confectionner des cordes et des filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines. [18]

Figure I.3: Applications des biopolymères en agriculture.

I.1.5.3. Emballage

Le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toute fois la mise en place d'une filière de gestion des déchets adéquate à ce type de produits. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage [36].À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes.[19]

Figure I.4 : Applications des biopolymères en emballage

I.2. PHBV

I.2.1. Historique

Dans les années 1980, la recherche sur les matériaux biodégradables a gagné en importance en raison des préoccupations croissantes concernant la pollution plastique et la dépendance aux ressources fossiles. Les scientifiques cherchaient des alternatives durables aux plastiques conventionnels, ce qui a conduit à des innovations significatives dans le domaine des biopolymères.

Pour la première fois, le PHBV (Polyhydroxybutyrate-co-valérate) a été fabriqué en 1983 par la société Imperial Chemical Industries (ICI), marquant une avancée significative dans le domaine des biopolymères. ICI a commercialisé le PHBV sous le nom de **Biopol**, en mettant en avant ses propriétés écologiques et sa capacité à se décomposer naturellement dans l'environnement.[20]

I.2.2. Définition du PHBV

Le PHBV, également appelé polyhydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate, est un polymère synthétique biodégradable de la famille des polyhydroxyalkanoates. Son élaboration repose surdes ressources renouvelables comme les plantes, les microbes ou les déchets organiques. [21].

Figure I.5 : Forme brut du PHBV

I.2.3. Structure du PHBV

La chaine structurelle du PHBV est constitué de deux types de monomère l'acide 3-hydroxybutanoique {3HB} et l'acide 3-hydroxypentanoique {3HV}, qui sont relier entre eux avec des liaisons ester. Des atomes de carbone et d'oxygène sont également présents dans la chaine de PHBV.

Le rapport entre les monomères 3HB et 3HV influence sur les propriétés du polymère PHBV, l'acide 3-hydroxybutanoique est plus rigide tandis que l'acide 3-hydroxypentanoique et plus flexible. Un rapport plus élevé de 3HB confère une rigidité au polymère, tandis qu'un rapport plus élevé de 3HV le rend plus flexible.[20]

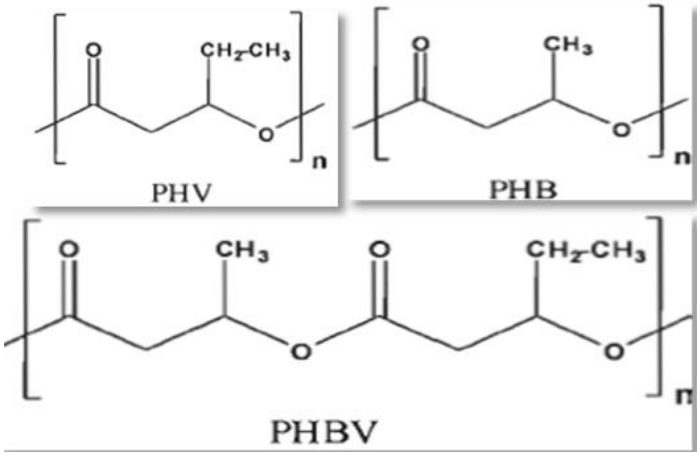


Figure I.6: Structure chimique du PHBV

I.2.4. Synthèse du PHBV

La biosynthèse du poly 3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly (3-hydroxybutyrate-3 hydroxyvalérate) (PHBV) commence par la condensation de deux molécules de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA à R(-)-3-hydroxybutyrate-CoA) .

Ainsi, la synthèse de la PHA polymérise R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA afin de créer le PHB et/ou le R (-)- 3-hydroxyvaleryl-CoA afin d'obtenir le copolymère, appelé PHBV ou P (3HB Co-33HV). [22]

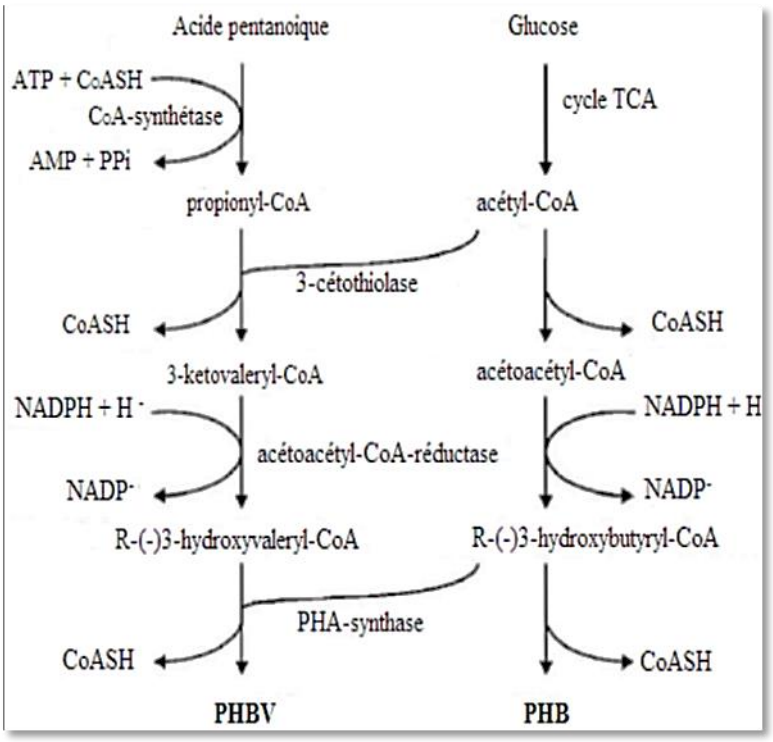


Figure I.7: Biosynthèse du PHB et du PHBV

I.2.5. Propriétés du PHBV

Le PHBV Poly (hydroxybutyrate-co-valérate) est un biopolymère aux propriétés avantageuses qui en font un matériau attractif pour de nombreuses applications :

– Biodégradabilité **:** Se décompose naturellement en présence de micro-organismes, réduisant l'accumulation de déchets plastiques. Compostable, il offre une solution durable pour les produits jetables.

– Propriétés mécaniques **:** Plus flexible et résistant aux impacts que le PHB, ce qui l'élargit son champ d'application, notamment pour les films d'emballage et les composants industriels. La proportion d'acide hydroxyvalérique peut être ajustée pour personnaliser ses propriétés. [23]

– Compatibilité biologique **:** Biocompatible, il est adapté aux applications biomédicales telles que les sutures résorbables, les implants temporaires, et les dispositifs de délivrance de médicaments. [22]

I.2.6. Application du PHBV

Les propriétés biocompatibles et biodégradables du PHBV le placent en tant que matériau d'exception, fréquemment employé dans une multitude de domaines d'application.

La capacité d'absorption du PHBV, son origine biologique, sa faible toxicité, sa piézoélectricité et sa thermo plasticité sont des propriétés remarquables, cela lui permet d'être utilisé dans différents domaines, tels que :

– Le domaine biomédical ou il suscite beaucoup d'applications comme : la production des médicaments à libération régulée fabrication de stents cardiovasculaires, sutures chirurgicales résorbables, emballages médicaux et les applications incluent l'élaboration de patchs tissulaires

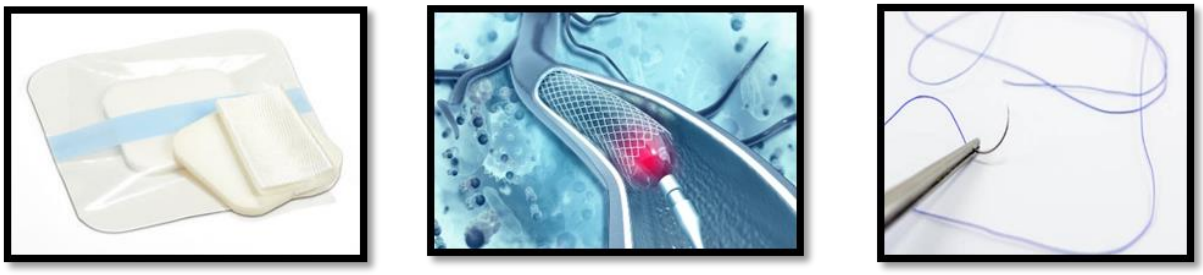


Figure I.8: Application de PHBV dans le domaine biomédical.

– Le PHBV touche à divers secteurs industriels, ou il trouve des applications variées, allant des objets jetables du quotidien tels que les sacs, les contenants, les emballages, les cosmétiques, les produits d'hygiène (serviettes, couches et mouchoirs), pièces d'automobiles.

Figure I.9: L'usage du PHBV dans les emballages alimentaires et l'automobile.

– Agriculture : le PHBV peut être utilisé comme matériau pour le film agricole, les sacs de semences et les engrais à libération contrôlée. Sa dégradation naturelle dans le sol évite la pollution plastique.

– Industrie textile : le PHBV peut être incorporé sans des textiles pour améliorer leur résistance et leur durabilité. Il peut également être utilisé pour fabriquer des fibres biodégradables [24]

I.3. Les nanocomposites

I.3.1. Généralités sur les nanocomposites

La technologie des nanocomposites est un domaine nouvellement développé, dans lequel des nanocharges sont ajoutées à une matrice pour fourme un nouveau matériau qui fournir des propriétés Combinées des matériaux constitutifs.

Cette dernière est applicable à une large gamme de matériaux : métallique, céramique, polymères : de thermodurcissable de thermoplastique aux élastomères.

Aujourd'hui, il existe une variété de nanocharges utilisées dans les nanocomposites, ou le cout et la disponibilité continuent de changer à mesure que le domaine évalue relativement nouveau et plusieurs de ces charges sont encore en cours de développement.

Une autre approche consiste à définir comme un matériau à deux phases, dont l'une (généralement la charge) est de dimension nanométrique (10^{-9} m), la seconde phase étant généralement la matrice, Les nano composites sont généralement obtenus en dispersant de petites quantités (1 à 5% en poids) de nanoparticules organiques ou inorganiques dans une matrice.

Les nanocomposites ont récemment suscité un grand intérêt tant sur le plan académique que dans l'industrie. Leur utilisation s'étend à divers domaines tels que les domaines d'applications biomédicales, les applications environnementales et Applications agricoles.[25]

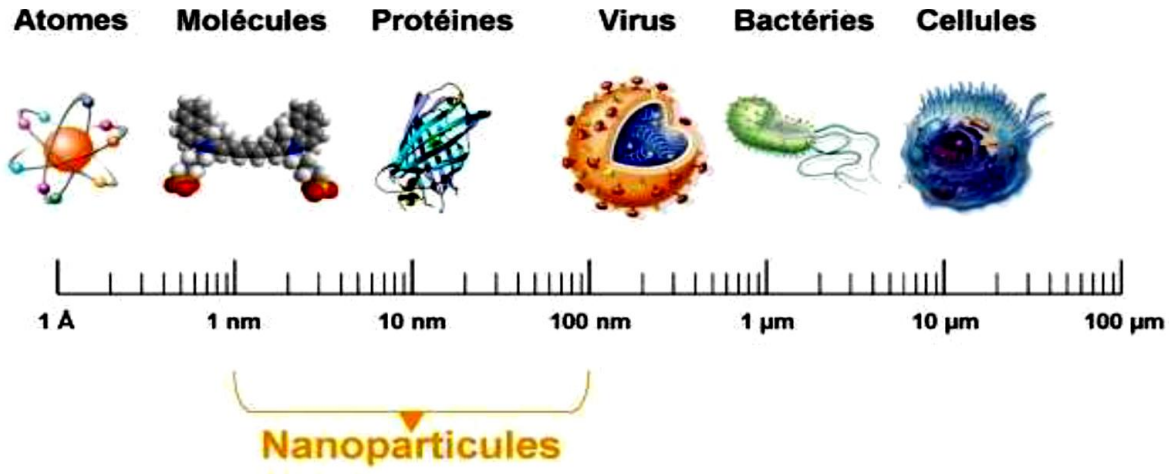


Figure I.10: Gamme de tailles des nanoparticules comparée à celles des principales structures chimiques et biologiques.

I.3.2. Définition d'un nanocomposite

Un nanocomposite est défini comme un matériau solide multiphasé dont au moins une phase a des dimensions de l'ordre nanométrique (moins de 100 nanomètres).

En général, un nanocomposites est la combinaison d'une matrice massive avec une ou plusieurs phases de renfort nanométrique de propriétés différentes résultant des différences structurales et chimiques.

Dans une autre définition, un nanocomposite est un matériau qui se compose d'une ou plusieurs phases discontinues non réunies appelé renforts qui sert à améliorer la propriété mécanique et physique du matériau, distribuer dans une phase continue appelée matrice qui assure la cohésion et l'agglomération des déférentes phases.[26]

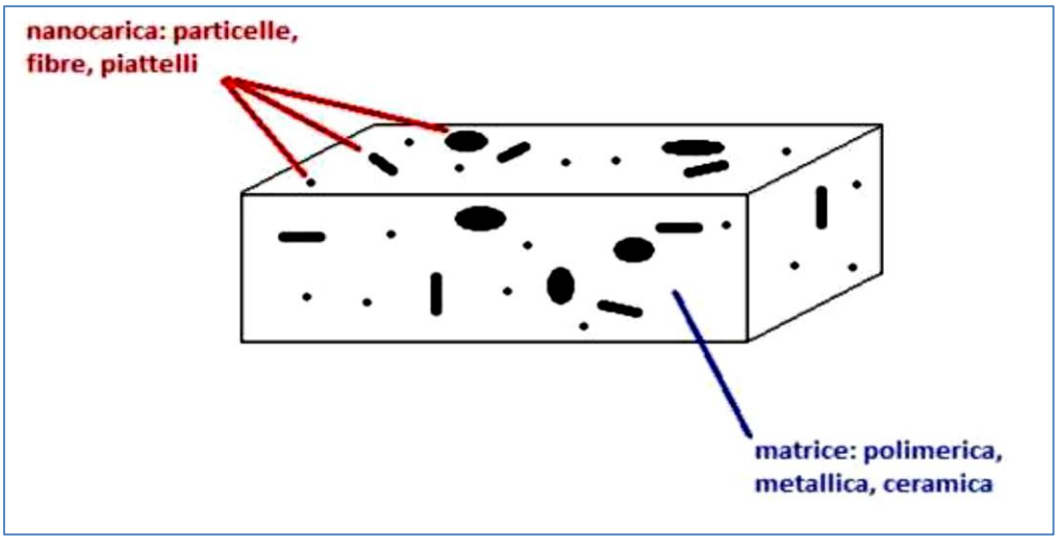


Figure I.11: Structure des nanocomposites.

I.3.3. Constituants des nanocomposites

Un nanocomposite est un matériau solide multi phase, généralement constitué d'une matrice massive avec une phase de renfort et des charges nanométrique de propriétés distinctes, causées des différences chimiques et structurales.

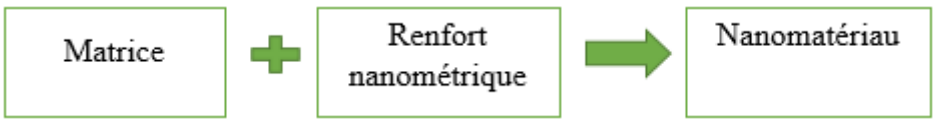


Figure I.12: Schéma représentatif du nanocomposites

I.3.3.1. Matrice

Dans les nanocomposites, la matrice est la phase continue dans laquelle les nanoparticules sont dispersées. Elle joue un rôle crucial en déterminant les propriétés finales du nanocomposite. La matrice peut être constituée de différents types de matériaux, chacun apportant des caractéristiques spécifiques. Voici les principaux types de matrices utilisées dans les nanocomposites [26]:

A. Matrice métallique

Ils ont été développés à partir des années 1960-1965. Les composites à matrice métallique ont une résistance spécifique et une rigidité plus élevée, coefficient de dilatation thermique plus faible et meilleure résistance à l'usure que matériaux métalliques non renforcés.

Figure I.13: Exemples d'applications des composites à matrice métallique.

B. Matrice céramique

Les matériaux céramiques et les composites à matrice céramique sont généralement fragiles. Cependant, la transition des nanopoudres vers un matériau céramique nanostructure est très difficile, l'agglomération des poudres augmentant avec la diminution de la taille des particules.

La fabrication de ces matériaux se fait par frittage de différents oxydes et matériaux inorganique qui consistent en un « compactage » de ces différents composants sous haute pression et parfois des températures élevées.

Figure I.14: Disque à aubes d'une turbine un disque de frein.

C. Matrice polymère

Les nanocomposites à base de matrice polymère peuvent être classés en 3 classes :

- **Les polymères thermoplastiques**

Sont constitués de chaînes polymères libres. Ils sont solubles, fusibles et recyclables. Ils représentent un pourcentage de production levée à cause de leur facilité de mise en œuvre et des faibles coûts. Ils peuvent acquérir des formes remodelées lors d'un chauffage suivi d'un refroidissement. Par exemple: le polychlorure de vinyle PVC, le polyéthylène PE, le polypropylène PP, le polyamide PA, les polycarbonates PC.

- **Les polymères thermodurcissables**

Sont ceux qui sont tout le contraire des thermoplastiques. Ils ont des structures tridimensionnelles liées de manière covalente La transformation est donc irréversible, ne peuvent donc pas être remodelés par le processus de chauffage-refroidissement. Ils durcissent de manière irréversible après durcissement. Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production des matériaux composites grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. Par exemple: les résines époxyde et phénolique.

- **Les élastomères**

Sont des matériaux dotés de propriétés élastiques ; c'est-à-dire qu'ils ont pour but de diminuer leur plasticité et d'augmenté leur élasticité, peuvent être étirés dans une large mesure sans aucune déformation. Ils présentent une faible valeur du module d'élasticité de Young et une valeur de rupture élevée. De tels matériaux ont de faibles forces intermoléculaires.

Exemple : le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique, le caoutchouc de silicones [27].

I.3.3.2. Renfort

Dans la définition convenue des nanocomposites, les renforts obligent avoir au moins une de leurs dimensions morphologiques inférieure à 100 nm, donc c'est possible que les renforts peuvent être classés en fonction de leur géométrie. [26]

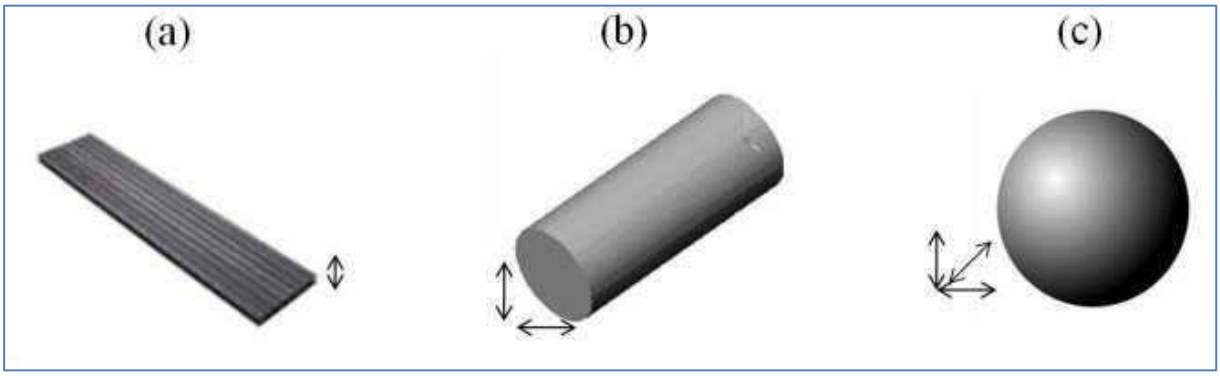


Figure I.15: Classification des nanocomposites selon la géométrie du renfort.

I.3.3.3. Classification suivant la dimension du renfort

- **Zéro dimension**

Nanocharges de dimension zéro qui ont des dimensions de gamme nanométrique dans n'importe quel comme les nanoparticules. Ils n'ont pas de dimension qui s'étend 100 nm. Ils peuvent être de nature cristalline, amorphe, céramique ou métallique.

- **Uni dimensionnelle**

Nanocharges unidimensionnelles ayant une dimension de gamme nanométrique dans une seule direction tels que les nanofils et les nanotubes. Ils ont généralement une forme d'aiguille.

Les nanoplaquettes, les nanotiges, les nanoargiles et les nanofeuilles sont des exemples de Nanocharges.

- **Bidimensionnelle**

Les nanocharges bidimensionnelles ont des dimensions nanométriques dans deux directions, telles que sous forme de silicates. Les nanotubes de carbone en sont le meilleur exemple. Il peut également s'agir de nanofibres, nanotiges et nanomoustaches.

- **Tridimensionnelle :**

Les nanocharges tridimensionnelles ont des dimensions nanométriques le long de trois directions comme les zéolithes. Nanoargiles, nanogranules et nanomatériaux équiaxes constituent le meilleur exemple pour ce type de matériaux. [28]

I.3.4. Les nanocharges

I.3.4.1. Introduction au nanocharge

Les nanocharges, ou nanoparticules, sont des matériaux innovants utilisés pour améliorer les propriétés des nanocomposites. Ces particules, de dimensions nanométriques, possèdent une surface spécifique élevée qui permet une interaction accrue avec la matrice dans laquelle elles sont incorporées. Elles peuvent être constituées de divers matériaux, tels que des métaux, des céramiques, des polymères et des carbonés.

Lorsqu'elles sont dispersées dans une matrice, les nanocharges influencent significativement la structure et le comportement du nanocomposites. Une bonne dispersion et des interactions optimales entre les nanocharges et la matrice sont essentielles pour maximiser les bénéfices de leurs propriétés uniques. Les nanocharges peuvent être fonctionnalisées pour améliorer leur compatibilité avec la matrice, augmentant ainsi leur efficacité.

Les nanocharges sont essentielles pour améliorer les performances des nanocomposites grâce à la synergie entre les nanoparticules et la matrice. La recherche active sur leur dispersion et intégration vise à maximiser le potentiel de ces matériaux innovants, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications technologiques et scientifiques. [29]

I.3.4.2. Nature de nanocharge

On peut distinguer différents types de nanocharges en fonction de leur d'origines diverses (animale, végétale, synthétique, etc.).[29]

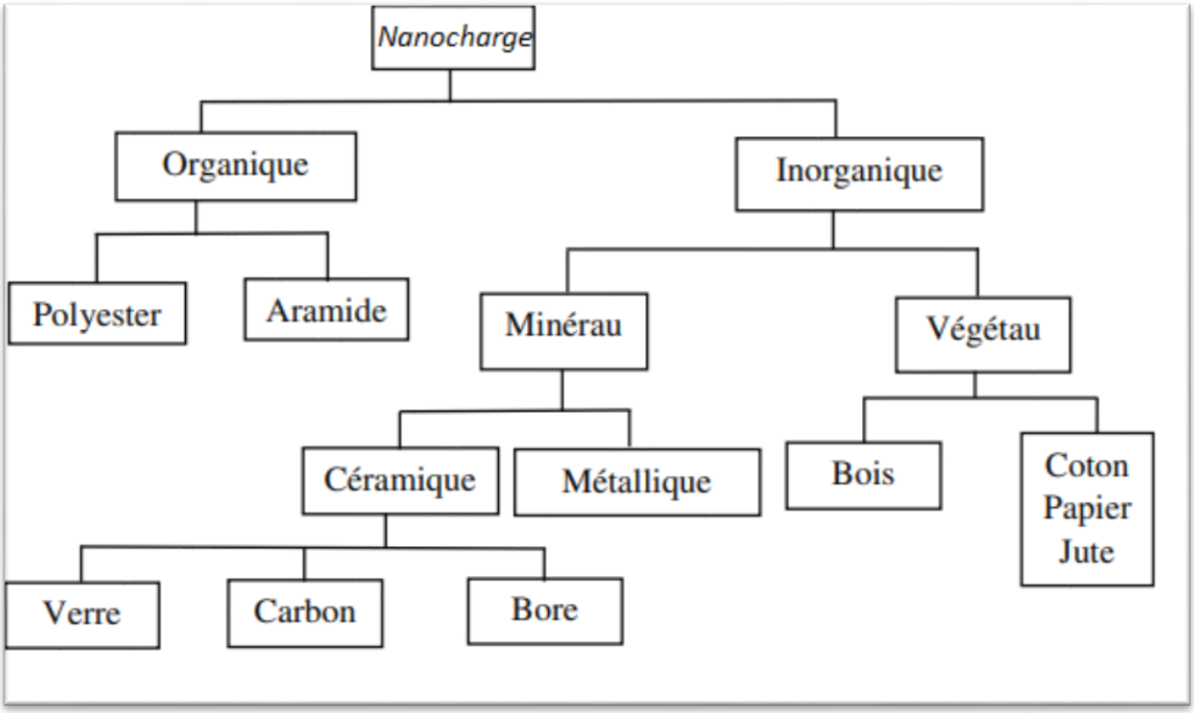


Figure I.16: Types de nanocharge suivant leur nature.

I.3.4.3. Intérêt des nanocharges

L'incorporation des nanocharges dans le polymère influence sur plusieurs paramétrés et propriétés parmi eux :

- **Thermodynamique**

L'étude des matériaux composites tient compte des propriétés thermodynamiques des nanocomposites (thermodurcissables ou thermoplastiques).En général, on se concentre sur les températures de changement d'état pour ces polymères, en particulier la température de transition vitreuse (Tg) et la température de fusion (T_f) ou ses températures sont susceptibles d'être affectée par les nanoparticules, ce qui provoque leur augmentation.

- **Propriétés électriques**

Pour étudier l'évolution des caractéristiques électriques des nanocomposites, il est essentiel d'introduire la notion de percolation. En général, ce mot désigne le passage d'un état à un autre d'un matériau. La mesure de ce changement est généralement effectuée en utilisant un paramètre de connectivité dans la microstructure du matériau. En ce qui concerne les caractéristiques électriques, la percolation est identifiée par la diminution de la résistivité de la matière.

- **Propriétés mécaniques**

Les nanocharges peuvent avoir un impact sur les caractéristiques mécaniques des composites en fonction de divers critères tel que l'augmentation de la résistance à la traction, l'évolution de résistance au choc, etc. …. Ces paramètres sont principalement influencés par la dispersion, le type et la quantité des nanocharges..

- **Caractéristiques rhéologiques :**

Selon plusieurs auteurs, les nanocharges changement du comportement rhéologique des nanocomposites ou ils influencent sur la viscosité du mélange. D'une manière générale, les nanocharges font augmenter la viscosité du matériau. Cette croissance est d'autant plus importante que le niveau de charge est élevé. [30]

I.3.4.4. Classification des nanocharges

On peut classer les nanocomposites en quatre sous familles selon le type, la forme, la taille et la composition de la nano charge incorporée dans la matrice. Le graphène, les nano argiles, les oxydes métalliques et les nanoparticules sont parmi les nanocharges les plus fréquentes. Chaque genre de nanocharge présente ses propres bénéfices et des avantages.[29]

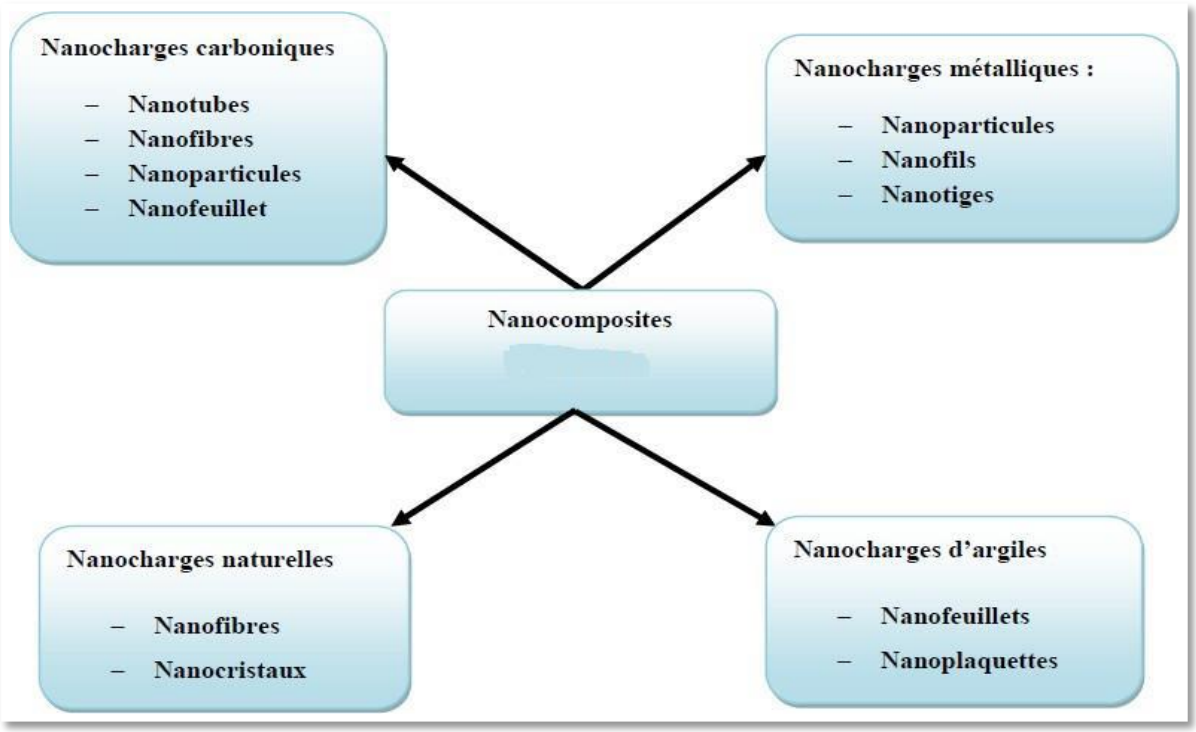


Figure I.17: Classification des nanocomposites

I.3.4.5. Effet de la taille des nanocharges

Les nanocomposites forment une catégorie distincte de matériaux. Effectivement, même si leur composition est similaire à celle des composites classiques, en particulier en ce qui concerne la nature de la matrice, leur distinction réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques ne se manifestent qu'à l'échelle du nanomètre. Certaines de leurs limites ont été révélées par les composites avec des renforts micrométriques. Leurs caractéristiques sont le fruit de compromis : l'amélioration de la résistance, augmentation de la conductivité thermique notamment propriétés optiques.

La réduction de la taille des renforts ajoutés à la matrice entraîne une augmentation considérable de la surface des interfaces dans le composite. Il convient de souligner que l'incorporation de particules nanométriques améliore significativement certaines caractéristiques avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques tel que : un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts, Une augmentation des propriétés de barrière…ect. [31]

I.3.5. Oxyde de graphène

L'oxyde de graphène (OG), une forme exfoliée de l'oxyde de graphite (OGt), représente un matériau hautement recherché dans divers domaines scientifiques. De nombreuses équipes de recherche exploitent ses propriétés uniques.

I.3.5.1. Le graphite

Le graphite est un matériau minéral de couleur noir friable connue et utilisé depuis des siècles pour l'écriture (encre de chine).

Le graphite est un élément natif, il représente la forme la plus stable du carbone, sa structure cristalline est constituée d'un empilement de plaquettes qui forme un réseau hexagonale d'atomes de carbone, où chaque atome est relié à trois autres, crée une structure en nid d'abeilles. [32]

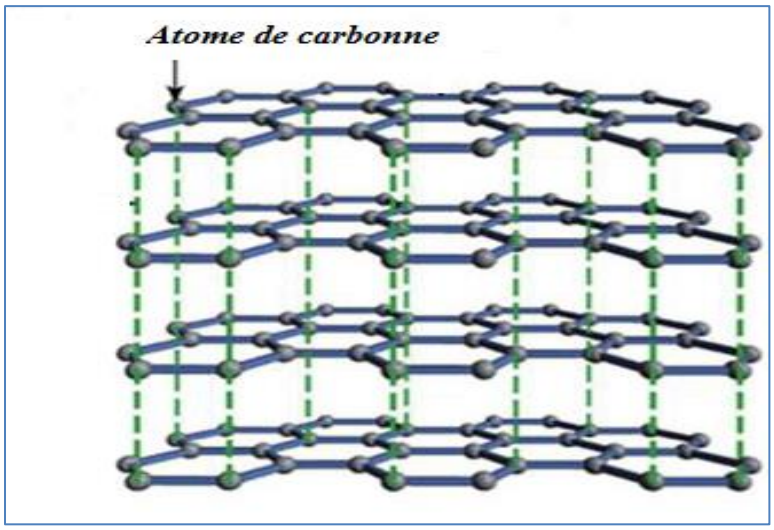


Figure I.18: Structure du graphite.

I.3.5.2. Oxyde de graphène

Conçu avec une structure en nid d'abeilles, il affiche des propriétés amphiphiles grâce à la présence de groupes fonctionnels oxygénés tels que les alcools, époxydes, aldéhydes et carboxyliques, s'associant aux bordures et entre les feuillets de carbone (la partie hydrophile), ainsi qu'à un plan basal à base de carbone (la partie hydrophobe). Cette combinaison lui confère une surface spécifique élevée, lui permettant d'interagir de manière remarquable avec diverses molécules. Outre sa grande réactivité, l'OG a l'avantage d'être plus aisément modulable et dispensable en monocouches dans des solvants polaires, comme l'eau. Cette capacité de dispersion en couches monoatomiques est particulièrement intéressante dans de nombreuses applications, facilitant ainsi son incorporation dans diverses matrices[32]

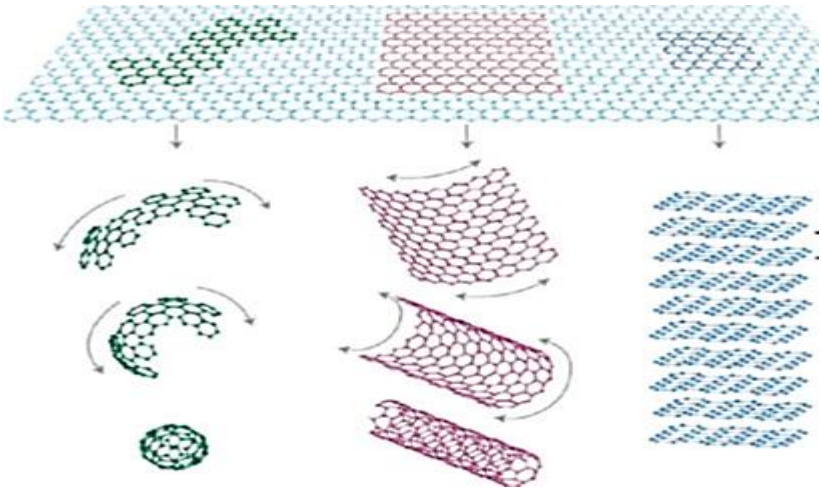


Figure I.19: Représentation de la structure atomique des allotropes de carbone.

I.3.5.3. Synthèse de l'oxyde de graphène

Actuellement, il existe plusieurs méthodes couramment utilisées pour la synthèse de l'oxyde de graphène, chacune avec ses propres particularités et avantages. La méthode de Hummers modifiée, une variante de l'approche originale de Hummers publiée en 1958, commence par l'addition progressive de graphite pur et de $NaNO_3$ à une solution chaude de H_2SO_4. Après refroidissement dans un bain de glace, du $KMnO_4$ est ajouté lentement pour éviter les réactions explosives, suivies par un traitement à l'H_2O_2 pour neutraliser l'excès de $KMnO_4$. Le mélange est ensuite lavé à l'acide chlorhydrique et à l'eau pour éliminer les impuretés, puis filtré et séché pour produire des feuilles d'oxyde de graphène.

En revanche, la méthode Staudenmaier améliore une approche antérieure en utilisant du $KClO_3$ pour oxyder du graphite suspendu dans du HNO_3 fumant, avec l'ajout de H_2SO_4 concentré pour accélérer le processus. Cette méthode nécessite une oxydation progressive sur plusieurs jours pour garantir un produit d'oxyde de graphène bien oxydé, suivi d'un lavage minutieux pour éliminer les résidus acides et autres contaminants, aboutissant à un séchage final pour obtenir le produit final.

En outre, l'exfoliation électrochimique utilise un courant électrique pour exfolier le graphite en oxyde de graphène dans un électrolyte contenant des ions oxydants, offrant une méthode plus contrôlée pour la production de feuillets de GO. Enfin, la réduction chimique de l'oxyde de graphène après sa synthèse permet de produire du graphène en réduisant le degré d'oxydation à l'aide de réactifs réducteurs comme l'hydrazine ou le borohydrure de sodium, ou par chauffage contrôlé en présence de gaz réducteurs comme l'hydrogène.

Chacune de ces méthodes présente des avantages spécifiques selon les exigences de pureté, de rendement et de propriétés finales du graphène ou de l'oxyde de graphène désirées pour diverses applications technologiques et industrielles. [33]

I.3.5.4. Structure de l'oxyde de graphène

En plus des processus oxydatifs fonctionnels, la composition chimique de l'OG a été un sujet de discussion constant au fil du temps. En raison de la complexité et de la nature non stœchiométrique de ce matériau, aucun modèle précis n'a été développé jusqu'à présent, malgré les progrès de la recherche dans ce domaine.

Plusieurs modèles de structure de l'oxyde de graphène ont été proposés au fil du temps. Le premier, avancé par Hofmann et Holst en 1939, suggère que l'oxyde de graphène est composé de groupes époxy se propageant à travers les plans basaux du graphite, avec une formule moléculaire de C2O. Ensuite, Ruess a proposé en 1946 un modèle mettant en avant la présence de groupements hydroxyles dans le plan de base, prenant en compte la teneur en hydrogène de l'OG, ce qui a entraîné un changement de la structure du plan basal en un système hybride sp3. En 1969, Scholz et Boehm ont suggéré un modèle impliquant la suppression complète des groupes époxyde et éther, en les remplaçant par des espèces quinoïdes régulières dans un squelette ondulé. Un autre modèle notable, proposé par Nakajima et Matsuo en 1988, repose sur l'hypothèse d'une structure en treillis semblable au poly (monofluorure de dicarbonate), formant un composé d'intercalation de graphite de stade2.

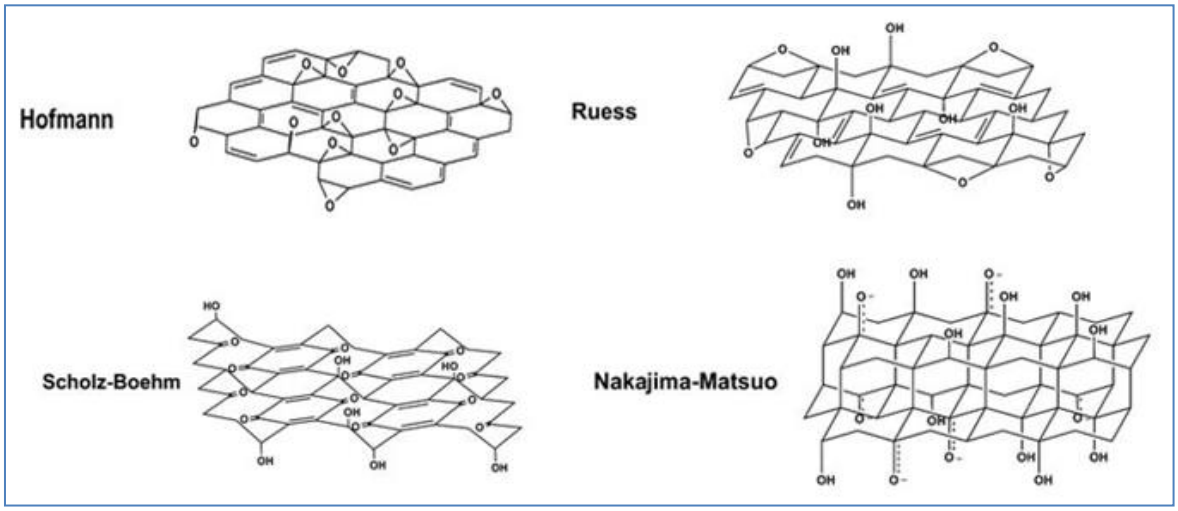


Figure I.20: Les différents modèles structuraux de l'OG

Les études effectuées ont considérablement amélioré notre compréhension de la structure de l'oxyde de graphène. Parmi les différentes propositions, le modèle de Lerf et Klinowski est le plus imposant, étant largement accepté et utilisé. Les recherches menées par Anton Lerf et Jacek Klinowski sur la structure et le comportement d'hydratation de cet oxyde sont parmi les plus mentionnées dans la littérature actuelle. [34]

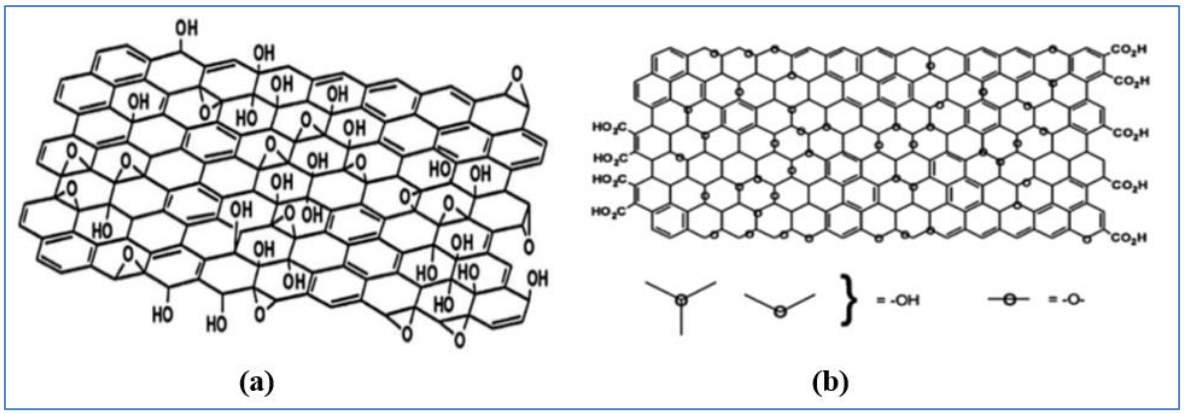


Figure I.21: Proposition de modèles de la structure de l'OG par Lerf- Klinowski; (a) absence de fonctions acides carboxyliques, (b) présence d'acide carboxylique au niveau des bordures

I.3.5.5. Les propriétés de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène présente une diversité de propriétés remarquables qui en font un matériau innovant et polyvalent. Sa surface étendue constitue une plateforme idéale pour diverses interactions chimiques, ouvrant ainsi de nouvelles possibilités dans la conception de matériaux et de dispositifs. De plus, ses excellentes propriétés électriques, optiques et thermiques en font un matériau très recherché, idéal pour répondre aux exigences variées des applications technologiques modernes. [35]

I.3.5.6. Application de l'oxyde de graphène

Les groupements fonctionnels oxygénés présents dans la structure de l'OG lui offrent un avantage potentiel pour son utilisation dans divers domaines et applications tels que le stockage d'énergie, les cellules solaires, les super condensateur, les membranes, les capteurs biologiques, l'industrie pharmaceutique, les bactéricides.[36]Il peut également être utilisé dans l'électrotechnique, les tuyaux, la médecine et le traitement des eaux usées, les transistors à effet de champ, les batteries lithium-ion et la catalyse hétérogène [34].

I.3.6. Elaboration des nanocomposites

Lorsqu'on tente de disperser des nanoparticules dans un milieu organique, en particulier un polymère, le principal défi consiste à atténuer le risque de dispersion inadéquate de ces nanoparticules. Quelle que soit la morphologie des nanoparticules, elles présentent généralement une propension à s'agréger, qui est maintenue par diverses interactions, notamment les forces ioniques, les liaisons hydrogène et les forces de Van der

Waal. Et parfois elle nécessite l'utilisation d'agent de comptabilisent pour améliorer leur dispersio0n et leur distribution au sein de la matrice.

Trois principales voies d'élaboration des nanocomposites sont citées dans la littérature:

- Le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution.
- Le mélange dans le polymère fondu.
- La polymérisation in situ en présence de nanoparticules.

I.3.6.1. Intercalation par voie solvant

Ce mode de préparation représente la vois direct, elle a pour but de mélangé le polymère et la nanocharge dans un solvant commun pour ensuite l'éliminer. Cette méthode consiste à préparer le polymère en milieu solvant et la dispersion de charge dans le même solvant ensuite mélangé le tout pour obtenir un nanocomposites.

Le grand avantage de cette méthode est qu'elle permet de synthétiser des nanocomposites intercalés à base de polymères faiblement ou non polaires et le principal inconvénient de cette méthode est la grande quantité de solvant qui doit être utilisée. [37]

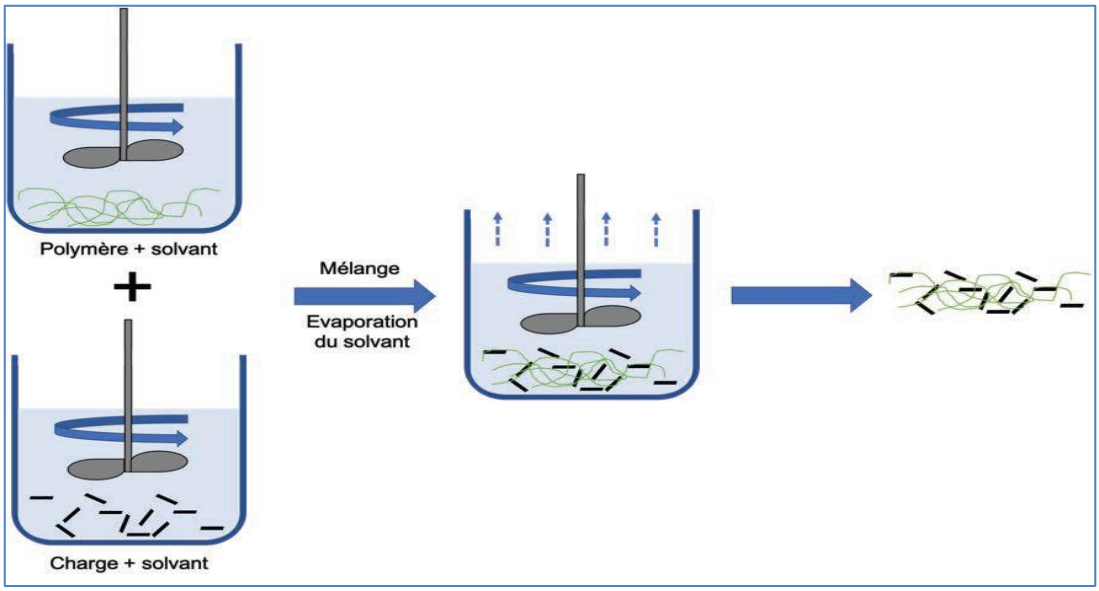


Figure I.22: Élaboration de nanocomposites par voie direct en solution.

I.3.6.2. Intercalation par voie fondue

Le processus d'intercalation par la fusion a été expérimenté pour la première fois en 1993 par Vaia et al. Cette méthode consiste à faire chauffe le polymère jusqu'à ce que les

chaines deviennent suffisamment mobiles pour permettre l'incorporation de renforts ensuite ce dernier est ajoute au polymère fondu.

Pour assurer une dispersion uniforme des renforts, en appliquant des contraintes de cisaillement à l'aide d'une extrudeuse à des températures supérieures à la température de transition vitreuse du polymère matrice. [37]

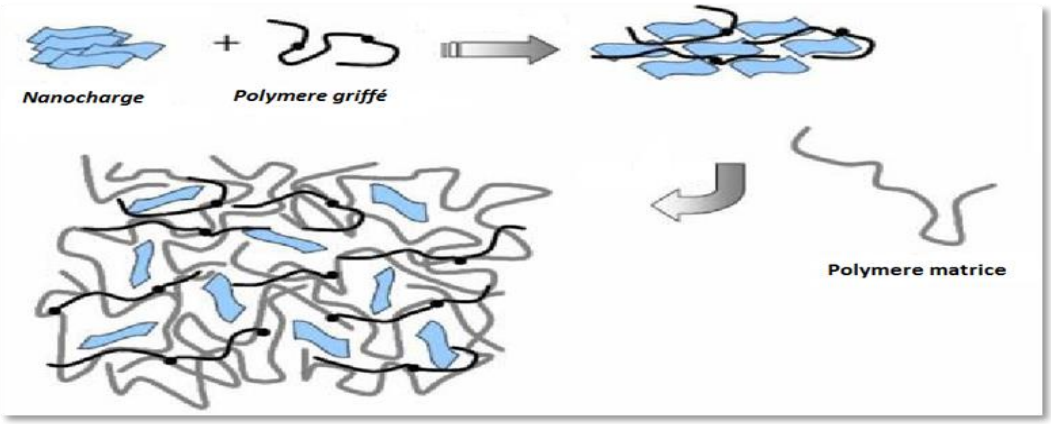


Figure I.23: Élaboration de nanocomposites par vois fondue

I.3.6.3. Intercalation par polymérisation in-situ

La polymérisation in situ implique à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets de renforts.

Le principe de cette méthode est l'obtention d'un haut taux de dispersion du renfort et d'obtenir l'exfoliation sans nécessairement créer de liaisons covalentes entre les feuillets et la matrice.

– Avantage : Haut taux de dispersion.
– Inconvénient : Décomposition des chaines a des températures élevées.[37]

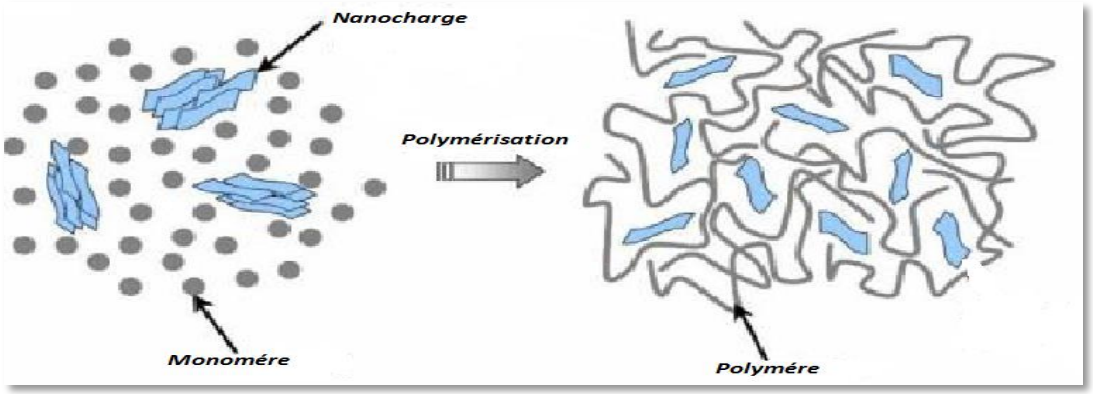


Figure I.24: Élaboration de nanocomposites par polymérisation in-situ

I.3.7. Les propriétés des nanocomposites

Les propriétés des nanocomposites dépendent de type de matrice et de type de renfort utilisé. Les nano-charges ont la capacité d'améliorer les caractéristiques mécaniques, thermiques …etc d'un polymère dans lequel elles sont dispersées.

I.3.7.1. Propriétés mécaniques

Le terme "propriétés mécaniques" est souvent utilisé dans la littérature pour désigner les notions de rigidité (résistance à la déformation élastique) et de ténacité (résistance à la propagation des fissures), et pour certaines applications la rigidité des polymères solides s'est parfois révélée insuffisante. L'ajout de charges rigides traditionnelles (fibres de verre, noir de carbone, talc ou silice) aux polymères donne des composites plus rigides mais moins ductiles. L'augmentation de la rigidité du matériau est directement liée à l'augmentation du module de Young

I.3.7.2. Propriétés thermiques

– Conductivité thermique : Les nanocomposites peuvent offrir une conductivité thermique améliorée, permettant une meilleure dissipation de la chaleur.

– Stabilité thermique : Ils peuvent présenter une meilleure stabilité thermique, résistant mieux aux températures élevées sans dégradation significative.[38]

I.3.7.3. Propriétés électriques

– Conductivité électrique : Certains nanocomposites peuvent être conçus pour avoir une conductivité électrique améliorée, ce qui les rend utiles dans des applications électroniques.

– Propriétés diélectriques : Ils peuvent également présenter des propriétés diélectriques spécifiques, utiles dans les matériaux isolants et les condensateurs.[39]

I.3.7.4. Propriétés barrières

Imperméabilité aux gaz et aux liquides : Les nanocomposites peuvent offrir une meilleure imperméabilité aux gaz et aux liquides, ce qui est avantageux pour les emballages alimentaires et les réservoirs de stockage.

I.3.7.5. Propriétés optiques

– Transparence : Certains nanocomposites peuvent être conçus pour être transparents, ce qui est utile pour les applications optiques.

– Propriétés optoélectroniques : Ils peuvent présenter des propriétés optoélectroniques spécifiques, utiles dans les dispositifs photoniques et les capteurs. [40]

I.3.7.6. Propriétés chimiques

– Résistance à la corrosion : Les nanocomposites peuvent avoir une meilleure résistance à la corrosion grâce à la présence de nanoparticules qui agissent comme des barrières protectrices.

– Réactivité chimique : Ils peuvent être conçus pour avoir des réactivités chimiques spécifiques, utiles dans les catalyseurs et les systèmes de filtration.

I.3.7.7. Propriétés de traitement

– Facilité de traitement : En fonction des matériaux de base et des nanoparticules utilisées, les nanocomposites peuvent être plus faciles à traiter et à façonner par rapport aux composites traditionnels.

– Compatibilité avec divers procédés de fabrication : Ils peuvent être compatibles avec divers procédés de fabrication comme l'extrusion, le moulage par injection, et l'impression 3D.

I.3.7.8. Propriétés au feu

La réduction de l'inflammabilité est un paramètre clé dans l'application des polymères techniques, notamment dans les domaines du bâtiment et du transport

L'addition de produits anti-feu halogénés classiques représente un surcoût important et ne répond plus aux normes internationales environnementales. [41]

I.3.8. Les applications des nanocomposites

Les nanocomposites, en raison de leurs propriétés améliorées et uniques, trouvent des applications dans divers domaines industriels et technologiques. Voici quelques exemples d'applications des nanocomposites :

A. Aérospatiale et automobile

– Légers et résistants : Les nanocomposites sont utilisés pour fabriquer des pièces de structures légères mais robustes, ce qui améliore l'efficacité énergétique des avions et des véhicules.

– Revêtements protecteurs : Ils peuvent être utilisés pour des revêtements anti-corrosion et anti-usure sur les composants des aéronefs et des automobiles.

B. Électronique et optoélectronique

- Composants électroniques : Les nanocomposites sont utilisés dans la fabrication de circuits imprimés, de transistors, et de capteurs grâce à leurs propriétés conductrices améliorées.
- Écrans et dispositifs optiques : Ils sont utilisés dans les écrans flexibles, les dispositifs optiques et les cellules photovoltaïques en raison de leur transparence et de leurs propriétés optoélectroniques. [28]

C. Emballage

– Barrières aux gaz et aux liquides : Les nanocomposites sont utilisés dans les emballages alimentaires pour améliorer la conservation des produits en augmentant l'imperméabilité aux gaz et aux liquides. [42]

– Films transparents et résistants : Ils sont utilisés pour fabriquer des films d'emballage plus résistants et transparents. [42]

D. Médecine et biotechnologie

– Nanocomposites pour la délivrance de médicaments : Ils sont utilisés pour la libération contrôlée de médicaments, permettant une administration ciblée et prolongée des médicaments.

– Implants médicaux : Les nanocomposites sont utilisés pour fabriquer des implants médicaux biocompatibles et résistants, tels que des prothèses et des dispositifs dentaires.[42]

E. Énergie

– Batteries et super condensateurs : Les nanocomposites sont utilisés pour améliorer la capacité et la durée de vie des batteries et des super condensateurs.

– Panneaux solaires : Ils sont utilisés pour améliorer l'efficacité des cellules photovoltaïques en augmentant leur capacité à absorber la lumière. [43]

Figure I.25: Domaines d'applications des nanocomposites.

Rappels bibliographiques

Dans cette section, un bref aperçu de différents articles s'étant intéressé à l'élaboration de nanocomposites. Plus particulièrement, les travaux ayant utilisé l'oxyde de graphène comme renfort.

En 2018, Zhang et al. [53], ont rapporté une étude sur les nanocomposites à base de polyuréthane (PU) et d'oxyde de graphène. Les résultats trouvés ont montré que l'incorporation des petites quantités de GO (jusqu'à 0,5% en poids) dans la matrice PU a amélioré considérablement la résistance à la traction et la stabilité thermique du composite.

En 2019, Kim et al. [54], ont mené une étude sur les matériaux nanocomposites à base de polyalcool vinylique (PVA) renforcés d'oxyde de graphène. Les résultats indiquent que l'ajout de GO réduit de manière significative la perméabilité aux gaz des films de PVA, ce qui les rend adaptés à des applications comme emballages alimentaires.

En 2019, Zhang et al. [55], ont mené une étude sur des nanocomposites à base de polylactide (PLA) et oxyde de graphène (GO) via la polymérisation in situ. Les résultats ont montré que l'incorporation de GO améliore significativement les propriétés mécaniques du PLA, augmentation de la résistance à la traction et le module d'Young.

En 2021, Chatterjee et al. [56], ont également mené un travail sur des nanocomposites à base de poly (acide lactique) (PLA) et oxyde de graphène pour des applications environnementales. Les résultats montrent que l'incorporation de GO dans PLA améliore non seulement les propriétés mécaniques et thermiques du composite, mais aussi la biodégradation des matériaux sous conditions de compostage.

En 2021, LI et al. [57], ont rapporté une étude sur des nanocomposites à base d'amidon et GO. Les résultats montrent que l'ajout de GO améliore les propriétés mécaniques et thermiques de l'amidon

En 2022, Wang et al. [58], ont préparés des nanocomposites à base de chitosane et GO. Les nanocomposites préparés présentent des propriétés antibactériennes améliorées et une meilleure résistance mécanique par rapport au chitosane pur.

Le nombre d'études concernant les matériaux nanocomposites à matrice biopolymére et l'oxyde de graphène (OG) est en continuelle augmentation et leur développement représente un enjeu important. Cependant, peu de recherche scientifique on été menée sur

les nanocomposites à base de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV) et d'oxyde de graphène. La caractérisation des nanobiocomposites PHBV/OG commence par la compréhension du comportement du renfort et de celui de la matrice, puis de leurs interactions respectives une fois sous forme de nanocomposite.

Chapitre II

Protocole expérimental

Ce chapitre présente les matériaux et techniques expérimentales employés dans ce travail. Nous commencerons par introduire les matériaux utilisés pour préparer différentes formulations de nanocomposites à base de poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) contenant 0.5 à 1.5 % d'Oxyde de graphène. Ensuite, le procédé de fabrication des échantillons sera détaillé. Enfin, un aperçu des techniques de caractérisation utilisées sera donné.

II.1. Matériels et produits utilisées

II.1.1. PHBV

La matrice utilisée est le copolymère Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate**)**. Le PHBV est fabriqué par Tainan Biologique Matériels Co. Ltd. (Chine)sous forme de granulés de couleur brune. Commercialisé en pastilles sous le nom de la catégorie ENMAT Y 1000P. Ses principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous [43]:

Tableau II.1: Principales caractéristique physico-chimiques du PHBV Y1000P.

Température de fusion (°C)	**165-175**
Température de dégradation (°C)	200
Température de transition vitreuse (°C)	5
Densité	1,25
Indice de fluidité (g/10 min) [190°C / 2,16 kg]	15 à 30
Résistance à la traction (MPa)	31-36
Allongement à la rupture (%)	2,5-4
Module en traction (MPa)	2800-3500

II.1.2. PHBV-g-MA

Le PHBV-g-MA est synthétisé au niveau du laboratoire des matériaux polymères avancés LMPA (université de Bejaia). Le taux de greffage d'anhydride maléique est de 0,6 ±0.1 %.

II.1.3. EBA-g-MA

(Terpolymère d'Acrylate de n-Butyle Glycidyl Méthacrylate d'Ethylène) **:** Il est produit par la firme multinationale Dupont (®) et commercialisé sous le nom d'Elvaloy

PTW. L'EBA-g-MA est doté d'une plurifonctionnalité. Il contient une fonction époxy qui lui confère une polarité laquelle est à l'origine de son excellente adhésion aux polyesters[44].

II.1.4. Graphite naturel

Dans cette étude, le graphite, avec une pureté de 99,99 %, fournit par « Sigma Aldrich », a été utilisée pour synthétiser l'oxyde de graphène, dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.2: Les caractéristiques du graphite utilisé dans cette étude.

La référence	Taille des particules	Densité	Masse molaire	Point de fusion
7782-42-5	≤ 20 µm	1.900	12.01	3652-3697

Tableau II.3: Le tableau représente les produits utilisés au cours de ce travail.

Produits	Formule brute	Propriétés physiques et chimiques
Acide sulfurique	H_2SO_4	Masse molaire : 98,07 g/mol Densité :1,98 Miscible avec l'eau et l'alcool
Permanganate de potassium	KMnO4	Masse molaire : 158 g/mol Masse volumique : 2,7 g/cm³ Température de décompose: 240°C
Peroxyde D'hydrogène	H_2O_2	Masse molaire : 34,014 g/mol Masse volumique environ 1,44 g/cm³ à 25°C Température d'ébullition : 150 à 152°C H 5,93%, O 94 ,7% Formule brute H_2O_2
Acide chlorhydrique	HCl	Masse molaire : 36,461 g/mol Masse volumique : 1 ,19 g/cm³ à 20°C Température d'ébullition : 48°C Couleur transparent, très légèrement jaunâtre

		Formule brute HCl
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	Masse volumique : 2,3g/cm3 Masse molaire : 84, 995g/mol Fusion : 306, 5°C Densité : 2,26
Méthanol	CH_3OH	Masse molaire :32,04 g/mol Masse volumique :792 kg/m³ Point d'ébullition : 64,7 °C Classification : Alcool

II.2. Elaboration des nanocomposites PHBV/ Oxyde de graphène

Nous avons ainsi choisi d'associer le PHBV à l'oxyde de graphène de façon à obtenir des composites aux propriétés mécaniques et thermique améliorées.

II.2.1. Synthèse de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène utilisé dans cette étude a été préparé selon la méthode mise au point par Hameurs modifiée.[6] A la fin du procède On a réussi à obtenir l'oxyde de graphène à partir du graphite naturel avec un rendement de 80 %

– On introduit 5 grammes de graphite et 3,75 grammes de nitrate de sodium ($NaNO_3$) dans un réacteur équipé d'un système d'agitation et placé dans un bain d'eau glacée.

– Ensuite, On ajoute 375 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) au mélange réactionnel en agitant électriquement.

– Par la suite, on ajoute progressivement 25g de permanganate de potassium ($KMnO_4$) pendant 60 minutes. On remarque que la solution devient de couleur verte bouteille.

.

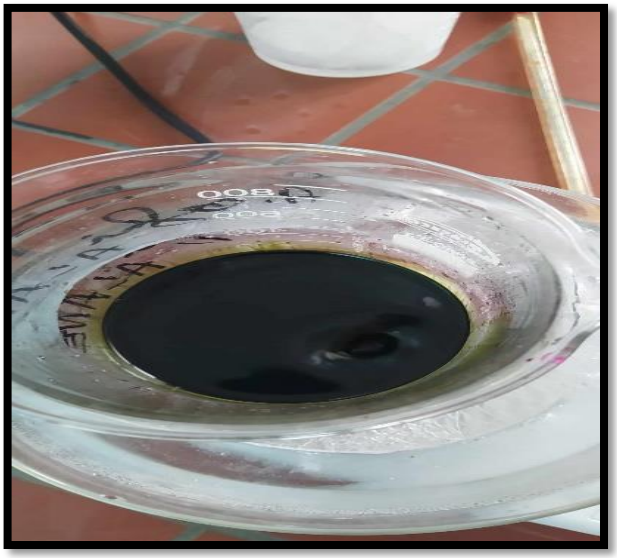


Figure II.1: Solution de couleur vert bouteille.

Le mélange est mis en mouvement pendant 2 heures dans un bain d'eau glacée, puis placé en agitation intense à température ambiante pendant 5 jours.

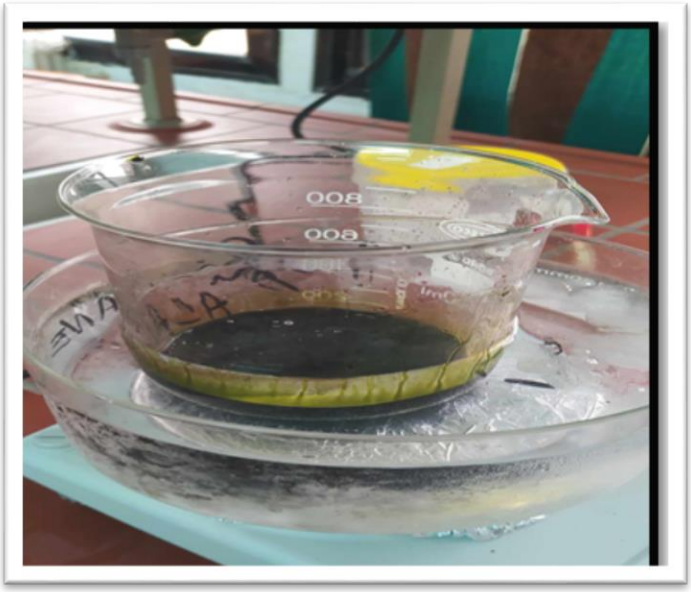


Figure II.2: Solution placé dans un bain d'eau glacé.

~Une fois pendant 5 jours, on ajoute progressivement 250 ml d'eau d'ionisée sous agitation .

Figure II.3: La centrifugeuse.

~Après 2 heures d'agitation, on ajoute 15 ml d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à 30% et on ajoute 500 ml d'eau d'ionisée.

~Finalement, on centrifuge le mélange, puis on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau d'ionisée et une solution aqueuse de HCl à 3%.

~L e produit obtenu est séché dans une étuve à 60°C pendant 48 heures.

Figure II.4: Produit obtenu âpre séchage.

~Enfin, le mélange est mis dans un bain à ultra son pendant 60 minutes et ensuite versé sur des Boite pétrie, qui sont placées en étuve pour le séchage pendant 24h. [6]

Figure II.5: Oxyde de graphène âpres le bain ultra son

II.2.2. Elaboration des nanocomposites PHBV/Oxyde de Graphène

La préparation des nanobiocomposites a été réalisée à l'aide d'un mélangeur interne de type Brabender au sein de Laboratoire des Matériaux polymères avancés de l'université de Bejaia. Le polymère ,agents de coulage ainsi que la nanocharge sont préalablement étuvés pendant 24h à une température de 70°C , sont mélangés manuellement puis introduits dans le mélangeur interne, pendant 7 min, à une température de 180°C et une vitesse de rotation de 50 tr/min. Plusieurs fractions massiques d'argile sont utilisées 0,5 ; 1 et 1,5 % .

Figure II.6: Mélangeur interne de type Brabender.

Les différentes formulations élaborées sont regroupées dans le tableur ci-dessous :

Tableau II.4: Codes et compositions des différentes formulations.

Formulations	PHBV (%)	OG (%)	PHBV-g-MA (%)	EBA-g-MA (%)
PHBV	100	0	0	0
PHBV/ 0,5 OG	99,5	0,5	0	0
PHBV/ 1 OG	99	1	0	0
PHBV/ 1,5 OG	98,5	1,5	0	0
PHBV/ 1 OG/ PHBV-g-MA	94	1	5	0
PHBV/ 1 OG/ EBA-g-MA	94	1	0	5

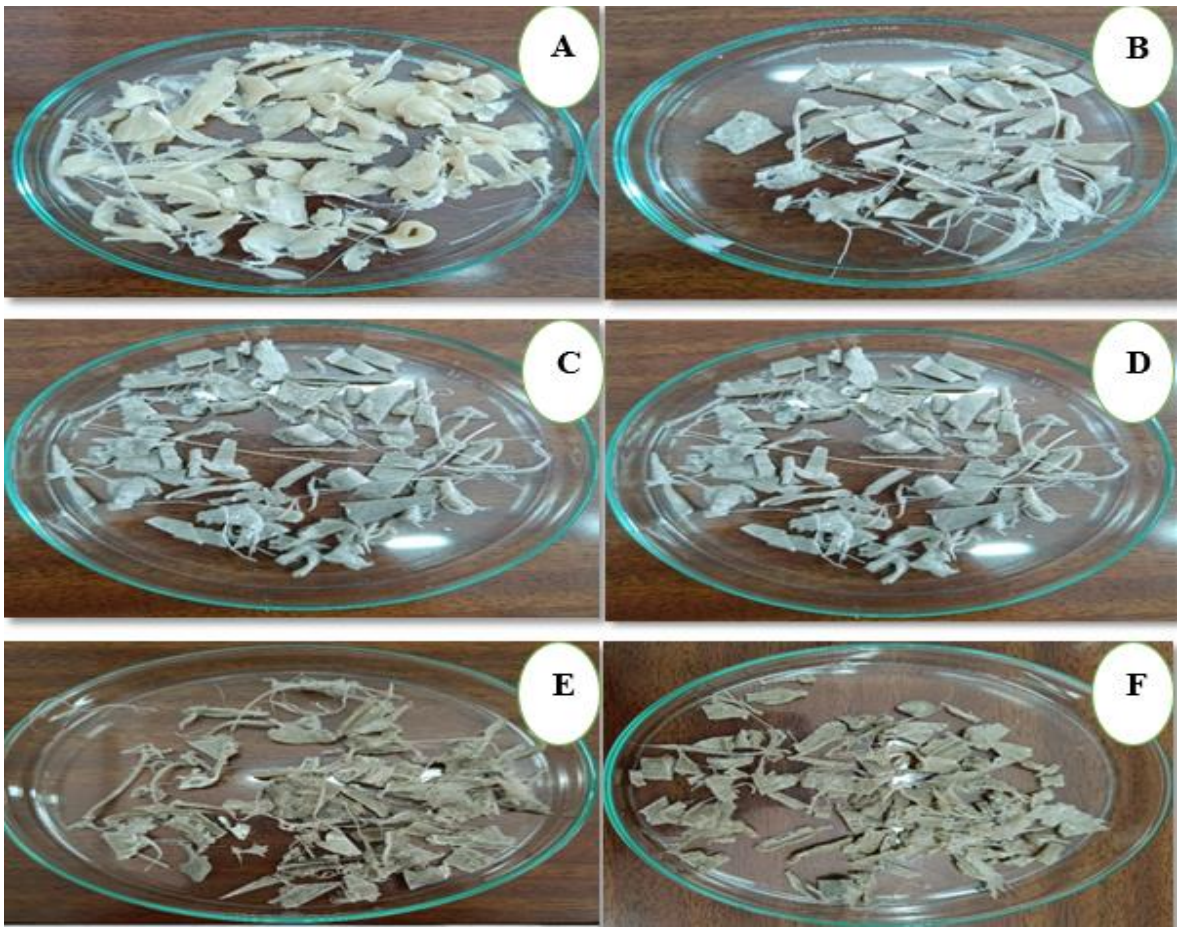


Figure II.7: A. PHBV **B.** Nanocomposites. PHBV/0.5 OG. **C.** Nanocomposites PHBV 1 OG. **D.** nanocomposites PHBV/ 1.5 OG. **E.** PHBV/1%OG/ 5%PHBV-g-MA. **F.** PHBV/1% OG/5%EBA-g-MA.

Figure II.8: Les nanocomposites récupèrent de la mini-extrudeuse âpre l'étuvage

II.2.3. Procède de mise en forme des nanocomposites PHBV\Oxyde de graphéne

La technique de mise en forme par compression a été employée pour la mise en forme des formulations élaborées, des barreaux, discs et haltères. La presse hydraulique utilisée est automatique et constituée d'un vérin hydraulique et de deux plateaux chauffants comme illustré en Figure ci-dessous.

Les échantillons préalablement broyés et étuvés sont répartis dans des moules multi adaptés pour chaque type de caractérisation (barreaux, discs, ...), qui sont protégés par un film de Téflon et placés entre deux plaques métalliques à 180°C. Après une phase de préchauffage des plaques de 3 minutes sous une faible pression permettant la fusion de la matière et son écoulement de manière homogène, une pression de 10 bars est exercée pendant 3 minutes, puis l'ensemble est refroidi à la température ambiante.

- Température des plateaux : 180 °C ;
- Temps de préchauffage : 3 min et P=0,5bars ;
- Temps de dégazage : 1 min ;
- Temps de compression : 3 min, P=10 bars ;
- Refroidissement à l'air libre.

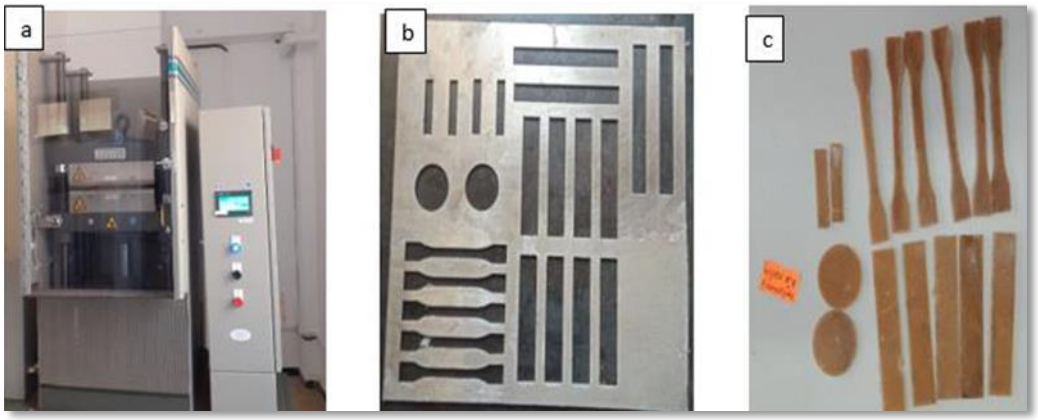


Figure II.9: A. Presse hydraulique **B.** Moule de la presse. **C.** Alter.

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

- **Principe**

La technique spectroscopique IRTF est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des matières. L'obtention des spectres FT-IR a été réalisée en utilisant un spectromètre JASCO-IR, piloté par un ordinateur muni d'un logiciel de traitement avec une résolution de 4 cm^{-1} et dans la région 4000 à 400 cm^{-1}.

L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films, ainsi qu'une pastille (pour la charge sous forme de poudre) mélange avec 80% de KBr de poudre pressée sous une pression de 60 KN à 70 KN pondant 3 minutes.

Figure II.10: Machine spectroscopique IRTF de marque SHIMADZU.

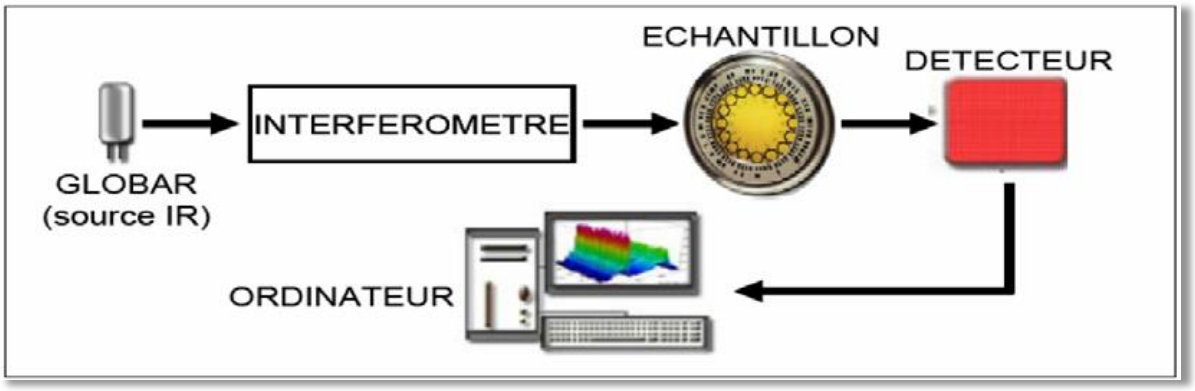


Figure II.11: Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

Frédéric Wilhelm Herschel a fait la découverte du rayonnement infrarouge (IR) en 1800. Il s'agit de radiations situées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, entre le spectre visible et les ondes hertziennes. Le rayonnement infrarouge varie de 0,8 µm à 1000 µm. Il est classé de manière arbitraire en trois catégories : le proche infrarouge (0,8 à 2,5µm) d'une longueur de 12500 à 4000 cm-1, le moyen infrarouge (2,5 à 25µm) d'une longueur de 4000-400 cm-1 et le lointain infrarouge (25 à 1000µm) de 400-10 cm-1.

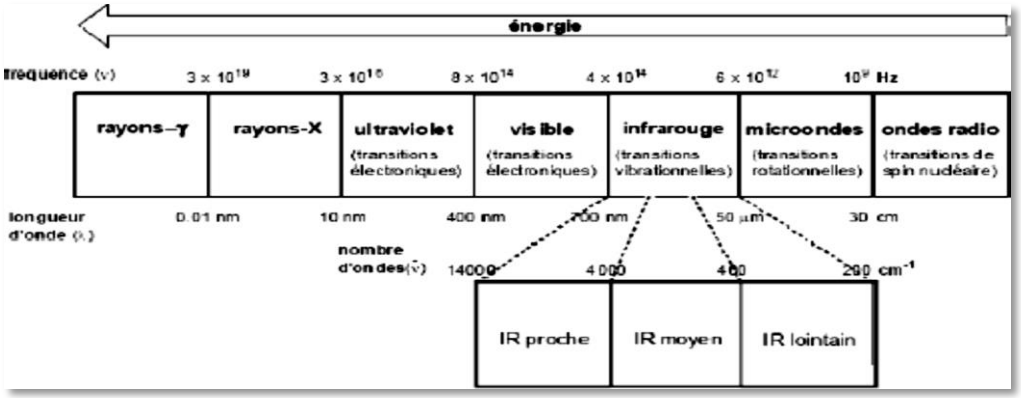


Figure II.12: Le spectre électromagnétique.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) repose sur la perception d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Les données précises de chaque échantillon à analyser sont fournies, en fonction de ses vibrations, de sa rotation (élongation et déformation angulaire), de ses liaisons et de sa structure moléculaire. [45]

Elle permet d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, ce qui est qualitatif. De plus, elle permet également une mesure quantitative, étant donné que l'absorption infrarouge est régie par la loi de Beer-Lambert :

$$A = Ɛ.L.C$$

Avec :

C : Concentration de l'espèce absorbante.

L : Longueur du trajet optique.

Ɛ: Coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée.

II.3.2. La diffraction des rayons X (DRX)

Principe

Le principe fondamental de la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg, qui décrit la condition nécessaire pour que les rayons X diffractés interfèrent de manière constructive :

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Où :

d: distance interfoliaire;

θ: angle d'incidence des rayons X;

λ: longueur d'onde de rayons X;

n : nombre entier positif, appelé ordre de diffraction.

Lorsque les rayons X frappent un cristal, ils sont réfléchis par les différents plans atomiques à l'intérieur du cristal. Si les conditions de la loi de Bragg sont remplies, les rayons X réfléchis interfèrent de manière constructive, ce qui se traduit par des pics de diffraction observables.

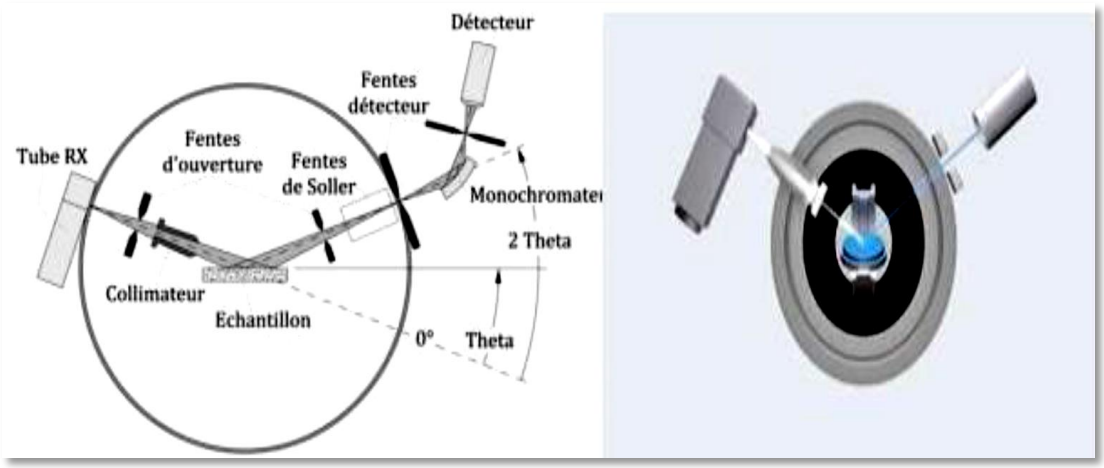


Figure II.13: Schéma représentatif d'un diffractomètre classique.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée en science des matériaux pour déterminer la structure cristallographique d'un matériau. La DRX consiste à irradier un matériau avec des rayons X incidents, puis à mesurer les intensités et les angles de diffusion des rayons X qui quittent le matériau. [46]

Figure II.14: Machine de DRX de marque Malvern Panalytical.

II.3.3. Analyse thermogravimétriques (ATG)

Principe

La décomposition thermique des formulations étudiées a été enregistrée dans un intervalle de température 25-700 °C à 10°C/mn et sous flux d'azote à l'aide d'un appareil SETARAM TGDTA92.

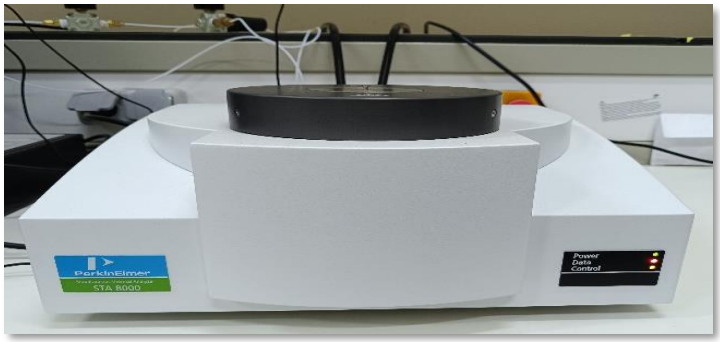


Figure II.15: L'appareil d'Analyse ATG/DTG de marque PerKinElmer.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : masse, température et variation de température. Comme les courbes de variations de masse sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter.

La dérivée de ces courbes montre à quels pointes ces variations sont les plus importantes. L'ATG est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température, pour déterminer les températures de dégradation, l'humidité absorbée par le matériau, la quantité en composés organiques et inorganiques d'un matériau, le point de décomposition d'un explosif et des résidus de solvants. [47]

II.3.4. Essai de traction

Principe

Il s'agit d'une expérience qui implique de placer une petite barre du matériau à étudier (de forme d'haltère) entre les mâchoires d'une machine de traction qui tire sur la barre jusqu'à sa rupture. L'allongement et la force appliquée sont enregistrés, avant d'être convertis en déformation et contrainte.

Les tests mécaniques ont été réalisés sur une machine d'essai de traction universelle, de marque INSTRON avec extensomètre de longueur nominale de 10 mm, selon la norme standard ISO 527. La vitesse de la traverse est maintenue constante et égale à 1 mm/min.

Les tests sont effectués à la température ambiante (T = 23°C). Les échantillons ont été découpés sous forme d'haltères de 5 à 6 mm de largeur et de 2 mm d'épaisseur et une moyenne de 5 essais a été réalisée pour chaque échantillon.

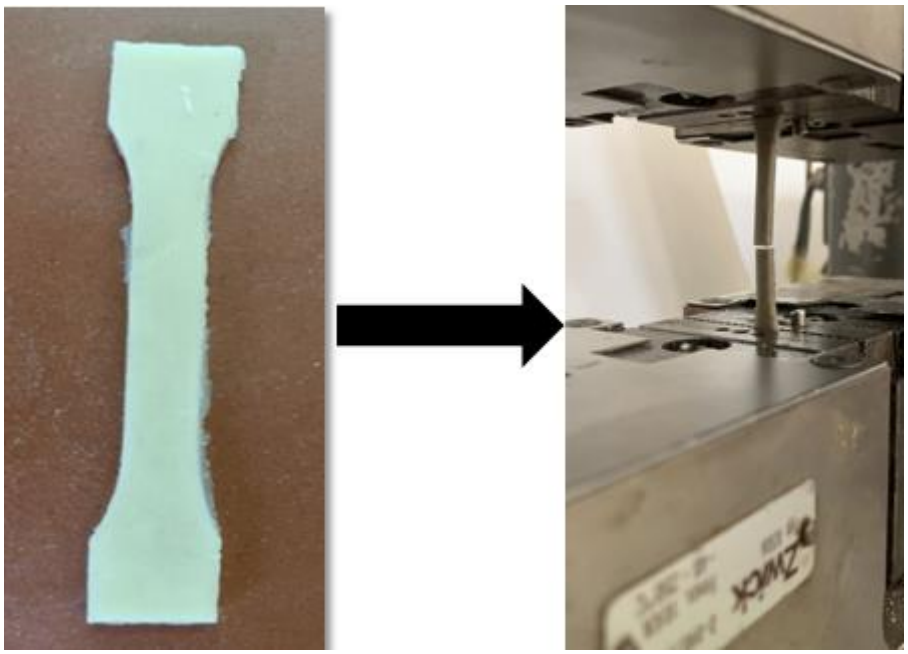


Figure II.16: Haltère de traction avant et après le test de traction.

Les caractéristiques mécaniques des métaux présentent un intérêt majeur car elles influencent non seulement les difficultés de conception des matériaux, mais aussi leur comportement en utilisation dans des applications industrielles très variées. Le matériau choisi pour une pièce industrielle sera influencé par ses caractéristiques mécaniques, telles que sa rigidité, sa dureté et sa ductilité.

Des essais mécaniques sont donc indispensables pour évaluer ces grandeurs physiques. Dans l'étude du comportement mécanique, l'essai de traction est le procédé expérimental le plus couramment employé. Il permet d'analyser les propriétés mécaniques essentielles.

Les essais de traction sont des tests mécaniques qui permettent de tester la résistance à la rupture d'un matériau donné, ils sont réalisés dans le but de mesurer l'allongement, la contrainte à la rupture et le module d'Young des matériaux. [43]

Figure II.17: Machine de traction de type Zwick.

II.3.5. Test de choc

Les tests de choc mécanique sont des expériences à court terme qui décrivent le comportement à défaillance des matériaux ou composants lorsqu'ils sont soumis à des sollicitations rapides et à une température ambiante 25 °C. [48]

Figure II.18: Machine de choc.

II.3.6. Test de dureté

Le test de dureté est une méthode utilisée pour mesurer la résistance d'un matériau à la déformation permanente causée par une force de compression et à la pénétration mécanique d’un autre corps plus dur.

La dureté dépend de facteurs tels que la méthode d'essai, la force d'essai appliquée, le temps de maintien du pénétrateur et la géométrie du matériau.

Ces tests sont importants dans l'industrie pour garantir la qualité et la résistance des matériaux utilisés dans la fabrication de produits. [48]

Figure II.19: Duromètres de type D

II.3.7. La densité

Principe de mesure de la densité avec un pycnomètre :

A. Préparation de l'échantillon

L'échantillon de matériau est soigneusement pesé pour déterminer sa masse.

Utilisation du Pycnomètre :

Un pycnomètre est un flacon de verre précisément calibré avec un volume connu, souvent muni d'un bouchon ou d'un système permettant de contrôler le niveau du liquide qu'il contient.

B. Mesure du volume

Le pycnomètre est rempli d'un liquide de référence, souvent de l'eau distillée ou d'un liquide dont la densité est bien connue à une température spécifique.

L'échantillon est introduit dans le pycnomètre, et le volume total (V1) est mesuré en prenant en compte le volume du liquide avant et après l'ajout de l'échantillon.

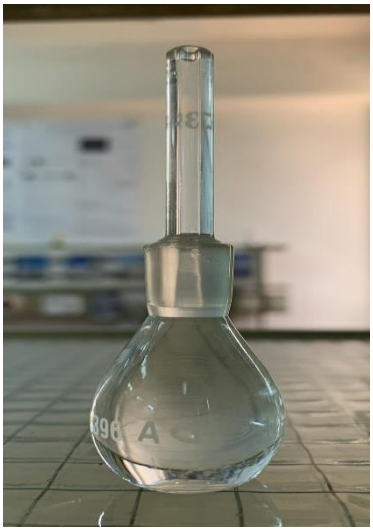


Figure II.20: Pycnomètre.

C. Calcul de la densité

La densité (d) de l'échantillon est calculée à l'aide de la formule :

$$d = \frac{m2 - m1}{(m1 - m0) - (m3 - m2)}$$

Avec :

m0 =pycnomètre vide

m1 : pycnomètre +solvant

m2 : pycnomètre +matériau

m3 : pycnomètre +solvant+ matériau

Chapitre III

Résultats et Discussion

III.1. Caractérisation d'Oxyde de graphène

III.1.1. Structure

III.1.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Figure ci-dessous présente les spectres IRTF du graphite et l'oxyde de graphène :

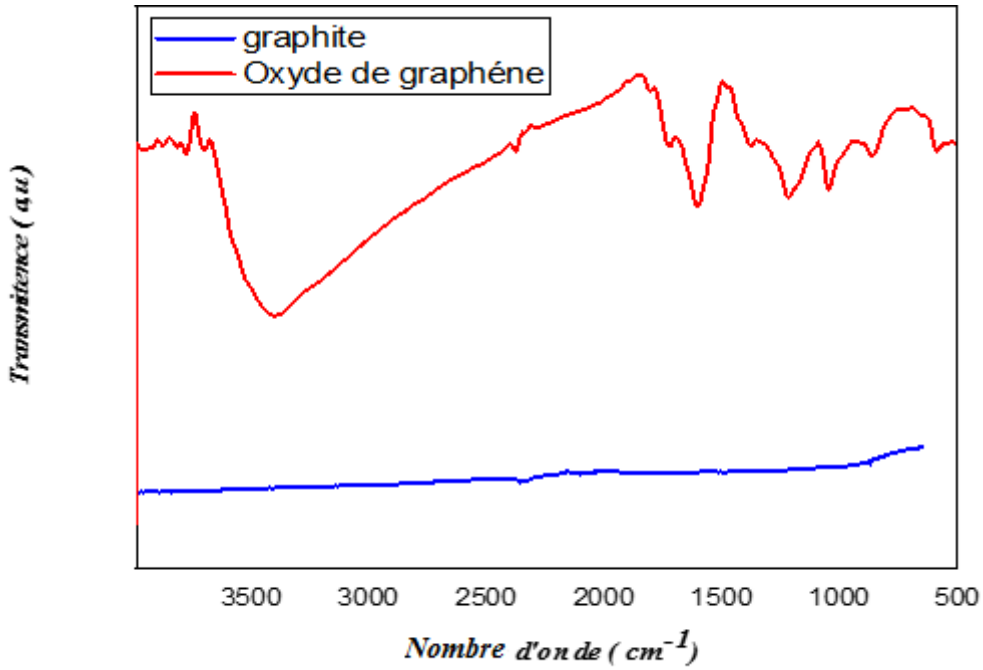


Figure III.1: Spectres IRTF du Graphite et l'Oxyde de graphène.

L'analyse spectrale infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) effectuée sur de la poudre du graphite et d'Oxyde de graphène a pour objectif d'étudier les modifications chimiques subies.

Le graphène oxydé (GO) obtenu à partir d'oxydation du graphite contient divers groupes fonctionnels d'oxygène. Il présente des vibrations d'étirement O-H à 3400 cm^{-1} et des vibrations d'étirement C=O à 1798 cm^{-1}. Les vibrations à 1600 cm^{-1} correspondent aux vibrations squelettiques du graphite non oxydé. Les vibrations à 1230 cm^{-1} sont attribuées aux étirements de -OH, tandis que les vibrations à 1060 cm^{-1} sont dues aux étirements de C-O [50].

III.1.1.2. Résultat de diffraction des rayons X (DRX)

La figure suivante présente les diffractogrammes DRX du Graphite et l'Oxyde de graphène.

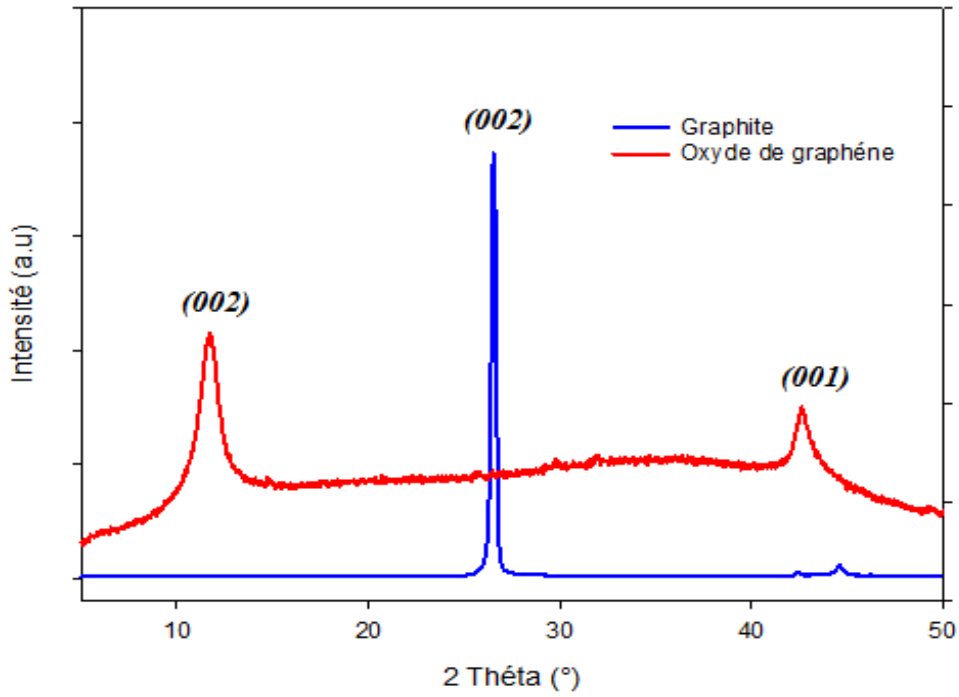


Figure III.2: Diffractogrammes DRX de graphite, d'oxyde de graphène

Le graphite démontre un pic distinctif et bien défini à un angle de 2θ = 26.53°, correspondant à la réflexion cristalline C (002). L'oxyde de graphène, tel qu'illustré dans la Figure 1, présente également ce pic de diffraction (002) à un angle de 2θ = 11.7°, accompagné d'un pic supplémentaire de réflexion cristalline (001) à un angle de 2θ = 43°.

En résume, on observe un décalage du pic (002) de l'oxyde du graphène vers les bases nombre d'angle par rapport à celle du graphite d'une valeur de 2θ = 14.83°avec l'émergence d'un nouveau pic de réseau cristallin (001) pour l'oxyde du graphène. [52]

III.1.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une technique analytique employée pour examiner les propriétés thermiques des matériaux, en particulier leur stabilité thermique et leur comportement de dégradation.

Dans cette section, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour évaluer la stabilité thermique des composés carbonés examinés, à savoir le graphite et l'oxyde de graphène.

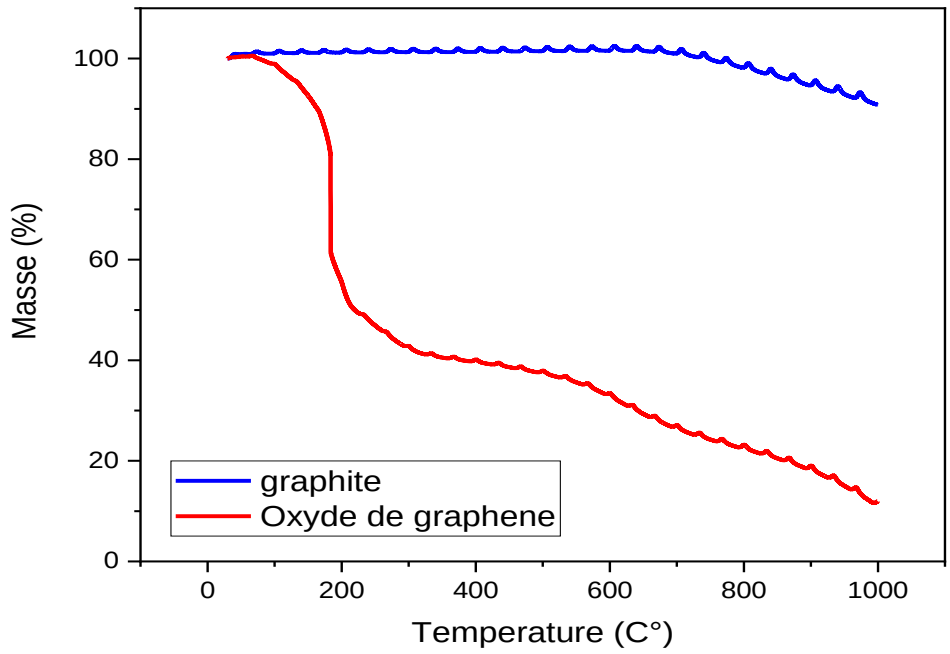


Figure III.3: Courbe ATG du graphite et l'oxyde de graphène (OG).

La figure ci-dessus illustre les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour le graphite et l'oxyde de graphène. La courbe de l'oxyde de graphène a été comparée à celle du graphite. Pour le thermogramme du graphite, une perte de masse initiale est observée à une température d'environ 600 °C, en raison de la combustion du carbone qui conduit à la formation de dioxyde de carbone (CO_2). Par ailleurs, l'oxyde de graphène (GO) est thermiquement instable, il subit 3 étapes de décomposition, la perte de masse initiale est à 75 C° qui est due à l'élimination de l'eau adsorbée ainsi que de l'eau liée par des interactions faibles à la surface du GO. La deuxième étape de dégradation début au environ de 182 C° La seconde perte de masse majeure est due à la décomposition des groupes fonctionnels oxygénés pensent dans la structure du GO. La perte de masse finale débute à 515 °C, correspondant à la décomposition de la structure carbonée du GO, laissant une masse résiduelle de 11,4 %, expliquée par la présence de carbone graphitique stable et d'impuretés inorganiques non décomposées. [45]

III.2. Caractérisation des nanocomposites PHBV/ OG

III.2.1. Structure

III.2.1.1. Résultat de diffraction des rayons X

La figure suivante présente les diffractogrammes DRX des composites PHBV, PHBV/0.5 OG, PHBV/1 OG, PHBV/1.5 OG, PHBV/PHBV-g-MA, PHBV/EBA-g-MA.

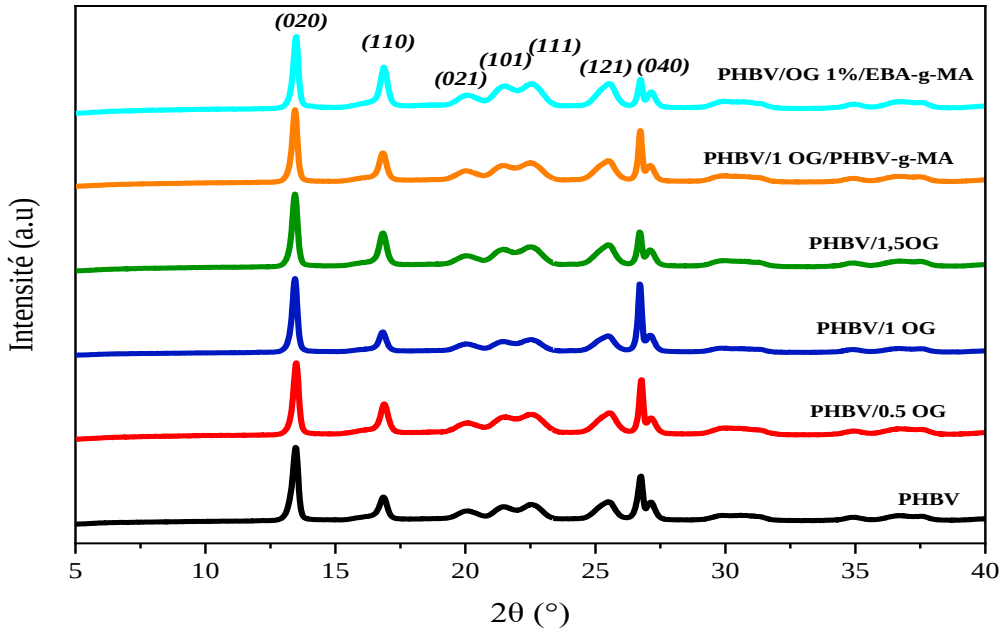


Figure III.4: Diffractogrammes DRX du PHBV,PHBV/0.5OG,PHBV/1 OG, PHBV1.5 OG, PHBV/1 OG/PHBV-g-MA et PHBV/1 OG/PHBV-g-MA.

D'après l'analyse des spectres obtenus par la DRX du PHBV vierge, PHBV/0.5 OG, PHBV/1 OG, PHBV/1.5 OG, PHBV/PHBV-g-MA, PHBV/EBA-g-MA.

D'après la figure on observe l'apparition de deux pics intenses pour le PHBV, situés à 2θ = 13,5 et 17°, qui correspondent aux plans (020) et (110) de la structure élémentaire orthorhombique. D'autres pics de faible intensité sont également observés aux angles 2θ = 20, 25,5, 27 et 30,4° correspondant aux plans (021), (101), (111) et (121), respectivement. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés en littérature. De plus, Il est possible de conclure que les diffractogrammes obtenus pour la matrice PHBV et les nanocomposites sont principalement similaires. De ce fait, la présence de la charge OG n'a pas d'impact sur la nucléation et n'a pas d'incidence sur la cristallinité de la matrice, Cela indique que l'ajout de OG n'a pas d'impact sur la composition de la phase cristalline du PHBV, ce qui signifie qu'il y a une bonne dispersion de la charge OG. Le tableau ci-dessous répertorie les valeurs

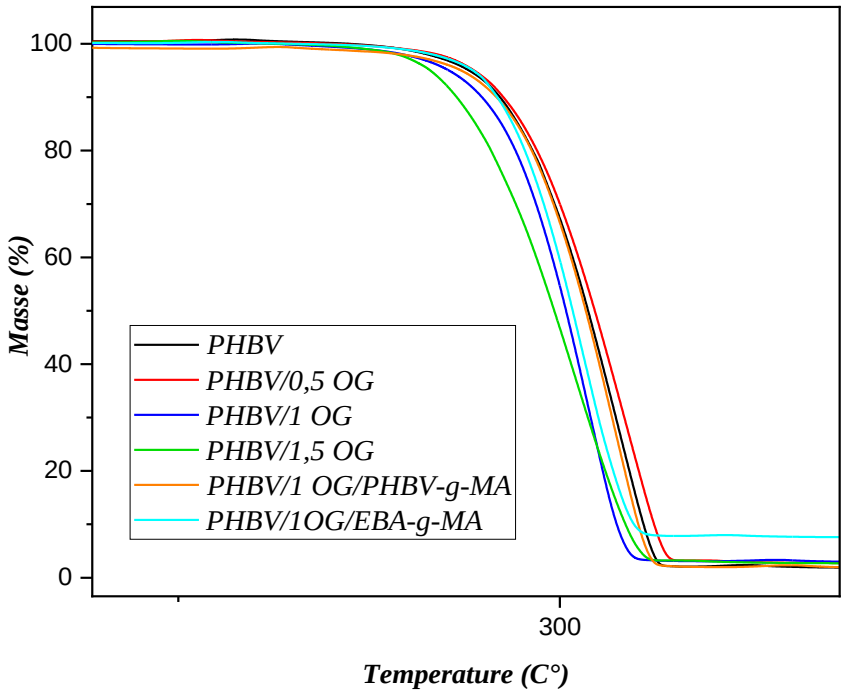
d'intensité du même pic de diffraction cristalline (110) pour le PHBV pur et les nanocomposites PHBV/GO, dans le but de les comparer.

Tableau III.1: Valeur du taux du Cristallinité du PHBV vierge et les nanocomposites.

Matériaux	Xc %
PHBV	50.9
PHBV/0.5 OG	52.7
PHBV/1 OG	53
PHBV/ 1.5 OG	46.5
PHBV/ 1 OG /PHBV-g-MA	56.3
PHBV/1 OG /EBA-g-MA	44.5

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que l'ajout de l'OG augmente le taux de cristallinité des nanocomposites (pour un taux de charge de 0.5 à 1% OG). Au-delà de 1% d'OG la cristallinité des nanocomposites diminue. On peut observer aussi que l'ajout du PHBV-g-MA favorise l'augmentation de la cristallinité des nanocomposites.

III.2.2. Analyse thermogravimétrique



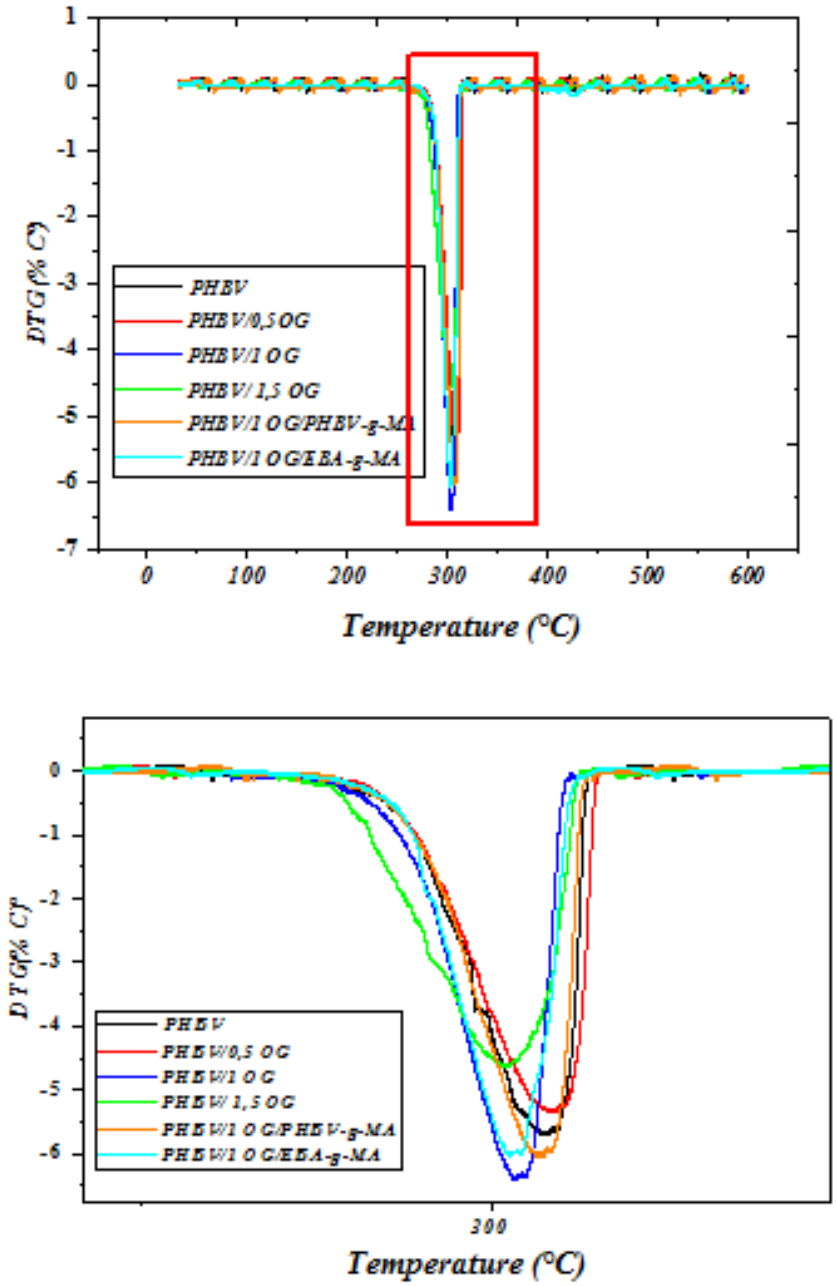


Figure III.5: Thermogrammes ATG et) DTG des systèmes du PHBV pur et les nanocomposites PHBV/0.5 OG, PHBV/1 OG, PHBV/1.5 OG, PHBV/1 OG/ PHBV-g-MA et PHBV/1 OG/ EBA-g-MA.

Selon les résultats obtenus par ATG, il apparaît clairement que la perte de masse du PHBV se produit en une seule étape. La dégradation thermique des nanocomposites à base d'oxyde de graphène suit une évolution similaire à celle du PHBV dans l'intervalle de température de 230 à 280°C. Cela suggère que les matériaux se dégradent selon le même mécanisme. La température du pic DTG qui correspond à la température au qu'elle on enregistre le maximum de perte de masse, donne une valeur de 307.7 ,309.1 ,305.2 , 302.8,

307.4 et 304.6 °C qui correspond respectivement au PHBV, PHBV/0.5OG PHBV/1OG , PHBV/1.5OG ,PHBV/1OG/PHBV-g-MA,PHBV/1OG/EBA-g-MA.

Les masses résiduelles des nanocomposites sont supérieures à celle du PHBV vierge, ce qui indique que l'oxyde de graphène, en tant que matériau inorganique, ne se décompose pas complètement et reste comme résidu stable.

Lors de l'analyse d'un composite de poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) avec de l'oxyde de graphène (GO), divers paramètres peuvent être évalués.

Tableau III.2: Valeurs des températures de décomposition à 5%, 10%, 50%, de perte de masse et du résidu à 600C° PHBV pur et les nanocomposites PHBV/OG.

Nom	T5 (°C)	T10 (°C)	T50 (°C)	TV_{max} (°C)	Résidu a 600°C
PHBV	287.62	292.14	303	307.72	1.40
PHBV/0.5 OG	288.40	293.78	304.37	309.10	2.27
PHBV/1 OG	284.91	289.19	300.87	305.20	2.42
PHBV1.5 OG	282.42	286.02	299.76	302.79	2.11
PHBV/1 OG /PHBV-g-MA	286.62	291	302.58	307.41	1.18
PHBV/1 OG /EBA-g-ma	289.05	292.61	302.32	304.62	1.74

La température T5 fournit une indication sur le seuil de dégradation thermique du matériau. Pour le PHBV pur, T5 est de 287,62 °C, tandis que pour le composite PHBV/0,5 % OG, PHBV/1OG et PHBV/1.5OG, T5 est respectivement de 288,40, 284.91 et 282.42 °C. L'ajout de 0,5 % d'oxyde de graphène a augmenté cette température, ce qui témoigne d'une amélioration de la stabilité thermique initiale du composite.

Pour le cas des agents comptabilisant on observe une amélioration de la T5 dans le nanocomposites PHBV/1OG/EBA-g-MA d'une valeur de 289.05 °C. Cette amélioration est attribué à la structure chimique qui présent des groupe fonctionnel, une configuration qui favorisent une meilleure dispersion et interaction entre OG/ PHBV.

III.2.3. Propriétés mécaniques

III.2.3.1. Test de Traction

Les propriétés mécaniques constituent des indicateurs essentiels pour évaluer les performances des matériaux. Les paramètres de mesure les plus couramment utilisés comprennent la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, ainsi que le module de Young.

A. Module de Young

Le module d'élasticité, aussi appelé module de Young, indique la rigidité du matériau. Il est mesuré en calculant la pente de la section initiale de la courbe contrainte/allongement dans la région élastique. Son unité de mesure est le MPa.

La variation de module d'Young en fonction de la concentration en renfort est représentée sur la Figure ci-dessous :

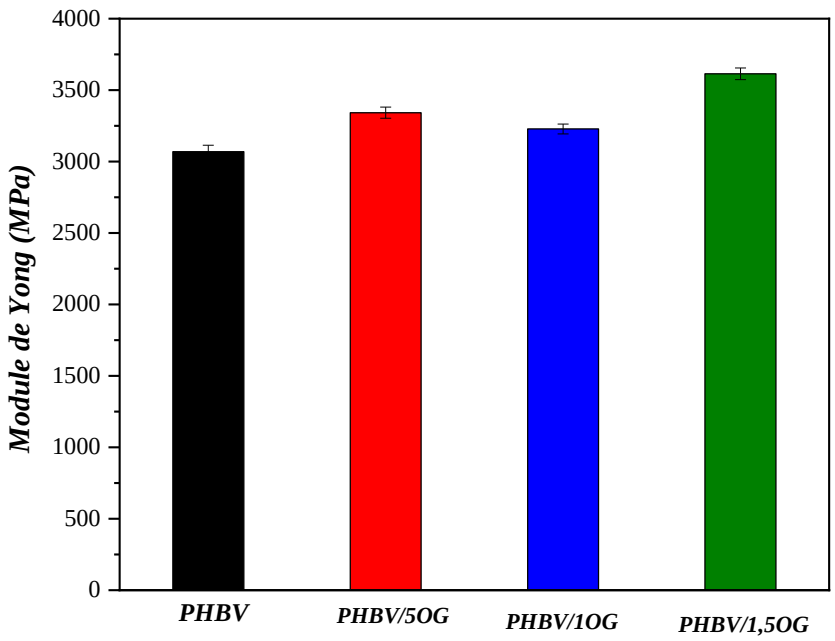


Figure III.6: Effet de la variation de la concentration du renfort sur le module d'Young des nanocomposites à base de PHBV.

Le PHBV vierge possède un module de Young de 3069 MPa, ce qui reflète sa rigidité initiale. En ajoutant de l'oxyde de graphène (OG) au PHBV, on observe une augmentation du module de Young. Avec 0,5% d'OG, le module de Young s'élève à 3342 MPa. Pour une concentration de 1% d'OG, le module de Young atteint 3228 MPa, ce qui reste supérieur au

PHBV vierge, bien que légèrement inférieur à l'amélioration obtenue avec 0,5% d'OG. L'ajout de 1,5% d'OG porte le module de Young à 3614 MPa.

L'augmentation du module de Young indique une amélioration de la rigidité du matériau, bien que cet effet ne soit pas strictement linéaire par rapport à la concentration d'OG ajoutée.

B. Allongement à la rupture

L'allongement à la rupture est une caractéristique sans dimension des composites. Il correspond à la déformation de la zone utile atteinte à la contrainte à la rupture ou au seuil.

Les histogrammes de la Figure ci-dessous, illustrent l'évolution de l'allongement à la traction en fonction de taux du renfort.

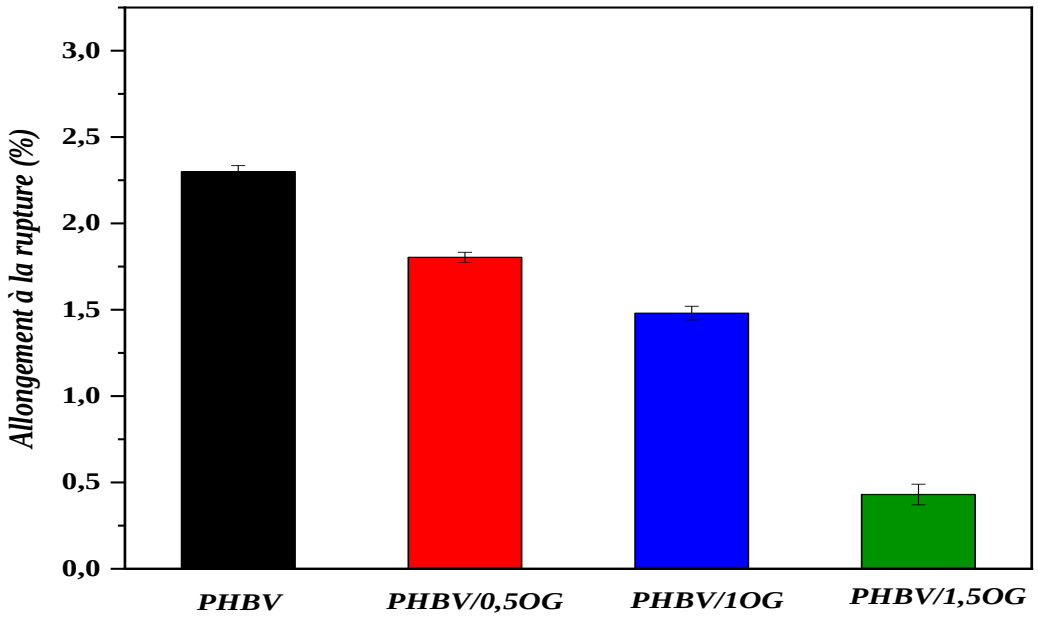


Figure III.7: Effet de variation de concentration du renfort sur l'allongement à la rupture des nanocomposites à base de PHBV.

Nous avons effectué les tests mécaniques à la vitesse de traverse de 1 mm/min sur des éprouvettes de mélange PHBV/OG à déférentes composition massique. Les valeurs obtenues pour les allongements des matériaux sont de 2.3, 1.5, 1.3 et 0.5 % pour PHBV vierge, PHBV/0.5OG,PHBV/1 OG et PHBV/1.5OG, respectivement. On remarque que l'ajout des charges a tendance à diminuer l'allongement. Ces résultats sont cohérents avec ceux d'autres chercheurs, indiquant que l'ajout de charges à une matrice diminue la ductilité du matériau.[13]

C. Contrainte maximal

La contrainte maximale correspond à la force à la rupture rapportée à la section de l'échantillon pendant l'essai de traction. Cette Caractéristique est habituellement exprimée en Méga Pascal (MPa).

La Figure représente l'évolution de la contrainte maximale des composites de PHBV en fonction du taux de charge.

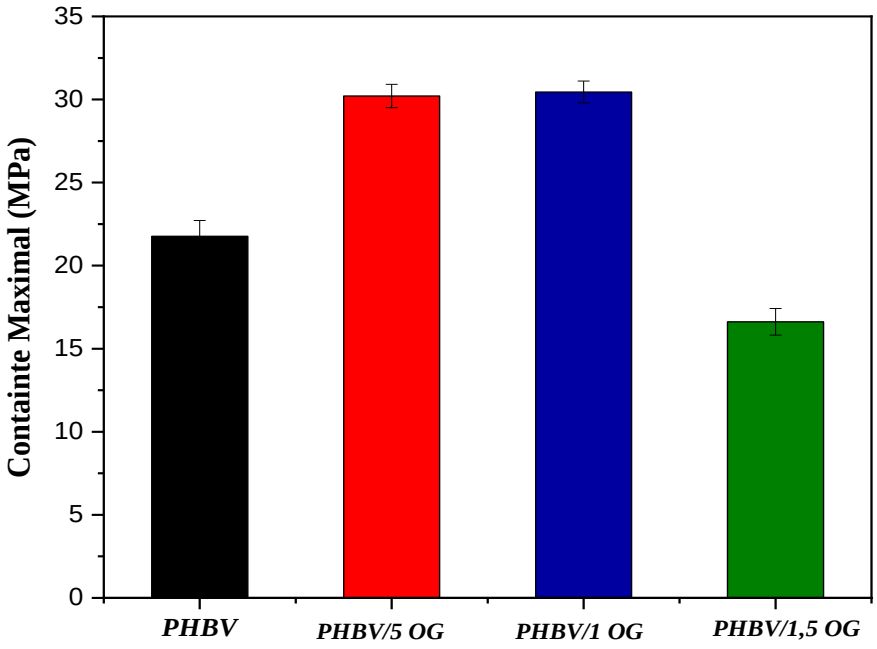


Figure III.8: Effet de la variation de la concentration du renfort sur la contrainte maximal des nanocomposites à base de PHBV.

L'augmentation du taux de charge en oxyde de graphène peut initialement renforcer le matériau, ce qui se reflète par une augmentation de la contrainte maximale supportée, cas du PHBV/0.5 OG et PHBV/1 OG. Cependant, au-delà d'un certain seuil, une surcharge en oxyde de graphène peut compromettre la résistance mécanique cas du PHBV/1.5 OG. Cela est souvent attribuable à une mauvaise dispersion des nanoparticules ou à leur agglomération, réduisant ainsi l'efficacité du renforcement [52].

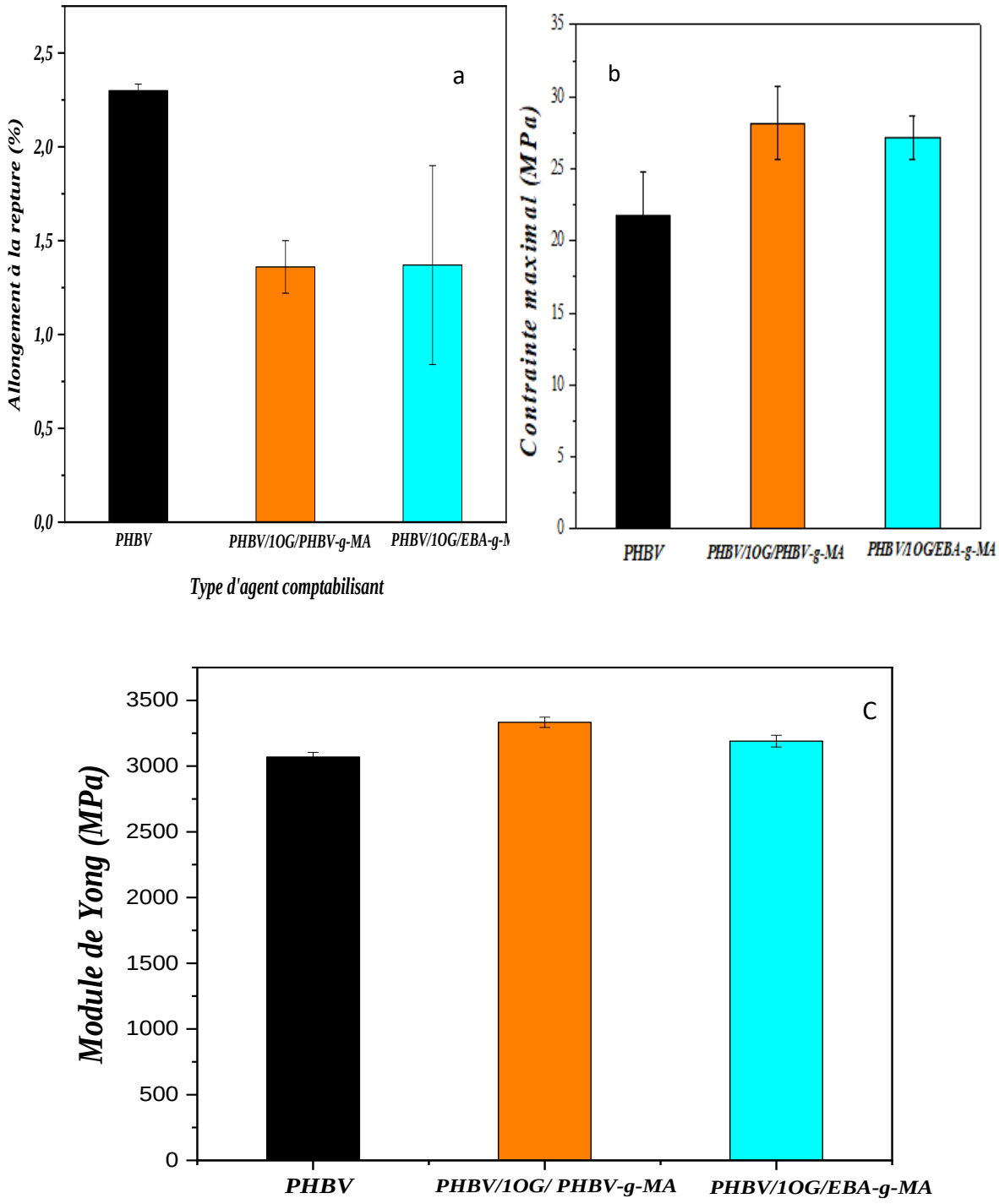


Figure III.9: Effet du type de l'agent comptabilisant sur l'allongement à la rupture (a) et la contrainte maximal (b) des nanocomposites à base de PHBV.

D'après les résultats observés de la figure a, b et c on suggère que le choix de l'agent comptabilisant peut avoir un effet significatif sur les propriétés mécaniques des nanocomposites. Le PHBV-g-MA semble améliorer la rigidité, tandis que le PHBV EBA-g-MA favorise la flexibilité et la résistance à la rupture. Ces observations soulignent

l'importance de prendre en compte différents aspects lors du choix des agents comptabilisant pour obtenir les propriétés mécaniques souhaitées dans les nanocomposites.

III.2.4. Choc

Les résultats des tests mécaniques d'impact sur les nanocomposites PHBV/Oxyde de graphène présentent plusieurs variations significatives en fonction du taux de charge en oxyde de graphène ainsi que des agents comptabilisant utilisés.

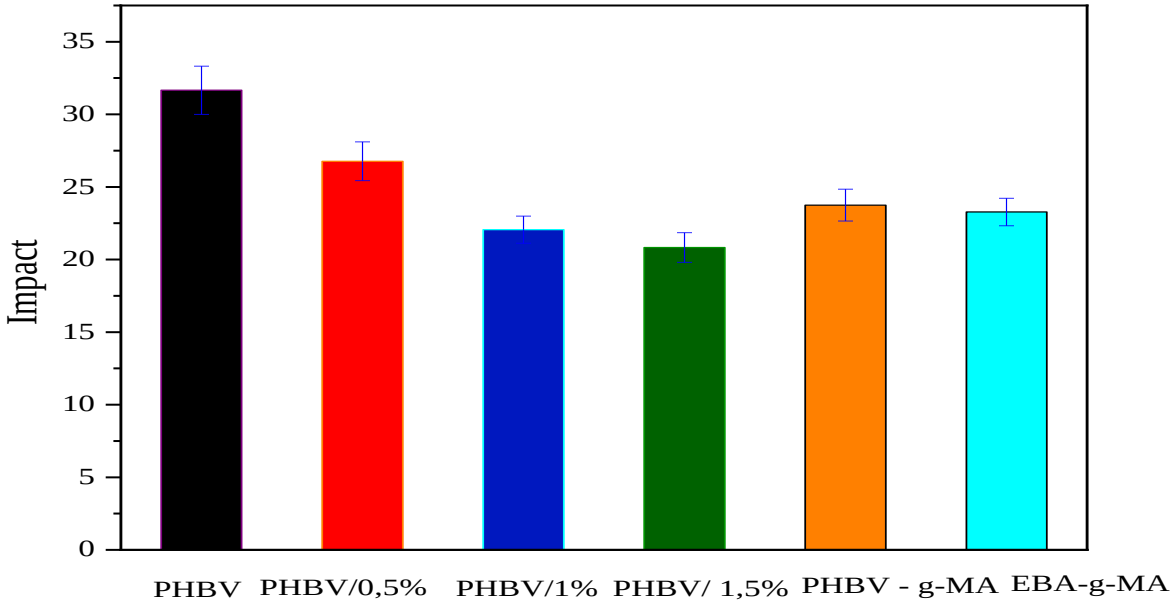


Figure III.10: Effet de concentration de l'OG sur l'impact des nanocomposites PHBV/OG.

D'après la figure, on remarque que l'augmentation du taux d'oxyde de graphène semble entraîner une diminution de la résistance au choc des nanocomposites. Cela peut s'expliquer par une éventuelle agglomération des particules d'oxyde de graphène à des concentrations plus élevées, entraînant des zones de faiblesse dans la matrice composite.

Bien que les deux agents comptabilisant PHBV-g-MA et EBA-g-MA, semblent améliorer la résistance au choc par rapport aux nanocomposites sans agent, la différence entre eux n'est pas significative, de valeur respectivement (23.79 MPa) et (23.28MPa). Cependant, leur présence contribue à stabiliser la dispersion de l'oxyde de graphène dans la matrice PHBV, ce qui peut limiter la formation de défauts et améliorer la résistance globale.

III.2.5. Dureté Shore D

Dans cette partie d'étude on a utilisé la machine de dureté Shorde D pour mesurer la résistance du PHBV et nanocomposites PHBV/OG à la pénétration d'un autre corps plus dur.

Les résultats obtenus sont regroupé sous forme d'histogrammes dans la figure ci-dessous :

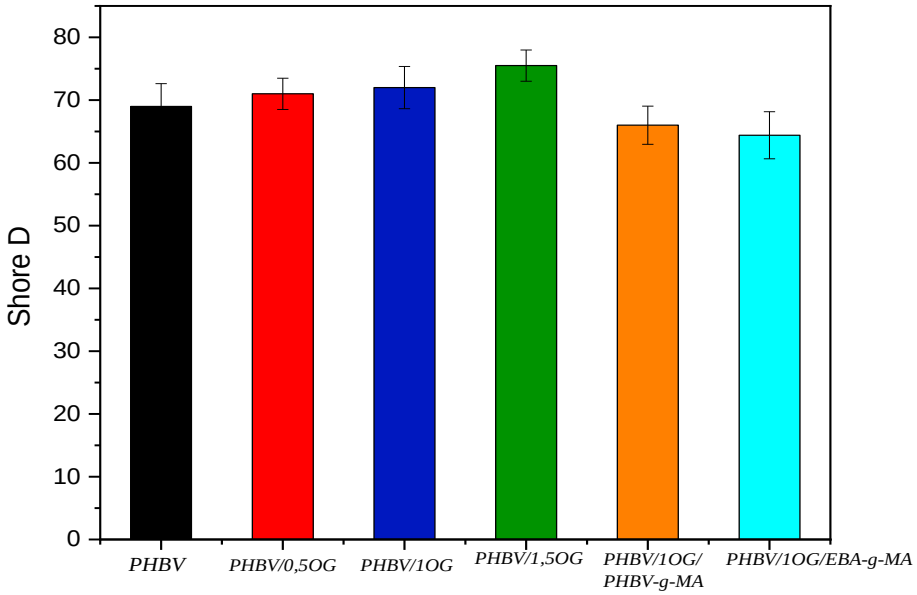


Figure III.11: Effet du taux de charge d'oxyde de graphène (OG) sur la résilience Shore D.

D'après les histogrammes ci-dessus on peut déduire que l'incorporation d'oxyde de graphène impacte positivement la résilience Shore D du PHBV. Plus précisément, une augmentation du taux de charge en OG entraîne une amélioration de la résilience. Par exemple, comparativement à un échantillon de PHBV pur présentant une résilience Shore D de 69, celui comportant 1,5% d'OG atteint une valeur de 75,5.Cette observation suggère que l'oxyde de graphène possède une capacité renforçant sur les propriétés mécaniques du PHBV, témoignant ainsi de son potentiel en tant qu'additif améliorant les performances du matériau.

Tandis que la valeur du PHBV est de 69 et celle d'agent comptabilisant PHBV-g-MA est de 64.4 et celle du PHBV-g-MA est de 66.On déduit alors que L'ajout d'agents comptabilisant tels que le PHBV-g-MA et l'EBA-g-MA réduit la dureté du PHBV en altérant

la structure moléculaire et en créant des zones plus flexibles et amorphes dans le polymère. Cela diminue les interactions rigides entre les chaînes polymériques.

III.2.6. Densité

L'étude de la densité nous aide à vérifier l'uniformité et la connaissance de la distribution des nanoparticules dans la matrice polymère, et pour cela on a effectué un test de densité sur le PHBV vierge et les nanocomposites PHBV/OG.

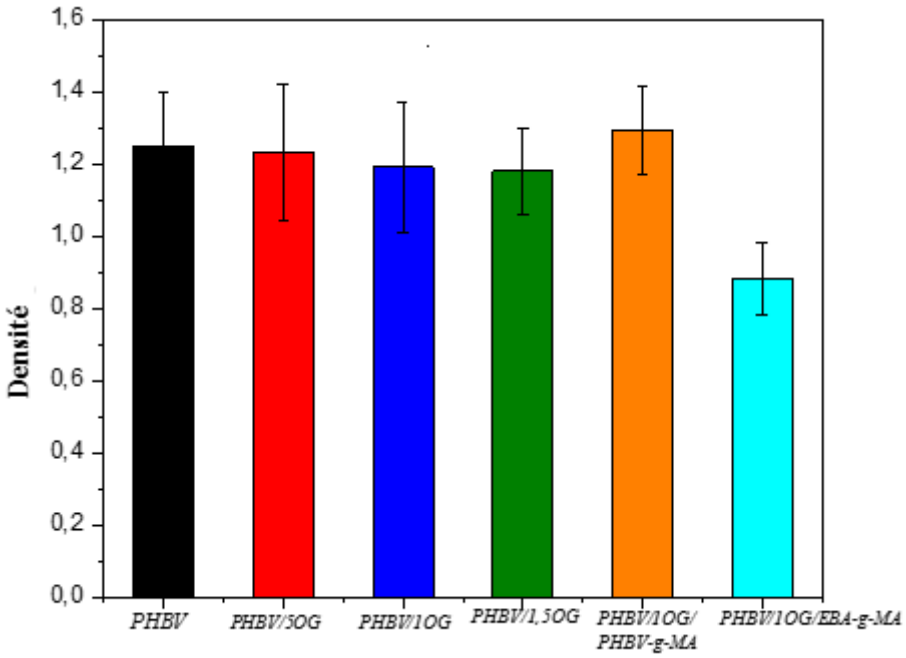


Figure III.12: Effet du taux de charge d'oxyde de graphène (OG) sur la densité du nanocomposites.

La densité initiale du PHBV pur est mesurée à 1,268. Cette valeur représente la densité intrinsèque du polymère PHBV sans l'ajout d'oxyde de graphène. L'incorporation de 0,5% d'oxyde de graphène entraîne une diminution significative de la densité à 1,12 avec 1% d'oxyde de graphène, la densité augmente considérablement à 1,37 et une légère baisse de la densité est observée à 1,18 pour un taux de charge en oxyde de graphène de 1,5%.

..

Conclusion Générale

Cette étude constitue une contribution à la recherche de nouveaux matériaux nanobiocomposites et vise à utiliser de nouvelles nanocharges dans des systèmes à matrice PHBV, à travers la synthèse de l'oxyde de graphène à partir du graphite et leur emploi comme renfort dans une matrice PHBV. Dans le but d'améliorer la dispersion de la charge et la qualité de d'adhésion à l'interface PHBV/GG, nous avons utilisés deux agents de couplage ; PHBV-g-MA et EBA-g-MA.

Au terme des différents résultats expérimentaux obtenus, on a pu tirer les principales conclusions suivantes :

La synthèse de l'oxyde de graphène à partir de graphite selon la méthode de Humeurs a été couronnée de succès, comme en témoignent les changements de couleur, le dégagement de gaz observés lors des réactions d'oxydation et les résultats de caractérisation de l'OG par IRTF, ATG et DRX.

La comparaison des résultats d'ATG a indiqué des différences dans la stabilité thermique des nanocomposites élaborés. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que l'ajout de 0,5% de l'OG dans le PHBV permet une meilleure stabilité thermique des nanobiocompoites.

La diffraction des rayons X a permet de caractériser la structure cristalline des nanobiocomposites élaborés. Les données de DRX ont montré une augmentation de la cristallinité dans le cas des nanobiocomposites PHBV1OG et PHBV/1OG/PHBV-g-MA

Les propriétés mécaniques des nanobiocomposites PHBV/OG élaborés dépendent de divers facteurs comme le taux de charge, la dispersion de l'OG dans la matrice PHBV et les défauts aux interfaces charge-matrice.

L'ajout des agents de couplage peut avoir un impact significatif sur les propriétés mécaniques des nanocomposites PHBV/OG. Cela est attribué à la réduction de la tension interfaciale du système en raison de l'augmentation des interactions entre les composantes du nanocomposites et à la localisation de l'argile dans la matrice en raison du couplage chimique.

Enfin, les résultats obtenus démontrent l'apport bénéfique d'OG dans la matrice PHBV. Ceci ouvre de nouvelles perspectives industrielles en termes d'applications du PHBV.

Perspectives

Plusieurs autres aspects méritent d'être approfondis :

- Il apparait indispensable de compléter l'étude avec d'autres techniques de caractérisation.
- Il en sera indispensable de mener une étude de la biodégradation de ces matériaux…..

Références bibliographiques

[1] F. JBILOU, P. DRGRAEVE, I. SEBTI, Synthèses sur les différentes méthodes D'évaluation de la biodégradabilité des polymères à base de ressources renouvelables, Université Claude Bernard Lyon 1, 2014.

[2] Avérous , L. (2004). Les systèmes multiphasiques biodégradables à base d'amidon plastifié : une revue. Revue des sciences des macromolécules, partie C : Revues sur les polymères

[3] Saidi, Leila. (2021). **Étude comparative des biopolymère renouvelables : Biodégradables et non biodégradables.** Thèse de doctorat, Université Abou BekrBelkaid Tlemcen.

[4] Salima Kennouche (2016) Etude de la morphologie de nanobiocomposites de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/nanotubes d'halloysite et évaluation de leurs performances**.**

[5] Andrady, A. L., & Neal, M. A. (2009). "Applications and societal benefits of plastics". Philosophical Transactions of the Royal Society B : Biological Sciences.

[6] Kahina Isaadi (2015) Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge.

[7] Boudjema, K., &Djellab, A. (2015). "Polysaccharides : Structures, Fonctions, and Applications". Algerian Journal of Environmental Science and Technology.

[8]Chen, G. Q., &Hajnal, I. (2013). "Polyhydroxyalkanoates (PHA) - biosynthesis, applications, and advancements".

[9] AMNOUCHE Saloua ; Elaboration et Caractérisation d'une blende à base de PHBV/PP0

[11] S. GAUDIN, Etude de durabilité photo chimique de composites bois-polymères biodégradables, thèse doctorat université Blaise Pascal, le 29 octobre 2008.

[10] : Nathalie JARROUX (2018) ;Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications.

[12] MacDiarmid, A. G., & Epstein, A. J. (1994). "Conjugated polymer electrodes : materials, fabrication, and characterisation".

[13]BOUDJEMIL Lyes & MOKRANI Lounis (2022) ; Elaboration et caractérisation de tériaux hybrides : Relation structure-propriétés

[14]Müller, K., Bugnicourt, E., Latorre, M., Jorda, M., Echegoyen Sanz, Y., Lagaron, J. M., &Miesbauer, O. (2017). "Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields". Nanomaterials.

[15]Williams, D. F. (2008). "On the mechanisms of biocompatibility". Biomaterials

[16] Gorrasi, G., & Pantani, R. (2013). "BiodegradablePolymers : A Review".

[17] M. Nar, G. Staufenberg, B. Yang, L. Robertson, R.H. Patel, V.G. Varanasi, et al, Osteoconductive bio-based meshes based on Poly (hydroxybutyrate-co- hydroxyvalerate) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends.

[18]N. JARROUX, les biopolymères : différentes familles propriétés et, université d'Evry Val d'Essonne. Le 10 October, 2008.

[19] J. Tao, C. Song, M. Cao, D. Hu, L. Liu, N. Liu, et al, Thermal properties and degradability of poly (propylene carbonate)/poly(b-hydroxybutyrate-co-b-hydroxyvalerate) (PPC/PHBV) blends.

[20] BEN MEZIANE Hayat, DJEMAOUNE Lynda (2014) ; Etude des composites à base de poly (3-Hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalérate) (PHBV) alfa et cellulose.

[21] Vroman I, Tighzert L. Biodegradable polymers. Materials. 2009.

[22] A. BETANCOURT, Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse, Université du Québec à Montréal, 2008.

.[23]P. Ma, D.G. Hristova-Bogaerds, P.J. Lemstra, Y. Zhang, S. Wang, Toughening of PHBV/PBS and PHB/PBS blends via in situ compatibilization using dicumyl peroxide as a free-radical grafting initiator, Macromol. Mater.

[24] AriagnaL.Rivera Briso (2018) : Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications.

[25] Le Quéré, J. L., &Semon, E. Le couplage Chromatographie en Phase Gazeuse-Spectrométrie Infrarouge à transformée de Fourier (CPG/IRTF) dans l'analyse des acides gras d'origine biologique. AnalusisMag, 1998.

[26] BEN KAHLA Oumaima ; (2023) ; Etude bibliographique des nanocomposites et de leurs applications.

[27]] Bintao Wu (2018) ; A review of the wire arc additive manufacturing of metals: properties, defects and quality improvement.

[28] Mohamed Lamine BOUKHENANE (2016) ; Elaboration de nanocomposites avec fibres végétales comme renfort et applications dans le domaine de l'environnement.

[29] LATRECHE Zakaria (2020) ; Revue bibliographique sur les nanocomposites à matrice polymère.

[30]Khalil Hamdi (2019) ; Fonctionnalisation de matériaux composites à renfort carbone et matrice thermoplastique par adjonction de nanocharges : élaboration et étude du comportement.

[31]Paul, D. R., &Robeson, L. M. (2008). "Polymernanotechnology: Nanocomposites". Polymer, 49(15), 3187-3204. DOI : 10.1016/j.polymer.2008.04.017

[32]BOUIBED Aghiles (2022) **;** Etude de nouvelles stratégies de synthèse en vue de concevoir des matériaux hybrides : application au renforcement des polymères.

[33] X*inghua Zhu, Yuanpu Xu, Zhibin Lu, and* Qunji Xue (2021) ; Effects of Oxygenated Acids on Graphene Oxide: The Source of Oxygen-Containing Functional Group.

[34] NESSRINE HUSSEM ABDRABOU ISMAIL (2020). L'effet de l'interaction de l'oxyde de graphène sur la toxicité du cadmium : bioessais avec la plante aquatique lemna minor.

[35] SIHAM CHERGUI (2018) ; Fabrication et biofonctionnalisation d'une mousse d'oxyde de graphème par des aptamères pour une décontamination sélective en milieu aqueux

[36] Marc Henry (2021) ; applications potentielles du graphéne et de ses dérivés.

[37] Mohamed Amine Zenasn (2015) ; Synthèse et caractérisation des nanocomposites biodégradables élaborés par trois procédés (intercalation en solution, polymérisation in situ et par voie fondue).

[38] Mitchell CA, Bahr JL, Arepalli S, Tour JM, KrishnamoortiR.,Dispersion of functionalized carbon nanotubes in polystyrene, Macromolecules, 35 : 8825–30, (2002).

[39] Ramakrishna, S., Mayer, J., Wintermantel, E., & Leong, K. W. (2001). "Biomedical applications of polymer-composite materials : a review". Composites Science and Technology, 61(9), 1189-1224.

[40] B.K.G. Theng. Elsevier Amsterdam 1979 133-136.

[41] A. Panwar, V. Choudhary, D. K. Sharma. Journal of Reinforced Plastics and Composites 30 2011 446–459.

[42] P. Bono, A. LeDuc, M. Lozachmeur, A.Day, ‘’Matériaux : les nouveaux champs de recherche et développement pour la valorisation des fibres végétales techniques’’, EDP sciences, 2015

[43] Leila Hassaini ;(2017) ; Étude de la Morphologie et des Propriétés de Biocomposites Poly(3-Hydroxybutyrateco-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/Farine de Grignons d’Olive.

[44] Benhamida, Aida ;(2004) ; Etude de mélanges polymères de PEBD/PET vierges et recycles et de composites de PEBD charges de farine de grignon d\'olive.

[45] Mounir El Achaby ;(2012) ; Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique : Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques.

[46] KABIR LAMIA ;(2023) ; Préparation et caractérisation de mélange de deux copolymères : Le poly (benzaldéhyde-co-thiophène) et le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)

[47] Y. MAROIS, Z. ZHANG, M. VERT, et COLL, J. BIOMED. MATER. Res, (2000).

[48] ASTM D256-10(2018), "Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics". ASTM International, West Conshohocken,

[49] O 1183-1 :2019, "Plastics - Methods for determining the density of non-cellular plastics - Part 1: Immersion method, liquid pyknometer method and titration method". International Organization for Standardization (ISO).

[50] MalihehAkhtari et al ; Effect of graphene oxide nanoparticle coatings on the strength of packaging paper and its barrier and antibacterial properties.

[51] Lee et al ;(2014) ; Simultaneous strengthening and toughening of reduced graphene oxide/alumina composites fabricated by molecular-level mixing process

[52] Rikson Siburian et al ;(2018) ;Performance of graphite and graphene as electrodes in primary cell battery.

[53] Zhang et al ;(2018) ; Enhanced Mechanical and Thermal Properties of Graphene Oxide/Polyurethane Nanocomposites.

[54] Kim et al ; (2019) ; Graphène Oxide/Polyvinyl Alcohol Nanocomposites for Improved Gas Barrier Properties.

[55] Zhang et al ; (2019) ; Enhancement of Mechanical Properties of Polylactic Acid/Graphene Oxide Composites via In Situ Polymerization.

[56] Chatterjee et al ; (2021) ; Development of Biodegradable Poly (lactic acid)/Graphène Oxide Nanocomposites for Environmental Applications.

[57] LI et al; (2021); Starch-Based Nanocomposites Reinforced with Graphène Oxide for Improved Mechanical and Thermal Properties.

[58]Wang et al, (2022); Chitosan/Graphène Oxide Nanocomposites: Preparation, Characterization, and Applications in Antibacterial Films.....

Etude de Matériaux Nanobiocomposites à base de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV) et Oxyde de Graphène (OG) : Préparation et Caractérisation

Résume

Mots clés : .

Abstract

.

Keywords : .

الملخص

..

كلمات مفتاحية: .

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

Etude de Matériaux Nanobiocomposites à base de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV) et Oxyde de Graphène (OG) : Préparation et Caractérisation

Résumé

Ce mémoire porte sur l'étude des matériaux nanobiocomposites à base de Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV) et d'oxyde de graphène (OG). Dans ce travail, l'oxyde de graphène a été synthétisé avec succès à partir de graphite, selon la méthode de Hummers modifier avec un taux de réussite de 85%, puis incorporé dans des matrices de PHBV pour élaborer des nanobiocomposites avec différents taux de charge. Afin d'améliorer l'interaction et la dispersion entre la matrice et la charge, des agents de couplage PHBV-g-MA et EBA-g-MA ont été utilisés à un taux de 1% chacun. Les nanobiocomposites obtenus ont été soumis à plusieurs techniques de caractérisation, telles IRTF, ATG, DRX, ainsi que des tests d'impact et de dureté, qui permettent d'évaluer les propriétés mécaniques, thermiques et structurales des nanobiocomposites obtenues. Les résultats ont montré une amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites contenant 0,5% d'OG, ainsi qu'une augmentation de la cristallinité dans les échantillons utilisant les agents de couplage. Les conclusions principales soulignent que l'ajout d'oxyde de graphène renforce les propriétés thermiques et mécaniques des nanobiocomposites.

Mots clés : Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBV) , Biopolyméres, Oxyde de graphéne, Nanocomposites, Propriétés

Présenté par :
Mme AKKOUCHE Ouerdia
Mme ABDELOUHAB Fatima

Encadrant :
ZEMBOUAI Idris
REMILA Brahim