

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – Bejaia
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés
Option : Polymère et Composites

Thème

**Effet d'un Renfort Biodégradable sur les Propriétés
Physico-mécaniques d'un Biopolymère PHBV**

Présenté par :

BEHLOUL Lhamid

HAMDAOUI Lounes

Encadré par:

Pr. A. BOUKERROU

Dr. D. HAMMICHE

Promotion 2014/2015

Remerciements

On remercie Dieu tout-puissant, de nous avoir donné la force et la patience de pouvoir mener cette expérience à terme.

Ce travail a été encadré par le Pr. A. BOUKERROU et Dr.D.HAMMICHE. Nous tenons à leur adresser nos plus sincères remerciements et notre plus grande reconnaissance pour leur encadrement, leurs conseils scientifiques et leur disponibilité malgré leurs nombreuses autres responsabilités.

Nous sommes honorés que Dr. C. Ihemouchen a accepté de présider le jury de ce mémoire, et nous exprimons notre reconnaissance au Dr. Mme. MOUSSI, Mme Nadjma qui ont eu l'amabilité de juger ce modeste travail.

Nous tenons également à remercier la doctorante S.ISAADOUNANE pour la réalisation du test du MEB en France. Nous remercions aussi l'ensemble des personnels du laboratoire des matériaux non métalliques université Ferhat Abbas Sétif pour leur accueil et leur aide précieuse pour réaliser le teste de traction.

Nous remercions également tous les techniciens des laboratoires d'analyse, ainsi qu'a toutes les personnes ayant participé de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail.

DÉDICACE

Je dédie ce travail :

À mes très chers parents et grand parents.

À mes frères (laamri, Karim, radaoune)

À mes seoures (Naima, Samia, wahiba, Nabila, radia)

À tous mes cousins. (Laid, Djamel, Ahmed, aimad)

À ma chère fleure fougou et sa famille

À toute la famille BEHLOUL

À mon ami particulier AZOUZ et sa famille

À tous ceux qui me sont chers.

À mon binôme LOUNES et sa famille

À toutes la promotion Polymère et composites

« LHAMID »

DÉDICACES

Je dédie ce modeste mémoire à ceux qui ont beaucoup sacrifié de leur temps pour mon bonheur et ma réussite.

J'ai l'insigne honneur de dédicacer l'œuvre de mon mémoire à Mes très chers parents que j'aime plus tout, qui par leurs efforts, leurs conseils, leur persévérance.

A mes frères (Fayçal, Ramy et Saifddine) mes sœurs, mes cousins et mes cousines.

A toutes les personnes pour lesquelles j'ai une place dans leur cœur et surtout à l'esprit de ma grand-mère.

A mon binôme Ihamid et sa famille.

Sans oublier tous mes camarades de promotion polymères et composites 2014-2015. Et à tous ceux qui me connaissent.

H. LOUNES

Liste des abréviations

ASTM: American Society for Testing and Materials.

CEC: Capacité d'échange cationique.

DRX: Diffraction des rayons X.

IRTF: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

MEB: Microscopie Electronique à balayage.

ATG: Analyse thermogravimétrique.

PCL: Poly (caprolactone).

PBSA: Poly (butylène Succinate adipate).

PEA: Polyester amide.

PBAT: Poly (butylène adipate téréphtalate).

PLA: Poly (Acide lactique).

PGA: Polygalactine

PHASC: Polyhydroxyalcanoate short Chain

PHAMC: Polyhydroxyalcanoate Medium Chain

PHALC: Polyhydroxyalcanoate longue Chain

HV: Hydroxyvalérate.

PHA: Polyhydroxyalcanoate.

PHB: Poly (3-hydroxybuturate).

PHV: Poly (3-hydroxyvalerate).

PHBV: Poly (3-hydroxybuturate-co-3-valerate)

FGOT: Farine Grignon d'olive Traité.

FGONT: Farine Grignon d'olive non Traité

GO: Grignon d'olive.

d : Distance inter-foliaires.

θ : Demi-angle de déviation.

n : Ordre de diffraction (nombre entier).

λ : Longueur d'onde des rayons X.

Δm : variation de masse exprimée en pourcentage massique.

m : masse après absorption.

m_0 : masse initiale.

σ : la contrainte à la rupture.

ϵ : la déformation à la rupture.

S_0 : la surface initiale.

T_d : Température de début décomposition.

T_c : température de cristallisation.

Liste des figures

Figure 1 : Classification des polymères biodégradables.

Figure 2 : Structure générale des PHA.

Figure 3 : Représentation schématique de la localisation de la cellulose.

Figure 4 : Principale de la structure d'une fibre végétale.

Figure 5 : Représentation de la chaîne de cellulose.

Figure 6 : Structure chimique de l'hémicellulose.

Figure 7 : Structure chimique de la lignine.

Figure 8 : Classification des fibres naturelles en fonction de leur origine.

Figure 9 : Quelques plantes, origine des fibres utilisées comme renfort dans les matrices polymères.

Figure 10 : Les homopolymères, PHB et PHV et leur copolymère, le PHBV.

Figure 11 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'algues eutrophes.

Figure 12 : Les composants internes de grignon d'olive.

Figure 13 : Grignon d'olive brute et épuisé.

Figure 14 : La machine micro-extrudeuse bi-vis utilisée.

Figure 15 : (1) Moule utilisé pour injecter des éprouvettes, (2) : Partie d'injection.

Figure 16 : Photo de la machine de traction.

Figure 17 : La machine DRX expert pro analytical.

Figure 18 : Photographie des échantillons immersifs dans l'eau distillée avant et après l'absorption.

Figure 19 : Spectre IRTF de farine de grignon d'olive (GO) non traité et traité.

Figure 20 : Diagramme de diffraction des rayons X du PHBV vierge.

Figure 21 : Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/10%FGOT, PHBV/20%FGOT, PHBV/30%FGOT.

Figure 22 : Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/10%FGONT, PHBV/20%FGONT, PHBV/30%FGONT.

Figure 23 : Evolution de module d'Young en fonction du taux de charge.

Figure 24 : Evolution de l'allongement à la rupture des composites en fonction du taux de charge.

Figure 25 : Résistance à la traction des composites en fonction du taux de charge.

Figure 26 : Thermogrammes TG PHBV vierge des composites PHBV/GO non traités à 10 et 30% du taux de charge.

Figure 27 : Thermogrammes TG PHBV vierge et des composites PHBV/GO traités à 10 et 30% du taux de charge.

Figure 28 : Thermogrammes TG PHBV vierge et des composites PHBV/GO traités et non traités à 10 et 30% du taux de charge.

Figure 29 : Thermogrammes DTG PHBV vierge et des composites PHBV/GOT à 10 et 30% du taux de charge.

Figure 30 : Thermogrammes DTG PHBV vierge des composites PHBV/GONT à 10 et 30% du taux de charge.

Figure 31 : Image de microscopie électronique à balayage des échantillons biocomposites PHBV/10%GONT, PHBV/10%GO prétraité, PHBV/30%GO et (d) PHBV/30%GO prétraité.

Figure 32 : Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides

Figure 33 : Variations du taux d'absorption d'eau de PHBV vierge et des biocomposites PHBV/GO non traité à différents taux de charge en fonction du temps.

Figure 34 : Variations du taux d'absorption d'eau de PHBV vierge et des biocomposites PHBV/GO traité à différents taux de charge en fonction du temps.

Figure 35 : Variations du taux d'absorption d'eau de PHBV vierge et des biocomposites PHBV/GO traités et non traités à différents taux de charge, en fonction du temps.

Liste des tableaux

Tableau 1: Principaux polymères biodégradables.

Tableau 2: Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications entendues.

Tableau 3: Les applications médicales des biopolymères.

Tableau 4: Les applications des biopolymères dans l'emballage.

Tableau 5: La composition de certaines fibres naturelles.

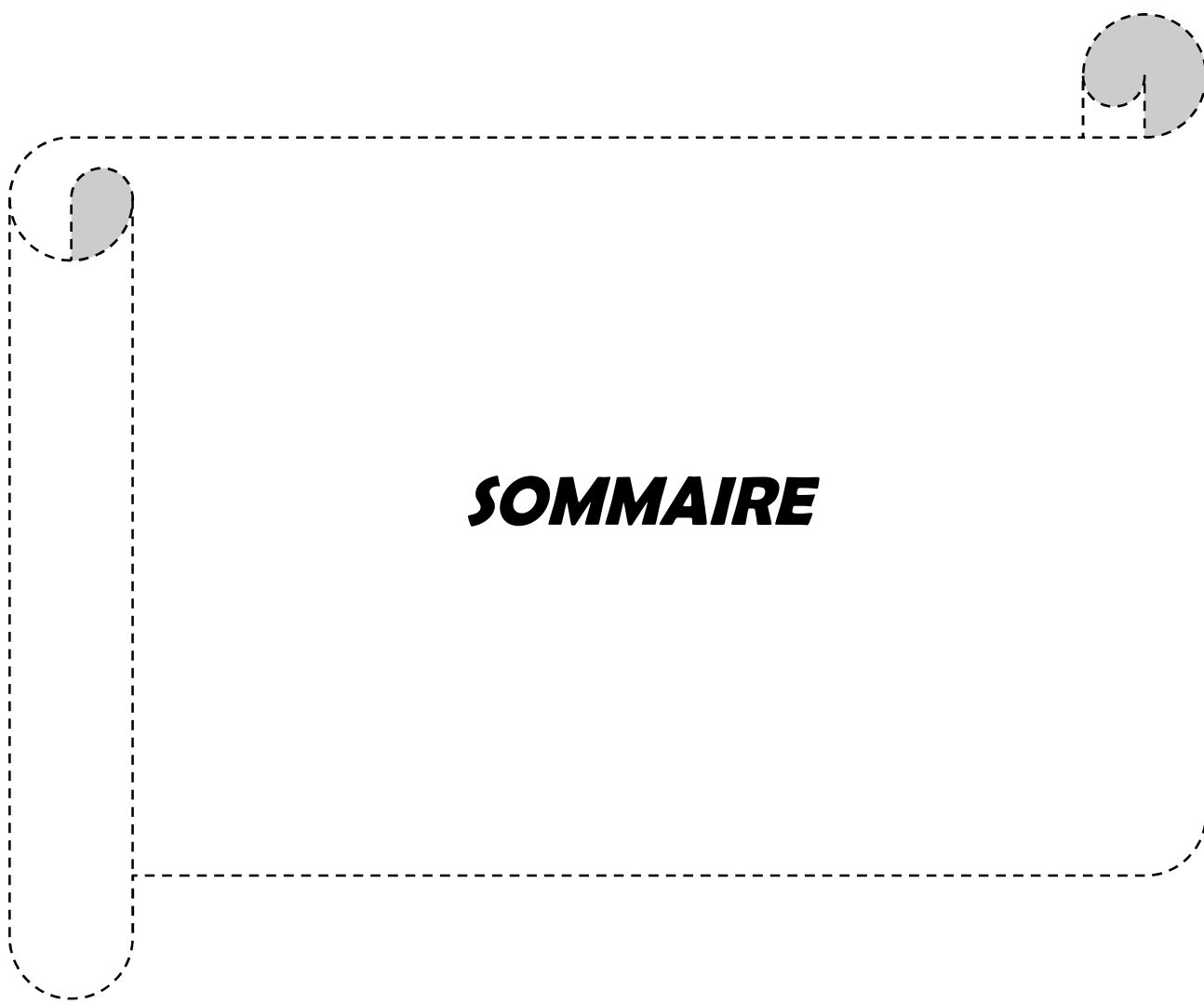
Tableau 6: Représentation de la composition chimique des différents types des grignons d'olives.

Tableau 7: Principales caractéristiques physico-chimiques du poly (3-hydroxybutérate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV).

Tableau 8: Code et formulation utilisés.

Tableau 9: Conditions opératoires.

Tableau 10: Résultats ATG du PHBV vierge et des biocomposites PHBV/GO à différents taux de charge.



SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I : Biopolymères

I.1. Généralités.....	4
I.2. Définition d'un biopolymère.....	4
I.3. Différentes classes des polymères biodégradables.....	5
I.3.1. Polymères issus de ressources fossiles.....	5
I.3.2. Polymères issus d'agro-ressources.....	5
I.3.3. Polymères issus d'origine microbienne.....	5
I.3.4. Polymères issus des biotechnologies.....	6
I.4. Poly (hydroxyalcanoate) (PHA).....	7
I.4.1. Structure du PHBV.....	8
I.4.2. Différentes types des PHA.....	9
I.4.3. Domaine d'application des PHA.....	10
I.5. Propriétés des biopolymères.....	10
I.5.1. Biodégradabilité.....	10
I.5.2. Compostabilité.....	10
I.5.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité.....	11
I.5.4. Propriétés chimiques.....	11
I.6. Avantages et inconvénients des biopolymères.....	11
I.6.1. Principaux avantages des biopolymères.....	11
I.6.2. Inconvénients des biopolymères.....	12
I.7. Principales applications des biopolymères.....	13
I.7.1. Applications médicales.....	13
I.7.2. Applications agricoles.....	13
I.7.2.1. Films de paillage agricoles.....	14
I.7.2.2. Libération contrôlée de produits chimiques pour l'agriculture.....	14
I.7.2.3. Godets pour plants.....	14
I.7.3. Applications emballages.....	14

Chapitre II : Biocomposites

II.1. Généralités.....	15
II.2. Constituants d'un biocomposite.....	15
II.2.1. La matrice.....	15
II.2.1.1. Les thermoplastiques.....	15
II.2.1.2. Les thermodurcissables.....	16
II.2.2. Les charges naturelles.....	16
II.2.2.1. Les fibres naturelles.....	16
II.2.3. Classification des fibres naturelles.....	16
II.2.3.1. Les fibres végétales.....	16
II.2.3.1.1. Définition.....	16
II.2.3.1.2. Classification des fibres végétales.....	17
II.2.3.1.3. Structure de la fibre végétale.....	17
II.2.3.1.3.1. La cellulose.....	19
II.2.3.1.3.2. Hémicelluloses.....	19
II.2.3.1.3.3. Lignine	20
II.2.3.1.4. Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales comme renforts de matériaux composites.....	21
II.2.3.1.4.2. Inconvénient.....	21
II.2.3.1.4.1. Avantage.....	21
II.2.3.2. Les fibres animales.....	22
II.2.3.3. les fibres minérales.....	22
II.3. Structure chimique du PHBV.....	24
II.4. Propriétés du PHBV.....	25
II.5. Applications du PHBV.....	26
II.6. Biosynthèse du PHBV.....	26
II.7. Grignons d'olives.....	27
II.7.1. Définition.....	27
II.7.2. Classification des grignons d'olives.....	28
II.7.3. Composition chimique des grignons d'olives.....	29
II.7.4. Valorisation des grignons d'olives.....	30

Chapitre III : Protocole expérimental

III.1. Matériaux utilisés.....	32
III.1.1. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)	32
III.1.2. Grignon d'olive.....	32
III.2. Préparation des altères biocomposites à base de PHBV.....	33
III.3. Techniques de caractérisation.....	35
III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	35
III.3.2. Test de traction.....	36
III.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	37
III.3.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	38
III.3.5. Test de microscopie électronique à balayage (MEB).....	39
III.3.6. Test d'absorption d'eau.....	40

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	41
IV.2. Test de diffraction des rayons X des composites.....	42
IV.3. Test de traction.....	44
IV.3. Caractérisation mécanique.....	44
IV.3.1. Module d'Young.....	44
IV.3.2. L'allongement à la rupture.....	45
IV.3.3. Résistance à la traction.....	46
IV.4. Analyse thermogravimétrie (ATG).....	47
IV.5. Etude de la morphologie (MEB).....	52
IV.6. Test d'absorption d'eau.....	54
Conclusion.....	58



INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

L'idée de fabriquer des biomatériaux plastiques à partir de ressources végétales date des années 1930 mais le développement de ces biomatériaux a été mis en sommeil car les polymères d'origine fossile (issu de la pétrochimie), moins onéreux, se sont développés.

Dès 1950, ces matières plastiques de synthèse ont commencé à se développer fortement et, au début du XXI^e siècle, la consommation de matériaux plastiques ne cesse de progresser ; c'est ainsi que durant les 25 dernières années, la croissance a été de l'ordre de 7 %. Ces matériaux sont maintenant incontournables dans la vie quotidienne. Cependant, ces matériaux de synthèse constituent un problème pour l'environnement, sachant que leur durée de vie est supérieure à 400 ans. Par ailleurs, la baisse des réserves en énergie fossile, le renchérissement consécutif de la baisse des réserves en pétrole, les difficultés à recycler nos déchets et la nécessité de valoriser les sous-produits agricoles donnent un intérêt fort au marché des polymères biodégradables. Ceux-ci ne cessent de se développer, que ce soit ceux issus des ressources végétales ou ceux issus des ressources fossiles. [1]

Le succès des matières plastiques dans des secteurs aussi diversifiés que l'emballage, la construction, l'automobile, l'électronique, le médical, les énergies nouvelles s'explique par leur capacité à offrir une palette considérable de propriétés, ajustables en variant notamment la chimie et l'organisation moléculaire des polymères. Leur optimisation technico-économique pour chaque application impose de satisfaire aux exigences réunies de toutes les étapes en aval de leur fabrication : mise en forme, distribution, usage et fin de vie.

La résistance dans le temps et l'inertie par rapport à l'environnement sont parmi les qualités les plus souvent requises. La propriété de biodégradabilité est une fonctionnalité qui concerne l'étape de fin de vie des produits. Pour certaines applications, cette alternative au mode de valorisation par recyclage, récupération d'énergie, peut se révéler avantageuse ou prometteuse. C'est le cas notamment lorsqu'une filière de valorisation par compostage organique peut être organisée (par exemple sac à déchets verts compostés), ou lorsque il est préférable d'un point de vue technique, économique et environnemental de laisser le matériau dans le sol (par exemple film de paillage agricole). La vitesse de biodégradation doit alors être réglée adéquatement en fonction des conditions de fin de vie et de façon compatible avec l'ensemble des autres propriétés exigées par les étapes précédentes.

Les polymères biodégradables peuvent être issus de ressources fossiles ou de ressources biomassiques. Dans le langage du marché, le terme « biopolymère » désigne

distinctement les polymères fabriqués à partir de la biomasse et les polymères biodégradables. [2]

On a proposé des biopolymères comme alternative faisable aux polyoléfines comme matériel de matrice. De cette façon, une attention considérable a été concentrée sur des polyhydroxyalkanoates (PHA), une famille des polyesters qui sont synthétisés et accumulés dans les cellules de divers micro-organismes comme carbone et matériel de stockage d'énergie poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) est une classe actuelle de PHA bioplastique. Cependant, leur application étendue est limitée en raison du coût élevé et de certaines propriétés matérielles inférieures telles que la fragilité et la basse résistance de l'impact. Le poly (hydroxybutyrate-Co-hydroxyvalérate) (PHBV) est un polyester thermoplastique produit dans les bactéries qui est complètement biodégradable et biocompatible. Cependant, quelques inconvénients du polymère tels que son instabilité et fragilité thermiques font d'autres demandes difficiles. [3] L'utilisation des PHBV a eu une augmentation énorme dans les applications dans le domaine biomédical, dans quelques années, en raison du fait qu'il est possible de préparer un approprié contrôlé le système de livraison de médicaments qui se dégrade progressivement dans le corps. [4]

Le PHBV est biocompatible, c'est-à-dire qu'il peut être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il est aussi biorésorbable, c'est à dire que le corps humain peut l'assimiler tranquillement jusqu'à ce que le produit soit totalement absorbé. Le PHBV possède également une structure chimique permettant la fonctionnalisation, de ce fait il est possible d'attacher des principes actifs (médicament) sur le biopolymères pour produire des médicaments à libération contrôlée. Voici quelques exemples d'applications médicales : attaches de suture, maille chirurgicale, valvules, ...

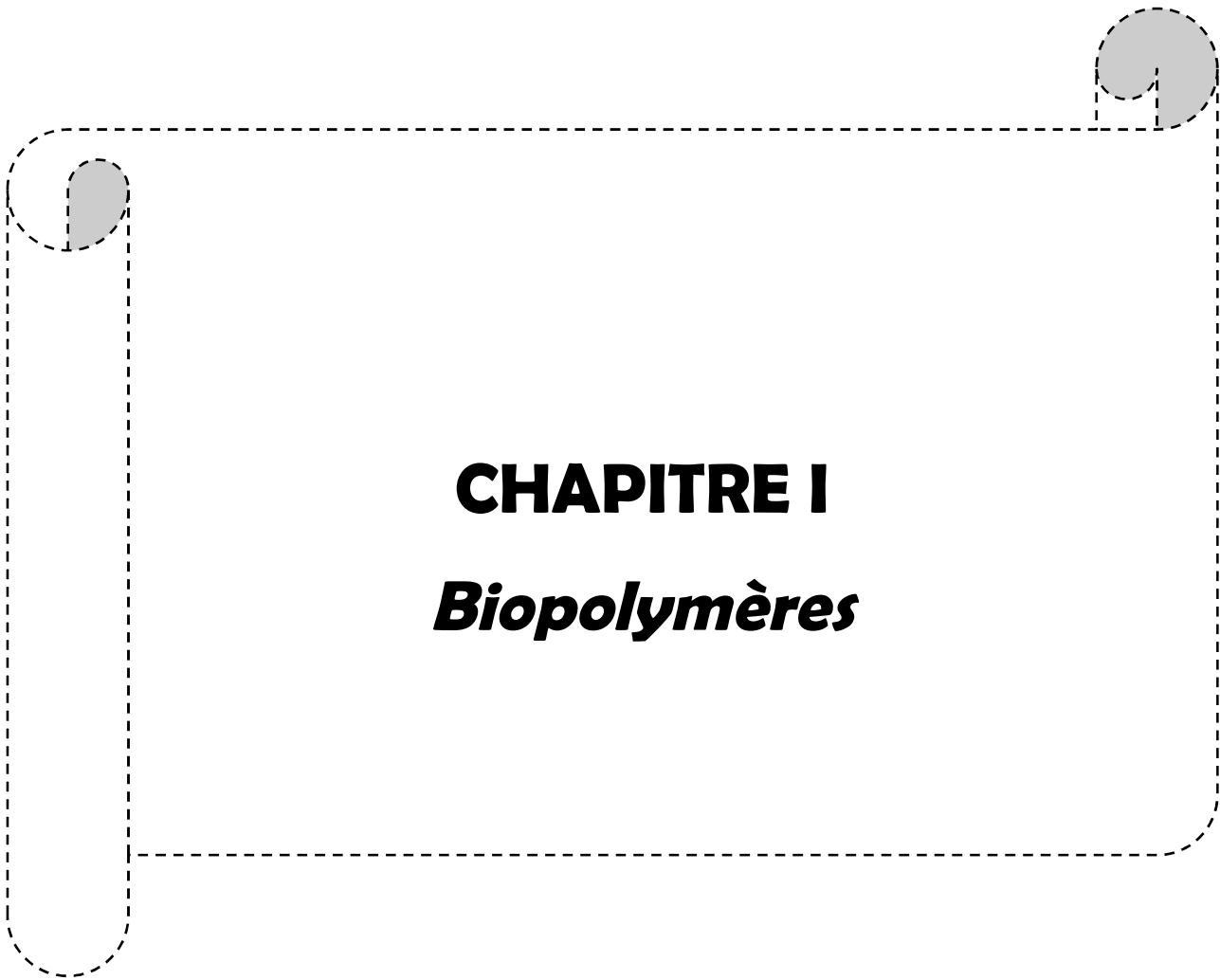
Le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et il est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce biopolymère un ingrédient de premier choix pour les applications cosmétiques. [5]

C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail et qui a pour principaux objectifs :

- Elaboration et caractérisation des biocomposites PHBV/GO préparés par voie fondue ;
- Effet de l'hydrolyse sur la structure chimique du PHBV et du biocomposite PHBV/GO à 10%, 20% et 30% en masse.

Notre mémoire se divise en quatre principaux chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à l'étude de généralité sur les biopolymères.
- ✓ Le second chapitre présente les biocomposites.
- ✓ Le troisième chapitre décrit le protocole expérimental qui consiste des différentes méthodes de caractérisation (DRX, MEB, IRTF, ATG, traction et test d'absorption).
- ✓ En fin, le dernier chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.



CHAPITRE I
Biopolymères

Chapitre I : Biopolymères

I.1. Généralités

Depuis quelques années, un intérêt croissant est porté sur les polymères biodégradables, en raison des stocks pétroliers qui sont amenés à diminuer à moyen terme, mais aussi en raison de problèmes de recyclage des polymères issus du pétrole. La valorisation de la biomasse est ainsi une solution très sérieusement envisagée pour répondre aux besoins du marché en matière plastique. Deux voies peuvent être envisagées : l'utilisation de la biomasse comme source de matière première pour l'industrie chimique, et l'utilisation de la biomasse comme charge dans la production des matériaux composites.

La biodégradabilité d'une substance se définit comme sa capacité à être entièrement décomposée en dioxyde de carbone et/ou méthane, en eau et en matière organique (biomasse) par les micro-organismes (bactéries, champignons, protozoaires). Différents facteurs influencent la biodégradabilité : les paramètres physico-chimiques du milieu (température, teneur en eau, pH) ; les paramètres microbiologiques du milieu (présence de microorganismes, taux de colonisation microbienne à la surface du matériau) ; la structure et les propriétés du polymère (degré de polymérisation, caractère hydrophile ou hydrophobe, porosité, cristallinité, ou les doubles liaisons) ; le procédé de fabrication et les conditions de mise en forme du matériau qui agiront sur la cristallinité, la composition, le comportement vis-à-vis de l'eau ou l'épaisseur du matériau. [6]

I.2. Définition d'un biopolymère

Les polymères qui intéressent l'industrie des matériaux composites sont ceux qui se dégradent en quelques années et présentent des performances mécaniques suffisantes pour des pièces techniques, puisqu'ils jouent le rôle de matrice dans la plupart des cas. Les biopolymères sont obtenus à partir de polymères naturels (biodégradables), de polymères synthétiques susceptibles d'être attaqués par des micro-organismes, ou d'un mélange des deux familles. [7]

Un **micro-organisme** est un être vivant de taille microscopique ; il est présent dans toute la nature, utile dans les biotechnologies. On distingue deux groupes principaux :

- Les **procaryotes**, dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres ; ils peuvent être aérobies ou anaérobies (bactéries, cyanophycées).

- Les **eucaryotes**, organismes possédant un noyau isolé du cytoplasme et qui contiennent de l'ADN. Ils comprennent les protozoaires, les algues unicellulaires, les champignons. [2]

I.3. Différentes classes des polymères biodégradables

Il existe quatre grandes familles de polymères biodégradables exposées ci-dessous. Des exemples sont répertoriés dans le tableau 1. [8]

I.3.1. Polymères issus de ressources fossiles

Les polymères d'origine synthétique sont produits à base de ressources fossiles telles que le pétrole. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly (caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly (butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly (ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT). [8]

I.3.2. Polymères issus d'agro-ressources

Les polymères issus de ressources renouvelables, aussi appelés agro matériaux ou biopolymères, sont des macromolécules naturelles compostables et renouvelables. Ils sont issus de plusieurs types d'agrocomposés tels que les polysaccharides, les protéines ou les lignines. Ils sont par nature plutôt hydrophiles. La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou modifiés par des réactions chimiques. Les polysaccharides peuvent être d'origine bactérienne (xanthane...), végétale (cellulose, amidon, pectines, alginates...) ou animale (chitine, chitosane). Les plus courants sont l'amidon et la cellulose, qui sont des macromolécules glucidiques. [8]

I.3.3. Polymères issus d'origine microbienne

Les polymères d'origine microbienne sont des polyesters synthétisés au cours de la fermentation de matières premières d'origine naturelle et excrétés ou stockés par les microorganismes. Cette famille comprend principalement les poly (hydroxyalcanoates) (PHA) un homopolymère, le poly (hydroxybutyrate) (PHB) et différents copolyesters tels que les poly (hydroxybutyrate-Co-hydroxyvalérate) (PHBV) pour les quels le rapport hydroxyvalérate/hydroxybutyrate est variable. [8]

I.3.4. Polymères issus des biotechnologies

Ces polymères sont dits issus des biotechnologies car ils sont obtenus par une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (Poly (Acide Lactique)) provenant de la polymérisation de molécules d'acide lactique. Le monomère nécessaire à sa synthèse est obtenu par fermentation bactérienne à partir des ressources renouvelables. [8]

Tableau 1 : Principaux polymères biodégradables. [8]

Polymères issus de ressources fossiles	Polymères issus d'agroressources	Polymères issus d'origine microbienne	Polymères issus des biotechnologies
<p>PCL</p> <p>PBA</p> <p>PBS</p> <p>PES</p> <p>PEA</p> <p>PBSA</p> <p>PBAT</p>	<p>Xanthane</p> <p>Cellulose</p> <p>Amidon</p> <p>Chitine</p> <p>Chitosane</p> <p>Caséine</p> <p>Soie</p> <p>Laine</p> <p>Gluten</p> <p>Gélatine</p> <p>lignines</p>	<p>PHB</p> <p>PHBV</p>	<p>PLA</p>

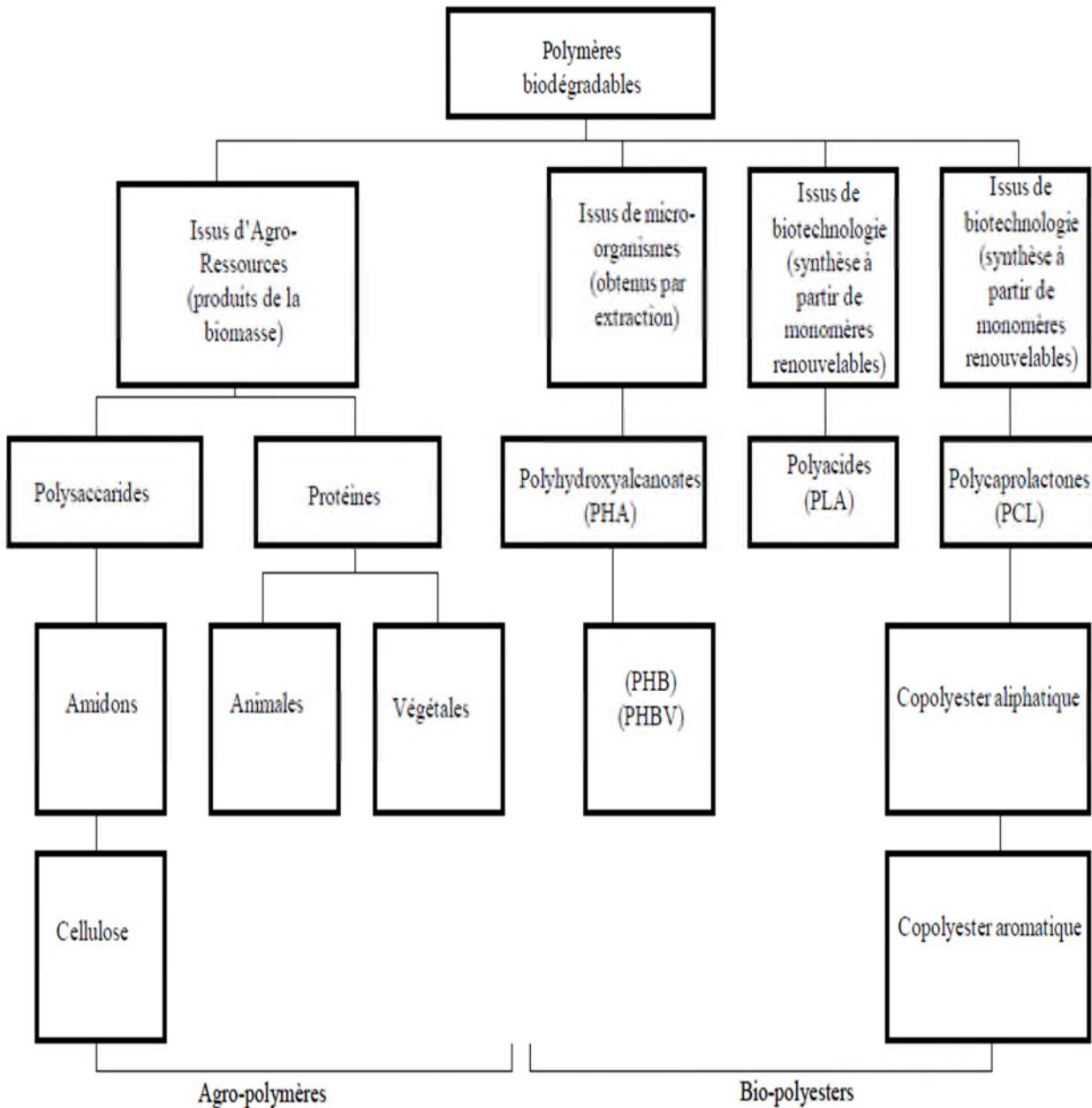


Figure 1: Classification des polymères biodégradables. [6]

I.4. Poly (hydroxyalcanoate) (PHA)

Les poly (hydroxyalcanoates) ou PHA sont des polyesters linéaires d'hydroxyalcanoates (PHA). Les PHA sont synthétisés par les êtres vivants : végétaux, animaux et microorganismes (bactéries, champignons, algues). Le polymère s'accumule dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation et en excès d'une source de carbone. Les PHA peuvent également être synthétisés dans certaines plantes. Dans

ce cas, la production de PHA est effectuée par transformation génétique des plantes à l'aide de gènes modifiés de micro-organismes. Les dits gènes codent les enzymes nécessaires pour synthétiser le PHA à partir d'acétyl-CoA ou de métabolites apparentés.

Le premier PHA isolé et caractérisé a été le poly (3-hydroxybutyrate) (PH) (Iemmoigne, 1926). Plus tard, Wallen et Rohwedder (1974) rapportent l'identification d'autres PHA, le poly-3-hydroxyvalérate et le poly-3-hydroxyhexanoate. Plus de 40 PHA différents ont déjà été caractérisés, avec des polymères contenant des liaisons insaturées ou divers groupes fonctionnels (Steinbüchel, 1991). Les PHA, les plus communs sont répertoriés dans le tableau. Selon leur structure, ils peuvent être des matériaux thermoplastiques ou élastomères, avec des points de fusion s'étendant de 40 à 180 °C.

En général, les PHA à chaînes latérales courtes se comportent comme des thermoplastiques, de même que le polypropylène. Ceux dont les chaînes latérales sont longues ont des propriétés qui les rapprochent d'avantage des élastomères.

Les PHA peuvent être homopolymères (tous les motifs de répétition (monomères) sont de même nature chimique) ou copolymères (formés de plusieurs types de monomère).

En général, les copolymères contiennent une unité de répétition majoritaire, mais ils contiennent aussi d'autres unités en proportion variable, selon le substrat, la bactérie utilisée et/ou les conditions de culture. Ils ont vu le jour dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques des homopolymères et de permettre leur utilisation en remplacement des plastiques conventionnels. Parmi eux se retrouve le poly (3-hydroxybutyrates-co-3-hydroxyvalérate) noté (P (3HB-co-3HV) ou PHBV. [9]

I.4.1. Structure du PHBV

Les PHA sont composés de monomères de R-3-hydroxyacides gras qui forment un polyester linéaire. La formule générale de ces polymères est présentée sur la (Figure 2) suivante avec la composition des principaux monomères. Cependant cette liste est loin d'être exhaustive puisque Steinbüchel et Valentin 1995) recensent l'existence de 91 monomères. [9]

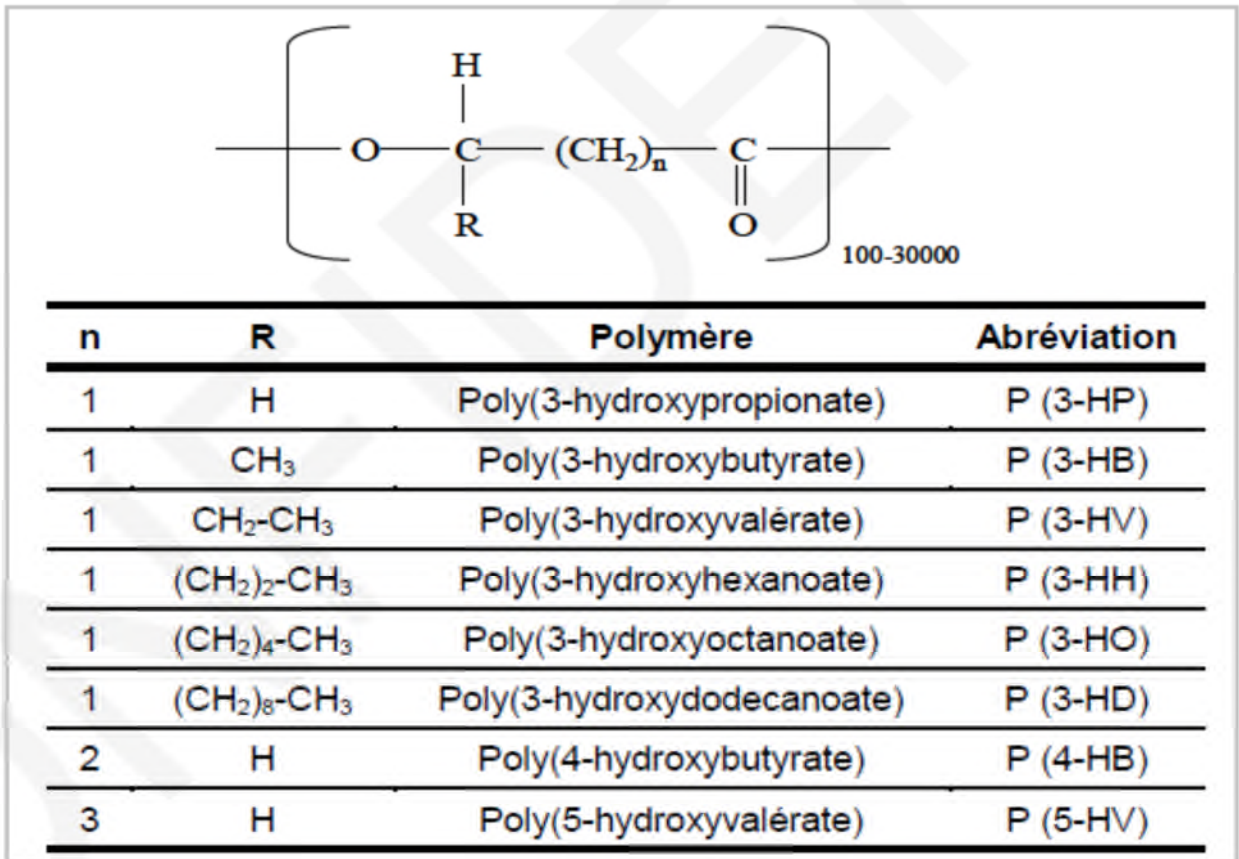


Figure 2: Structure générale des PHA. [9]

I.4.2. Différentes types des PHA

En fonction du nombre de carbone dans la chaîne, les PHA peuvent être divisés en trois groupes :

- ✓ Les PHA à courte chaîne (ou short Chain : PHASC), formés d'unités monomériques de 3 à 5 carbones. Cette catégorie comporte le poly (3-hydroxybutyrate) (ou P (3-HB)) et le poly (3-hydroxyvalérate) (ou P (3-HV)).
- ✓ Les PHA à chaîne latérale moyenne (ou Medium Chain : PHAMC), formés d'unités monomériques de 6 à 14 carbones.
- ✓ Les PHA à chaîne latérale longue (ou Long Chain : PHALC), formés d'unités monomériques de plus de 14 carbones. [9]

I.4.3. Domaine d'application des PHA

En plus de résoudre les problèmes de déchets, les plastiques biodégradables ont d'autres avantages. En général, les propriétés des PHA comme plastiques trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique, de la médecine, de l'automobile, etc. [9]

I.5. Propriétés des biopolymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique. Parmi par ces propriétés, on cite :

I.5.1. Biodégradabilité

La biodégradabilité est la propriété la plus importante pour caractériser l'impact d'un produit organique sur l'environnement. La biodégradabilité est un processus naturel de décomposition de la matière organique. Elle est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisant à la formation de molécules simples et de fragments de plus taille. [9]

Quatre éléments y concourent : avant tout, les micro-organismes sans lesquels aucune biodégradation ne serait possible, l'humidité, l'oxygène et la température. La durée nécessaire pour une biodégradation totale des matériaux, la bio-assimilation, est importante à considérer, puisqu'en fonction de l'utilisation du matériau, une durée trop courte ou trop longue n'a pas nécessairement d'intérêt. [10]

La biodégradabilité peut toutefois, dans certains cas, être très utile sans qu'il y ait compostage, c'est le cas de certaines applications agricoles telles que le paillage par exemple. [10]

I.5.2. Compostabilité

Le compostage est une mise en œuvre contrôlée et optimisée du processus naturel de biodégradation. Aussi, un matériau biodégradable est par définition, toujours compostable.

La solution de la compostabilité offre l'avantage de mieux contrôler le processus, en intervenants sur la quantité d'air, le pourcentage d'humidité et la température. L'optimisation du système permet de réduire la durée de compostage de 6 mois à seulement 45 jours. Ainsi, selon la norme ASTM, un matériau compostable doit être susceptible de subir une décomposition biologique aboutissant à la formation d'un compost. [11]

I.5.3. Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui est capable d'assurer une fonction avec une réponse appropriée et sans effets indésirables sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. En plus de la biocompatibilité, on recherche également pour des applications médicales spécifiques des matériaux biorésorbables pouvant se décomposer tout naturellement dans l'organisme humain pour être remplacés après par un tissu vivant.

Les biopolymères se dégradent naturellement dans l'organisme humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules assimilable et non toxique. [11]

I.5.4. Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés particulières et des facilités à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcool, acide, amine, ou aldéhyde qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile.

La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxydes sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters. Dès lors, on peut modifier les propriétés physiques et mécaniques des polymères ainsi que leurs applications. [12]

I.6. Avantages et inconvénients des biopolymères**I.6.1. Principaux avantages des biopolymères**

- Neutralité en termes de cycle CO_2 .
- 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.

I.6.2. Inconvénients des biopolymères

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

- L'inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé, avoisinant 7,5 €/kg.

I.7. Principales applications des biopolymères

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles (tableau 2) dues à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole dont la réserve n'est pas inépuisable par des composés biodégradables. On les appelle alors des bioplastiques. Pourtant, cette idée n'est pas nouvelle puisque des 1930, Ford avait fait appel à des protéines de soja pour produire des pièces intérieures de voiture puis des pièces de carrosserie.

Mais, aujourd'hui, un nouvel élan est donné aux bioplastiques du fait des difficultés liées au recyclage de nos déchets toujours plus nombreux, à la nécessité de valoriser les sous produits agricoles et aux soucis d'approvisionnements pétroliers de plus en plus coûteux. [13]

Tableau 2: Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications entendues. [13]

Biopolymères	Propriétés particulières	Application ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensation, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	siccativité	Peinture, vernis
Polymères de synthèse a base d'acide l'actique	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (polyhydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, antioxydants, insolubilité dans l'eau	Médical matériau ostéosynthétique, emballage rigide
Caoutchouc	Elastomère	vulcanisation

I.7.1. Applications médicales

Les applications médicales des biopolymères sont données dans le tableau 3 suivant :
[13]

Biopolymères	Applications médicales
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse
Polyglycolydes (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe, et adhésif
Polyacides (PLA)	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiels, matrice de régénération de tissu, galénique
Polyglactine (PLA-PGA) polydioxanone	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel
Cellulose	Encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse
Alginates	Encapsulation de médicament, implantation cellulaire
polyaspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly-lysine	Encapsulation des médicaments, biosenseur, bactéricide

I.7.2. Applications agricoles

Depuis l'introduction de films plastiques en 1930-1940 comme films agricoles (les serres agricoles), l'utilisation de polymères en agriculture n'a cessé d'augmenter. Les différentes applications sont : [13]

- la libération contrôlée de pesticides et de nutriments ;
- le conditionnement de sols ;
- la protection de graines ;
- la protection de plants.

I.7.2.1. Films de paillage agricoles

Les films plastiques sont utilisés par les cultivateurs pour favoriser la croissance des plantes et quand ils se photodégradent dans les champs, cela évite le coût du ramassage. Ces films servent à :

- conserver l'humidité ;
- réduire les mauvaises herbes ;
- augmenter la température du sol.

Le but est d'améliorer la croissance des plantes.

I.7.2.2. Libération contrôlée de produits chimiques pour l'agriculture

Le polymère est utilisé pour la libération de produits chimiques pour contrôler le taux de produits chimiques délivré, la période d'utilisation, la mobilité et l'efficacité du produit.

I.7.2.3. Godets pour plants

Ces godets pour plants sont en poly (caprolactone) et sont donc biodégradables car utilisés pendant une courte période.

I.7.3. Applications emballages :

Les applications des biopolymères dans l'emballage sont résumées dans le tableau 4 suivant : [13]

Polymères	application
Amidon	Emballages films alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables,...
Cellulose	Emballages films alimentaires, emballages films divers
Polylactide (PLA)	Raviers et pots, bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, emballages films divers,...
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Emballages (cosmétiques, films,...)



CHAPITR II
Biocomposites

Chapitre II: Biocomposites

II.1. Généralités

Depuis les années 1980, de nombreux travaux concernent les biocomposites, matériaux constitués de biofibres (des fibres végétales, par exemple) et d'un biopolymère. Les termes d'écomatériaux et de polymères écologiquement corrects sont aussi utilisés. Les biopolymères sont des polymères biologiquement biodégradables d'origine naturelle ou synthétique. En fin de vie, la pièce sera broyée et les déchets seront introduits dans un compost pour dégradation. Confortés par les notions d'écoconception, les biopolymères ont pour vocation de se substituer aux polymères thermoplastiques de grande diffusion (polyoléfines, PVC, PS) afin de faciliter le recyclage et la gestion de fin de vie des matériaux. Parmi les biopolymères on trouve :

- des polymères microbiens : ils sont sécrétés par des microorganismes après fermentation de matières premières naturelles (glucose, sucrose d'acide gras) ;
- des polymères issus des plantes : les plus connus d'entre eux sont l'amidon, la cellulose et la lignine ;
- des polymères produits par polymérisation chimique d'entités biologiques tels que les polymères polylactiques. L'acide lactique est produit par fermentation de sucres (betteraves, pommes de terre, maïs) mais peut être également synthétisé chimiquement ;
- des polymères synthétiques ;

Les fibres naturelles sont biodégradables par nature (les traitements que subissent les fibres ne doivent pas supprimer cette propriété) et permettent la réalisation des biocomposites.

Les fibres végétales seules, compte tenu de leurs structures, peuvent être considérées comme des biocomposites naturels. [14]

II.2. Constituants d'un biocomposite

II.2.1. La matrice

Le rôle de la matrice polymère est de recevoir les renforts, répartir les contraintes, la tenue de la structure et donner la forme désirée au composite. On peut utiliser des polymères thermoplastiques ou des polymères thermodurcissables. [6]

II.2.1.1. Les thermoplastiques

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaînes linéaires, il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. Les

matrices thermoplastiques ont de faibles propriétés mécaniques ; un renforcement par l'incorporation de charge leur confère une tenue thermique et mécanique améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle. Les matrices les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle) qui est utilisé dans la fabrication des tuyauteries, le poly (acétate de vinyle) que l'on trouve dans les colles et adhésifs, le polyéthylène dont on se sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles de shampoing ou les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boîtes alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans la composition des contenants alimentaires, de la vaisselle jetable, des jouets ou des vitres. [6]

II.2.1.2. Les thermodurcissables

Les thermodurcissables se durcissent de façon définitive lors de leur synthèse. La transformation est donc irréversible. Ce sont les matrices les plus utilisées dans la production de matériaux composites. On trouve les résines polyester qui, associées à des fibres de verre ont une bonne tenue à la température et aux agents chimiques, les résines époxy qui possèdent d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et chimiques, et les résines phénoliques qui résistent bien au feu. [6]

II.2.2. Les charges naturelles

On désigne sous le nom général de charge toute substance inerte, minérale ou végétale qui, ajoutée à un polymère de base, permet de modifier de manière sensible les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques, d'améliorer l'aspect de surface ou bien, simplement, de réduire le prix de revient du matériau transformé. [15]

II.2.2.1. Les fibres naturelles

Sous le terme (fibres naturelles) se trouvent des fibres organiques, d'origine végétale (cellulosique) et animale (protéinique), et des fibres minérales telles que l'amiante.

L'utilisation de fibres naturelles comme renfort de matériaux composites se justifie pour :

- ✓ Valoriser une ressource locale dans des pays peu industrialisés.
- ✓ Développer des matériaux et des technologies prenant en compte les impacts sur l'environnement. [15]

II.2.3. Classification des fibres naturelles

On peut subdiviser les fibres naturelles en trois grands groupes selon leur origine (figure 8).

II.2.3.1. Les fibres végétales

II.2.3.1.1. Définition

Les fibres végétales sont des structures biologiques fibrillaires composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. En proportion relativement faible d'extractibles non azoté, de matière protéique brute, de lipide et de matières minérales. Les proportions de ces constituants dépendent énormément de l'espèce, de l'âge et des organes de la plante. [16]

II.2.3.1.2. Classification des fibres végétales

Il existe plusieurs critères de différenciation des fibres:

- ✓ Suivant l'organe de la plante dont elles sont issues, les fibres végétales peuvent être classées en fibres de tiges (Kénaf, jute, lin, ramie), et de feuilles (sisal, abaca, paille de graminée).
- ✓ Suivant leur teneur en holocellulose (cellulose et hémicellulose) et en lignine, on peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigide provenant de matériels ligneux tels que le bois d'œuvre, les résidus de l'industrie du bois et les fibres non ligneuses (douces, souples, issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tels que le kénaf, le chanvre, le sisal, le jute et le lin).
- ✓ Suivant leur longueur, les fibres végétales peuvent être groupées en deux catégories :

Fibres longues, dites libériennes, provenant des tiges et d'écorce de tiges de plantes annuelles. Elles sont douces, tandis que les fibres longues issues de feuilles ou de troncs d'arbre sont plus dures et plus rigides à cause de leur richesse en lignine. Et fibres courtes ou étoupes qui sont associées aux fibres longues. [16]

II.2.3.1.3. Structure de la fibre végétale

La fibre végétale est un composite en elle-même. Le renfort est constitué par les couches de microfibrille cellulosiques en partie cristalline. Ce dernier est enrobé d'une matrice polysaccharidique amorphe (hémicellulose et pectine) qui est associée par liaison hydrogène et covalentes à la lignine.

La fibre végétale est composée de plusieurs parois parallèles à l'axe de la fibre et disposée en couche superposée dans le sens radiale. Ces différentes couches qui forment la lamelle mitoyenne, la paroi primaire et la paroi secondaire. Ces dernières bordent un lumen de diamètre variable suivant l'espèce. La paroi secondaire est composée de trois couches de microfibrilles.

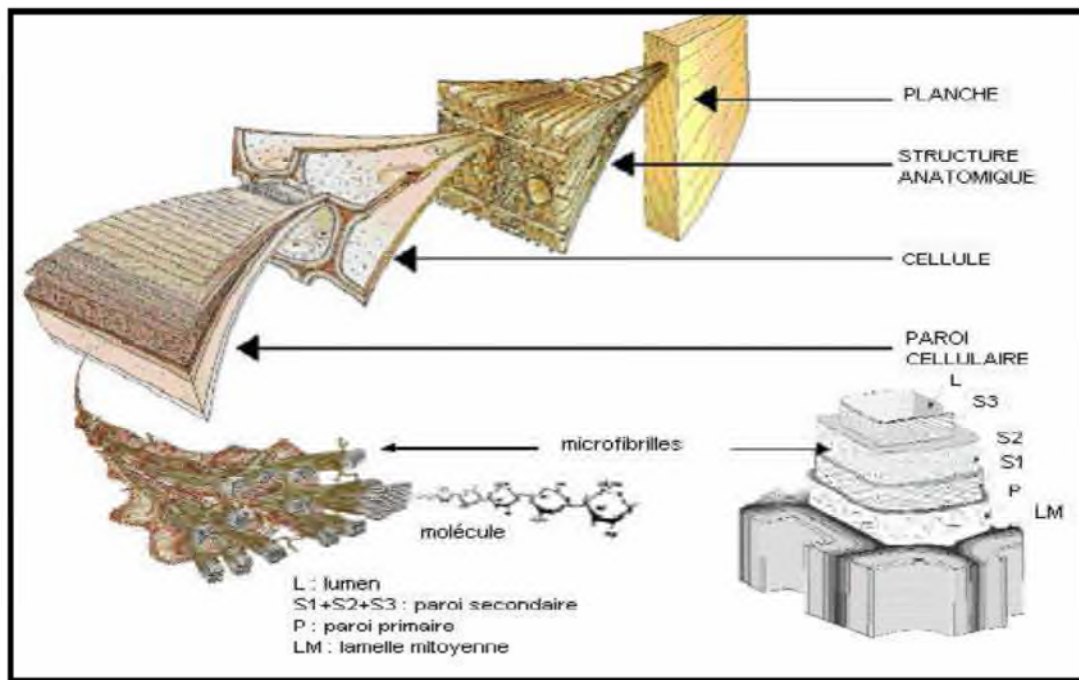


Figure 3 : Représentation schématique de la localisation de la cellulose dans la fibre. [13]

Les microfibrilles décrivent par rapport à l'axe de la fibre, un angle microfibrillaire dont la valeur varie d'une espèce à l'autre. L'orientation des microfibrilles par rapport à l'axe de la cellule joue un grand rôle dans les propriétés mécaniques des parois des fibres, plus que l'angle des microfibrilles augmente, le module de Young (une mesure de la rigidité) décroît, tandis que l'extensibilité des parois augmente. [16]

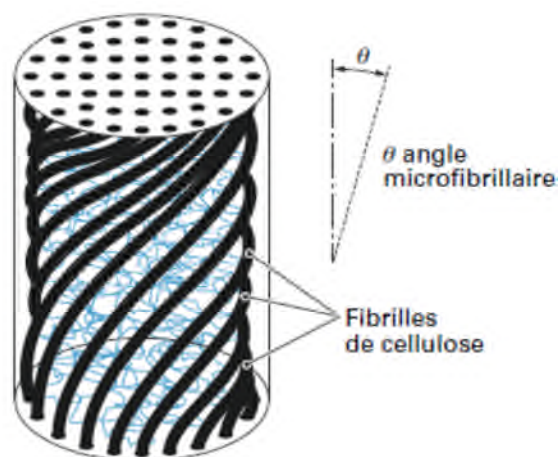


Figure 4: Principale structure d'une fibre végétale. [14]

II.2.3.1.3.1. La cellulose

La cellulose est le constituant principal de la masse végétale. Ce polymère linéaire de glucose est à l'état presque pur (>90%) dans la fibre de coton. Il est aussi, avec de la lignine, l'un des constituants essentiels du bois (50%).

Selon Willtatter et Zechmeister (1913) la formule brute exacte de cette macromolécule est $(C_6H_{10}O_5)_n$. Elle est composée des unités de D-anhydrocopyranos reliées entre elles par des liaisons β 1-4. L'unité répétitive est le cellobiose (deux glucoses réunis). Ces unités élémentaires s'associent par paquet pour former les microfibrilles.

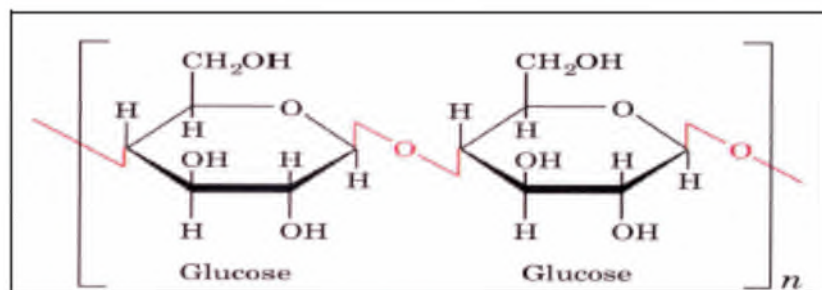


Figure 5: Représentation de la chaîne de cellulose. [16]

n : degré de polymérisation.

Le nombre de maillons D-glucopyranose (n), appelé degré de polymérisation (DP) n'est pas connu dans la cellulose native. De plus, il est toujours exprimé comme une moyenne puisque dans la plupart des échantillons, il y a une large distribution de masse moléculaire. Il diffère énormément selon l'origine de la cellulose, il est d'environ 26500 dans l'algue valonia 9000 dans le chanvre et dans le lin, et de l'ordre de 8000 pour l'épicéa.

II.2.3.1.3.2. Hémicelluloses

On désigne par hémicellulose tout polysaccharide soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions acides. Les hémicelluloses sont une classe de polymère très variés (de nombreux monomère et de nombreux branchements différents). Elles sont donc assez mal définies. Dans leurs états naturels, leur structure est fonction de l'espèce végétale. Elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300.

La figure 6 montre les unités monosaccharidiques les plus représentatives des différentes familles d'hémicelluloses.

Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée respectivement de xylose, de mannose et de galactose. [16]

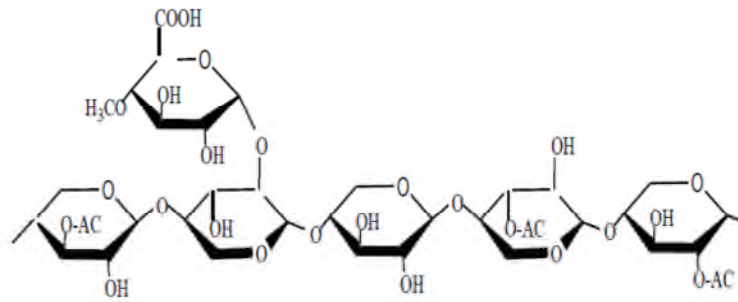


Figure 6: Structure chimique de l'hémicellulose. [28]

II.2.3.1.3.3. Lignine

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable et la plus abondante à la surface terrestre. La lignine originelle ou (protolignine) constitue la plus importante fraction non saccharidique des fibres végétales. C'est la matière (incrustante) de la cellulose.

La lignine est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels, amorphes possédant trois unités différentes de type phénylopropane :

Les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique. Parce qu'il est impossible d'isoler la lignine native du bois sans la dégrader, sa masse moléculaire reste encore inconnue. Nous pouvons trouver des masses moléculaires approximatives dont les valeurs moyennes sont de 5000 à 10000g/mol pour les bois durs (des feuillus), et de 20000g/mol pour les bois tendres (des résineux). La figure 7 présente les motifs élémentaires de la lignine. [16]

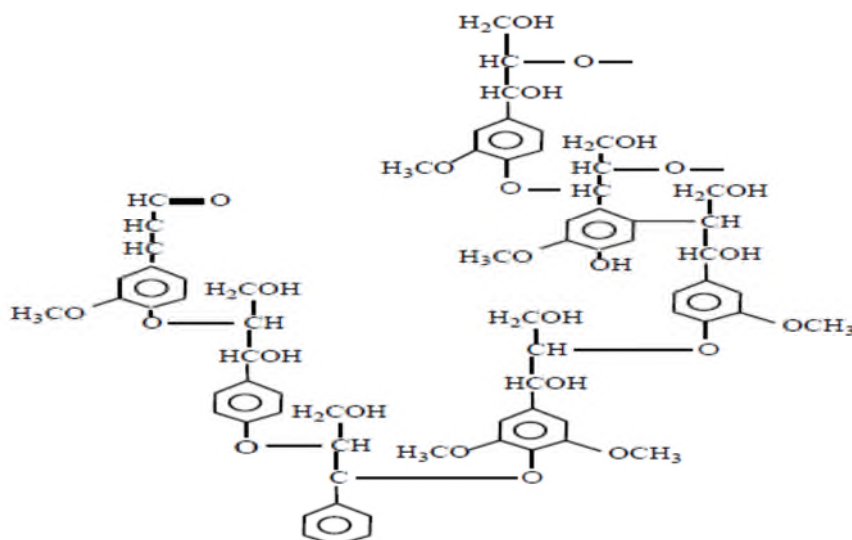


Figure 7: Structure chimique de la lignine. [28]

II.2.3.1.4. Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales comme renforts de matériaux composites

II.2.3.1.4.1. Avantage

- ✓ Biodégradable et /ou composable.
- ✓ Neutralité pour l'émission de CO₂ au cours de l'incinération (identique à la quantité de CO₂ absorbé pendant la croissance de la plante).
- ✓ Ressource renouvelable annuellement.
- ✓ Bonnes propriétés mécaniques (résistance et rigidité).
- ✓ Bonne isolation thermique et acoustique.
- ✓ Non abrasif pour les outillages.

II.2.3.1.4.2. Inconvénient

- ✓ Variation de qualité en fonction du lieu de production, des conditions météo, de l'année.
- ✓ Consommation d'eau et d'énergie non négligeable à la production.
- ✓ Pour des applications industrielles, demande une bonne gestion de stocks pour garantir une qualité constante (mélanger les lots).
- ✓ Taux de reprise en eau important : risques de moisissures en l'absence de traitement biocide.
- ✓ Mauvaise tenue au vieillissement.
- ✓ Faible résistance thermiques (200C° max).

II.2.3.2. Les fibres animales : qui proviennent des poils, telles que la toison animale, et des sécrétions telles que la soie. [14]

II.2.3.3. Les fibres minérales : telles que l'amiante évoquées pour mémoire, mais pas présentée ici. [14]

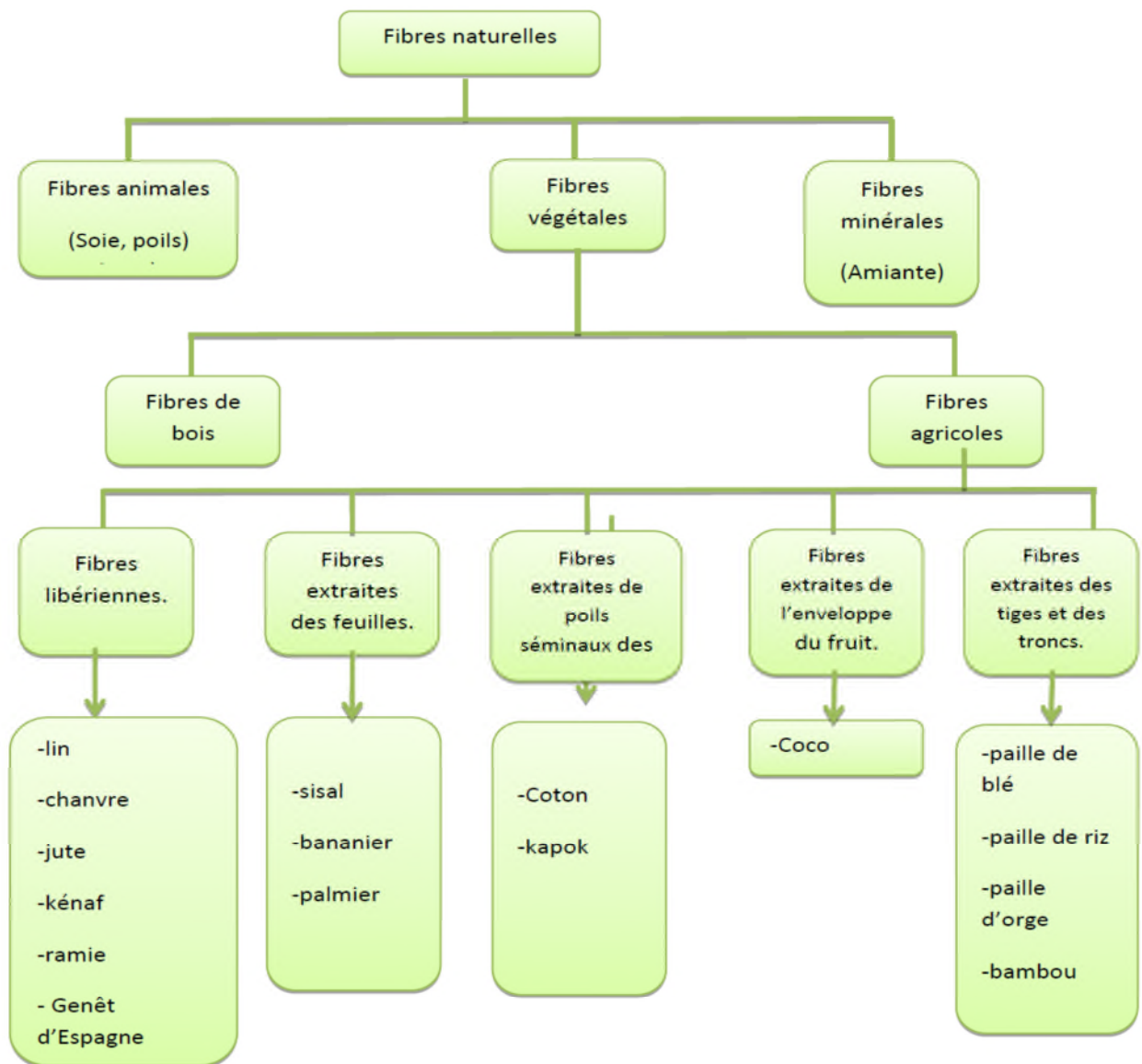


Figure 8: Classification des fibres naturelles en fonction de leur origine. [18]

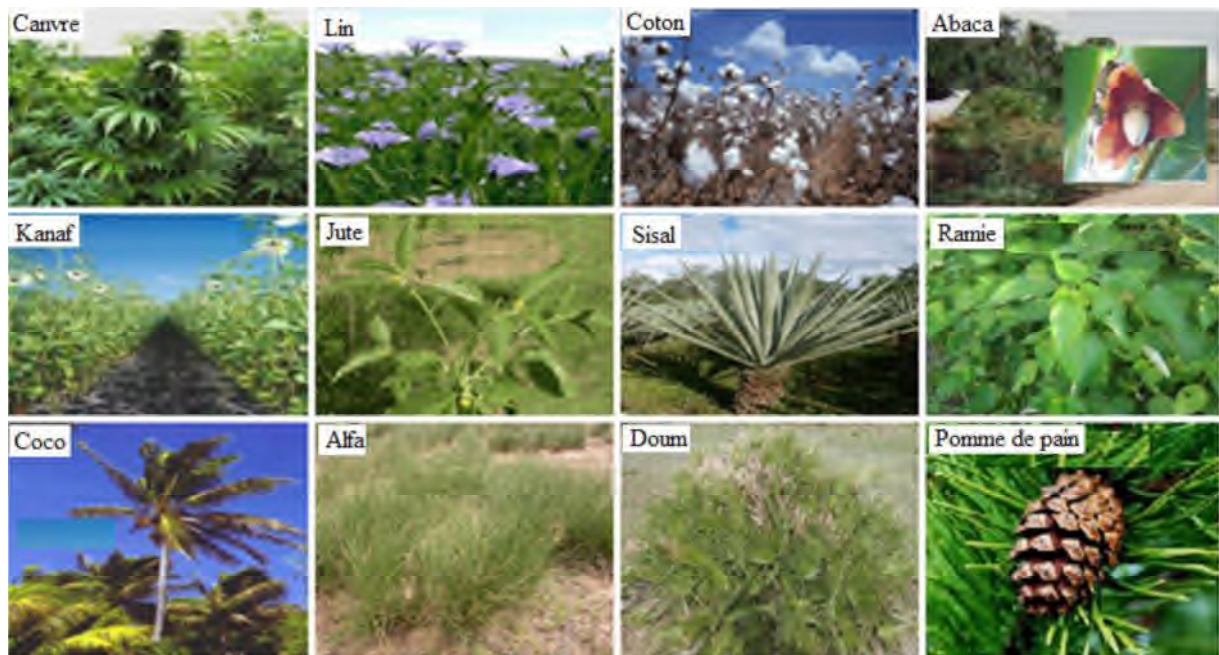


Figure 9: Quelques plantes, origine des fibres utilisées comme renfort dans les matrices polymères. [19]

Tableau 3: Les propriétés mécaniques des fibres naturelles en comparaison avec certaines fibres de renforcement conventionnelles [16] :

Fibre	Densité (g/cm ³)	Allongement(%)	Résistance à la traction (Mpa)	Module de Young (Gpa)
Coton	1.5-1.6	7.0 - 8.0	287-597	5.5-12.6
Jute	1.3	1.5 - 1.8	393-773	26.5
Lin	1.5	2.7 - 3.2	345-1035	27.6
Chanvre	-	1.6	690	-
Ramie	-	3.6-3.8	400-938	61.4-128
Sisal	1.5	2.0 - 2.5	511-635	6.4-22.0
Coco	1.2	30.0	175	4.0-6.0
Verre E	2.5	2.5	2000-3500	70.0
Verre S	2.5	2.8	4570	86.0
Aramide	1.4	3.3 - 3.7	3000-3150	63.0-67.0
Carbone	1.4	1.4 - 1.8	4000	230.0-240.0

Tableau 5: La composition de certaines fibres naturelles est présentée dans le tableau suivant : [24]

Fibre	Cellulose%	Lignine%	Hémicellulose%	Pectine%	Cendre%
Fibre de tige :					
Bambou	46-58	20-22	6-20	8-10	-
Kénaf	37-49	15-21	18-24	-	2-4
Jute	41-48	21-24	18-22	-	0,8
Grignon d'olive					
Fibres d'écorce / Libériennes :					
Fibres de lin	71	2,2	18,6-20,6	2,3	-
Kénaf	31-57	15-19	21,5-23	-	2-5
Jute	45-71,5	12-26	13,6-21	0,2	2-5
Chanvre	57-77	3,7-13	14-22,4	0,9	0,8
Ramie	68,6-91	0,6-0,7	5-16,7	1,9	-
Fibres de feuillage :					
abaca	56-63	7-9	15-17	-	3
sisal	47-78	7-11	10-24	10	0,6-1
henequen	77,6	13,1	4-8	-	-

II.3. Structure chimique du PHBV

Les PHA peuvent être homopolymères (tous les motifs de répétition (monomères) sont de même nature chimique) ou copolymères (formés plusieurs types de monomères). En

générales, les polymères contiennent une unité de répétition majoritaire, mais ils contiennent aussi d'autres unités en proportion variable, selon le substrat, la bactérie utilisés et /ou les conditions de culture, ils ont vu le jour dans le but d'améliorer les propriétés physiques et mécaniques des homopolymères et de permettre leur utilisation en remplacement des plastiques conventionnels. Parmi eux se retrouve le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvaalérate) noté (P (3HB-co-3HV) ou PHBV. La figure 10 illustre les homopolymères, PHB et PHV et leur copolymère, PHBV. [9]

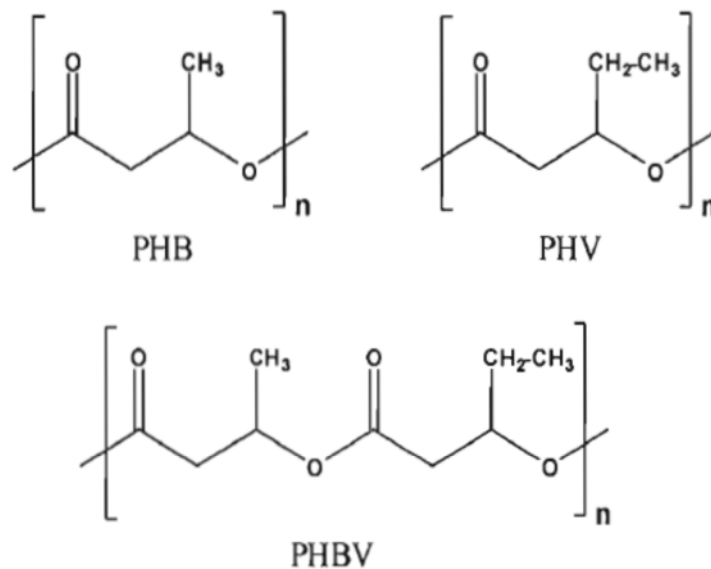


Figure 10: Les homopolymères, PHB et PHV et leur copolymère, le PHBV. [9]

II.4. Propriétés du PHBV

Ce matériau est résistant à la chaleur et ses propriétés biodégradables en font un thermoplastique idéal. En plus, il se métabolise complètement et rapidement. Le PHBV a toutefois d'autres qualités inhabituelles, de sorte qu'il serait dommage de concevoir ce polyester uniquement dans sa fonction biodégradable. Les objets courants en PHBV comme les couverts, articles ménagers etc. ont une couleur plaisante et une surface brillante.

Les PHBV sont reconnus pour n'être que très peu ou pas sensibles aux facteurs abiotiques du milieu de dégradation dans lequel ils sont placés. De plus les micro-organismes qui les produisent possèdent naturellement le pack enzymatique nécessaire pour les dégrader et les utiliser comme sources de carbone. Ces diverses propriétés telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la non-toxicité, piézoélectricité, une thermoplasticité

(soit une résistance à la chaleur supérieur à 100°C) rendent ce biomatériau prometteur pour les industriels mais son coût onéreux reste un inconvénient majeur. [9]

II.5. Applications du PHBV

Les applications industriels du PHBV sont variées telles que : les emballages alimentaires (la fabrication des sacs de stockage, sacs à provisions...etc.), films, encre flexographique, pièces d'automobiles, enduit pour carton, bouteilles d'eau, pellicule agricole...etc. Il suscite beaucoup d'attention dans le domaine biomédical car il possède la propriété de biocompatibilité qui lui permet d'être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il possède également une structure chimique permettant la fonctionnalisation, de ce fait il est possible d'attacher des principes actifs (médicament) sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. Parmi ses applications dans le domaine médicale on peut citer : les implants osseux (breveté), les attaches de suture, la maille chirurgicale, les dispositifs de réparation de ménisque, tendon, valvules, pièces cardiovasculaires, et implants de toutes sortes. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire. [20]

II.6. Biosynthèse du PHBV

La biosynthèse des PHA est un ensemble complexe de réaction impliquant différentes enzymes. Des bactéries comme *alcaligènes eutrophus*, *Bacillus mégathérium*, *pseudomonas oleovorans*, etc., possèdent des gènes codant les enzymes responsables de la synthèse : la bétacétothiolase, l'acétoacétylCoA réductase et la polyhydroxyalcanoate synthase (PHA synthase). La biosynthèse du poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) et du poly(3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate) (PHBV), et illustrée dans la figure 11, débute avec la condensation de deux molécule de l'acétylcoenzyme A (acétyl-CoA) avec l'acétoacétylCoA en présence de l'enzyme 3-cétothiolase (3-ketothiolase). Ceci est suivi de l'action de la réductase de l'acétoacétyl-CoA qui réduit l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA-synthèse polymérise alors R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA pour former le PHB et/ou le R (-)-3-Hydroxyvaleryl-CoA pour obtenir le copolymère, noté PHBV ou P (3HB-Co-3HV). [5]

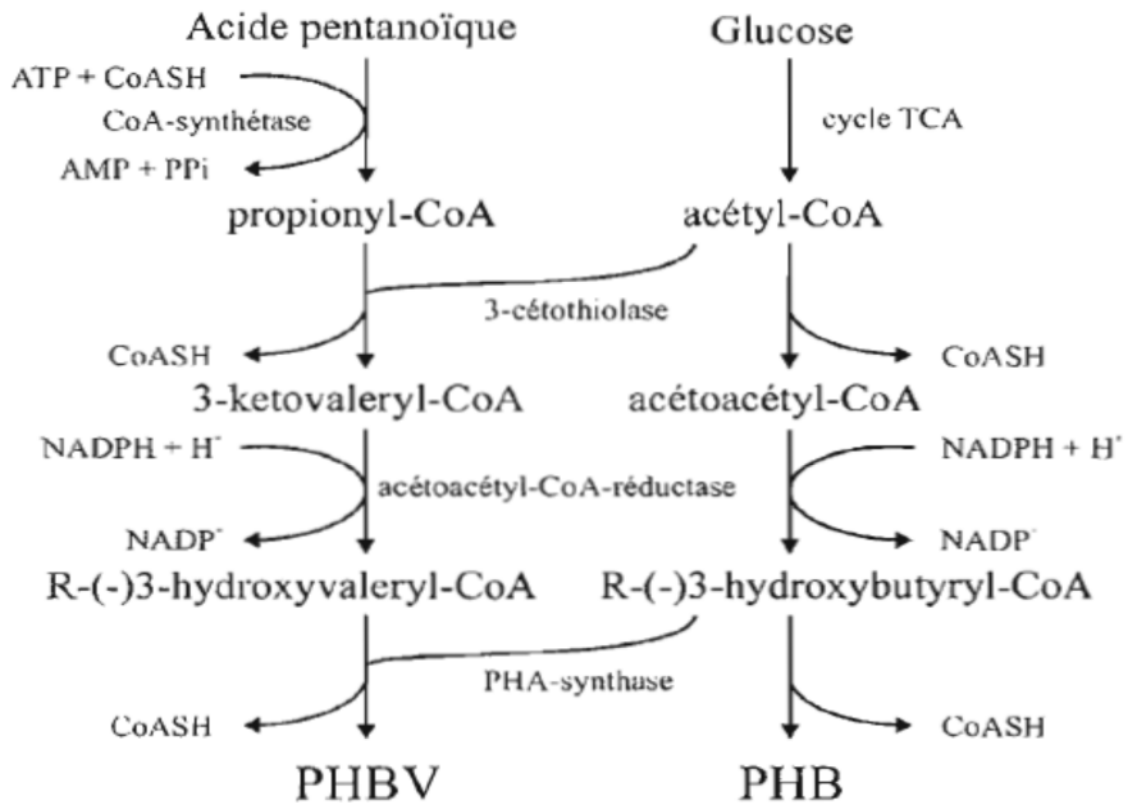


Figure 11: Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'alcaligence eutrophe. [9]

II.7. Grignons d'olives

L'olivier son nom scientifique *Olea europaea*, est l'un des rares arbres qui occupent une place importante dans l'arboriculture fruitière méditerranéenne. Actuellement, il est considéré comme un élément majeur de l'économie agricole dans certains pays de cette région et surtout dans notre pays. L'oléiculture est la première richesse arboricole de l'Algérie, elle constitue une source de substance pour plusieurs familles. Le nombre d'oliviers y est estimé à environ 20 millions et occupent une superficie de l'ordre de 239350 hectares. Il se répartit principalement dans trois régions : le centre (Ain defla, Blida, Boumerdes, tizi ousou, Buirra et Bejaia), l'Est (Jijel, Skikda, Mila et Guelma) et l'Ouest (Tlemcen, Ain timouchent, Mascara, Sidi belabes et Relizan), avec respectivement 54,3%, 28,3% et 17% de la surface totale. [21]

II.7.1. Définition

Ce sous-produit résulte de l'extraction de l'huile d'olive. Il renferme la plus grande partie de la matière sèche de l'olive, constituée essentiellement de l'épicarpe du fruit (pellicule), le mésocarpe (pulpe ou chair de l'olive) et l'endocarpe (coque et amandon de noyau). De plus, il peut contenir une certaine proportion d'eau de végétation qui contient à

son tour les composants hydrosolubles de l'olive. Ces derniers dépendent du système d'extraction utilisé. [21]

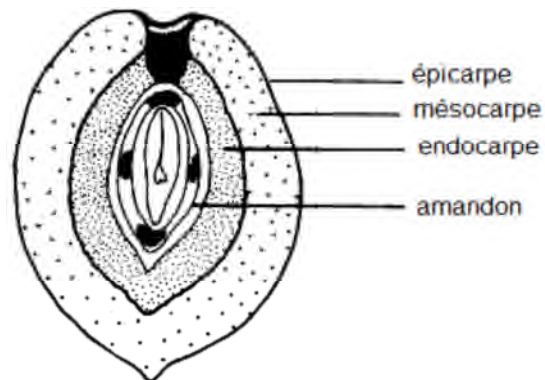


Figure 12: Les composants internes de grignon d'olive. [22]



Figure 13: Grignon d'olive épuisé

II.7.2. Classification des grignons d'olives

Le grignon d'olive a été classé comme suit :

- **Grignon brut:** c'est le résidu de la première extraction de l'huile d'olive.
- **Grignon épuisé:** produit après une seconde extraction avec un solvant chimique tel que l'hexane. Il est caractérisé par une faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'il a été déshydraté pour permettre le processus de l'extraction.
- **Grignon d'olive partiellement dénoyauté:** produit après dénoyautage du grignon brut.

- **Grignon épuisé et partiellement dénoyautés** : sont constitués essentiellement par la pulpe et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent pas être séparés complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation. [21]



Figure 13: Grignon d'olive brute et épuisé. [23]

II.7.3. Composition chimique des grignons d'olives

La composition chimique de grignon varie selon le stade de maturité des olives, le procédé d'extraction et l'épuisement par solvants (traitement des grignons par hexane).

Généralement, on peut considérer que le grignon est composé d'une fraction riche en lignine, provenant des fragments de noyaux et une autre fraction renfermant principalement des glucides, comme les hémicelluloses, des cendres, des protéine et de l'huile résiduelle qui dépend de la technique d'extraction . Les grignons d'olives contiennent quelques composés phénoliques dont le glucoside amer est le composé phénolique le plus abondant. Ces composants se trouvent dans les autres déchets oléicoles (tels que les margines). [21]

Tableau 6: Représentation de la composition chimique, des différents types des grignons d'olives. [21]

Types de grignons	Matière Sèche (MS) %	Matières Minérales (MM) %	Matières Azotées Totales (MAT) %	Cellulose brute (CB) %	Matières Grasses (MG) %
Grignon brut	75-80	3-5	5-10	35-50	8-15
Grignon épuisé	85-90	7-10	8-10	35-40	4-6
Grignon épuisé partiellement dénoyauté	85-90	6-8	9-14	15-35	4-6
Grignon gras partiellement dénoyauté	80-95	6-7	9-12	20-30	15-30

II.7.4. Valorisation des grignons d'olives

Les grignons d'olive peuvent causer plusieurs problèmes à l'environnement. Pour pallier à cette pollution, ils sont revalorisés en produits bénéfiques notamment dans les pays développés. La fermentation des grignons d'olive, par des champignons, en milieu solide produit une panoplie de composés d'arômes d'intérêt dans les domaines agroalimentaires, cosmétique et même pharmaceutique. Tandis que, la fermentation anaérobie des lisiers de vaches avec des grignons d'olives aboutit à la production du méthane.

Dans le domaine agricole, les grignons d'olives peuvent être employés comme fertilisants, après avoir subi un compostage pour faciliter sa dégradation et éliminer ses effets phytotoxique. Mieux encore, le grignon peut servir en tant qu'aliment pour bétail. Il peut être amélioré au niveau de la valeur alimentaire par le tamisage. Ce dernier consiste à séparer la Coque (indigeste) de la pulpe (digeste), autrement dit un dénoyautage.

L'huile récupérée après les traitements des grignons brutes par solvant est appelée huile de grignon d'olive. Cette dernière est utilisée pour la consommation humaine après le

raffinage ou pour la fabrication du savon, en industrie. La valorisation thermique des grignons d'olives constitue l'alternative la plus pertinente pour la réduction de ces sous-produits oléicoles. En effet, des procédés thermiques convertissent ces grignons en énergie utilisable sous différentes formes. La biocombustion est une des formes calorifiques (3500 kcal /g), utilisée pour alimenter en énergie le secteur oléicole et d'autres secteurs. En effet, le plus grand pouvoir calorifique se trouve dans la coque beaucoup plus que la pulpe, ce qui assure tout l'intérêt de tamisage. [21]



CHAPITRE III
Protocole Expérimental

Chapitre III : Protocole Expérimental

Dans ce chapitre, on va décrire le protocole expérimental qu'on a suivi au cours de ce travail. Tout d'abord on va présenter les matériaux utilisés dans la préparation des différentes formulations des biocomposites à base de poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) chargé avec une matière végétale qui est le grignon d'olive incorporé à des taux massiques de 10 ; 20 et 30%. Ensuite, on détaillera le procédé de mise en œuvre des échantillons. Enfin, on donnera un bref aperçu sur les techniques de caractérisation utilisées.

III.1. Matériaux utilisés:

III.1.1. Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

La matrice utilisée est le copolymère PHBV contenant 8% en mole de HV, commercialisée par la société natureplast sous le nom PHI 002, dont ses principales caractéristiques sont :

Tableau 7: Principales caractéristiques physico-chimiques du PHBV. [25]

Propriété	valeur
point de fusion (°C)	170-176°C
Température de transition vitreuse (Tg)	5°C
Densité	1,25
Solubilité dans l'eau à 20°C	insoluble
Solubilité dans les autres solvants	Chloroforme, dichlorométhane
Limite d'élasticité	39 MPa
Module d'Young	2.8-3.5 GPa
Allongement à la rupture	2%

III.1.2. Grignon d'olive

- **Préparation de grignon d'olive**

La préparation de grignon d'olive se fait par le broyage, en utilisant dans cette opération comme broyeur un moulin à café traditionnelle. Lorsque on termine, on pèse la quantité broyée (on a trouvé 480g) et on l'a divisée en deux parties. Ensuite, on prend une partie de 240g et on la tamise en utilisant une tamiseuse avec des tamis de 100µm pendant 20 min à une vitesse de 70m/s. On a obtenu une quantité de 60g de la farine de grignon d'olive (FGO) brute ou non traité (NT).

- **Préparation des formulations polyhydroxybutyrate-co-valérate/farine de grignon d'olive non traitée (PHBV/FGONT) :**

Cette farine de grignon d'olive est mise sous l'étuvage à une température de 80 C° pendant 30 min pour préparer les formulations suivantes : PHBV vierge, PHBV+10%FGONT, PHBV+20%FGONT, PHBV+30%FGONT comme indiqué dans le tableau ci-dessous :

Tableau 8: Code et formulation utilisés.

Matrice	PHBV (g)	(FGO) (g)
PHBV vierge	12(g)	0(g)
PHBV /10%FGO	10,8(g)	1,2(g)
PHBV /20%FGO	9,6 (g)	2,4(g)
PHBV/30%FGO	8,4(g)	3,6(g)

- **Préparation des formulations polyhydroxybutyrate-co-valérate/farine de grignon d'olive traitée (PHBV/FGOT) :**

On prend une autre partie de grignon d'olive (240g) avant tamisage, on l'introduit dans une solution constituée d'un mélange de 38 ml de l'acétone et 62 ml de l'éthanol qu'on laisse sous agitation pendant 24h à une température ambiante, on la filtre, on la sèche à 80°C et on la tamise à l'aide des tamis de 100 µm pour obtenir de la farine de grignon d'olive traitée (FGOT). Les formulations suivantes ont été préparées : PHBV vierge, PHBV+10%FGOT, PHBV+20%FGOT, PHBV+30FGOT.

III.2. Préparation des altères biocomposites à base de PHBV

La préparation des échantillons biocomposites a été réalisée par voie fondue en utilisant une extrudeuse bis-vis de type micro compounder DSM Xplore modèle 2005. Les conditions de manipulation sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 9: Conditions opératoires.

Vitesse de rotation (Tr/min)	50
Température de fusion (°C)	180
Temps de séjour (min)	7
Pression d'injection (bar)	6
Temps d'injection (s)	5
Masse (g)	12

Pour préparer les extrudats de PHBV vierge, des granulés de ce polymère sont introduits dans l'extrudeuse qui a été préalablement programmée avec les paramètres mentionnés dans le tableau précédant.



Figure 14: La machine micro-extrudeuse bi-vis utilisé.

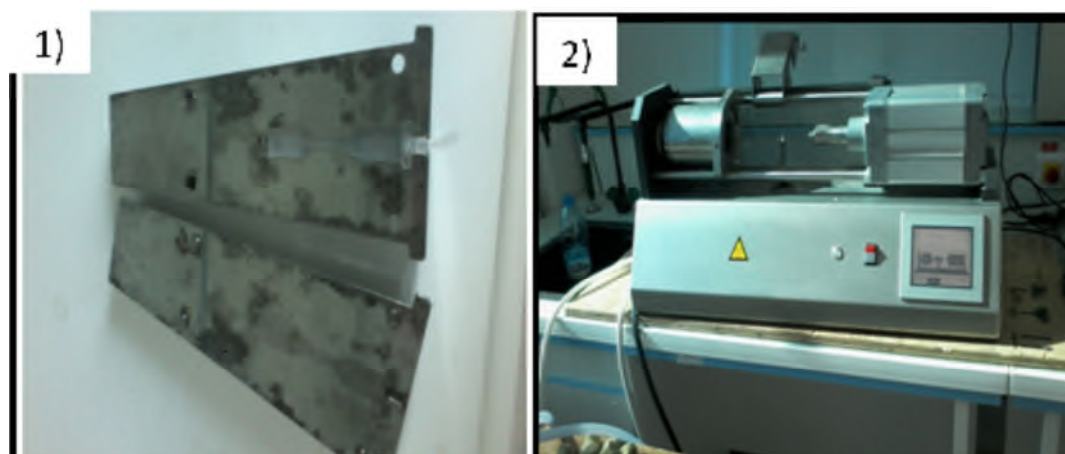


Figure 15 : (1) Moule utilisé pour injecter des éprouvettes, (2): Partie d'injection.

III.3. Techniques de caractérisation

III.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Elle permet de déterminer les fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. En pratique, un faisceau de radiations électromagnétiques est envoyé sur l'échantillon analysé. [26] La spectrométrie IRTF permet, grâce à son caractère multiplex, une amélioration très importante du rapport signal/bruit. De plus, de par la conception même du banc optique, le flux lumineux qui traverse le spectromètre est beaucoup plus important (suppression du monochromateur). Ces avantages de la spectrométrie IRTF par rapport à la spectrométrie dispersive offrent des possibilités d'applications particulièrement intéressantes pour l'analyse et la caractérisation des polymères. Ces applications tirent parti soit de l'amélioration importante de la sensibilité (mesures de réflexion, couplage avec la microscopie infrarouge, détection photoacoustique), soit, à rapport signal/bruit constant, de la plus grande rapidité d'exécution de la spectrométrie IRTF. [27]

- **Principe de l'IRTF**

La technique spectroscopie IRTF est l'une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative des matières organiques. Les spectres IR de poly (3hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) modifié et non modifié ont été enregistrés sur un spectromètre de modèle SHIMADZU FTIR6 8400S, 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} . [28]

L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films, ainsi qu'une pastille (pour la charge sous forme de poudre) préparée sous une pression de l'ordre de 90 KN d'un mélange constitué de 50 mg de KBr et 2 mg de l'échantillon à caractériser.

III.3.2. Test de traction

Essais de base comme pour les plastiques homogènes, ils permettent de déterminer la loi de comportement contrainte-déformation dans une direction donnée. Les caractéristiques habituelles que l'on en déduit sont le module d'Young, la contrainte et l'allongement à la rupture. [29]

- **Principe de l'essai de traction**

L'essai de traction est généralement réalisé en introduisant une éprouvette dans une machine de traction universelle. Cette machine consiste en une base plane et un piston hydraulique ayant un mouvement linéaire perpendiculairement à cette même base. De plus, des mâchoires (hydrauliques ou manuelles) se trouvent sur le piston ainsi que sur la base. Ces dernières sont installées de manière à ce que leurs axes soient colinéaires avec celui du piston. Alors, une fois l'éprouvette insérée dans les mâchoires, le piston est déplacé verticalement et la force axiale nécessaire à ce déplacement est enregistrée. De plus, des jauges de déformations sont collées sur l'éprouvette afin de mesurer les déformations intervenant dans le calcul des propriétés mécaniques. [30]

L'essai de traction consiste à appliquer sur une éprouvette normalisée du matériau d'étude un effort F et à mesurer l'allongement correspondant ΔL , ou inversement d'imposer l'allongement ΔL et à mesurer l'effort F . ΔL et F sont des grandeurs physiques liées à la structure ici à l'éprouvette. Afin de les interpréter et ainsi de caractériser le matériau, on introduit des variables relatives au matériau : la contrainte σ et la déformation ε . [31]

La contrainte σ associée à la force F est définie par:

$\sigma = \frac{F}{S}$, avec S la section de l'éprouvette. Cette grandeur σ est à distinguer de la contrainte nominale (ou conventionnelle) σ_n liée à la structure. La contrainte nominale est le rapport entre la force F et la surface initiale de l'échantillon S_0 :

$$\sigma_n = \frac{F}{S_0}$$

La déformation nominale ε_n (ou allongement relatif) est le rapport entre l'allongement et la longueur initiale:

$$\varepsilon_n = \frac{\Delta L}{L_0}$$

La mesure des propriétés mécaniques à la rupture des éprouvettes est effectuée au niveau de laboratoire des matériaux non métalliques à l'université de Sétif à l'aide d'une

machine de traction de marque ZWICK/ROELL Z100. la vitesse de déformation est maintenue constante à 5mm/min.

La machine est reliée à un ordinateur qui effectue tous les calculs nécessaires et trace les courbes contrainte/ déformation à l'aide d'un logiciel de type TestXpert.



Figure 16: Photo de la machine de traction.

III.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps. Cette technique de mesure globale des propriétés d'un échantillon de matière peut aussi être couplée avec d'autres méthodes d'analyse effectuées simultanément.

Analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) : mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température.

Par conséquent, les deux éléments constitutifs de la thermogravimétrie sont un moyen de chauffage ainsi qu'un moyen de mesure de la masse. Comme la définition le précise, c'est

bien la variation de masse de l'échantillon et non pas la masse absolue qui est l'objet de la mesure.

La thermogravimétrie peut donc être appliquée à tout type d'échantillon qui subira une variation de masse au cours du temps sous l'effet de la température dans une atmosphère donnée. L'évaporation, la sublimation, l'oxydation font partie des transformations qui seront détectées par la thermogravimétrie. [32]

Le dispositif constitué d'une microbalance et d'un système de chauffage mesure les gains ou pertes enregistrées, ensuite, par un système d'acquisition. La thermogravimétrie permet, ainsi, d'obtenir une quantification de la perte d'éléments constituant les matériaux (polymères, huiles, plastifiants...) et de surveiller leurs stabilités thermiques. [33]

Les thermogrammes des différents échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un appareil thermogravimétrique de type INSEIS STAPT 1600, piloté par un micro-ordinateur. La perte de masse est mesurée à l'aide d'une thermobalance sous atmosphère interne d'azote dans un intervalle de température de 20 à 700 °C avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10 °C/min.

III.3.4. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique qui permet de déterminer le degré de cristallinité et de montrer l'orientation préférentielle des grains constituant la matière. Cette orientation dépend de la faculté de la matière à réfléchir la lumière.

Le principe de la diffractométrie RX est d'envoyer deux rayons parallèles, en phase sur le cristal. Ceux-ci vont être diffractés par les plans rencontrés. Si ces plans sont parallèles, ils vont diffracter en phase. C'est alors que l'on mesure leur angle de réfraction afin d'établir la distance entre les plans.

Grâce à la position des pics, les caractéristiques cristallographiques des polyamides étudiés peuvent être déduites en utilisant l'équation de Bragg:

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)}$$

d : représente la distance inter-réticulaire, λ la longueur d'onde du rayon incident et θ l'angle d'incidence.

L'analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX) est réalisée sur un diffractomètre type X Pert Pro Panalytical en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$.

Le spectre de diffraction est réalisé pour des valeurs de 2θ comprises entre 0 et 60, avec un pas de $0,01^\circ$. [34]



Figure 17: La machine DRX expert pro panalytical.

III.3.5. Test de microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Le principe du microscope électronique à balayage, proposé par Manfred Van Ardenne et Max Knoll, a conduit à une première réalisation vers 1938, en Allemagne, à partir d'un microscope en transmission. Le premier microscope électronique à balayage « moderne » pour échantillons massifs a été conçu en 1942 aux États-Unis par Zvorykine et al. Grâce aux progrès successifs de l'optique électronique, de l'électronique, des techniques de visualisation et surtout de la détection des électrons de faible énergie, le premier instrument commercial (Cambridge Mark1) a été commercialisé en 1965. [35]

L'analyse de la morphologie des échantillons des différentes formulations a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique à balayage de marque JEOL S840A. Vu la sensibilité du MEB, les surfaces à analyser doivent être soigneusement préparées, pour éviter justement toute bavure sur la surface à analyser. On plonge l'échantillon dans l'azote liquide puis on procède à sa fracturation.

III.3.6. Test d'absorption d'eau

Le test d'absorption d'eau consiste à immerger des échantillons dans l'eau distillée à une température ambiante, puis on fait des prélèvements chaque 24 h. les échantillons prélevés sont pesés (m exprimée en (g) et la variation de masse Δm exprimée en pourcentage massique qui est donnée par la formule:

$$\Delta m (\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

Où:

m : masse après absorption et m_0 : masse initiale.



Figure 18: Photographie des échantillons immersifs dans l'eau distillée avant et après l'absorption.



CHAPITRE IV
Résultats et Discussion

CHPITRE IV : Résultats et Discussions.

Les propriétés physiques et mécaniques des matériaux composites sont la résultante des propriétés des deux phases : matrice et fibre végétale. Ce dernier chapitre est consacré à l'interprétation et la discussion des résultats obtenus sur l'étude de l'effet du taux de charge à savoir (10%, 20% et 30%) de grignon d'olive sur les propriétés physico-mécaniques de la matrice PHBV.

VI.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La Figure 19 présente les spectres IRTF des fibres grignons d'olive avant et après prétraitement.

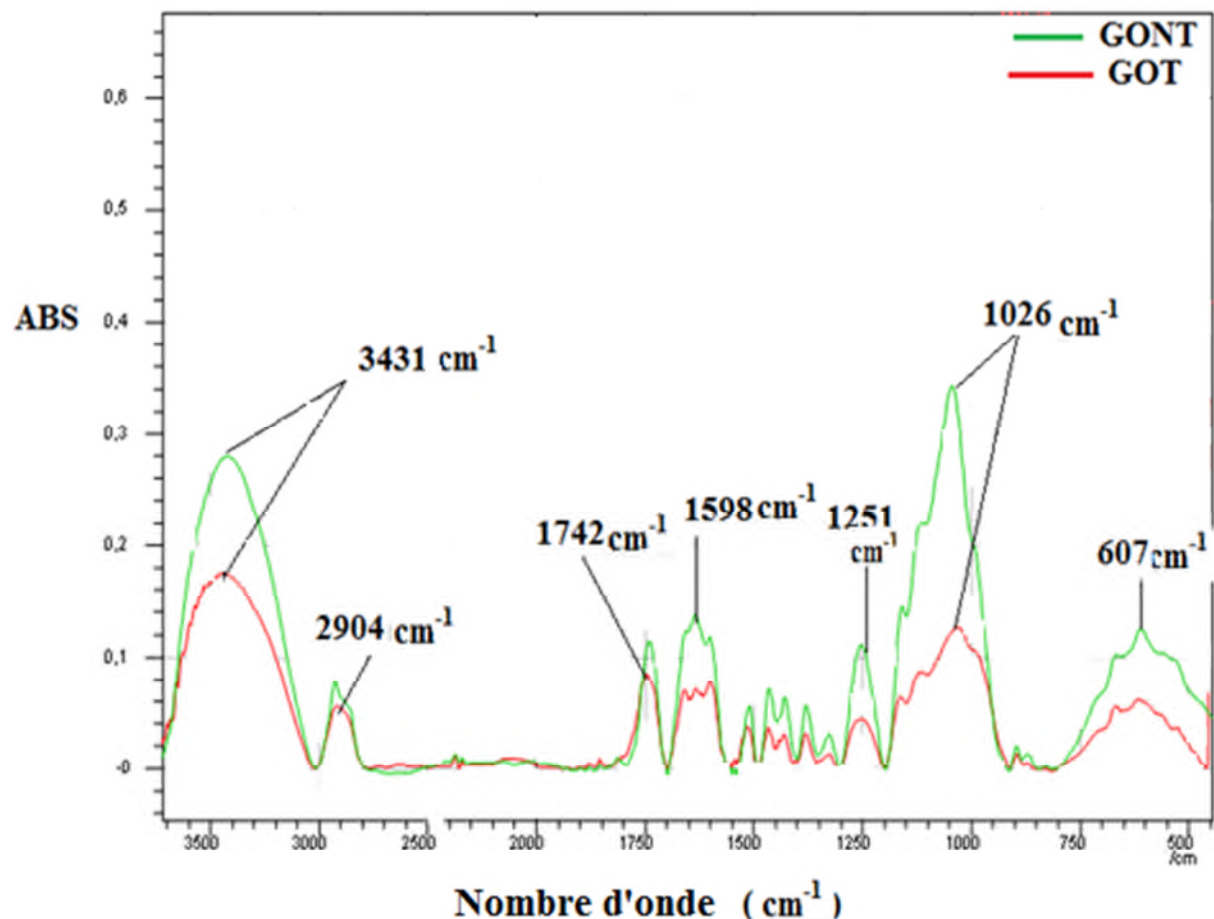


Figure 19: Spectre IRTF de farine de grignon d'olive (GO) non traité et traité.

L'analyse spectrale infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) effectuée sur la farine de grignon d'olive traitée et non traitée. La figure 19 montre les spectres IRTF de grignon d'olive traité et non traité dans l'objectif d'étudier les groupements fonctionnels de la charge.

Les spectres sont focalisés dans la région spectrale entre 4000 et 400 cm^{-1} . Selon Li et al [36], la lecture IRTF de la fibre grignon d'olive, montre les bandes d'absorptions suivantes :

- Un pic à 3431 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison du groupement O-H.
- Un pic d'absorption, localisé à 2904 cm^{-1} du groupement CH_2 .
- Une bande d'absorption d'élongation à 1742 cm^{-1} correspond au groupement carbonyle C=O des esters. [33,34].
- Un pic de 1598 cm^{-1} correspond à la liaison d'élongation C=C.
- Un pic de 1468 cm^{-1} correspond à la liaison d'élongation C-H.
- Une bande d'élongation de 1251 cm^{-1} correspond au groupement C-O-C.

Chaque bande d'absorption qui apparait sur les spectres correspond à une structure ou groupement chimique. Ainsi la bande à 3431 cm^{-1} de la liaison du groupement (-OH) des substances de lignine, un pic de 2904 cm^{-1} du groupe CH_2 correspondant aux segments de la cellulose et de la lignine, le pic de 1742 cm^{-1} de liaison de groupement (C=O) des substances d'hémicellulose, l'élongation symétrique des liaisons C=C présentent dans la structure de la lignine pour un pic de 1598. Un pic de 1468 cm^{-1} continus dans la structure de la lignine et l'hémicellulose. Un pic de 1251 cm^{-1} est dans la structure de la lignine. [39] Nous pouvons constater aussi qu'il y a une diminution de l'intensité des pics à 3431 cm^{-1} après traitement du à la diminution des OH.

IV.2. Test de diffraction des rayons X des composites (DRX)

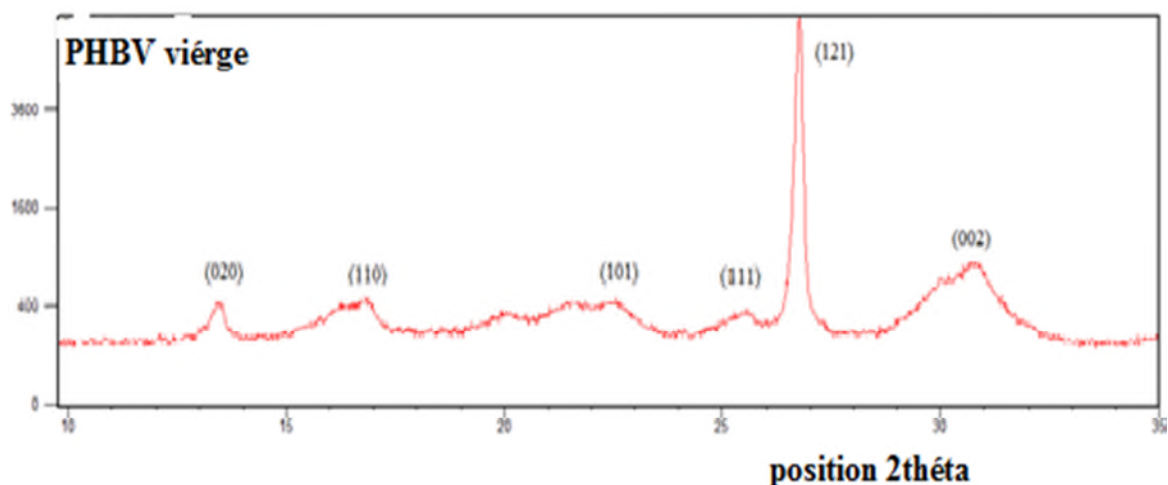


Figure 20: Diagramme de diffraction des rayons X du PHBV vierge.

Le diagramme DRX du PHBV ne présente aucun pic entre 2 et 8°. Ce résultat en accord avec celui donné dans la littérature [40]. Le diagramme DRX de PHBV met en avant la présence d'une phase cristalline justifiée par la présence des pics aux angles 2θ : 13.5°, 16.88°, 22,6°, 25,6°, 26.75° et 30.8°, qui correspondent aux plans cristallographiques orthorhombiques (020), (110), (101), (111), (121), (002).

Dans le cas des composites PHBV/GO à différents taux de charge (figure 21 et 22), on remarque sur ses diagrammes qu'aucun changement notable dans la position des pics caractéristiques de la phase cristalline du PHBV après l'ajout de grignon d'olive, ce qui signifie que cette dernière n'influe pas sur la matrice.

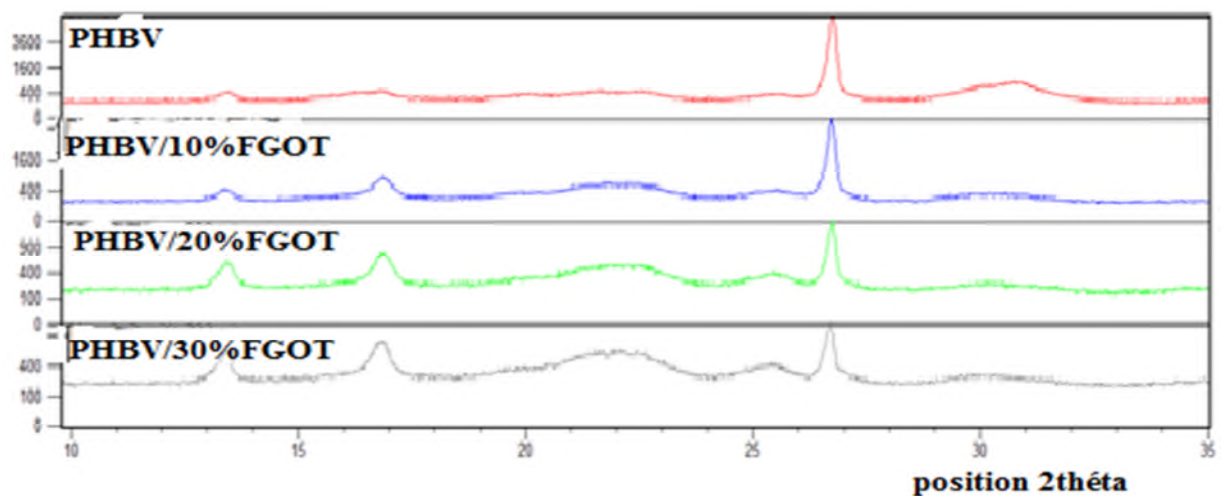


Figure 21: Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/10%FGOT, PHBV/20%FGOT, PHBV/30%FGOT.

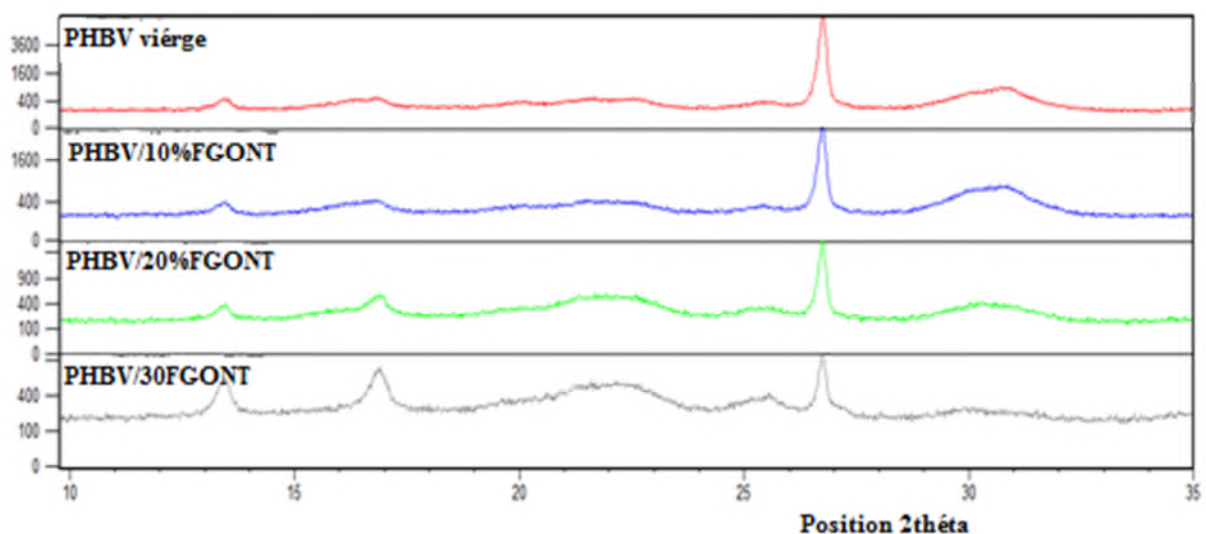


Figure 22: Diffractogrammes DRX du PHBV, PHBV/10%FGONT, PHBV/20%FGONT, PHBV/30%FGONT.

L'observation des différents spectres obtenus par la DRX du PHBV vierge, PHBV/10%FGOT, PHBV/20%FGOT, PHBV/30%FGOT, PHBV/10%FGONT, PHBV/20%FGONT et PHBV/30%FGONT sont presque identiques. On constate qu'il n'y a pas un grand changement dans l'allure générale du spectre de diffraction X des composites par rapport à celle du PHBV vierge. Par voie de conséquences, la présence de fibres de grignon d'olive n'a pas d'effet de nucléation et n'affecte pas la cristallinité de la matrice. Autrement dit, le réseau cristallin n'a pas changé. Ce qui suggère que l'ajout de la fibre n'influe pas sur la nature de la phase cristalline du PHBV, ça veut dire qu'il y a une bonne dispersion de la fibre.

IV.3. Test de traction

IV3. Caractérisation mécanique

Les propriétés mécaniques sont fréquemment utilisées pour déterminer les performances des matériaux. Les mesures les plus courantes sont : la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, le module d'Young.

Les propriétés mécaniques ont été étudiés moyennant des essais mécaniques en traction appliqués sur les composites en fonction du taux de charge. Une différence fondamentale en termes de ténacité entre les différents composites est observée.

IV.3.1. Module d'Young

Le module d'élasticité ou module d'Young correspond à la rigidité de la fibre et se mesure à partir de la pente de la partie initiale de la courbe contrainte/Allongement dans son domaine élastique. Il s'exprime également en MPa ou en Giga Pascal (GPa). [41]

Les histogrammes des différents échantillons PHBV/GO non traités et traités sont représentés sur la figure 22. Nous remarquons que globalement le module d'Young des composites traités est plus élevé que celui du PHBV vierge. Il croit avec l'augmentation de la teneur en fibre de grignon d'olive, pour un taux de charge allant de 10 à 30% respectivement dans l'écart type de la mesure, indiquant que la rigidité des composites a augmenté. [42]

En général les modules élevés des composites peuvent être attribués à une dispersion uniforme des fibres dans la matrice PHBV ; ce qui conduit à la distribution uniforme et transfert de contraintes de la matrice à la fibre. [38]

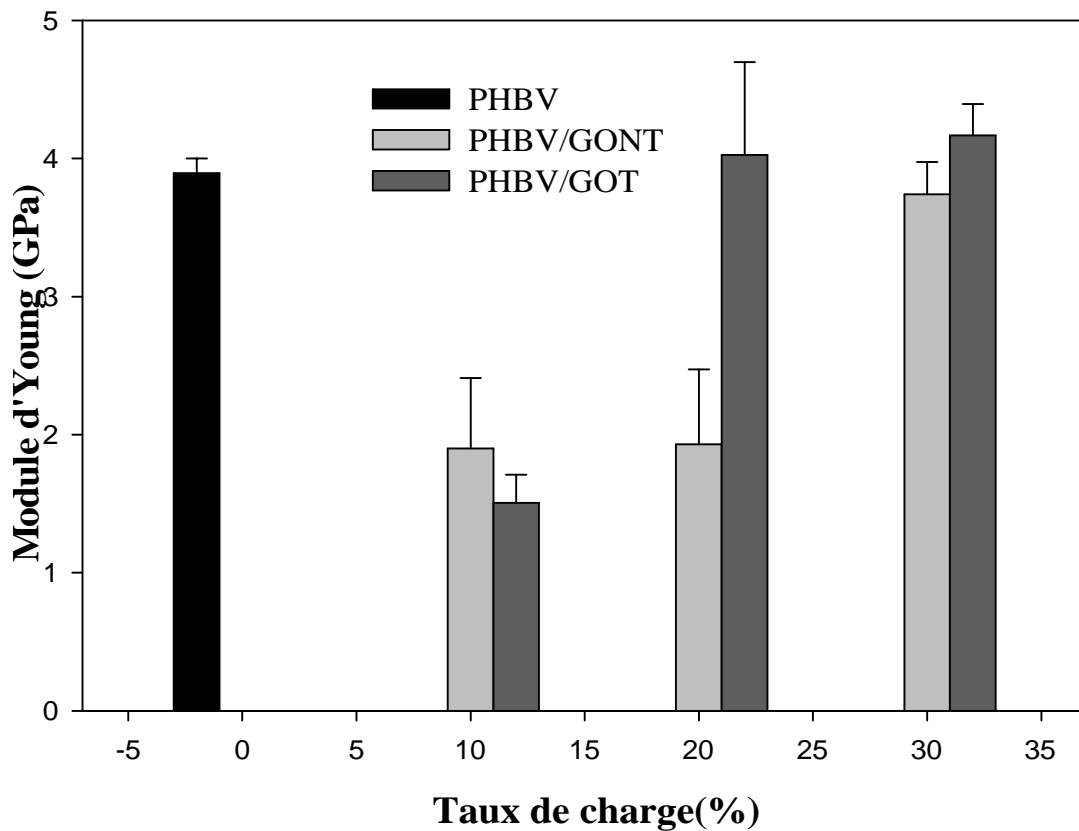


Figure 23: Evolution de module d'Young en fonction du taux de charge.

IV.3.2. L'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 maximale ou au seuil. [43] Les histogrammes de la figure 24, illustrent l'évolution de l'allongement à la force maximale en fonction du taux de charge. Ces histogrammes indiquent que l'incorporation de la farine de grignon d'olive réduit l'allongement à la rupture. Selon Ismail et al [44], la rigidité et la fragilité des composites croissent avec l'augmentation du taux de charge, ce qui réduit l'élasticité des composites et mène à abaisser l'allongement à la rupture. Par contre l'allongement à la rupture des composites traités est légèrement plus élevé à celui des composites non traités.

En fin, il apparaît important de noter que la vitesse de sollicitation a une influence importante sur le comportement mécanique des polymères : en particulier, elle modifie la transition ductile-fragile. Ainsi, plus la vitesse de déformation est élevée, plus le matériau a

tendance à avoir un comportement fragile qu'on appelle choc mécanique. Les processus de déformation plastiques sont inopérants à trop haute vitesse (billon, 2006). [45]

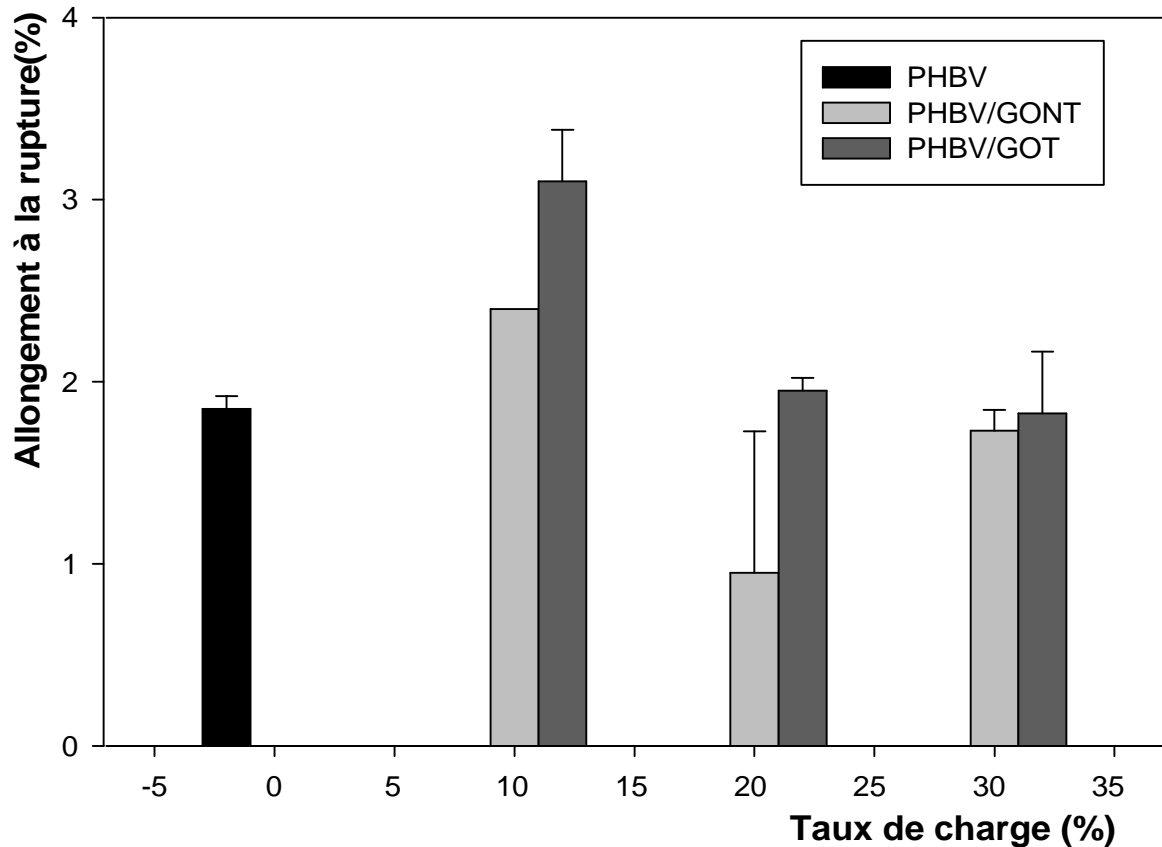


Figure 24: Evolution de l'allongement à la rupture des composites en fonction du taux de charge.

IV.3.3. Résistance à la traction

La résistance à la traction ou contrainte à la rupture (σ_r) correspond à la force à la rupture rapportée à la section de l'échantillon pendant la traction. Cette caractéristique est habituellement exprimée en Méga pascal (MPa). Elle est associée à l'allongement à la rupture ϵ_r [41]. La résistance à la traction des composites à base d'une charge fibreuse dépend de la fibre, distribution, orientation et la force de liaison interfaciale avec la matrice PHBV. La résistance à la traction de PHBV a diminué avec l'ajout de fibre naturelle cela peut être attribué à l'insuffisance de l'interaction interfaciale entre la fibre et la matrice. Cependant, il y a une légère amélioration de cette propriété après traitement, due à la bonne adhésion entre le GO et le PHBV.

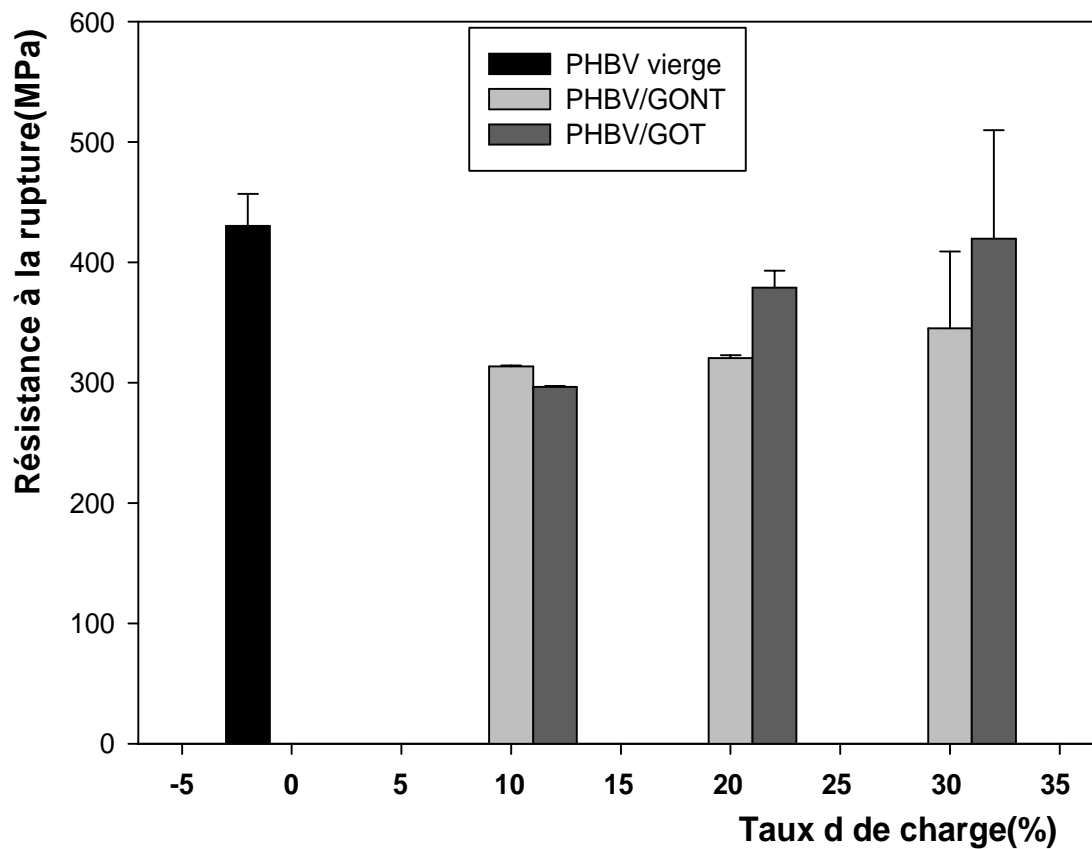


Figure 25: Résistance à la traction des composites en fonction du taux de charge.

IV.4. Analyse thermogravimétrie (ATG)

Les caractéristiques thermiques, notamment les températures de début de décomposition (T_d), les températures à la vitesse maximale de dégradation (T_{dmax}) et la masse résiduelle sont discutées sur la base des résultats obtenus par l'analyse thermogravimétrie ATG et sa dérivée DTG.

La figure 28 représente les thermogrammes des analyses thermogravimétriques (ATG) des biocomposites PHBV/GO à 10 et 30% traités et non traités.

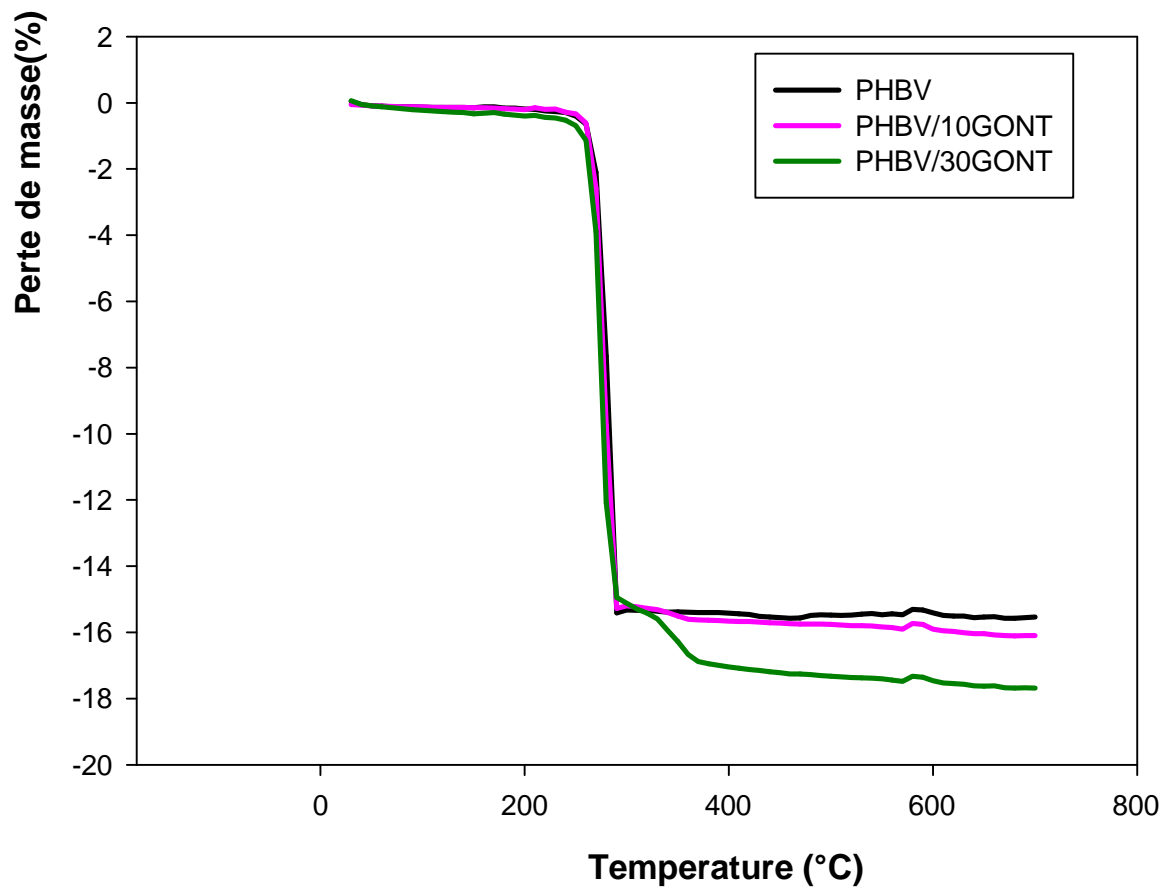


Figure 26: Thermogramme TG des composites PHBV/GO non traités à 10 et 30% du taux de charge.

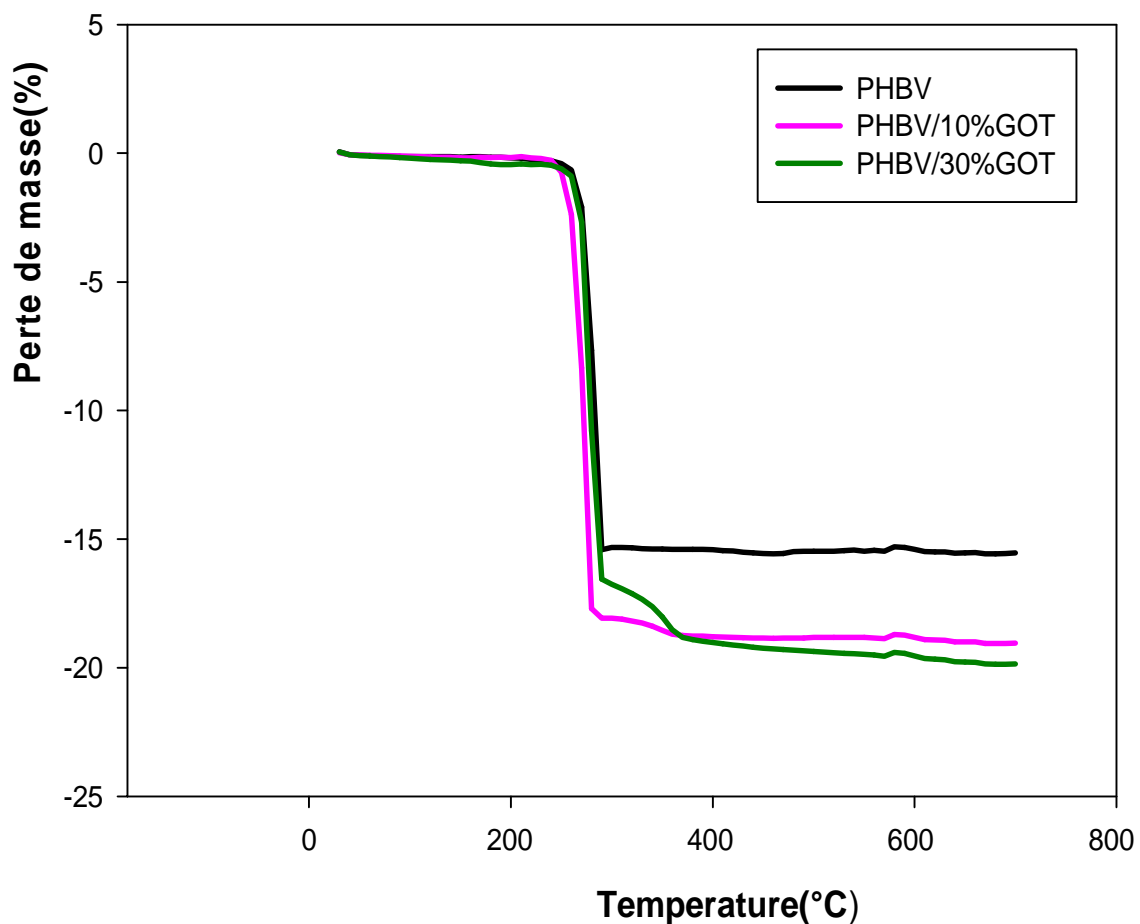


Figure 27: Thermogrammes TG PHBV vierge et des composites PHBV/GO traités à 10 et 30% du taux de charge.

La température de début de décomposition (T_d) du PHBV vierge est de $238,8^{\circ}\text{C}$ et pour les composites PHBV/GO, 10 et 30% traités et non traités sont de l'ordre de $232,43$, $235,61$, $231,43$ et $226,25^{\circ}\text{C}$ respectivement.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la température de début de décomposition diminue légèrement avec l'introduction de la charge de grignon d'olive. Et les composites traités présentent la meilleure stabilité thermique que celle des composites non traités.

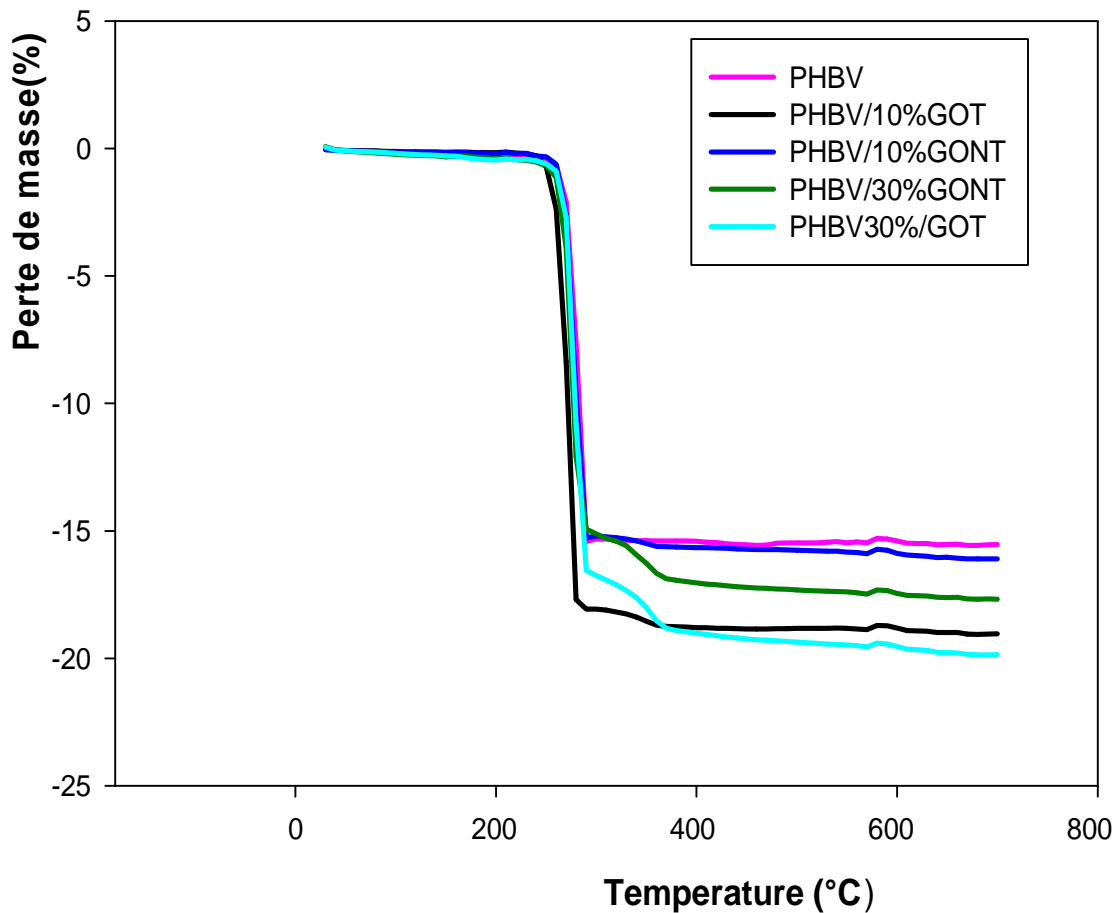


Figure 28: Thermogrammes TG PHBV vierge et des composites PHBV/GO traités et non traités à 10 et 30% du taux de charge.

Les figures 29 et 30 présentent les thermogrammes DTG PHBV vierge et des composites PHBV/GO, 10 et 30% traités et non traités. La température à la vitesse maximale de décomposition des différentes formulations de PHBV/GO, 10% et 30% traités sont 269,87 et 280,22°C respectivement, ainsi que 280,22 et 279,23°C pour les composites non traités, la température à la vitesse maximale de décomposition de PHBV vierge est de 279,23 °C.

En effet, la vitesse maximale de décomposition des composites traités à différents taux de charge (10 et 30) est légèrement supérieure à celles des composites non traités et cette dernière est nettement supérieure à la matrice vierge. Le tableau 10 suivant résume les résultats obtenus.

Tableau 10: Résultats ATG du PHBV vierge et des biocomposites PHBV/GO à différents taux de charge.

formulation	Td (°C)	Tdmax (°C)	Vmax (mg/°C)
PHBVvierge	238,8	279,23	15,5
PHBV/10GOT	232,43	269,87	18,97
PHBV/10GONT	231,43	280,22	15,98
PHBV/30GOT	235,61	280,22	19,79
PHBV/30GONT	226,25	279,23	17,68

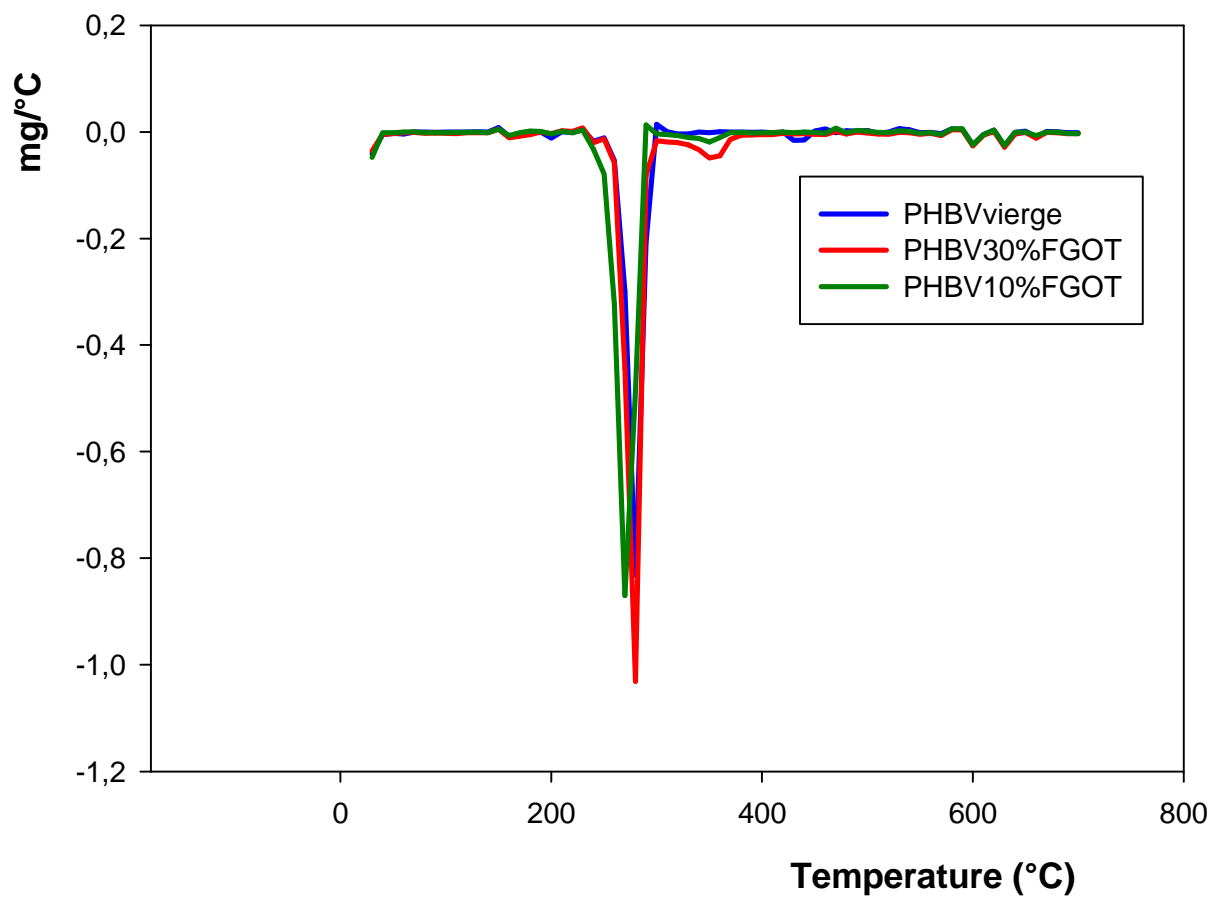


Figure 29: Thermogrammes DTG PHBV vierge et des composites PHBV/GOT à 10 et 30% du taux de charge.

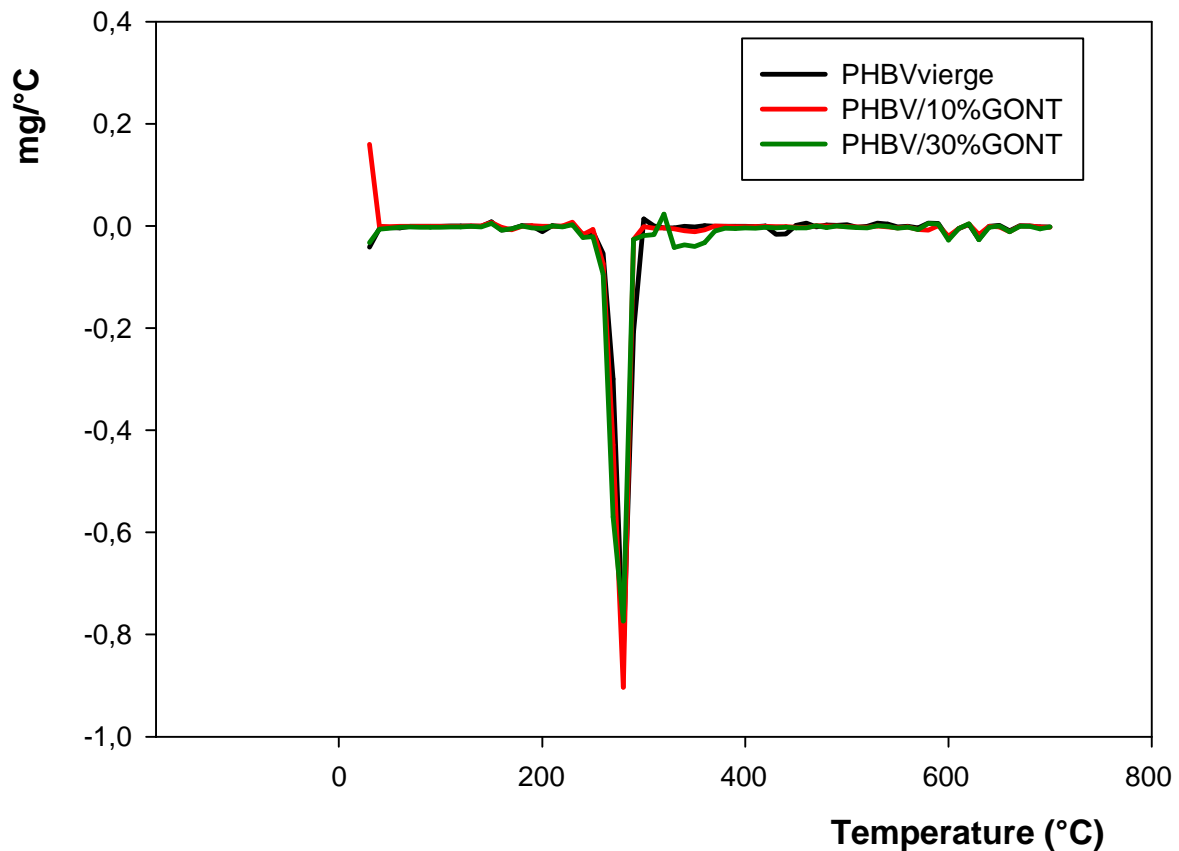


Figure 30: Thermogrammes DTG PHBV vierge des composites PHBV/GONT à 10 et 30% du taux de charge.

IV.5. Etude de la morphologie (MEB)

Dans cette partie de l'étude, la morphologie des biocomposites PHBV/FGO à différents taux de charge a été examinée par MEB.

La figure 31 montre les micrographies de surface fracturée de ces biocomposites 10 et 30% non traités et traités respectivement en masse de la farine de grignon d'olive avec un grossissement de 200 μm .

Pour les composites PHBV/FGO non traités, la fibre a été complètement arrachée de la matrice PHBV laissant des vides et des cavités en raison de la faible adhérence interfaciale fibre-matrice comme le montre la figure précédente ceci indique une mauvaise affinité entre la matrice polymère et la fibre de grignon d'olive.

D'après la figure 31 pour les composites non traités PHBV/10%GONT et PHBV/30%GONT, on observe une surface rugueuse, hétérogène et présentent des cavités, des

trous et des empreintes due aux arrachements et déchaussements des renforts de la matrice, qui indique que l'adhésion interfaciale n'est pas bon. C'est attribut dans la formation des agrégats dans la matrice. [46]

La formation de ces agrégats entraine une mauvaise dispersion de renfort dans la matrice. Concernant la surface de PHBV/30%GONT, nous pouvons voir, la présence de beaucoup de vide, des cavités et des trous plus élevés que le PHBV/10%GO non traité. En revanche, sur la surface des composites PHBV/30%GOT, on observe qu'elle présente une surface lisse homogène ce qui peut être expliquée pour une bonne propriété de l'interface, une bonne adhésion interfaciale et une bonne dispersion du renfort.

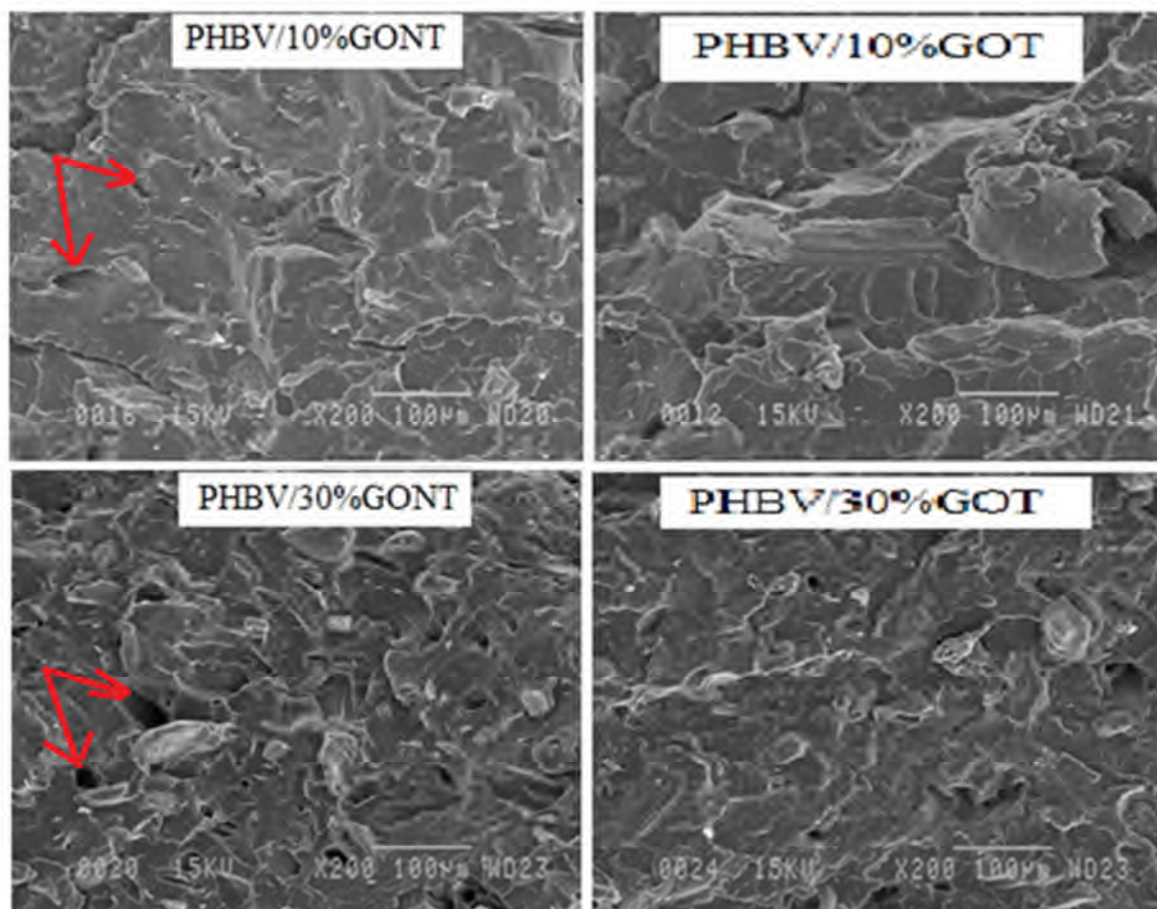


Figure 31: Image de microscopie électronique à balayage des échantillons biocomposites PHBV/10%GONT, PHBV/10%GOT, PHBV/30GONT et PHBV/30%GOT.

IV.6. Test d'absorption d'eau

L'absorption a été surveillée en pleine immersion dans l'eau distillée pour une période de 35 Jours (840 h) comme le montre la figure 35. Le caractère hydrophile de la farine de grignon d'olive est responsable de l'absorption d'eau ainsi que de la teneur élevée en quantité d'eau absorbé. En effet' le caractère d'absorption d'eau est lié à la présence de cellulose c'est-à-dire de liaisons hydrogènes formées entre les groupements OH présents dans la cellulose et les molécules d'eau. Au début de l'immersion des échantillons (à des temps compris entre 0 et 200 heures), la diffusion est très rapide, c'est ce qu'on remarque d'après l'allure des courbes. À partir de 200 heures, on remarque une diminution de taux d'absorption ce qui indique un phénomène d'hydrolyse de PHBV. Aussi le taux d'absorption des composites PHBV/GOT est plus élevé par rapport à celles des composites non traités et la matrice vierge. Cette constatation corrobore les travaux de Shakeri et al [47] qui ont étudié l'absorption de l'eau dans des mélanges de polypropylène renforcé par des fibres de verre et/ou du papier recyclé.

IV.6.1. Hydrolyse

Les polymères industriels concernés sont essentiellement les polymères comportant les groupements esters et amides. C'est un mécanisme ionique catalysé généralement par des acides. Lorsque le groupement réactif est un ester ou un amide, l'hydrolyse génère des acides ; elle est donc susceptible d'être autocatalytique. [48]

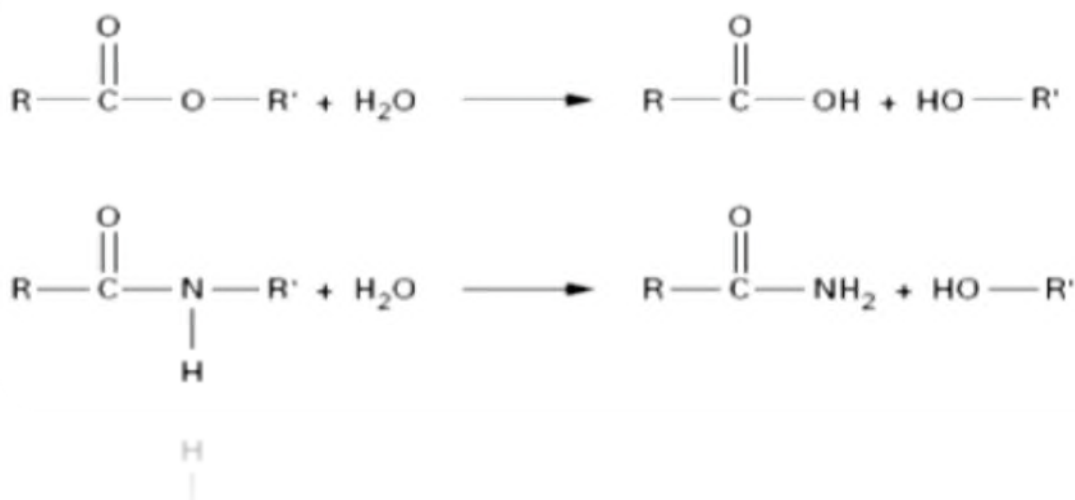


Figure 32 : Mécanisme général d'hydrolyse des polyesters et des polyamides. [48]

Les phénomènes d'hydrolyse ont un certain nombre de caractéristiques communes. Ils sont généralement très lents à température ambiante, la vitesse de l'acte chimique élémentaire

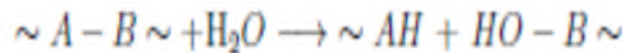
étant elle même faible et le processus étant souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau. Les effets de l'hydrolyse se manifestent donc à long terme (plusieurs mois ou plusieurs années).

Les effets de l'hydrolyse se superposent aux effets physiques de l'absorption d'eau. Les effets physiques seuls sont réversibles : en l'absence d'endommagement, on observe une stabilisation lorsque le matériau est parvenu à saturation. Par contre, les effets chimiques sont irréversibles et entraînent la disparition du palier de stabilisation. L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaîne, d'où une diminution de la masse moléculaire (ou de la densité de réticulation) qui peut être utilisée pour caractériser l'avancement de la réaction d'hydrolyse. [49]

La réaction d'hydrolyse est équilibrée, la réaction inverse étant la polycondensation. Cependant, hydrolyse et polycondensation prédominent dans des domaines de température et de concentration d'eau différents. [48] On distingue deux cas :

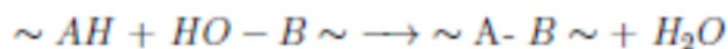
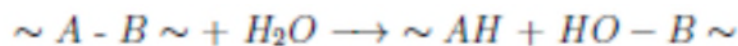
➤ **Hydrolyse non réversible**

On s'intéresse essentiellement au cas où l'acte d'hydrolyse entraîne une coupure de chaîne. On peut alors écrire : [48]



➤ **Hydrolyse réversible**

Lorsque l'équilibre hydrolyse-condensation est atteint à faible taux d'avancement, la réaction de condensation doit être intégrée au schéma : [48]



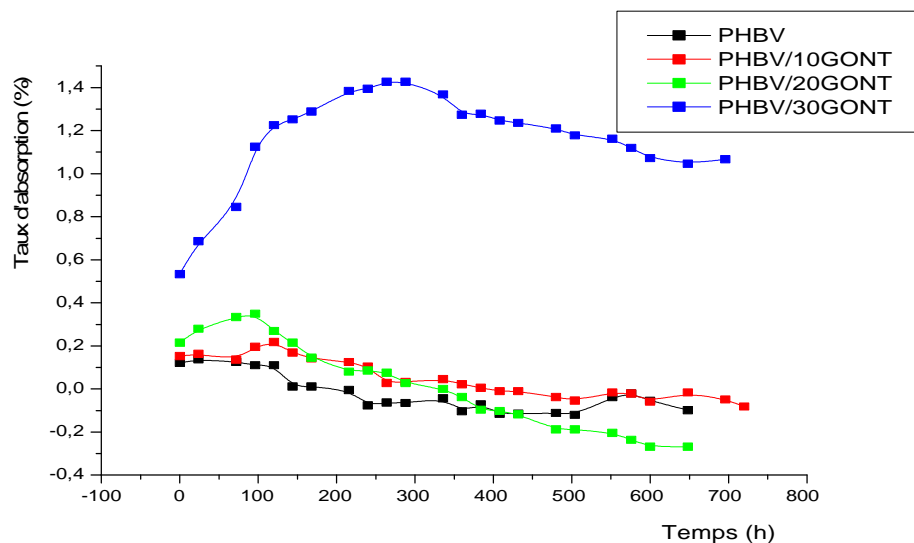


Figure 33: Variations du taux d'absorption d'eau de PHBV vierge et des biocomposites PHBV/GO non traité à différents taux de charge, en fonction du temps.

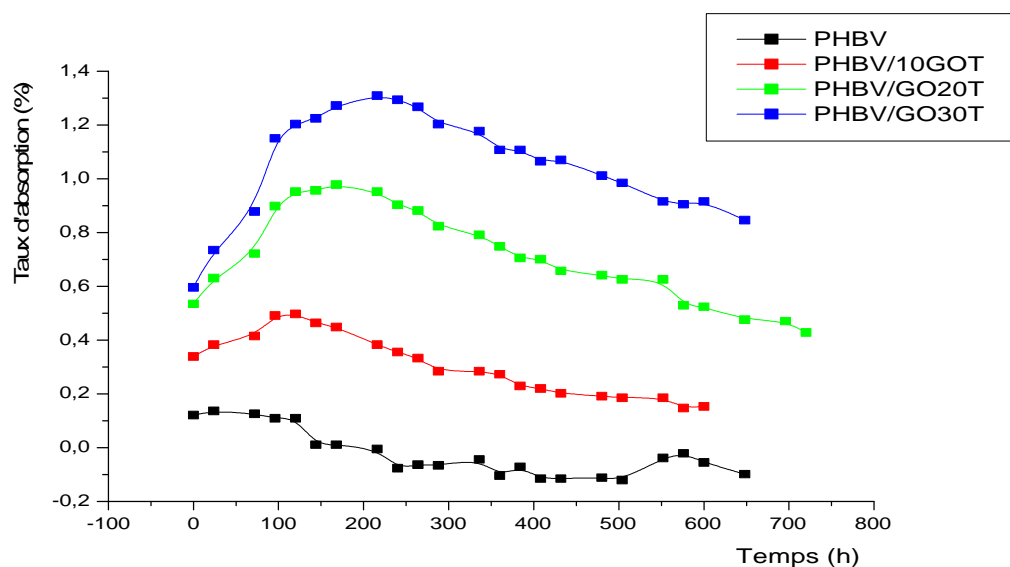


Figure 34: Variations du taux d'absorption d'eau de PHBV vierge et des biocomposites PHBV/GOT à différents taux de charge, en fonction du temps.

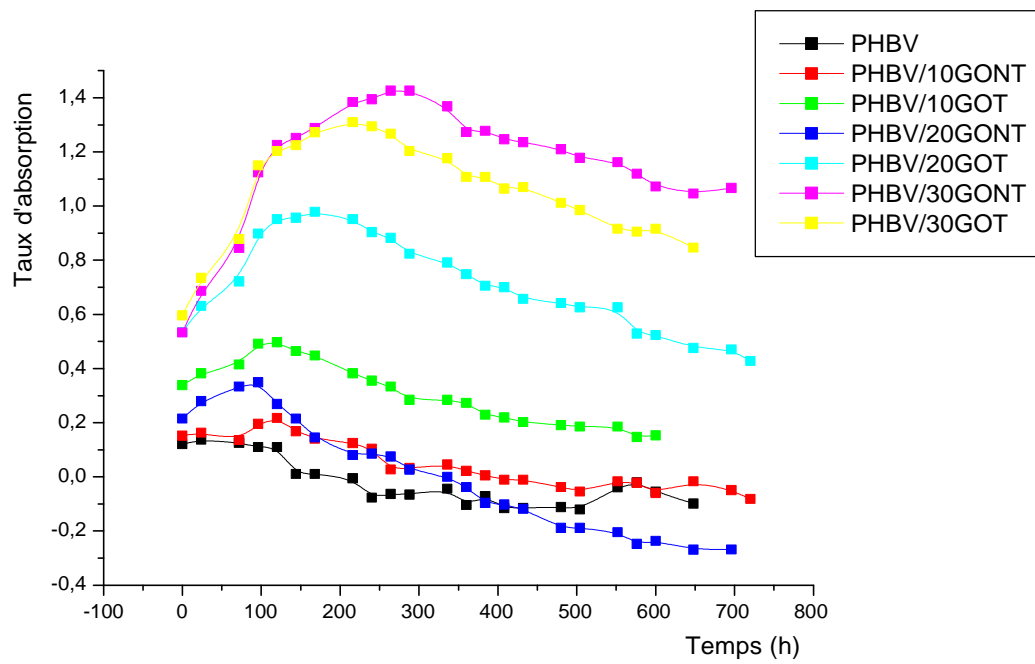
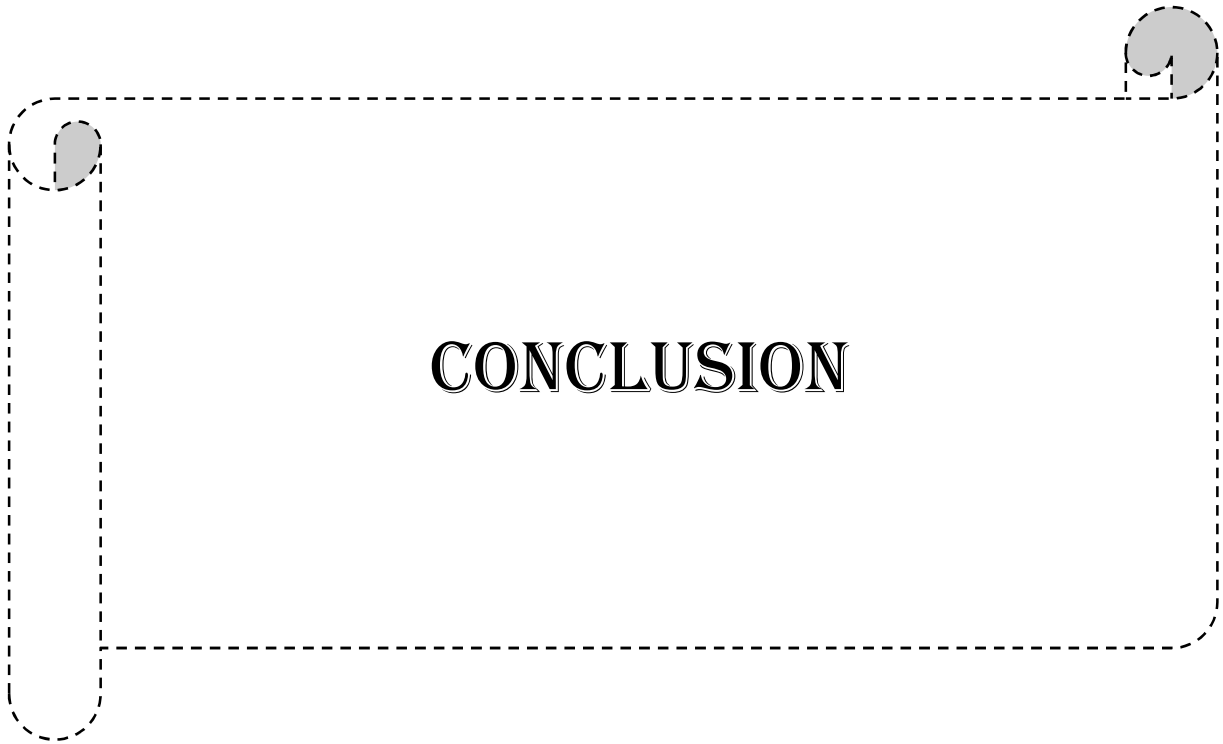


Figure 35: Variations du taux d'absorption d'eau de PHBV vierge et des biocomposites PHBV/GO traités et non traités à différents taux de charge, en fonction du temps.



CONCLUSION

Conclusion

Ce travail a pour objectifs l'élaboration et caractérisation des biocomposites PHBV/GO à différents taux de charge par voie fondue et l'étude de l'effet de l'hydrolyse sur la structure chimique du PHBV et du biocomposite PHBV/GO à 10 ; 20% et 30% en masse.

Au terme de ce travail, on peut tirer les conclusions suivantes :

Des matériaux biocomposites à partir poly (hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate) (PHBV) et de fibre de grignon d'olive (GO) à différents taux de charge (10 ; 20 et 30% en masse) traités et non traités ont été obtenus par extrusion suivie de moulage par injection. Les échantillons ont été caractérisés par l'analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), diffraction des rayons X (DRX), test de traction, analyse thermogravimétrique (ATG), microscopie électronique à balayage (MEB) et test d'absorption d'eau.

- La diffraction des rayons X (DRX) des échantillons a montré que les diffractogrammes du PHBV vierge et PHBV/GO à différents taux de charge (10, 20 et 30%) traités et non traité sont presque identiques, caractéristiques de la phase cristalline du PHBV après l'ajout de grignon d'olive, ce qui signifie que cette dernière n'influe pas sur la structure cristallographique de la matrice.
- L'analyse spectrale infrarouge a montré que la farine de grignon d'olive traitée et non traité ont la même structure chimique et aucun changement du groupement fonctionnel ne s'est produit, sauf une légère diminution du pic OH qui peut être due à la concentration du KBr.
- L'analyse thermogravimétrique a montré que l'incorporation de la farine de grignon d'olive non traité (FGONT) dans la matrice polymérique a conduit à une diminution de la température de début de décomposition des composites. D'autre part les composites traités présentent la meilleure stabilité thermique que celle des composites non traités.
- L'étude des propriétés mécaniques (traction) a montré que le module augmente avec l'incorporation des fibres et l'allongement à la rupture a diminué ce qui nous permet de conclure que la ductilité diminue car les fibres sont plus rigides que la matrice. Aussi, la résistance à la traction de PHBV diminue avec l'ajout de fibre naturelle cela peut être attribué à l'insuffisance de l'interaction interfaciale entre la fibre et la matrice

➤ Test d'absorption d'eau

Le taux d'absorption d'eau dépend du temps et du taux de farine de grignon d'olive dans le matériau composite. Les composites à un taux de charge élevé ont le taux d'absorption le plus élevé car le taux de groupement polaires des hydroxyles augmente. Les résultats ont montré aussi que le traitement a contribué à une décroissance du taux d'absorption d'eau des composites.



REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Daniel WYART « les polymères biodégradables ».BASF Coating S.A. 10/10/2007
- [2] Guy CASTELAN « Polymères biodégradables »Attaché aux affaires techniques et réglementaires Plastics Europe (Association européenne des fabricants de polymères), le 10/05/2010
- [3] Vindhya Nagarajan, Manjusri Misra, Amar K.Mohanty. « New engineered biocomposites from Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV)/Polybutylene adipate-co-terephthalate(PBAT) blends and Switchgrass : Fabrication and performance évaluation ».
- [4] Mariana Sousa Costa, Ana Rita C. Duarte, M. Margarida Cardoso, Catarina M.M. Duarte «Supercritical antisolvent precipitation of PHBV microparticles » 12 August 2006.
- [5] T. Keshavarz, Ipsita Roy. « Polyhydroxyalkanoate : bioplastics with a green agenda », journal of current opinion in Microbiologiy. 2010.
- [6] Abdoulay seyni « propriétés physico-chimiques et d'usage de matériau composites à charge dégradable produits par Co-broyage », thèse d'doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse. Le 11décembre 2008.
- [7] El hadji Boubacar LY « nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibre de cellulose », thèse doctorat de l'INP Grenoble. Le 30 janvier 2008.
- [8] GAUDIN Solène « Etude de durabilité photo chimique de composites bois-polymères biodégradables », thèse doctorat université Blaise Pascal, le 29 octobre 2008.
- [9] Aimesther Ojito Betancourt « Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse », université de Québec à Montréal, janvier 2008.
- [10] Club bio-plastique « les bioplastiques d'origine végétal des produits renouvelables et biodégradables », octobre 2007.
- [11] NINA Quelenis « les bioplastiques, caractéristiques et réglementation », fiche technique, Mars 2008.
- [12] Holy Rabetalika, Michel Paquot, Philippe du bois « les polymères issus du végétal : matériaux à propriété spécifiques pour des applications ciblés en industrie plastique », service

des matériaux polymères et composites, université de Mons Hainant Belgique. Le 28 mars 2006.

[13] NATHALIE JARROUX « les biopolymères : différentes familles propriétés et applications », université d'Evry Val d'Essonne. Le 10 octobre 2008.

[14] Christophe Baley « fibres naturelles de renfort pour matériaux composites » université de Bretagne sud. Le 10 avril 2005.

[15] Cecil-Anne NAUDIN « les charges », ingénieur de l'école supérieure de chimie industrielle de Lyon (ESCIL). Responsable du traité plastique et composite aux techniques de l'ingénieur.

[16] YAHIAOUI LAMIA « caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss). Magister : université FERHAT ABBAS, SETIF.20011.

[17] MICHEL BOURGEOIS « Fibres agrosourcées », institut français du textile et de l'habillement (IFTH), 10 avril 20011.

[18] FADEL Ahlem « influence des divers modifications du genêt d'Espagne sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques de composites à matrice thermoplastiques », université Setif-1-, 28 décembre 2014.

[19] Mustapha MALHA « Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymère thermoplastique renforcé par des fibres doum », thèse doctorat, université Mohamed V-AGDAL Rabat.12 Mars 2013.

[20] S. MOULER « PHBV nanocomposites based on organo modified montmorillonite and halloysite : the effect of clay type on thermal and mechanical properties » composites.

[21] BATAICHE Insaf « Recherche de nouvelles potentialités de yarrowia lipolytica, isolé de différents milieux naturels pour des applications biologiques ». Thèse doctorat, université Constantine-1-, 2013/2014.

[22] Ajmia CHOUCHENE « Etude expérimentale et théorique de procédés de valorisation de sous- produits oléicoles par voies thermique et physicochimique ». Thèse doctorat, Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monstir et de l'université de HAUTE-ALSACE.

- [23] M^{le} DADOUN SAIDA « Influence de l'hexane acidifié sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive assisté par micro-ondes », Magister université mouloud Mammeri, tizi ouzou
- [24] DO THI VIVI « Matériaux composites fibres naturelles/polymères biodégradables ou non ». Thèse doctorat université Grenoble et de l'université des sciences de Hochiminh ville, 20 juillet 2011.
- [25] Fiche technique ENMATTM « Thermoplastics Resin », Y 1000P. 29/12/2011.
- [26] IRTF : Rachid ELAIDDANI « Effet de vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en E-PTFE/ Nomex utilisé dans les vêtements de protection contre les incendies », Thèse doctorat, Université du Québec Montréal : 05/05/2012.
- [27] Jean-Luc GARDETTE « Caractérisation des polymères par spectrométrie optique », Thèse doctorat, Université Blaise pascal, ENS de chimie de Clermont-Ferrand.
- [28] M^m HAMICHE Dalila « Effet d'un nouvel Agent comptabilisant PVC-g-MA sur les performances des composites Polychlorure de vinyle/Alfa », Thèse de Doctorat, Université A. Mira Bejaia, Le 12/12/2013.
- [29] Patricia KRAWC ZAK « Essais des plastiques renforcés », Thèse doctorat, l'école des mines de Douai.
- [30] MARTIN LEVESQUE « l'essai de traction de matériaux composites unidirectionnels à fibres continues », Université de Montréal. Décembre 2000.
- [31] S. Cantournet « Bases physiques quantitatives des lois de comportement mécanique », Chapitre XIV.
- [32] Emmanuel WIRTH « Thermogravimétrie », Ingénieur RKEP Technologie-SETARAM, France.
- [33] Fouzia ACHACHAQ, Karim DJELLAB, Laurent MARMORET, Hassen BEJI « Analyse Thermogravimétrique appliquée aux matériaux isolants fibreux », Université de Picardie Jules Verne cedex.
- [34] Saïd Lotfi HAFSAOUI « Etude et modélisation la stabilité thermique et des propriétés des polyamides au cours du protomoulage », Thèse doctorat, l'école Nationale supérieure d'arts Et Métiers. Le 09/09/2013.

- [35] Jacky Ruste « Microscopie électrique à balayage – principe et équipement », Ingénieur INSA. Docteur ingénieur senior EDF. Le 10/03/2013.
- [36] W. Li, M. Yuan, and M. Yang, « Dual-phase polymère électrolyte with enhanced phase compatibility based on poly (MMA-g- PVC)/PMMA » european polymer Journal, vol. 42, PP.1396-1402, 2006.
- [37] Pandey KK. A study of chemical structure of soft and hard Wood and wood polymers by FTIR spectroscopy, JAppl polym Sci 1999 ; 71 : 1969-75.
- [38] Sanjeev singh, Amar K. Mohanty, Tomùohiko Sugie, Yoshihiro Takai Hiroyuki Hamada, « Renewble resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valeratre (PHBV) bioplastic », S. Singh et al. / Composites : Part A 39 (2008) 875-886.
- [39] F. Zhou, G. cheng et B. Jiang. « Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibres », Appllied Surface Science., Vol. 292, 2014, pp 806-812.
- [40] C. Mei-Ling, S. YI-Ming. « Relationship between free volume properties and structure of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) membranes via various crystallization conditions ». polymer. 2009, (50) : p. 5298-5307.
- [41] Pierre Miaudet, « Structure et propriétés de fibres de nanotubes de carbone à haute énergie de rupture », thèse doctorat, Université Bordeaux I, 11/11/2007.
- [42] L. Danyadi, J. Moczó, and B. Pukanszky, « Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of pp/ wood composites, « composites Part A, vol. 41, pp. 199-206, 2010.
- [43] J. Vreven, A Raskin, J. Sabbagh, G. V ermeersch, G. Leloup, « Résines composites », Encycl Méd chir (Elsevier SAS, Paris), Odontologie, 23-065-E-10 : 1-21, 2005.
- [44] H. ismail, A. Rusli, and A. Rashid, « Maleated natural rubber as a coupling agent for paper sludge filled natural rubber composites, « Polymer Testing, vol. 24, pp. 856-862, 2005.
- [45] Billon N, Matériaux pour l'ingénieur- Chapitre XVII : « Comportement mécanique des polymères », Collection les cours de l'Ecole des Mines de Paris, 2006.
- [46] A. Boukerrou, S. Karim, H. Djidjelli, C. Ihamouchen, J. Martinez. Juan, « Study and Characterization of Composites Materials Based on Polypropylene Loaded with olive Husk

Flour », Study and Characterization of composites Materials. J Appl Polym Sci 122: 1382–1394, 2011.

[47] A. Shakeri and A. Ghasemian, « Water absorption and thickness swelling behavior of polypropylene reinforced with hybrid recycled newspaper and glass fiber » pplied composite Materials, vol.17, pp. 183-193, 2010.

[48] E. Richaud, J. Verdu. « Vieillissement chimique des polymères- Cinétique de dégradation ». Technique de l'ingénieur, 2011.

[49] J. Verdu. « Action de l'eau sur les plastiques ». Techniques de l'ingénieur, 2000.