

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

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie Des Procédés

Option :

Génie Chimique

Thème

**Elaboration par extrusion bi-vis de biocomposites PHBHHx /cellulose
microcristalline extraite de grignons d'olive**

Soutenu le : 02/07/2018

Présenté par :

BENKHELLAT Zineb

MELLAHI Fatima

Encadré par :

Pr. KACI Mustapha

Dr. DEHOUCHE Nadjat

Année Universitaire : 2017/2018

Remerciements

Louange à dieu le tout puissant, le miséricordieux, qui nous a donné le courage, la Santé et la patience pour réaliser ce travail.

Nous tenons à faire part de nos sincères remerciements au directeur du Laboratoire Matériaux polymères Avancés (LMPA) Pr KACI Mustapha et Mme DEHOUCHE Nadjat qui ont encadré et suivi notre travail et Leurs précieux conseils et leurs disponibilités nous ont été d'une grande utilité.

Nos sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepté de corriger et juger notre travail.

Nous exprimons nos vifs remerciements à tous les membres du Laboratoire des Matériaux polymères Avancés LMPA et Laboratoire des Matériaux Organiques LMO pour leurs aides en particulier Mr ZEMBOUAI Idris qui était toujours là pour nous, ainsi que FERMAS Walid.

Nous adressons nos remerciements aux techniciens du Laboratoires d'analyse.

Nos remerciements les plus distingués vont à l'égard de tous nos enseignants ainsi qu'à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce travail a :

*Mes parents que j'aime plus que tout, qui par leurs efforts, leurs conseils,
leur persévérance, j'ai pu arriver à ce niveau*

A mon future mari : Massi

A la mémoire de mon oncle Abed Alazize, paix à son âme

A mes frères : Walid et Aissam

A ma chère sœur : Ines

A mes cousines et mes cousins

A mes oncles et mes tantes

A mes Copines : Nawel, Kaltoum, Nadia, Nina, Yassinya

A tous ceux que j'aime

A ma chère binôme Zineb

A toute la promotion génie chimique et génie des polymères 2018.

Fatima

Dédicaces

Ce modeste travail, achevé avec l'aide de Dieu le tout puissant, est dédié à tous ceux que j'aime.

À la mémoire de mes grands- mères et mes grands- pères reposez en paix que dieu vous bénisse et vous accorde l'admission au paradis « Incha-Allah ».

Aux deux êtres les plus chers au monde qui se sont sacrifiés pour m'offrir un climat idéal de travail, qui n'ont jamais cessé de témoigner leurs affections et m'apporter leurs soutiens et encouragements depuis toujours, mes très chers parents .Merci pour tout.

À mes très chers frères : Saide, Saadi, Jebran, Hamza et leurs familles.

À ma très chère sœur : Rekia, Dahbia, Djamila, Safia, Linda, Malika, Fathema et Leurs familles.

À mes oncles : Ouali et Salah et leurs familles.

À mes tantes : Faroudja, Noura, Farida, Nedjima et leurs familles.

À toutes mes chères copines : Zina, Samira, Fouzia, Louisa, Nounou, Lamia, Sabrina, Nawal, Férial, Fetta, Fatiha, Yassinya, Djediga.

À toutes mes cousines et cousins.

À ma chère binôme Fatima.

À Tous les enseignants qui m'ont suivies toutes au long de mon parcours d'études.

À toute la promotion génie chimique et génie des polymères 2018.

Zineb

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Remerciements | i |
| Table des matières | iv |
| Liste des figures..... | vi |
| Liste des tableaux | ix |
| NOMENCLATURES | xi |
| Introduction Générale..... | 1 |
| I Etude bibliographique sur les matériaux lignocellulosique notamment la farine de grignons d'olive et le biopolymère telle que le PHBHHx..... | 3 |
| I.1 Définition des biopolymères..... | 3 |
| I.2 Les polymères biodégradables | 3 |
| I.2.1 Différentes sources de polymères biodégradables..... | 4 |
| I.2.2 Classification des polymères biodégradables | 5 |
| I.2.3 Les polyhydroxyalkanoates (PHA) | 5 |
| I.3 Poly (3-hydroxybutyrate-3-Co-hydroxyhexanoate) PHBHHx..... | 8 |
| I.4 La biomasse..... | 14 |
| I.5 Matière ligno-cellulosique..... | 14 |
| I.5.1 Fibres végétales : structure et composition..... | 15 |
| I.5.2 L'oléiculture en Algérie | 19 |
| I.6 Fabrication de l'huile | 19 |
| I.6.1 Les principaux sous-produits..... | 20 |
| Figure I-21 Le rejet des grignons d'olives..... | 21 |
| I.7 Composition de l'olive..... | 21 |
| I.7.1 Composition chimique de l'olive : | 21 |
| I.7.2 Composition chimique des grignons: | 22 |
| I.8 Valorisation des grignons d'olives | 23 |
| I.9 Méthodes d'élaboration des microbiocomposites à base de polymères biodégradables/charge lignocellulosique | 25 |
| I.10 Revue bibliographique sur le PHBHHx | 26 |
| II Matériaux et techniques expérimentales..... | 28 |
| II.1 Matériaux utilisés | 28 |
| II.1.1 Le poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) | 28 |
| II.1.2 Etapes de préparation du Farine des Grignons d'Olives (FGO) | 29 |
| II.1.3 Cellulose microcristallines (MCC)..... | 32 |

| | | |
|---------|---|----|
| II.2 | Formulations et la mise en œuvre des matériaux | 37 |
| II.2.1 | Extrudeuse | 37 |
| II.2.2 | Voie Solvant (Films) | 39 |
| II.3 | Techniques de caractérisation..... | 40 |
| II.3.1 | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) | 40 |
| II.3.2 | Diffraction des rayons X (DRX) | 41 |
| II.3.3 | II.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)..... | 42 |
| II.3.4 | Analyse viscosimétrique..... | 43 |
| II.3.5 | Essai environnementale | 46 |
| III | Résultats et Discussion..... | 48 |
| III.1 | Etude structurale..... | 48 |
| III.1.1 | Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) | 48 |
| III.2 | Analyse des spectres de diffraction aux rayons X (DRX)..... | 57 |
| III.2.1 | Caractérisation des deux charges lignocellulosique FGO et MCC | 57 |
| III.2.2 | Caractérisation du PHBHHx pur | 58 |
| III.2.3 | Caractérisation du biocomposites PHBHHx/FGO | 59 |
| III.2.4 | Caractérisation du biocomposites PHBHHx/MCC | 59 |
| III.3 | Analyse thermogravimétrique | 60 |
| III.3.1 | Stabilité thermique de la FGO et la MCC | 61 |
| III.3.2 | Stabilité thermique des biocomposites PHBHHx/FGO et PHBHHx /MCC | 63 |
| III.4 | Analyse viscosimétrique..... | 66 |
| III.4.1 | PHBHHx pure | 66 |
| III.4.2 | Biocomposite PHBHHx/FGO | 67 |
| III.4.3 | Biocomposite PHBHHx/MCC | 70 |
| III.5 | Essai environnementale | 74 |
| III.5.1 | Cinétique d'absorption d'eau | 74 |
| III.5.2 | Taux d'absorption d'eau | 76 |
| | Conclusion générale | 78 |
| | Références Bibliographiques..... | 80 |

Liste des figures

Figure I-1 Classification des polymères biodégradables.

Figure I-2 Structure des polyhydroxyalkanoates (PHA).

Figure I-3 Utilisation de PGA pour la fabrication des fils de sutures.

Figure I-4 Structure chimique de PHBHHx (a) hydroxybutyrate (3-HB); (b) 3-hydroxyhexanoate (3-HHx).

Figure I-5 Angles de contact des films en PLA, PHB et PHBHHx.

Figure I-6 Différentes applications des PHBHHx dans l'ingénierie tissulaire : (A) œsophage artificiel, (B) greffon vasculaire, (C) conduit pour la croissance de nerfs, (D) cartilage artificiel .

Figure I-7 la composition de la matière lignocellulosique.

Figure I-8 Structure des matériaux lignocellulosiques.

Figure I-9 Structure moléculaire de la cellulose.

Figure I-10 Microfibrilles de cellulose et Whiskers de cellulose.

Figure I-11 Répartition des zones géographique de l'oléiculture algérienne.

Figure II-1 (a) Récolte des olives à la main et (b) au peigne manuel.

Figure II-2 Après la récolte des olives.

Figure II-3 Les étapes de la fabrication de l'huile d'olive

Figure II-4 Grignons d'olive brute.

Figure II-5 Grignons d'olive avant (a) et après lavage à chaud (b).

Figure II-6 Particules de FGO ayant un diamètre \leq à 50 μm .

Figure II-7 Montage pratique de l'extracteur au Soxhlet.

Figure II-8 Blanchiment de la MCC dans la solution diluée avec de l'eau Javel.

Figure II-9 Particules de MCC ayant un diamètre \leq à 50 μm .

Figure II-10 Mini-extrudeuse bi-vis micro Compounder DSM Xplore.

Figure II-11 Différentes extrudés des différentes formulations .

Figure II-12 Dispositif de la solvatation pour préparer des Films.

- Figure II-13** Spectromètre de modèle SHAMADZU FTIR-8400S.
- Figure II-14** La machine de DRX expert prof panalytical.
- Figure II-15** La machine des analyse thermogravimétrique (ATG) de type LINSEIS STA PT 1600.
- Figure II-16** Schéma d'un viscosimètre capillaire.
- Figure II-17** Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque $[\eta]$.
- Figure II-18** Fluidimètre de type Zwick –Mflow.
- Figure III-1** Spectres IRTF de la FGO (4000- 400 cm^{-1}).
- Figure III-2** Spectres IRTF de la MCC (4000- 400 cm^{-1}).
- Figure III-3** Spectres IRTF de PHBHHx pur (4000- 400 cm^{-1}).
- Figure III-4** Spectres IRTF de PHBHHx/FGO (3600- 3350 cm^{-1}) (a), (3100- 2800 cm^{-1}) (b).
- Figure III-5** Spectres IRTF de PHBHHx/ FGO (1800-1600 cm^{-1}) (a), (1600- 800 cm^{-1}) (b).
- Figure III-6** Specters IRTF de PHBHHx/MCC (3600-3300 cm^{-1}), (3100- 2800 cm^{-1}).
- Figure III-7** Spectres IRTF de PHBHHx/FGO (1800-1600 cm^{-1}) (a), (1600- 800 cm^{-1}) (b).
- Figure III-8** Diagrammes de diffraction des rayons X de FGO et MCC.
- Figure III-9** Diagrammes de diffraction des rayons X de PHBHHx pur.
- Figure III-10** Diagrammes de diffraction des rayons X des différents biocomposites PHBHHx/FGO.
- Figure III-11** Diagrammes de diffraction des rayons X des différents biocomposites PHBHHx/MCC.
- Figure III-12** Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) de la FGO et la MCC.
- Figure III-13** Thermogrammes ATG du PHBHHx et des biocomposites PHBHHx/MCC en fonction de la teneur en charge, 10, 20 et 30% massique.
- Figure III-14** Thermogrammes ATG du PHBHHx et des biocomposites PHBHHx/MCC en fonction de la teneur en charge, 10, 20 et 30% massique.
- Figure III-15** Variation de la viscosité du PHBHHx pur en fonction de la concentration.
- Figure III-16** Variation de la viscosité du 10%FGO en fonction de la concentration.
- Figure III-17** Variation de la viscosité du 20%FGO en fonction de la concentration.
- Figure III-18** Variation de la viscosité du 30%FGO en fonction de la concentration.
- Figure III-19** Variation de la viscosité du 10%MCC en fonction de la concentration.

Figure III-20 Variation de la viscosité du 20% MCC en fonction de la concentration.

Figure III-21 Variation de la viscosité du 30% MCC en fonction de la concentration.

Figure III-22 Évolution de l'absorption d'eau du PHBHHx pur et microbiocomposites PHBHHx/FGO en fonction du la racine du temps (en $h^{1/2}$).

Figure III-23 Évolution de l'absorption d'eau du PHBHHx et microbiocomposites PHBHHx/MCC en fonction du la racine du temps (en $h^{1/2}$).

Figure III-24 Taux d'absorption d'eau du microbiocomposites PHBHHx/FGO, PHBHHx/MCC en fonction de la teneur en charge 10, 20 et 30% massique.

Liste des tableaux

Tableau I-1 Différents types de polyesters et de PHA.

Tableau I-2 Propriétés moyennes des PHA.

Tableau I-3 Propriétés thermique de PHBHHx à différents fraction de HHx.

Tableau I-4 Propriétés mécanique du PHBHHx et de PHB tirées dans la littérature.

Tableau I-5 Angles de contact avec l'eau des films d'essai.

Tableau I-6 Procèdes de prétraitements de la biomasse lignocellulosique.

Tableau I-7 La composition chimique de l'olive.

Tableau I-8 Composition chimique indicative des différents types de grignons.

Tableau I-9 Composition de grignons d'olives en hémicellulose, cellulose et lignine dans la littérature.

Tableau II-1 Principales caractéristiques physico-chimiques du PHBHHx.

Tableau II-2 Principales propriétés de « iso-propanol ».

Tableau II-3 Principales propriétés de « NaOH ».

Tableau II-4 Les principales propriétés de « l'éthanol ».

Tableau II-5 Les principales propriétés de l'eau Javel.

Tableau II-6 Formulations et codes utilisés.

Tableau II-7 Principales propriétés de « chloroforme ».

Tableau III-1 Taux de cristallinité des échantillons PHBHHx pur, biocomposites PHBHHx/FGO et PHBHHx/MCC.

Tableau III-2 Températures de décomposition du PHBHHx et des biocomposites PHBHHx/FGO à des taux de charge de 10, 20 et 30% massique.

Tableau III-3 Résultats de mesure de la viscosité du PHBHHx pur.

Tableau III-4 Résultats de mesure de la viscosité du 10%FGO.

Tableau III-5 Résultats de mesure de la viscosité du 20%FGO.

Tableau III-6 Résultats de mesure de la viscosité du 30%FGO.

Tableau III-7 Résultats de mesure de la viscosité du 10% MCC.

Tableau III-8 Résultats de mesure de la viscosité du 20% MCC.

Tableau III-9 Résultats de mesure de la viscosité du 30% MCC.

Tableau III-10 Les résultats de la variation de la Masse molaire viscosimétrique (g/mol) pour le PHBHHx pur et les différents taux de charge des microbiocomposite PHBHHx/FGO, PHBHHx/MCC.

Tableau III-11 la variation de la masse à l'équilibre M_{∞} (%) d'absorption d'eau des biocomposites.

Tableau III-12 la variation des coefficients de diffusion D (m^2/s) $\times 10^{-14}$ des microbiocomposites.

NOMENCLATURS

| | |
|-----------------------|--|
| WPC | Wood Plastics Composites |
| PHA | Polyhydroxycanoate |
| PLA | Poly lactide |
| PHB | Poly (3-hydroxybutyrate) |
| P (3HB-co-3HHx) | poly (3-hydroxybutyrate-3-Co-polyhydroxyhexanoate) |
| PGA | PolyGlycolic Acide. |
| GO | Grignons d'olive |
| FGO | Farine de grignons d'olive |
| MCC | cellulose microcristalline |
| ONFAA | Observatoire National des Filières Agricoles et Agroalimentaires |
| COI | Conseil oléicole international |
| DRX | diffraction aux rayons X |
| ATG | Analyse thermogravimétrique |
| IRTF | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier |
| Mw | Masse molaire moyenne en poids |
| Mn | Masse molaire moyenne en nombre |
| T _f (°C) | Température de fusion |
| ΔH _f (J/g) | Enthalpie de fusion |
| χ _c (%) | Taux de cristallinité |
| T _{5%} | Température à 5% de perte de masse |
| T _{10%} | Température à 10% de perte de masse |
| T _{50%} | Température à 50% de perte de masse |

NOMENCLATURES

| | |
|-------------------------|---------------------------|
| η (dl/g) | la viscosité intrinsèque |
| M_{∞} (%) | la masse à la saturation |
| D (m ² /s) | coefficients de diffusion |
| WA | Taux d'absorption d'eau |

Introduction Générale

Parmi les polymères biodégradables, il y a les (PHA) qui sont des thermoplastiques aliphatiques et semi cristallins produits par fermentation bactérienne ils sont biocompatibles et bio résorbables [1], [2] dans cette grande famille PHA on s'intéresse à PHBHHx qui a une excellente biocompatibilité avec une variété de types cellulaires; donc été largement utilisés dans les dispositifs médicaux conventionnels et dans l'ingénierie tissulaire. En raison de sa bonne biocompatibilité.

L'huile d'olives est le produit méditerrané par excellence. On la trouve à travers l'histoire ; depuis la civilisation grecque jusqu'à nos jours. Elle est la principale source de la matière grasse du régime crétois ou du régime méditerranée qui sont bien connu pour leurs effets bénéfique sur la santé humaine. Chaque année les pays oléicole enregistrent des volumes importants de ce sous-produit. En moyenne ; le traitement de 100kg d'olive produits environ 35kg de grignon, 100 litres de margines et 25 kg de feuilles et brindilles annuellement

L'utilisation de grignons d'olives soit multiples au regard de leur composition chimique riche en huiles alimentaires, celluloses et matières azotées ils constituent néanmoins de sérieux problèmes pour l'environnement à travers leurs contenus nocifs en polyphénols qui sont des composés difficilement biodégradables. Toutefois, de par leur caractère lignocellulosique, les grignons d'olive sous forme de farine pourraient trouver application comme charge dans les biocomposites [3], [4].

La cellulose est le constituant majoritaire des parois cellulaires, ou elle assure le soutien des organismes végétaux, avec une teneur variant de 30% à 50%. Elle représente environ $1,5 \cdot 10^{12}$ tonnes dans la production totale annuelle de biomasse [5].

Les grignons d'olives rejeté dans la nature constituent une importante source de pollution environnementale. La valorisation de ces sous-produits contribuerait à limiter l'impact de cette industrie sur l'environnement. C'est pour cette raison que cette étude a été entreprise dans l'objectif de mettre à profit ce déchet en élaborant un matériau biocomposite à base du PHBHHx chargé de la farine de grignons d'olive. L'idée principale derrière l'incorporation de la cellulose extraite de la farine de grignons d'olive dans une matrice PHBHHx est de réduire le coût du matériau biocomposite, tout en produisant des matériaux avec des propriétés acceptables.

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre dresse une synthèse bibliographique qui traite essentiellement des constituants issus de ressources renouvelables (matrice et charge). Il est divisé en deux parties. Dans un premier temps, les biopolymères sont brièvement décrits et les principales caractéristiques et propriétés des PHA sont présentées. Dans la deuxième partie, quelques généralités sur les matériaux lignocellulosiques notamment la farine de grignons d'olive et la cellulose sont données. Ainsi qu'une revue bibliographique sur le biopolymère PHBHHx.

Le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés, les voies et les conditions de mise en œuvre ainsi que les différentes techniques expérimentales pour la caractérisation des biocomposites. (IRTF, DRX, ATG, teste d'absorption d'eau, analyse viscosimétrique, enfin la cinétique d'absorption d'eau).

Le troisième chapitre aborde l'ensemble des résultats obtenus et leurs discussions

La première consiste à l'étude structurale des biocomposites par IRTF et le taux de cristallinité par DRX.

La seconde partie est consacrée à l'étude des propriétés thermiques par Analyse thermogravimétrique (ATG).

La troisième partie consiste à l'étude de l'effet de la charge sur la masse molaire de PHBHHx par analyse viscosimétrique.

Et la dernière partie sera attribuée à l'étude de taux et la cinétique d'absorption d'eau des biocomposites.

Enfin, nous terminerons ce travail par une conclusion ainsi qu'une présentation de quelques perspectives.

I Etude bibliographique sur les matériaux lignocellulosique notamment la farine de grignons d'olive et le bio polymère telle que le PHBHHx

De nos jours, le plastique est utilisé de plus en plus et partout dans le monde. Il occupe même une place prépondérante dans la vie quotidienne que ce soit dans le GSM, la bouteille d'eau ou encore dans le simple emballage.

Mais au fil des années, la gestion des plastiques devenait problématique car même si les plastiques sont très faciles à construire, ils sont d'autant plus difficiles à faire disparaître. Ces déchets plastiques étaient devenus un vrai problème environnemental, c'est pourquoi il fallut y remédier. Et ainsi après d'innombrables recherches, on trouva la solution: Le plastique biodégradable. L'utilisation croissante de ces polymères biodégradables permettra à long terme de réduire la consommation de polymères d'origine pétrochimique [6].

I.1 Définition des biopolymères

Le terme biopolymère englobe aujourd'hui à la fois des polymères « issus de ressources renouvelables » et des polymères dits « biodégradables » [7].

Les **biopolymères** sont des polymères issus de la biomasse, c'est-à-dire produits par des êtres vivants (végétaux, algues, animaux, fongiques, etc.). Ce terme s'applique aussi bien aux polymères directement extraits de la biomasse (amidon, chitine, PHA) qu'à ceux obtenus par polymérisation d'un monomère naturel (PLA). Il ne garantit pas la biodégradabilité du matériau.

Les matériaux issus de ressources renouvelables ont été étudiés de façon intensive ces 20 dernières années, et ce pour deux raisons. Tout d'abord la prise de conscience générale de l'épuisement des stocks de pétrole, dont est issue la majorité des plastiques de commodité, a motivé la recherche de sources alternatives pour ces matériaux. Par ailleurs, les attentes de la société moderne vis-à-vis des matériaux plastiques ont évolué face aux problèmes environnementaux que posent ces composés (notamment la gestion des déchets) [7].

I.2 Les polymères biodégradables

Le terme polymère désigne une molécule de masse moléculaire élevée généralement organique ou semi-organique. Une macromolécule constituée d'un enchaînement d'un grand

nombre d'unités de répétition, d'un ou de plusieurs monomères, unis les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Un polymère biodégradable est formé de molécules qui peuvent être transformées en molécules plus petites et moins polluantes par des microorganismes vivants dans le milieu Naturel, tels que les bactéries, les champignons et les algues. Le résultat final de cette dégradation peut être de l'eau, du dioxyde de carbone dans un milieu aérobie ou du méthane en milieu anaérobie et en nouvelle biomasse [8].

Biodegradation  (CO₂, H₂O, CH₄, biomasses).

I.2.1 Différentes sources de polymères biodégradables

Les polymères biodégradables, peuvent être classés selon leur mode de synthèse et l'origine et la nature de la matière première[9].

On y dénombre quatre catégories différentes dont seules les trois premières catégories (a b c) sont obtenues à partir de ressources renouvelables (**Figure I.1**) :

- a-** Les polymères issus directement de la biomasse tels que les polymères d'agro ressources ou agro polymères, on trouve par exemple, les polysaccharides (amidon et ses dérivés, la cellulose, la chitine, le chitosane, la lignine) ou les protéines (animales ou végétales);
- b-** Les polymères obtenus par production microbienne ou fermentation ; cela concerne la famille des poly (hydroxyalcanoates) (PHA);
- c-** Les polymères synthétisés par voie conventionnelle et dont seuls les monomères sont obtenus à partir d'agroressources et/ou par biotechnologie, le membre le plus connu de ce groupe étant le poly (acide lactique) (PLA);
- d-** Les polymères dont les monomères et les polymères sont obtenus de façon classique, par synthèse chimique à partir de ressources fossiles. Il s'agit des polycaprolactones (PCL), polyesteramides (PEA) et différents copolyesters aromatiques ou aliphatiques.

Les matériaux polymères biodégradables, et plus particulièrement ceux obtenus à partir de ressources renouvelables, présentent actuellement un attrait indiscutable dans le cadre du développement durable. Ils connaissent un fort développement et cette croissance va se poursuivre dans le futur. Enfin ils peuvent être considérer comme une réponse aux limitations des ressources pétrochimique tout en participant à la réduction des émissions de CO₂ [7].

Néanmoins, l'utilisation industrielle massive des polymères biodégradables est freinée par plusieurs inconvénients, tels que les propriétés physiques parfois limitées jugées insuffisantes pour de nombreuses applications industrielles. Inconvénient majeur de ces biopolymères est leur coût de revient élevé (coût + faible production). Ils ne sont donc pas totalement destinés à remplacer massivement les matières plastiques conventionnelles [9].

I.2.2 Classification des polymères biodégradables

La figure I-1 montre la Classification des polymères biodégradables on peut classer ces derniers comme suite :

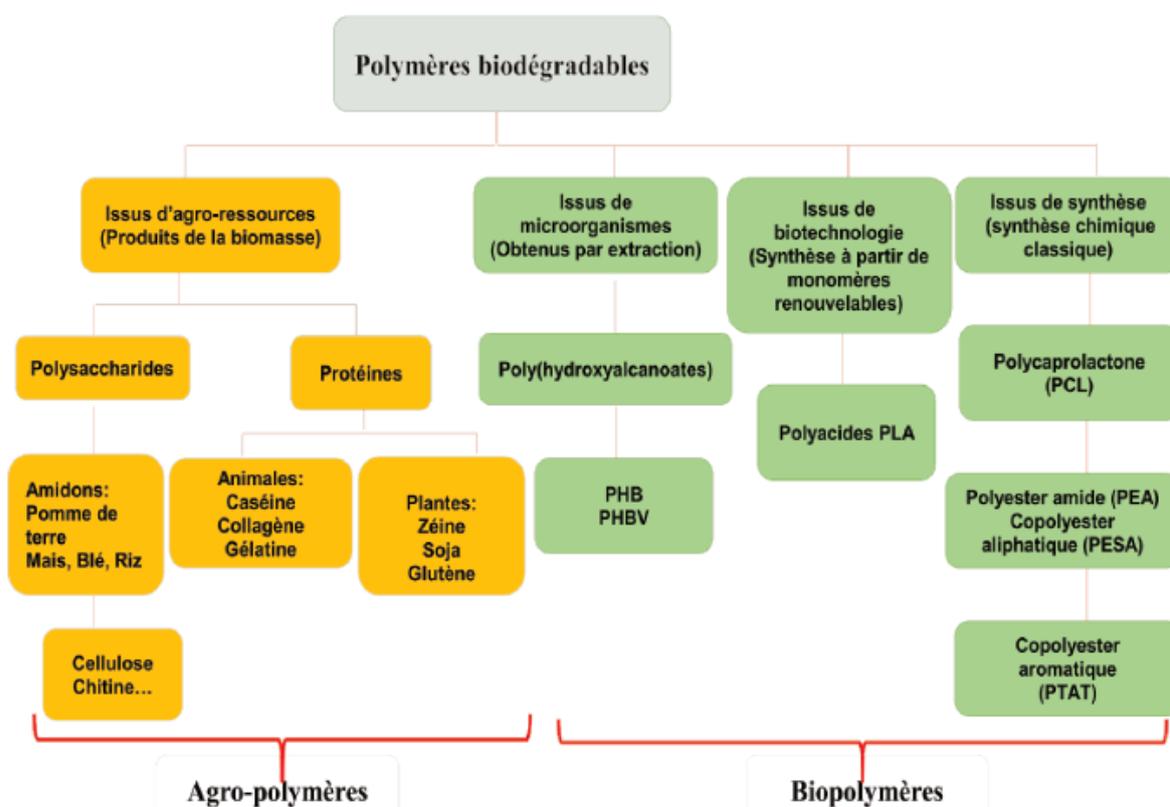


Figure I-1 Classification des polymères biodégradables [9]

I.2.3 Les polyhydroxyalkanoates (PHA)

Les polyhydroxyalkanoates (PHA) sont des polyesters linéaires produits dans la nature par fermentation bactérienne de sucres ou lipides. Ils sont produits par les bactéries pour stocker du carbone et de l'énergie.

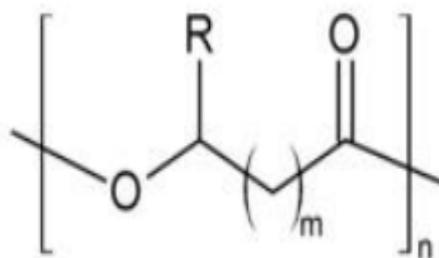


Figure I-2 Structure des polyhydroxyalkanoates (PHA) [10].

Les PHA les plus communs sont le poly (3-hydroxypropionate) connu aussi sous l'abréviation PHP, le poly (3-hydroxybutyrate) connu aussi sous l'abréviation PHB, Le poly (3-hydroxyvalérate) connu aussi sous l'abréviation PHV et le poly (3-hydroxyhexanoate) connu aussi sous l'abréviation PHH, **Tableau I-1** [10].

Tableau I-1 Différents types de polyesters et de PHA [10].

| Valeur de m | Nature de R | Nom du polyester/PHA |
|-------------|-----------------------------------|----------------------------|
| m = 0 | R = H | Acide poly glycolique |
| m = 0 | R = CH ₃ | Acide poly lactique |
| m = 0 | R = H | Poly (3-hydroxypropionate) |
| m = 1 | R = CH ₃ | Poly (3-hydroxybutyrate) |
| m = 1 | R = C ₂ H ₅ | Poly (3-hydroxyvalérate) |
| m = 1 | R = C ₃ H ₇ | Poly (3-hydroxyhexanoate) |

Ces polyesters apparaissent prometteurs pour trois raisons :

- Ils sont synthétisés par des bactéries à partir de ressources renouvelables ;
- Ils peuvent servir à la fabrication d'emballages ;
- Ils sont totalement biodégradables

Les PHA ont comme avantages d'être biodégradables/compostables, biocompatibles et semi cristallins. Par contre, ils ont comme désavantages d'avoir une faible stabilité thermique, d'être un matériau très cassant et d'avoir une mise en œuvre délicate sur équipements classiques [11].

I.2.3.1 Propriétés des PHA

Les PHA sont des polymères thermoplastiques. Leurs propriétés diffèrent en fonction de leur composition chimique. Certaines des caractéristiques générales de PHA sont résumées comme suit :

- Insolubles dans l'eau et relativement résistants à la dégradation hydrolytique en conditions neutres ; pauvre résistance aux acides et aux bases.
- Bonne résistance aux UV mais pauvre résistance aux acides et aux bases.
- Soluble dans le chloroforme et autres hydrocarbures chlorés.
- Biocompatibles et de là convenable pour des applications médicales.
- Plus denses que l'eau, facilitant leur biodégradation anaérobie dans les sédiments.
- Non toxiques
- Moins collants que les polymères traditionnels à l'état fondu [12].

Tableau I-2 Propriétés moyennes des PHA [12].

| | |
|----------------------------------|---------|
| Température de fusion T_m (°C) | 160-175 |
| Degré de cristallinité (%) | 40-60 |
| Module de Young (GPa) | 1-2 |

I.2.3.2 Applications et perspectives PHA

La littérature souligne que le PHA est un polymère très prometteur pour une large gamme d'applications. Par exemple, il a de meilleures propriétés barrière et résistance à la traction que d'autres biopolymères plus répandus tels que le PLA. En dépit de sa fragilité, de grands progrès ont été réalisés récemment via la formulation du PHB conduisant à des profils mécaniques fortement améliorés de même qu'une mise en œuvre acceptable par extrusion ou injection, par exemple. Néanmoins, des limitations persistent encore telles que le coût élevé du PHA commercial et la disponibilité sur le marché limitée.

Cela dit, les principales applications du PHA sont :

- Les films d'emballage (pour emballages alimentaires) : sacs, casiers, revêtements papier ;
- Support biodégradable ;
- Articles jetables ;

➤ Applications dans le domaine biomédical [13], : dévions orthopédiques, , application vasculaire, Création de tissus, sutures , œsophage artificiel, conduit pour la croissance de nerfs.

➤ Matériaux de départ pour composés chiraux;

On utilise aussi les PHA dans la fabrication des fils résorbables, dans cette famille on trouve l'acide poly glycolique PGA (PolyGlycolic Acide). Cette suture est principalement réalisée pour les interventions sur des tissus internes. Ces Fibres polymères permettant d'avoir des fils moins chers, de manipulation plus facile, d'une meilleure biocompatibilité [14].



Figure I-3 Utilisation de PGA pour la fabrication des fils de sutures

I.3 Poly (3-hydroxybutyrate-3-Co-hydroxyhexanoate) PHBHHx.

Le poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) [P (3HB-co-3HHx)], dont la structure chimique est représentée sur la **Figure I-4**, est produit par plusieurs espèces de bactéries, telles que *Cupriavidus necator* et *Aeromonas caviae*, comme composés de stockage d'énergie dans leurs cellules [15].

Les copolyesters constitués de 3-hydroxybutyrate (3HB) et de 3-hydroxyhexanoate (3HHx) (PHBHHx), un nouveau type de matériau biodégradable, a récemment reçu une attention considérable en raison de son environnement prometteur, applications pharmaceutiques et biomédicales [16]. Dans comparaison avec l'homopolymère PHB, son copolymère PHBHHx avec 3- hydroxyhexanoate (HHx) unité montre de façon inattendue ductile et caractéristique difficiles qui rappelle les polyoléfines classiques comme polypropylène et polyéthylène [17].

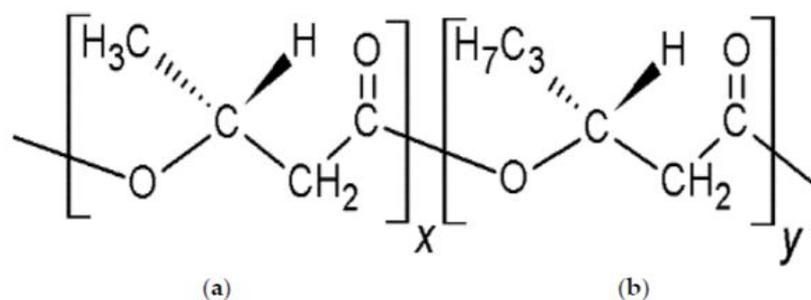


Figure I-4 Structure chimique de PHBHHx (a) hydroxybutyrate (3-HB); (b) 3-hydroxyhexanoate (3-HHx) [17].

Les propriétés du matériau sont fortement liées à la fraction 3HHx incorporée dans la chaîne moléculaire du poly (hydroxybutyrate) (PHB). Lorsque la fraction 3HHx augmente, la cristallinité et le point de fusion de PHBHHx diminuent, la flexibilité et la tractabilité augmentent. PHBHHx de différentes fractions 3HHx peut répondre à différentes demandes d'application commerciale, et de recherche [18].

I.3.1.1 Principales voies de synthèses de PHA

Le procédé industriel d'obtention des PHA a lieu en deux étapes : la fermentation bactérienne, puis l'extraction et la purification. Deux méthodes différentes peuvent être utilisées afin de récupérer le polymère. La plus conventionnelle est l'extraction du PHA des cellules à l'aide de différents solvants. Le second protocole consiste à traiter les cellules bactériennes avec un cocktail d'enzymes afin de solubiliser et retirer les composants cellulaires autres que le PHA en laissant le polymère intact le polymère obtenu est ensuite purifié [19].

Enfin, on peut noter que la majorité des PHA peuvent être obtenus par synthèse chimique classique à partir de lactones substituées [20]. La voie chimique étant minoritaire, nous ne détaillerons les propriétés que du *PHBHHx issu du procédé de fermentation*.

I.3.1.2 Synthèse de PHBHHx à partir d'huile végétale

La synthèse de PHBHHx à partir d'huile végétale a été démontrée avec des souches recombinantes de *Ralstonia eutropha* exprimant des PHA synthases hétérologues capables d'incorporer HB et HHx dans le polymère. Avec ces souches, cependant, des acides gras à chaîne courte doivent être inclus dans le milieu pour générer du PHA avec une teneur élevée

en HHx. *Charles. F et al* [21] a conçu deux souches qui accumulent des niveaux élevés de P (HB- co-HHx) avec une teneur significative en HHx directement à partir de l'huile de palme, l'une des huiles végétales les plus abondantes au monde Dans les fermentations à l'huile de palme, une souche a accumulé 71% de son poids sec cellulaire sous forme de PHA avec 17% mol HHx, tandis que l'autre souche a accumulé 66% de son poids sec cellulaire sous forme de PHA avec 30% mol HHx.

I.3.1.3 Propriétés du PHBHHx

Nous avons vu qu'il existe un grand nombre de PHA différents. Leurs propriétés varient selon leur composition, mais la plupart des grades de PHA se rapprochent des polyoléfinés. Dans cette partie, nous nous intéresserons essentiellement aux propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques des PHBHHx.

a) Propriétés thermiques et cristallisation

Doi et al. [22] ont étudié la structure et les propriétés physiques de PHBHHx contenant de 0 à 25 % en mol de comonomères hydroxyhexanoates (HHx). Ils ont montré que la température de fusion (T_m) diminue de 177 à 52°C lorsque la fraction de comonomères HHx augmente de 0 à 25 %. Dans le même temps, la température de transition vitreuse (T_g) diminue de 4 à -4°C. La cristallinité de PHBHHx a diminué de 60% à 26% avec l'augmentation de la fraction molaire HHx de 0 à 17 mol% ces avantages rendent PHBHHx facile à traiter.

Tableau I-3 Propriétés thermique de PHBHHx à différents fraction de HHx [20].

| Matériels | T_g (C°) | T_m (C°) | ΔH_m (J/g) | X_c (%) |
|---------------|------------|------------|--------------------|-----------|
| PHB | 4,71 | 175 | 95 ,34 | 65 |
| 4%HHx | 4 ,06 | 174 | 93,62 | 64 |
| 6%HHx | -1 | 128 ,143 | 37,4 | 25,5 |
| 8%HHx | 1,88 | 132,8 | 41 | 28 |
| 12%HHx | 1,82 | 114 | 28 ,78 | 20 |

b) Propriétés rhéologiques

L'étude des propriétés rhéologiques à l'état fondu des PHA est importante, et ce à plusieurs titres. D'une part, elle permet de connaître le comportement rhéologique de cette famille de polymères afin d'optimiser les conditions de mise en œuvre. D'autre part, les mesures rhéologiques sont un moyen de déterminer la cinétique de dégradation, car les propriétés rhéologiques sont très dépendantes de la masse molaire. Un des principaux inconvénients des PHA est leur faible stabilité thermique. En effet, ils se dégradent rapidement aux températures classiques de mise en œuvre à l'état fondu [23].

Les propriétés rhéologiques en régime dynamique et la cinétique de dégradation thermique du PHBHHx, un des copolymères de la famille des « Nodax », ont également été étudiées.

c) Propriétés mécaniques

La famille de polyesters PHA offre une grande variété de matériaux polymères possédant des propriétés variées, allant de plastiques durs cristallins aux caoutchoucs élastiques [24].

Le membre le mieux étudié de cette classe de PHA est le poly (3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyhexanoate) a une température de fusion (T_m) plus basse, un module d'Young plus bas et un allongement à la rupture plus long que le PHB [25]. Cela signifie que P (HB- co- HHx) est un plastique plus souple que le PHB [21].

Tableau I-4 Propriétés mécanique du PHBHHx et de PHB tirées dans la littérature [24].

| Echantillon | Module de Young's (MPa) | Allongement à la rupture (%) | Résistance à la Traction (MPa) |
|--------------------|--------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| PHB | 3500 | 4 | 40 |
| PHB -12%HHx | 134.8 | 107.7 | 4.5 |
| PHB-20%HHx | 100 | 850 | 20 |

c) Étude de mouillabilité

Plusieurs études montrées que le copolymère PHBHHx a différentes fraction (% HHx) plus hydrophobe que PHB.

Xiang-Hua Qu et al [26] ont montré que l'angle de contact de l'eau avec le PLA était significativement plus bas que tous les films PHBHHx testés **Tableau I-5**. PHBHHx expositions comportement hydrophobe puisque les valeurs obtenues étaient toutes autour de 80°. En outre, aucune différence significative n'a été observée parmi PHBHHx contenant différents HHx [27].

Tableau I-5 Angles de contact avec l'eau des films d'essai [27].

| Échantillons | Angle de contact de l'eau (deg) |
|--------------|---------------------------------|
| PLA | 69.0372±05 |
| PHB | 79.4471±11 |
| 4%HHx | 81.7571±54 |
| 8%HHx | 81.5371±76 |
| 12%HHx | 79.1471±76 |
| 20%HHx | 80.8172±08 |

Ya-WuWang et al [28] ont montré qu'avec l'augmentation du contenu HHx, les films PHBHHx sont devenus moins poreux sur la surface.

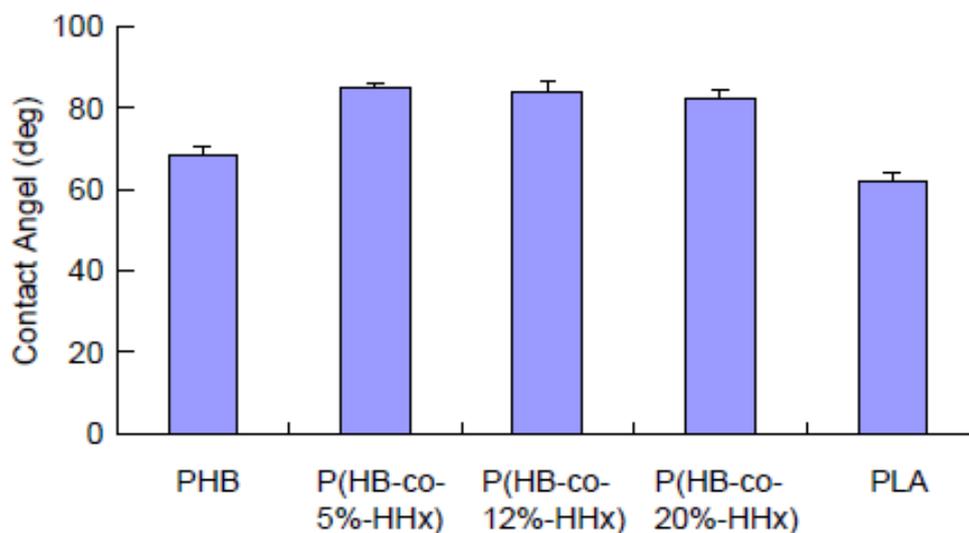


Figure I-5 Angles de contact des films en PLA, PHB et PHBHHx [28]

I.3.1.4 Applications du PHBHHx

En raison des bonnes propriétés thermiques et mécaniques du PHBHHx, ces dernières confèrent au PHBHHx des domaines d'application tel que:

- PHBHHx en tant que transporteurs de médicaments biodégradables
- produits jetables comme des rasoirs, des couches, des sacs de courses.
- le domaine de l'agriculture, avec la production de films de paillage biodégradables
- La fabrication des fils de suture.
- La médecine

La médecine Constitue un autre champ d'application important de PHBHHx telle que l'ingénierie tissulaire (implants, valves cardiaques, guides, support de régénération osseuse ou cartilagineuse...) ou le relargage contrôlé de principes actifs [14].

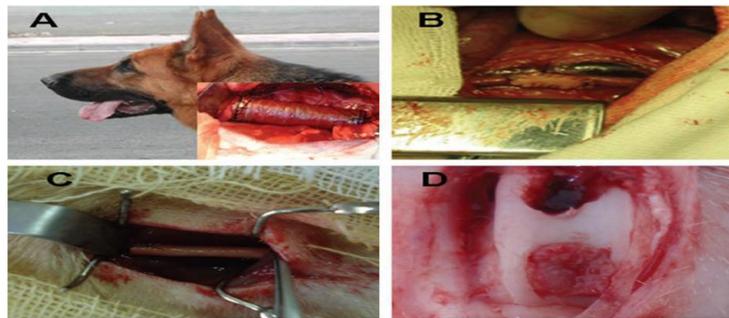


Figure I-6 Différentes applications des PHBHHx dans l'ingénierie tissulaire : (A) oesophage artificiel, (B) greffon vasculaire, (C) conduit pour la croissance de nerfs, (D) cartilage artificiel [14].

En vue d'une utilisation optimale des biopolymère, ceux-ci doivent présenter des propriétés égales, voire supérieures, aux plastiques traditionnels tout en étant compétitifs. Certaines propriétés sont loin d'être idéales tout comme le prix de revient qui est parfois peu attrayant. C'est pourquoi il semble intéressant de combiner certains de ces biopolymère au sein de mélanges ou de composites, tout en continuant à développer la recherche d'autres biopolymères [4].

I.4 La biomasse

La biomasse est l'ensemble de la matière vivante c'est-à-dire d'origine biologique, à l'exception des matières géologiques ou fossiles, ce qui s'applique à une large variété de produits organiques. Elle est essentiellement composée de carbone (~ 50%), d'oxygène (~40%), d'hydrogène (~ 6%), d'une faible part d'azote (de 0,4 à 1,2 %) et de matières minérales (calcium, silicium, potassium) [29]. Les polymères issus de la biomasse peuvent être regroupés en deux grandes familles, les polymères issus directement d'organismes vivants et les polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. On trouve dans la première catégorie, des polymères tels que les polysaccharides, les protéines ou la lignine. La deuxième catégorie comprend des polymères formés à partir de la polymérisation de monomères d'origine naturelle, comme l'acide poly lactique (PLA) obtenu à partir de glucose. Nous pouvons aussi placer dans cette deuxième catégorie certains polymères produits par des bactéries. Dans des conditions particulières, notamment une déficience en azote et carbone, certains micro-organismes sont capables de stocker différents composés pour produire des Chaînes polymères, par exemple les polyhydroxyalkanoates (PHA).

Le marché des bioplastiques ne représentait en **2009**, avec **500 000** tonnes, que 0,2% du marché globale des matières polymères. Les perspectives dans ce secteur prévoient une augmentation de la capacité de production des bioplastiques pour atteindre **4,5** millions de tonnes à l'horizon **2020** [30]. La biomasse végétale est principalement constituée de cellulose, hémicelluloses et lignine. Dans la suite de cette revue bibliographique nous allons principalement nous intéresser à ces composés.

I.5 Matière ligno-cellulosique

La matière ligno-cellulosique est constituée de trois composants majeurs: la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Elle représente la plus grande majorité de la biomasse.

En moyenne, la matière ligno-cellulosique contient 40% 60% de cellulose, 20%-40% d'hémicelluloses et 10%-25% de lignine. On estime que la quantité de biomasse synthétisée chaque année est de l'ordre de 300 milliards de tonnes [31].

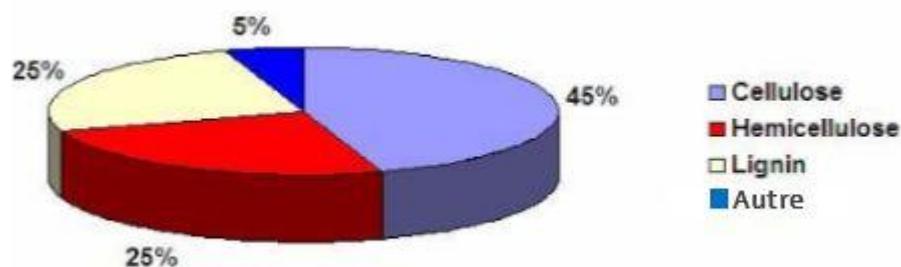


Figure I-7 la composition de la matière lignocellulosique.

I.5.1 Fibres végétales : structure et composition

Les fibres végétales naturelles peuvent être décrites comme des composites où les fibrilles de cellulose jouent le rôle de renfort dans une matrice composée principalement d'hémicelluloses et de lignine. **Figure I-8.** Les fibres végétales, quelle que soit leur origine, arbres ou plantes annuelles, ont toutes la même structure de base. La paroi primaire, qui apparaît en premier lors de la croissance de la plante, est constituée d'une faible quantité de cellulose (~8-15%) dans un arrangement désordonné des microfibrilles. La paroi secondaire contient une plus grande part de cellulose disposée de manière plus organisée. Les microfibrilles sont orientées suivant un angle, appelée angle microfibrillaire, par rapport à l'axe longitudinal de la fibre [32].

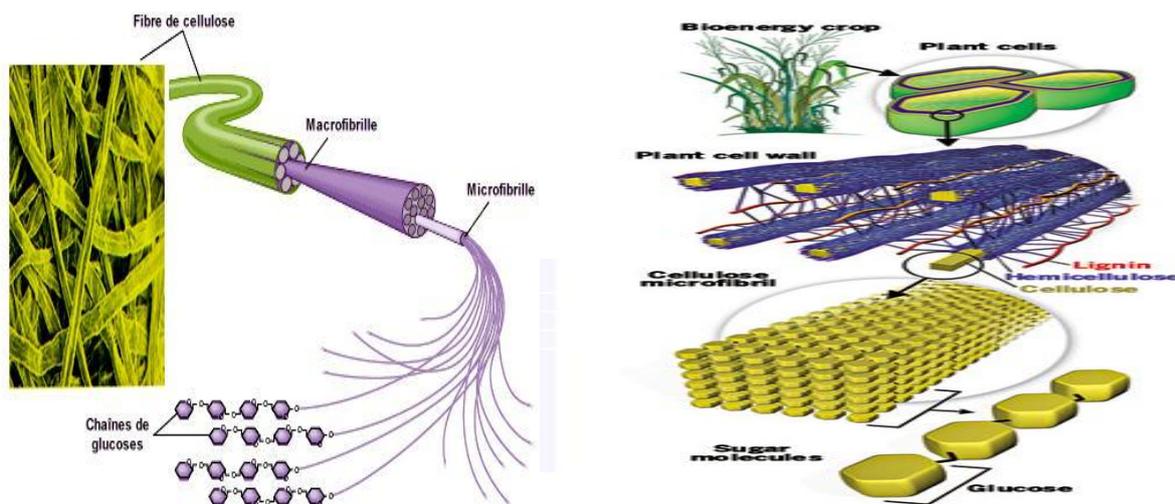


Figure I-8 Structure des matériaux lignocellulosiques.

A l'état naturel, les fibres sont liées entre elles par une interaction des lignines et des hémicelluloses : la lignine joint les fibres de bois entre elles, les hémicelluloses lient la cellulose et les lignines. Un réseau supplémentaire de pectines augmente la complexité de la matrice.

I.5.2 La Cellulose

La cellulose est identifiée en 1838, par le chimiste français *Anselme Payen* qui découvre après le traitement à l'acide ou à l'ammonium de différents végétaux qu'un composé fibreux peut en être extrait dans l'eau ou l'alcool. La cellulose est cependant déjà utilisée depuis des milliers d'années pour la fabrication de papier et de textile (coton).

L'utilisation de la cellulose en tant que produit chimique ou matériau démarré en 1870 avec la fabrication du premier polymère thermoplastique, le celluloid (nitrate de cellulose + camphre).

D'un point de vue chimique, la cellulose est un Polysaccharide dont l'unité répétitive est le glucose, un sucre à 6 carbones. Une chaîne de cellulose est constituée de plusieurs centaines d'unités glucose liées entre elles par une liaison glycosidique β - (1,4) [33].

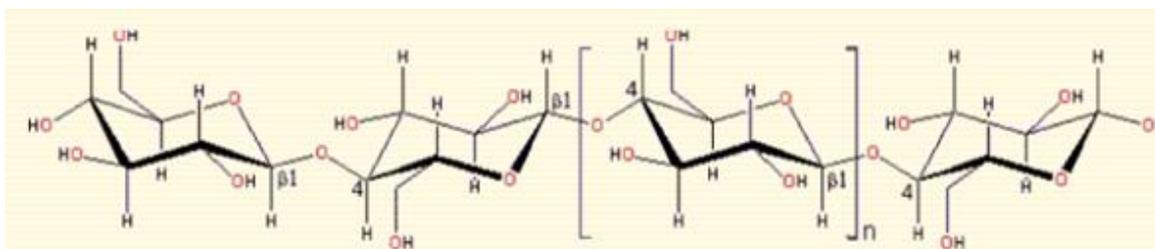


Figure I-9 Structure moléculaire de la cellulose

1) Structure de la cellulose

La structure de la cellulose est composée d'un assemblage de microfibrilles qui sont constituées d'une partie cristalline ordonnée et d'une partie amorphe plus sensible aux agressions physiques et chimiques. Par hydrolyse acide des zones Amorphes de la cellulose extraite des parois végétales, on peut récupérer la partie cristalline Aussi appelée whiskers de cellulose. C'est en 1983 qu'une équipe de chercheur isole pour la première fois des

microfibrilles de cellulose en utilisant un homogénéiseur sur une solution diluée de fibre de cellulose. Après plusieurs passages dans l'homogénéiseur la viscosité de la solution augmente fortement, l'analyse par microscopie Électronique à balayage met en évidence un ensemble de microfibrilles isolées. Ces deux entités, whiskers et microfibrilles de cellulose sont utilisées dans la préparation de nanocomposite [31].

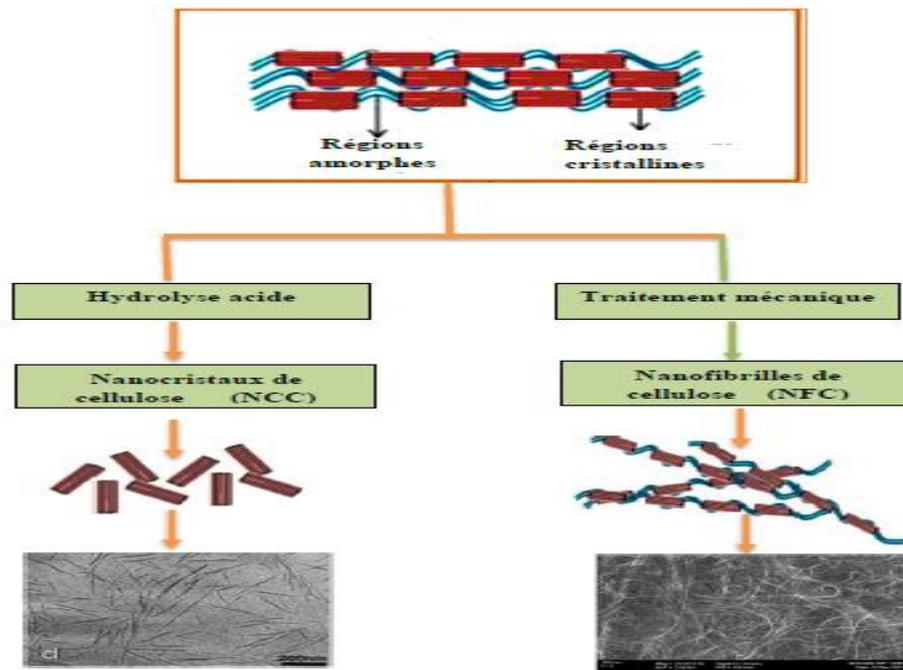


Figure I-10 Microfibrilles de cellulose et Whiskers de cellulose

Grâce à sa grande cohésion, la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants [34]. La cellulose avec ses trois fonctions hydroxyles par unité glucopyranose est sensible à l'eau, dégradable et d'une grande réactivité chimique [35]. La cellulose est de nature très hydrophile. Ce remplacement d'une partie des interactions inter-chaînes par des liaisons hydrogènes entre la cellulose et l'eau provoque une plastification du matériau et donc une diminution de ses caractéristiques mécaniques [34].

2) Isolation et caractérisation de la cellulose

➤ Prétraitement de la biomasse lignocellulosiques: isolation de la cellulose

Le prétraitement de la biomasse lignocellulosiques a pour objectif de rendre la cellulose plus accessible à d'ultérieures réactions chimiques. Pour cela, plusieurs paramètres peuvent rentrer en jeu.

- Abaissement de la teneur en lignine et hémicelluloses du substrat solide,
- Diminution du taux de cristallinité de la cellulose et/ou augmentation de la surface spécifique de la matrice solide [36].

Tableau I-6 Procèdes de prétraitements de la biomasse lignocellulosique [36].

| | |
|----------------------------------|---|
| Procédé physique | ± Broyage mécanique (fragment < 2 mm) ± Thermolyse (chauffage à $T < 200^{\circ}\text{C}$ suivi d'une hydrolyse chimique) |
| Procédés thermo-physico-chimique | ± Thermo-hydrolyse (cuisson sous forte pression (5MPa) à 200°C pendant 15 à 60 min, permet la solubilité de la lignine et des hémicelluloses). ± Explosion à la vapeur (injection de vapeur à haute pression pendant quelques seconds suivis d'une détente brutale à pression atmosphérique) ± procédés AFEX (Ammonia Fiber Explosion) |
| Procédés physicochimique | ± Hydrolyse à l'acide dilué ± Prétraitement en milieu alcalin (solubilisation quasi-totale de la lignine et d'une partie des hémicellulose, gonflement des fibres de cellulose). ± Procédés Organosolv (solubilisation et extraction de la lignine et des hémicellulose dans un mélange de solvants). ± Procédés d'oxydation chimique ± Procédés biologique (enzymes de type peroxydase ou champignons lignolytiques) |

4) Applications de la cellulose

La cellulose est une importante matière première industrielle. Elle sert :

- ✓ soit sous forme de fibres brutes à la fabrication de pâte à papier, soit pâte mécanique qui inclut la cellulose, l'hémicellulose et la lignine du bois, soit pâtes chimiques qui contiennent des fibres de cellulose uniquement ;
- ✓ soit, après transformation dans l'industrie chimique :
 - à la fabrication de fibres textiles artificielles : acétate de cellulose, viscose, rayonne, modal... Ces fibres de cellulose artificielles sont de plus des précurseurs pour la fabrication de fibres de carbone thermiquement isolantes utilisées comme renfort des matériaux de protection thermique de l'industrie aérospatiale,
 - de produits divers : acétate de cellulose, cellophane, celluloid, rhodoïd, collodion....,
 - d'explosifs : nitrate de cellulose (nitrocellulose),
- ✓ sous forme microcristalline, elle peut servir de liant pour fabriquer des comprimés à partir de poudre ;

- ✓ elle est aussi utilisée pour la fabrication de feuilles à rouler transparentes, ressemblant à du film plastique, sous la marque Aleda par exemple.
- ✓ Elle peut servir comme agent permettant une rétention d'eau dans les zones arides pour des fins agricoles.

I.5.2 L'oléiculture en Algérie

1. Superficie plantées

L'oléiculture est la première richesse arboricole de l'Algérie. Elle constitue une source de subsistance pour de nombreuses familles. L'oliveraie occupe 45% du verger arboricole total et compte 32 millions d'arbres dont 80% sont destinés à la production d'huile d'olive estimée à 55.000-70.000 tonnes/an Le potentiel oléicole est concentré dans les régions montagneuses et se répartit principalement dans trois régions : le Centre nord, principalement Tizi-Ouzou, Bouira et Bejaia avec 54,3 % de la surface totale, l'Est (Jijel, Guelma, Skikda, et Mila) avec 28,3 % et l'Ouest qui occupe à peine 17% (Tlemcen, Sig et Mascara) [37].

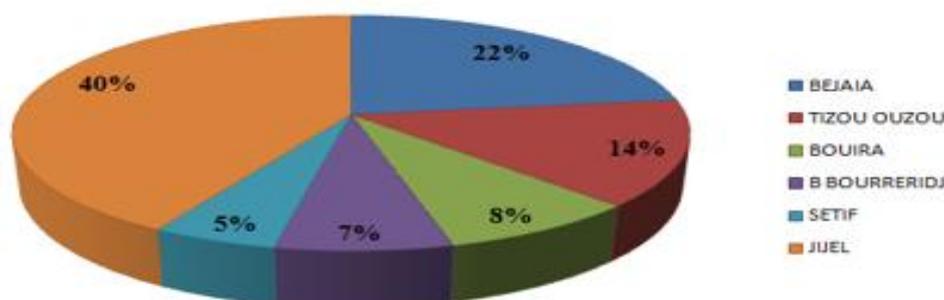


Figure I-11 Répartition des zones géographique de l'oléiculture algérienne.

I.6 Fabrication de l'huile

La méthode de **fabrication de l'huile d'olive vierge extra pression à froid** se décline en différentes étapes. Aujourd'hui le processus de trituration est moderne, mais rappelons qu'il y a quelques années en arrières, le **Moulin traditionnel** avec les meules en granit était encore utilisé [57].

I.6.1 Les principaux sous-produits

I.6.1.1 Définitions

Il est important de définir les différents sous-produits car il existe une certaine confusion dans les publications qui ne permet pas toujours d'identifier clairement de quel sous-produit il s'agit. L'on distinguera donc:

a) Les sous-produits d'huilerie:

- Le grignon brut: c'est le résidu de la première extraction de l'huile par pression de l'olive entière, ses teneurs relativement élevées en eau (24%) et en huile (9%) favorisent son altération rapide lorsqu'il est laissé à l'air libre.
- Le grignon épuisé: c'est le résidu obtenu après déshuilage du grignon brut par un solvant, généralement l'hexane.
- Le grignon partiellement dénoyauté: résulte de la séparation partielle du noyau de la pulpe par tamisage ou ventilation.
- il est dit "gras" si son huile n'est pas extraite par solvant.
- il est dit "dégraissé ou épuisé" si son huile est extraite par solvant.
- La pulpe d'olive: c'est la pâte obtenue lorsque le noyau a été séparé de la pulpe préalablement à l'extraction de l'huile. Elle est riche en eau (60%) et de conservation très difficile.
- les margines: c'est le résidu liquide aqueux brun qui s'est séparé de l'huile par centrifugation ou sédimentation après le pressage

I.6.1.2 Estimation des quantités de sous-produits obtenues (grignons d'olive)

En adoptant la valeur moyenne de 35% pour le pourcentage de grignons bruts par rapport aux olives traitées on peut estimer la production mondiale de grignons bruts à environ de 900 000 tonnes [38].chaque année les pays oléicole enregistrent des volumes importants de ce sous-produit. En moyenne ; le traitement de 100kg d'olive produits environ35kg de grignon, 100 litres de margines et 25 kg de feuilles et brindilles annuellement [39].



Figure I-21 Le rejet des grignons d'olives.

I.7 Composition de l'olive

L'olive est une drupe, sa composition physique est indiquée dans la **Figure 9**:

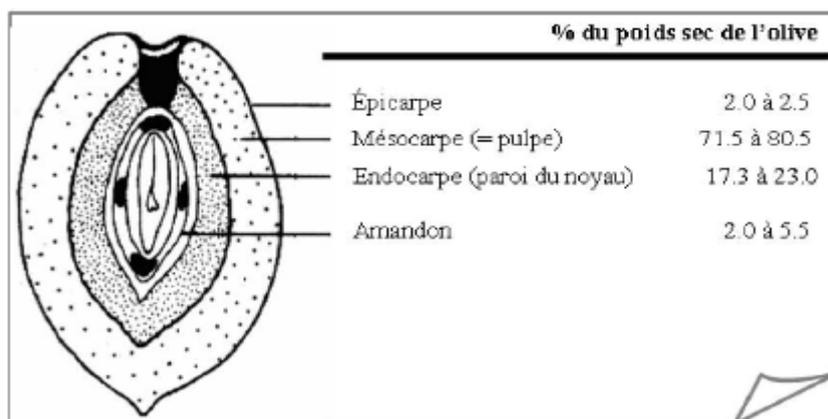


Figure I-22 Composition physique de l'olive.

I.7.1 Composition chimique de l'olive :

Afin de comprendre plus facilement les variations de composition chimique des différents types de grignons il peut être utile de rappeler (**Tableau I-7**) la composition chimique des différents composants de l'olive [38] :

Il est clair que la partie la plus riche en huile est le mésocarpe (ou pulpe), et celle plus riche en cellulose brute l'endocarpe (ou noyau)

Tableau I-7 La composition chimique de l'olive [38]

| Partie | Matières Azoté totale | Matières grasses | Cellulose brut | Matières minérales | Extractif non azoté |
|------------------------------------|-----------------------|------------------|----------------|--------------------|---------------------|
| Epicarpe | 9.8 | 3.4 | 2.4 | 1.6 | 82.8 |
| Mésocarpe | 9.6 | 51.8 | 12 | 2.3 | 24.2 |
| Endocarpe (noyau et amande) | 1.2 | 0.8 | 74.1 | 1.2 | 22.7 |

I.7.2 Composition chimique des grignons:

Contrairement aux autres tourteaux oléagineux les grignons bruts sont pauvres en matières azotées et riches en cellulose brute. Ils restent relativement riches en matières grasses. L'épuisement par les solvants diminue la teneur en matières grasses et augmente les autres teneurs. Le dénoyautage partiel par tamisage ou ventilation réduit les teneurs en cellulose brute [38].

Tableau I-8 Composition chimique indicative des différents types de grignons [38].

| Type | Matière sèche | Matière minérale | Matière Az totale | Cellulose brut | Matière grasses |
|---------------------------|---------------|------------------|-------------------|----------------|-----------------|
| Grignons brut | 75-80 | 3-5 | 5-10 | 35-50 | 8-15 |
| Gr.gras.part dénoyauté | 80-95 | 6-7 | 9-12 | 20-30 | 15-30 |
| Grignons épuisé | 85-90 | 7-10 | 8-10 | 35-40 | 4-6 |
| Gr.épuisé. part dénoyauté | 85-90 | 6-8 | 9-14 | 15-35 | 4-6 |
| Pulpe | 35-40 | 3-8 | 9-13 | 16-25 | 26-33 |

Plus simplement, on peut considérer que le grignon est composé par une fraction riche en lignine provenant des fragments de noyaux, et l'autre renfermant principalement des glucides, comme la cellulose et l'hémicellulose et, dans une moindre mesure, des protéines et de l'huile résiduelle qui dépend de la technique d'extraction [39].

Tableau I-9 montre que la lignine représente entre le tiers et la moitié de la masse des grignons d'olives.

Tableau I-9 Composition de grignons d'olives en hémicellulose, cellulose et lignine dans la Littérature [4], [40].

| Auteurs | Hémicellulose (%) | Cellulose(%) | Lignine(%) |
|------------------------------------|--------------------------|---------------------|-------------------|
| Demirbas, 2004 | 23.6 | 24 | 48.4 |
| Jauhiainen <i>et al</i> 2005 | 44 | 44 | 45 |
| Gracia-Ibanez <i>et al</i> 2006 | 21.5 | 24.3 | 38 |
| Kaci <i>et al</i> 2007 | 22 | 39 | 20.5 |
| Berthet <i>et al.</i> 2015 | 10 | 38 | 49 |

I.8 Valorisation des grignons d'olives

Les grignons d'olives sont disponibles en quantités importantes dans tout le bassin méditerranéen. Son rejet dans la nature constitue une importante source de pollution environnementale (pollutions des cours d'eau, nappes phréatiques, sols, etc.).

La valorisation de ces sous-produits contribuerait à limiter l'impact de cette industrie sur l'environnement.

- La première étape de valorisation des grignons bruts, quand ils ne sont pas destinés à la fermentation, *est l'extraction de l'huile résiduelle par solvant*. Cette technique permet la récupération d'au moins 6% d'huile alimentaire appelée souvent « huile de grignons ».

Les grignons épuisés constituent, entre autre une matière première pour la production du furfural. En effet, les débris de coques sont assez riches en pentosanes (hydrates de carbone complexes) qui, par hydrolyse, engendrent des pentoses et après dessiccation du furfural. La même réaction produit du méthanol et de l'acide acétique [39].

- Dans le domaine agricole, les grignons d'olives peuvent être employés comme fertilisant, après avoir subi un pré décomposition ou un compostage pour faciliter sa dégradation et

éliminer ses effets phytotoxiques [39]. Par ailleurs l'analyse de la composition de cendres issus de la combustion des grignons d'olives permet de les utiliser comme un fertilisant [41].

- Mieux encore, ce sous-produit de l'industrie oléicole peut être utilisé en tant qu'aliment pour bétail. Les grignons épuisés tamisés (sans noyaux), sont de conservation facile et ont une meilleure valeur alimentaire. Ils constituent des réserves alimentaires disponibles pendant les périodes de disette [39].
- La biosorption des métaux lourds et de phénols par les grignons d'olives est une technologie alternative dans le traitement des eaux usées et de la margine [42]. Cette technique remplace les méthodes conventionnelles qui sont très chères et peu efficaces.

Pagnanelli et al. [43], a conclu que les grignons d'olives ont une capacité élevée de rétention de plusieurs métaux à savoir, le cadmium, le plomb, le zinc, etc.

Cela dit, 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. Les trois principales conversions thermochimiques des grignons d'olives couramment développées correspondent à la combustion, la pyrolyse, et à la gazéification.

En Algérie, la majeure quantité des grignons d'olives servent à alimenter les chaudières ou carrément incinérées dans la nature en provoquant des désagréments majeurs pour l'environnement. En réalité le grignon d'olive est un combustible de valeur calorifique moyenne (2950 Kcal/kg). Cette quantité de chaleur est apportée principalement par la coque qui représente 60% du total et qui a un pouvoir calorifique relativement élevé (4000 Kcal/kg). La pulpe n'apporte que peu de calories.

Différentes méthodes de traitement biologique et chimique, ont été employées par élimination ou transformation des résidus d'huile d'olives. Néanmoins, aucune de ces approches ne paraît une solution viable [44].

C'est pour cette raison que cette étude a été entreprise dans l'objectif de mettre à profit ce déchet en élaborant un matériau biocomposite à base du PHBHHx chargé de la farine de grignons d'olive. L'idée principale derrière l'introduction de la farine de grignons d'olive dans une matrice PHBHHx est de réduire le coût du matériau biocomposite, tout en produisant des matériaux avec des propriétés acceptables.

Cependant, l'association de charges lignocellulosiques avec des polymères (biodégradables ou non) pour la fabrication des matériaux composites pose plusieurs problèmes :

- Les caractéristiques d'adhésion entre la matrice et la charge peuvent donner des composites de piètre qualité.
- La dispersion de la charge dans la matrice est délicate. Les interactions entre les particules de la charge résultant des liaisons hydrogènes entraînent une non-uniformité de la dispersion des particules de la charge au sein de la matrice.

I.9 Méthodes d'élaboration des microbiocomposites à base de polymères biodégradables/charge lignocellulosique

Plusieurs voies d'élaboration sont possibles pour réaliser des composites, notamment, la voie solvant, in-situ et voie fondu.

a) Voie solvant

Dans ce procédé, la charge et le polymère sont mis en solution dans un même solvant. Il faut donc choisir judicieusement le solvant pour qu'il puisse, d'une part pénétrer dans l'espace inter lamellaire de l'argile, et d'autre part être un bon solvant du polymère (pouvoir de séparation des chaînes optimal) [45]

b) Mélange à l'état fondu

Le mélange à l'état fondu consiste donc à mélanger le polymère à l'état fondu avec la charge lignocellulosique traitée. C'est le principe de synthèse des nanocomposites qui intéresse le plus les industriels.

Cette technique ne nécessite pas de solvant et elle utilise des machines courantes de mise en œuvre (extrudeuses et mélangeurs) [46].

c) Polymérisation in-situ

Le procédé consiste à l'introduction de l'argile dans un monomère liquide ou en solution .le monomère va pénétrer dans l'espace entre les feuillets par diffusion [47].

I.10 Revue bibliographique sur le PHBHHx

Ya-Wu Wang et al. [28] ont préparé des films en (PHB), (PHBHHx) à 5%, 12% et 20% hydroxyhexanoate (HHx), pour une application biomédicale en comparaison avec poly (l-Lactique) (PLA). Avec l'augmentation de la teneur en HHx dans PHBHHx, les propriétés de surface du polymère ont changé en conséquence. P (HB-co- 20% -HHx) avait la surface la plus lisse alors que la surface du PHB était la plus hydrophile. Tout PHBHHx a également montré une forte affinité pour les protéines et une biocompatibilité. Les auteurs ont trouvé que les fibroblastes et les ostéoblastes avaient des affinités à ces polymères. PHB et tous les PHBHHx semblaient avoir une meilleure biocompatibilité pour les fibroblastes et les ostéoblastes comparativement au PLA. Polymères possédant Différentes propriétés de surface peuvent aider à répondre à différentes exigences cellulaires. Combiné avec leurs bonnes propriétés mécaniques pour l'allongement et la biocompatibilité ajustable, PHBHHx peut répondre aux besoins de croissance des différents tissus et cellules.

Ya-Wu Wang et al. [48] ont étudié la biodégradabilité des nouveaux thermoplastiques (PHBHHx), des films constitués de PHBHHx ont été soumis à une dégradation dans les boues activées et comparés au poly (3-hydroxybutyrate) (PHB) et à l'Ecoflex, un produit biodégradable de BASF. Après 18 jours de dégradation, 40% de P (HB-co-12% -HHx) et 20% de PHB ont été dégradés, tandis que Ecoflex a seulement perdu 5% de son poids. La microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé que la surface d'Ecoflex était beaucoup plus lisse que celle de P (HB-co-12% -HHx) et PHB.

Dans le même temps, la dégradation de PHBHHx dans un système simplifié contenant 0,1 g / L de lipase dans la solution saline tamponnée au phosphate s'est avérée être affectée par sa teneur en HHx. Il a été constaté que P (HB-co-12% -HHx) était dégradé plus rapidement comparé à PHB, P (HB-co-5% -HHx) et P (HB-co-20% -HHx). Les résultats SEM ont révélé que les films P (HB-co-12% -HHx) avaient surface la plus poreuse après dégradation. Tout ceci indique que la morphologie de surface a joué un rôle important dans la dégradation des PHBHHx. P (HB-co-12% -HHx) combinant l'avantage d'une faible cristallinité et d'une surface rugueuse s'est dégradé le plus rapidement.

Hitoshi Sashiwa et al.[49] Ont étudié le comportement de dégradation microbienne du poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) et son composé avec plusieurs polyesters tels que le poly (butylène adipate-co-téléphtharate) (PBAT), poly

(succinate de butylène) (PBS), et l'acide polylactique (PLA) dans l'eau de mer a été testé par la demande biologique en oxygène (DBO). PHBHHx a montré une excellente biodégradation dans l'eau de mer cette étude. De plus, le taux de biodégradation de plusieurs mélanges a été grandement influencé par le poids rapport de PHBHHx dans leurs mélanges et diminué en fonction de la diminution du rapport PHBHHX.

La morphologie de surface de la feuille était un facteur important pour contrôler le taux de biodégradation de Mélanges contenant PHBHHx dans l'eau de mer.

II Matériaux et techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés, de l'outil de préparation du mélange employé dans ce mémoire. La première partie décrit les matériaux utilisés pour la fabrication des composites et leurs propriétés. En second lieu, une description détaillée des dispositifs ayant servi à l'élaboration et la mise en forme des échantillons à base des mélanges PHBHHx/FGO et PHBHHx/MCC. Enfin, les techniques de caractérisation des échantillons élaborés sont décrites.

II.1 Matériaux utilisés

II.1.1 Le poly (3-hydroxybutyrate-Co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx)

Le PHBHHx est fourni par la société Shantou Lianyi Biotech Company, Guangdong (China), sous l'appellation **X131A**. Son poids moléculaire M_w : 610,000 g/mol [50]. Il se présente sous forme des granulés de couleur blanche et renferme des additifs tels que des stabilisants thermiques et des agents nucléants. Selon le fournisseur, ce grade contient 6% en mol de groupes hydroxyhexanoate HHx. Les principales propriétés de ce polymère sont données dans le **Tableau II-1**

Tableau II-1 Principales caractéristiques physico-chimiques du PHBHHx [51]-[52].

| Application | injection |
|---|------------------|
| Température de fusion (°C) | 145 |
| Température de dégradation (°C) | 290 |
| Température de transition vitreuse (°C) | -1 |
| Indice de fluidité (g/10 min) [190°C / 2,16 Kg] | 15 à 17 |
| Résistance à la traction (MPa) | 18,0 |
| Allongement à la rupture (%) | 16,2 |
| Module en traction (MPa) | 261 |

-La structure chimique du PHBHHx est donnée précédemment dans la **Figure I.4**.

II.1.2 Etapes de préparation du Farine des Grignons d'Olives (FGO)

Les grignons d'olives (GO) bruts ont été collectés au niveau d'une huilerie traditionnelle, sise à **Bejaia** ; Huilerie « **AOUDIA** » à L'APC d'**IGHRAM DAIRA AKBOU**, Avant son utilisation, ce grignon a subi plusieurs prétraitements après sa récolte (**Figure II.1**) (**Figure II.2**) (**Figure II.3**).



(a)



(b)

Figure II-1 (a) Récolte des olives à la main et (b) au peigne manuel.



Figure II-2 Après la récolte des olives.

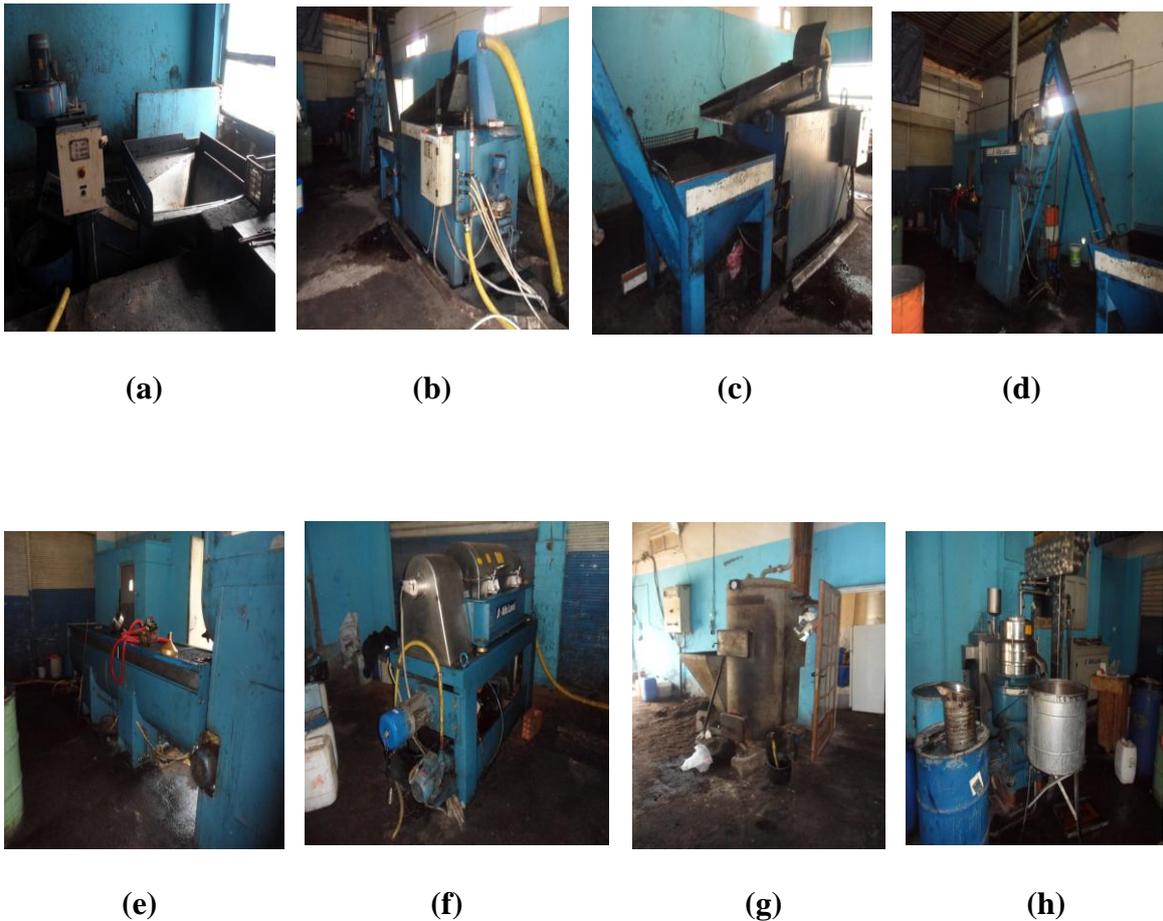


Figure II-3 Les étapes de la fabrication de l'huile d'olive

(a) : premier récepteur d'olives dans l'huilerie après ramassage.

(b) : Triage et lavage d'olive avec de l'eau chaude.

(c) : L'olive sorte tout laver et débarrasser de tous les feuilles et les pierres.

(d) : Un lavage à chaude a des très hautes températures (Dépulpage).

(e) : Broyage d'olive.

(f) : Un décanteur qui sépare l'huile d'olives des eaux et les margines.

(g) : Une chaudière de l'eau.



Figure II-4 Grignons d'olive brute.

- **Lavage** : tout d'abord, les grignons bruts ont été lavés avec de l'eau froide dans le but de les débarrasser de toutes impuretés, qu'elles soient d'origine végétale (feuilles, brindilles), ou minérale (terre, poussières, pierres et d'autres matières solides), ensuite, avec de l'eau chaude (85°C) afin d'éliminer la pulpe et d'atténuer sa teneur en matière grasse (**Figure II.5**).



Figure II-5 Grignons d'olive avant (a) et après lavage à chaud (b).

- **Séchage**: les GO ont subi une étape de séchage préliminaire à l'air atmosphérique pendant une semaine puis dans une étuve à 105°C pendant 24h afin d'évaporer l'eau.
- **Broyage et tamisage**: les GO ont été broyés puis tamisés à l'aide de tamis à différents maillages, il a été retenu une seule granulométrie: des particules ayant un diamètre \leq à 50

µm. Ceci est plus approprié pour avoir une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice thermoplastique (**Figure II.6**).



Figure II-6 Particules de FGO ayant un diamètre \leq à 50 µm.

II.1.3 Cellulose microcristallines (MCC)

L'extraction de la cellulose microcristallines (MCC) à partir de la farine de grignon d'olives (FGO) a subi plusieurs traitements chimiques [53] à savoir :

II.1.3.1 Extraction au Soxhlet

L'extracteur au Soxhlet (**Figure II .7**) est un appareil conçu pour l'extraction continue solide liquide. Le matériel à extraire est pulvérisé et mis dans une cartouche de papier épais et le tout est mis dans un réservoir à siphon qui est surmonté d'un réfrigérant. Sous l'ensemble, un ballon qui contient le solvant pour extraire les produits [54]. Le solvant d'extraction utilise est « iso-propanol »;il possède les propriétés restituées dans le (**Tableau II .2**).

Une fois prêt le solvant est porté à ébullition pour procéder à l'extraction, les vapeurs du solvant sont condensées dans le réfrigérant et le solvant s'accumule dans le réservoir à siphon. Quand le solvant atteint un certain niveau, il amorce le siphon et retourne dans le ballon en entraînant les substances dissoutes. La même opération se répète jusqu'à ce qu'on arrête l'ébullition du solvant. Cette méthode est efficace parce que le contact entre le matériel végétal et le solvant est long (période de remplissage du réservoir à siphon); aussi elle est très

économique au point de vue solvant mais nécessite plus de temps pour un rendement maximal [55].



Figure II-7 Montage pratique de l'extracteur au Soxhlet.

Tableau II-2 Principales propriétés de « iso-propanol ».

| Propriétés | Valeurs |
|--------------------------|----------------------------|
| Formule chimique | C_3H_8O |
| Apparence | Solution aqueuse incolores |
| Masse molaire | 60.1 g/mol |
| Point d'éclair | +12°C |
| Densité | 0,78-0,79 à 20°C |
| Température d'ébullition | 81-83°C |
| Facilement inflammable | - |

- **Mode opératoire**

Une masse d'environ 23 g du FGO a été placée dans une cartouche, la cartouche était mise dans le tube extracteur. Le ballon du Soxhlet contient un volume suffisant de l'isopropanol (environ 250 ml) à une température de 84°C pendant 24h.

II.1.3.2 Rinçage à l'eau distillé

Après chaque traitement on rince la poudre avec de l'eau distillée et une étuve pendant 12h à 80°C.

II.1.3.3 Traitement Alcaline NaOH

Au cours du traitement avec la solution NaOH on élimine la lignine et l'hémicellulose dans la FGO extraite du Soxhlet. La poudre sera immerger dans la soude NaOH pendant 1h à une température ambiante pour chaque volume de 100 ml de solution on immerge une masse de 9,9 gr de la FGO ; Tableau II.3 résume les principales propriétés de NaOH.

Tableau II-3 Principales propriétés de « NaOH ».

| Propriétés | Unité |
|-------------------|--|
| Formule chimique | NaOH |
| Apparence | pastilles incolores ou blancs, d'odeur âcre, provoque de graves brûlures |
| Masse molaire | 40.00 g/ mol |
| Pureté | 97% |
| Concentration | 7.5mol/l |

II.1.3.4 Rinçage avec l'éthanol

Utiliser pour la neutralisation ; éviter la décomposition de la cellulose, rinçage 3 fois avec l'éthanol et l'eau distillé puis étuvage à 80 °C pendant 12h; L'éthanol possède les propriétés restituées dans le (**Tableau II.4**).

Tableau II-4 Les principales propriétés de « l'éthanol ».

| Propriétés | Valeurs |
|------------------|------------------------------------|
| Formule chimique | C₂H₆O |
| Apparence | Solution aqueuse incolores |
| Masse molaire | 46.07g/ mol |
| Densité | 0.81 à 20°C |
| Pureté | 96% |
| Acidité max | 0.0002meq. g ⁻¹ |
| Concentration | 95mol/l |

II.1.3.5 Blanchiment

Utiliser pour le Blanchiment de la cellulose microcristallines (**Figure II.8**); immerger la cellulose microcristallines dans erlenmeyer avec la solution NaClO (eau distillé+eau de Javel) pendant 12h à une température ambiante [56], eau javel utilisé possède les propriétés restituées dans le (**Tableau II .5**).



Figure II-8 Blanchiment de la MCC dans la solution dilué avec de l'eau Javel.

Tableau II-5 Les principales propriétés de l'eau Javel.

| Propriétés | Valeurs |
|------------------|--|
| Formule chimique | NaClO |
| Apparence | aqueuse, couleur vers le jaune, d'odeur âcre |
| Masse molaire | 74.5g. mol ⁻¹ |
| Densité | 1,0918 à 20°C |
| Concentration | 2.5mol/l |

II.1.3.6 Tamisage

Tamisés à l'aide de tamis à différents maillages, il a été retenu une seule granulométrie: des particules ayant un diamètre \leq à 50 μm Ceci est plus approprié pour avoir une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice thermoplastique (**Figure II .9**).

**Figure II-9** Particules de MCC ayant un diamètre \leq à 50 μm .

II.2 Formulations et la mise en œuvre des matériaux

La préparation des matériaux microcomposites est une étape importante. Deux méthodes ont été utilisées dans ce travail. Il s'agit de l'extrusion par voie **fondue** pour obtenir des extrudats et la solubilisation de ces derniers dans le chloroforme par voie **Solvant** pour préparer des films de faibles épaisseurs. Avant utilisation, le polymère et les charges sont étuvés à 80°C pendant 24h. Cette étape préliminaire est nécessaire pour minimiser la dégradation hydrolytique du polymère.

II.2.1 Extrudeuse

Dans ce travail, Les différentes formulations ont été préparées dans une mini-extrudeuse bi-vis de type Micro Compounder DSM Xplore (version 1.0 modèle 2005) cet appareil présente l'avantage de pouvoir préparer des mélanges à partir de faibles quantités de matières et de contrôler facilement la composition du mélange. Cet appareil se compose d'une trémie d'alimentation et de deux vis corotatives qui entraînent la matière, la longueur de la vis est de 135 mm (**Figure II .10**).

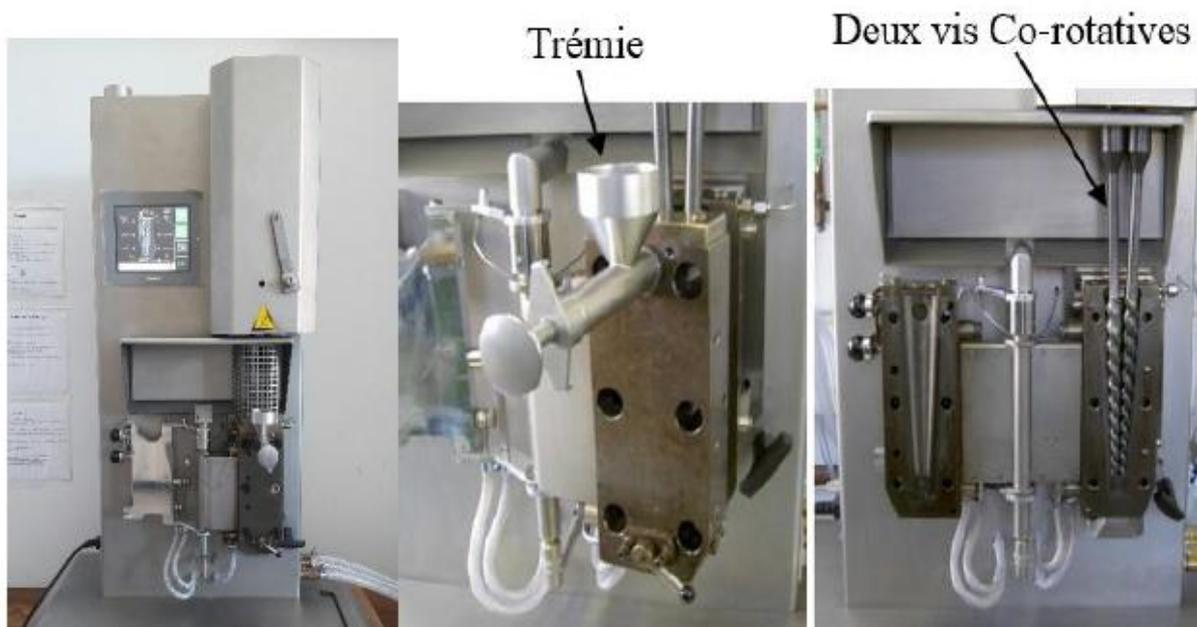


Figure II-10 Mini-extrudeuse bi-vis micro Compounder DSM Xplore.

- **Mode opératoire**

Les polymères et la charge sont préalablement étuvés à 80°C pendant 24h afin de diminuer au maximum leur teneur en eau. Les différents constituants des composites PHBHHx/FGO et PHBHHx/MCC sont pesés, un pré mélange manuellement (Mélange physique) et incorporés à différents taux de charge 10, 20 et 30 % massique.

En suite, verser dans l'extrudeuse par une trémie d'alimentation pendant $t_s=6$ min, à une température d'entrée 160°C et 153°C de sortie et une vitesse de rotation de 50 tr/min avec une force 4838N. Les différentes formulations préparées et les codes utilisés sont répertoriés dans le (**Tableau II.6**). Une fois le mélange terminé, la chambre est ouverte et la matière est récupérée à l'état fondu à l'aide d'une spatule avant de les laisser refroidir à une température ambiante.

Tableau II-6 Formulations et codes utilisés.

| Composition | PHBHHx (% massique) | MCC ($\leq 50\mu\text{m}$) | FGO ($\leq 50\mu\text{m}$) |
|------------------------|--------------------------------|--|--|
| PHBHHx | 100 | 0 | 0 |
| PHBHHx / MCC 10 | 90 | 10 | 0 |
| PHBHHx / MCC20 | 80 | 20 | 0 |
| PHBHHx/ MCC 30 | 70 | 30 | 0 |
| PHBHHx / FGO 10 | 90 | 0 | 10 |
| PHBHHx / FGO 20 | 80 | 0 | 20 |
| PHBHHx / FGO 30 | 70 | 0 | 30 |

- **Coupage**

Les morceaux de composites extraits du l'extrudeuse sont beaucoup trop volumineux (quelques cm^3) pour être exploités dans la suite du procédé. Une étape de coupage est donc nécessaire pour en réduire les dimensions et faciliter la mise en forme subséquente. Il permet d'obtenir de petits granulés d'une taille 5 mm (**Figure II.11**).

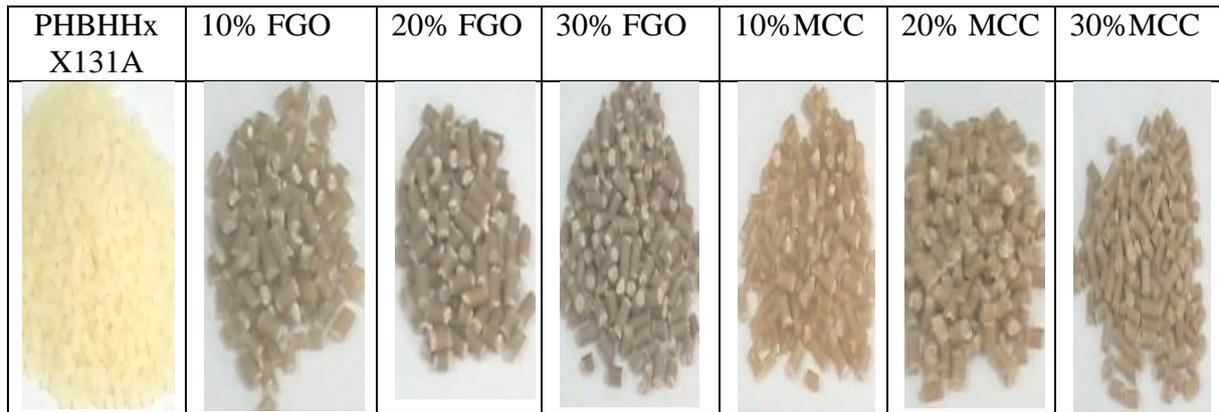


Figure II-11 Différentes extrudas des différentes formulations.

II.2.2 Voie Solvant (Films)

On dissout les extrudas dans le solvant « chloroforme » à 2% (%massique) à une température de 63°C sous agitation de 700 rpm pendant 2h (**Figure II.12**), le chloroforme possède les propriétés restituées dans le (**Tableau II.8**).

Tableau II-7 Principales propriétés de « chloroforme ».

| Propriétés | Valeurs |
|---------------------------|-----------------------------|
| Formule chimique | CHCl ₃ |
| Apparence | Solution aqueuse incolores |
| Masse moléculaire | 119.38 g. mol ⁻¹ |
| Acidité max | 0.0005 meq. g ⁻¹ |
| Température d'évaporation | température ambiante |
| Densité | 1,478 g/cm ³ |



Figure II-12 Dispositif de la solvatisation pour préparer des Films.

II.3 Techniques de caractérisation

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

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique qui permet de connaître la nature et l'environnement local des liaisons chimiques. Autrement dit, elle est utilisée pour déterminer les groupements fonctionnels présents dans le matériau [57].

L'analyse quantitative par spectrométrie d'absorption dans le domaine de l'infrarouge comme dans ceux de l'ultraviolet et du visible repose sur la loi de Beer-Lambert. L'équation (1) est la forme mathématique sous laquelle est habituellement présentée cette loi.

$$A = \xi L C$$

Avec :

C : concentration de l'espèce absorbante (mol.m⁻³).

L : longueur du trajet optique (m).

ξ : coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbée (mol⁻¹.m²).

Les spectres infrarouge ont été enregistrés en mode absorbance, sur un spectromètre à transformé de Fourier de modèle IRAFFINITY-1 SHIMADZU FTIR-8400s (**Figure II.13**), piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région 4000 à 500 cm⁻¹ avec un nombre de scans de 10 et d'une résolution de 4 cm⁻¹. L'analyse est faite sur des échantillons sous forme de films, ainsi que des pastilles (pour les charges sous forme de poudre).



Figure II-13 Spectromètre de modèle SHAMADZU FTIR-8400S.

II.3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode très utilisée dans l'étude des poudres et des composites et pour déterminer aussi bien leur taux de cristallinité. Cependant, dans le cas de notre travail, l'analyse par DRX sera utilisée uniquement pour déterminer les pics caractéristiques des farines (grignons d'olives, cellulose microcristallines, microbiocomposites) ainsi que l'emplacement dans lequel il apparait qui vont nous renseigner sur la dispersion de la charge dans la matrice.

La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg. Le signal diffracté est ensuite analysé. Pour chaque angle d'incidence du Faisceau correspond une intensité du signal diffracté [58].

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre de type EXPERT PROF PANALYTICAL qui est représenté dans la (**Figure II.14**) à l'Université de Bejaia. L'acquisition du diffractogramme est effectuée à des angles 2θ compris entre 5° et 70° pour les deux farines (FGO, MCC) et les composites (PHBHHx/FGO, PHBHHx/MCC) pour les différents charges à 10, 20 et 30%. Le type de balayage est continu avec un pas de $0,02^\circ$ et une vitesse de $7^\circ/\text{min}$.



Figure II-14 La machine de DRX expert prof panalytical.

- **Mode opératoire (pour calculer le Taux de cristallinité(%))**

Le taux de cristallinité (%) est calculé à partir des diagrammes de diffraction des rayons X, détecté par le logiciel « X'Pert High Score » imprimé sur papier, séparé et coupé les deux parties amorphe et cristalline. Ensuite, peser la partie cristalline et les deux parties ensemble peser sur une balance (SHIMADZU modèle AUW320 max=320gr, min=10mg, e=1mg, d=0.1mg). En fin, calculer le rapport :

$$\text{Taux de cristallinité(\%)} = \frac{m_c}{m_c + m_a} \times 100$$

m_c : la masse de la partie cristalline (g)

m_a : la masse de la partie amorphe (g)

II.3.3 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est utilisée afin d'évaluer la perte de masse, la stabilité thermique et la vitesse de décomposition que subit un échantillon lors d'une montée en température [59]. Les expériences ont été réalisées sur un appareil LINSEIS STA PT 1600, piloté par un micro-ordinateur (**Figure II.15**). Une masse de 15 à 25 mg d'échantillon est introduite dans un creuset en alumine. Les expériences ATG et DTG ont été menées en milieu inerte avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 10°C/min et dans une gamme de température allant de 30°C à 600°C.



Figure II-15 La machine des analyse thermogravimétrique (ATG) de type LINSEIS STA PT 1600.

II.3.4 Analyse viscosimétrique

La viscosité en solution diluée est une caractéristique des monomères linéaires. La viscosité η dépend de la masse, de la forme et des dimensions des molécules. La dissolution d'un polymère dans un solvant augmente la viscosité de la solution (**Figure II.16**).

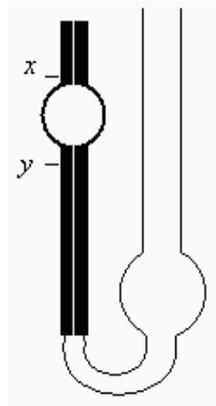


Figure II-16 Schéma d'un viscosimètre capillaire.

A partir des mesures de la viscosité de cette solution, pour différentes concentrations en polymère dissous, il est possible de calculer la viscosité relative :

Avec :

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \dots\dots\dots (II .1)$$

η = la viscosité de solution.

η_0 = la viscosité de solvant pur.

t_0 = le temps de chute pour le solvant.

t = le temps de chute pour la solution de concentration C.

On définit également la viscosité spécifique est représentée par la formule suivante

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \dots\dots\dots (II .2)$$

La viscosité intrinsèque notée $[\eta]$ est par définition la limite de la viscosité spécifique lorsque la concentration en polymère dissous tend vers zéro. La viscosité intrinsèque a également la dimension de l'inverse d'une concentration :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \dots\dots\dots (II.3)$$

La masse molaire moyenne viscosimétrique notée M_v , valeur non absolue car elle dépend du solvant utilisé et de la température opératoire. La loi de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) permet de relier la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à la masse molaire moyenne viscosimétrique M_v .

$$[\eta] = K \times [M_v]^a \dots\dots\dots (II.4)$$

Les coefficients K et a varient avec la nature du couple solvant/polymère considéré et de la température de la solution.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ peut être déterminée graphiquement, en traçant les valeurs de la viscosité réduite (η_{sp}/c) et/ou la viscosité inhérente ($\ln(\eta_r/c)$) en fonction de la concentration « c » du soluté, on suite on extrapole à la concentration nulle. La (Figure II.17) représente les courbes permettant la détermination de la viscosité intrinsèque [60].

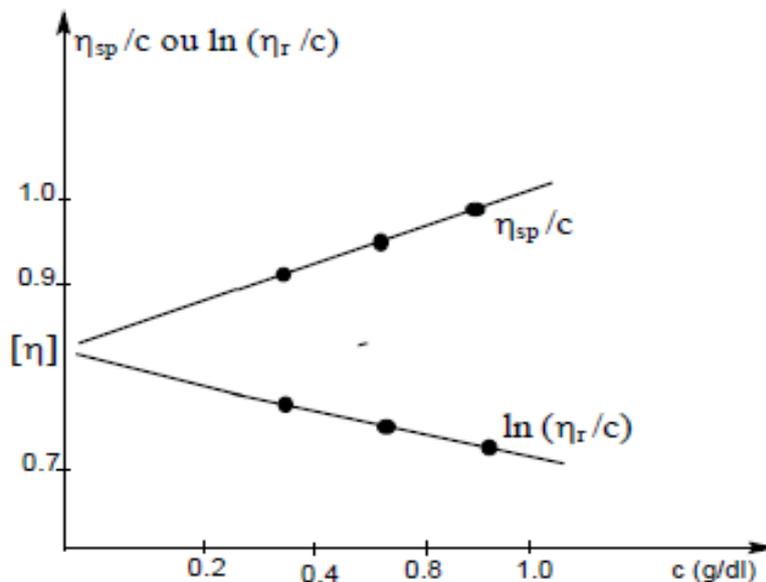


Figure II-17 Exemple de détermination graphique de la viscosité intrinsèque [η].

▪ **Détermination de la masse molaire moyenne viscosimétrique**

0,5g d'extrudât de chaque formulation ont été dissout dans 50 ml de chloroforme et mis sous agitation pendant 24h puis filtré pour s'en débarrasser des agglomérats. Différentes concentrations ont été diluées dans du chloroforme jusqu'à atteindre un volume de 15 ml, ce dernier a été versé dans un viscosimètre capillaire (Kapillar viskosimetre SCHOTT GERATE type 52513, Germany). Le temps d'écoulement a été mesuré pour chaque concentration.

A partir du temps obtenu, la viscosité de chaque échantillon a été mesurée à température ambiante. La masse molaire moyenne viscosimétrique M_v des biomicrocomposites PHBHHx/FGO, PHBHHx/MCC déterminée en remplaçant la viscosité intrinsèque $[\eta]$ dans l'équation empirique de Mark-Houwink Sakurada ci-dessous :

$$[\eta]=k. [M_v]^a \dots\dots\dots (II.5)$$

Dans notre cas $K=0,129.10^{-3}$ dl/g et $a=0,82$ sont des constantes caractéristiques du couple «PHBHHx/Chloroforme» [61]. En passant au logarithme népérien, on pourra alors déterminer la masse molaire.

$$\ln [\eta] = \ln k + a \ln M_v \dots\dots\dots (II.6)$$

- Détermination de l'Indice de fluidité (MFI) du PHBHHx pur

Dans ce travail l'indice de fluidité a été déterminer au niveau de GENERALE ALL PLASTE a Taharachet Akbou, avec un appareille de modèle Zwick –Mflow norme d'essai ISO 133. Les conditions d'essai sont D (190°C ; 2,16Kg)

▪ **Mode opératoire**

Positionner la filière à l'intérieur de l'appareil, attendre que l'appareil ait atteint la température de consigne à 160°C, Peser 3 à 10g de granulés (étuvage éventuel), Introduire les quelques grammes de matière dans le cylindre chauffé, Laisser la matière dans le cylindre pendant 4 minutes, Comprimer la matière à l'aide du piston (chargé (2,160gr) ou non, selon le

matériau), Poser la masse normalisée, Relâcher le piston, Couper les extrudas, Peser les extrudas (**Figure II.18**) [62].



Figure II-18 Fluidimètre de type Zwick –Mflow.

II.3.5 Essai environnementale

II.3.5.1 Cinétique d'absorption d'eau

Dans cette étude, les expériences d'absorption d'eau ont été réalisées selon les conditions de la littérature [63]. Les expériences ont été menées sur des échantillons de (20×5×0,5 mm³), étuvé pendant 24h à 70°C pour déterminer la masse d'échantillon à l'état anhydre, puis refroidis dans un dessiccateur et pesés immédiatement sur une balance (PAG OERLIKON AG CH-Zürich modèle 180A max 183gr d_d=0.0001gr). Ensuite les échantillons seront immergés dans des béchers remplis avec de l'eau distillée, à une température ambiante.

Après chaque 2h d'immersion de ces films on les a souillés avec du papier mouchoir juste sur la surface, puis les peser sur une balance (PAG OERLIKON AG CH-Zürich modèle 180A max 183gr d_d=0.0001gr). Afin de déterminer les Coefficients de diffusion **D** (m²/s) et les masses à l'équilibre **M_∞** (%) [60].

II.3.5.2 Absorption d'eau

L'absorption d'eau est déterminée sur des échantillons de $(20 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3)$ préalablement séchés à 70°C pendant 24h même étapes à suivre que le test Cinétique d'absorption d'eau ; c'est juste que les différents échantillons sont ensuite immergés dans des béchers contenant de l'eau distillée à une température ambiante. Après 24h, les échantillons ont été retirés et pesés après avoir enlevé à l'aide d'un papier absorbant l'excès d'eau. L'absorption d'eau (m_t) des composites est calculée par l'équation suivante:

$$WA = (m_t - m_0 / m_0) \times 100 \dots\dots\dots(\text{II.7})$$

Où, m_0 et m_t désignent, respectivement, la masse initiale de l'échantillon avant immersion et sa masse après immersion au temps $t=24\text{h}$. Afin d'assurer la fiabilité des mesures, trois essais ont été effectués pour chaque formulation [52].

III Résultats et Discussion

Ce dernier chapitre est consacré à la caractérisation des charges et les biocomposites à différents taux de charges (10, 20 et 30%) de la farine de grignons d'olive (FGO) et la cellulose microcristalline (MCC) élaborés par voie fondue.

L'effet de l'ajout de la charge sur la structure du PHBHHx a été évalué par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF). Ensuite, les propriétés thermiques des biocomposites sont déterminées en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Et en fin, la détermination de la variation de la masse molaire viscosimétrique pour les biocomposites avec le viscosimètre capillaire puis déterminer l'indice de fluidité de PHBHHx vierge, la cinétique d'absorption d'eau des biocomposites et le taux d'absorption d'eau.

III.1 Etude structurale

III.1.1 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La modification de la structure chimique se manifeste par l'apparition, la dispersion ou encore le déplacement des bandes caractéristiques apparaissant dans les spectres IRTF, ça c'est l'aspect qualitatif, quantitativement, un accroissement de l'intensité des pics peut être observé, traduisant une augmentation de la concentration de l'espèce concernée.

Avant de discuter les changements de structure, on présente les spectres de **FGO**, **MCC**, **PHBHHx pur** et de ses biocomposite (PHBHHx/FGO, PHBHHx/MCC) afin de mettre en avant les groupements fonctionnels qui les composent.

L'analyse spectrale infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) a pour objectif d'étudier les interactions entre la charge et la matrice, ainsi qu'identifier les changements structuraux apparus à l'échelle moléculaire.

III.1.1.1 Caractérisation de la FGO

Le spectre IRTF de la FGO brute est représenté sur la (**Figure III .1**). Les bandes de vibration infrarouge caractéristiques de la FGO brute ont été identifiées dans la littérature par **Tserki et al** [52].

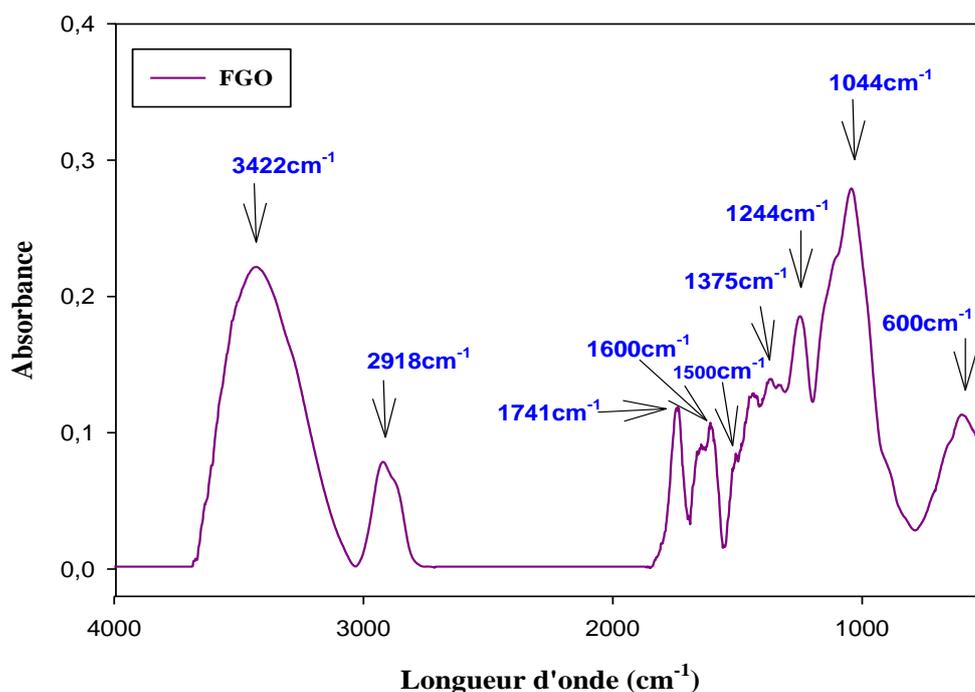


Figure III-1 Spectres IRTF de la FGO (4000- 400cm⁻¹).

La **Figure III.1** montre la présence d'une large bande d'absorption située entre 3732-3036 cm⁻¹, qui est attribuée à la vibration d'élongation des groupements hydroxyle (**-OH**).

La bande d'absorptions située à 2918 cm⁻¹ est attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons **C-H** et **CH₂**. On observe sur le spectre la présence d'une bande centrée à 1741 cm⁻¹ de forte intensité attribuée à la vibration d'élongation des groupements carbonyles **C=O** ou bien les esters.

On note également l'apparition de deux bandes d'absorption centrées à 1600 cm⁻¹ et 1375 cm⁻¹, la première bande (1600 cm⁻¹) attribuée à la vibration d'élongation des hydroxyles **O-H** de l'eau absorbée, et la deuxième bande (1375 cm⁻¹) attribuée à la vibration de déformation symétrique des liaisons **C-H** dans le plan des polysaccharides.

La bande d'absorption située à 1500 cm^{-1} correspond à la vibration **des cycles aromatiques**. De plus, la bande d'absorption localisée vers 1244 cm^{-1} correspond à la bande d'élongation des groupements **C-O**, comme on observe une faible bande d'absorption situé à 1100 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation des liaisons **C-O-C de la cellulose et de l'hémicellulose**.

Le spectre IRTF de FGO montre également une bande d'absorption centrée à 1044 cm^{-1} de forte intensité, qui est affecté aux vibrations d'élongation des groupements **C-O dans la cellulose et l'hémicellulose**. Enfin La bande détectée vers 600 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de groupement **O-H** (out plane).

III.1.1.2 Caractérisation de la MCC

Le spectre IRTF de la MCC brute est représenté sur la **Figure III.2**. Les bandes de vibration infrarouge caractéristiques de la MCC brute ont été identifiées dans la littérature par Mekdad et al [64].

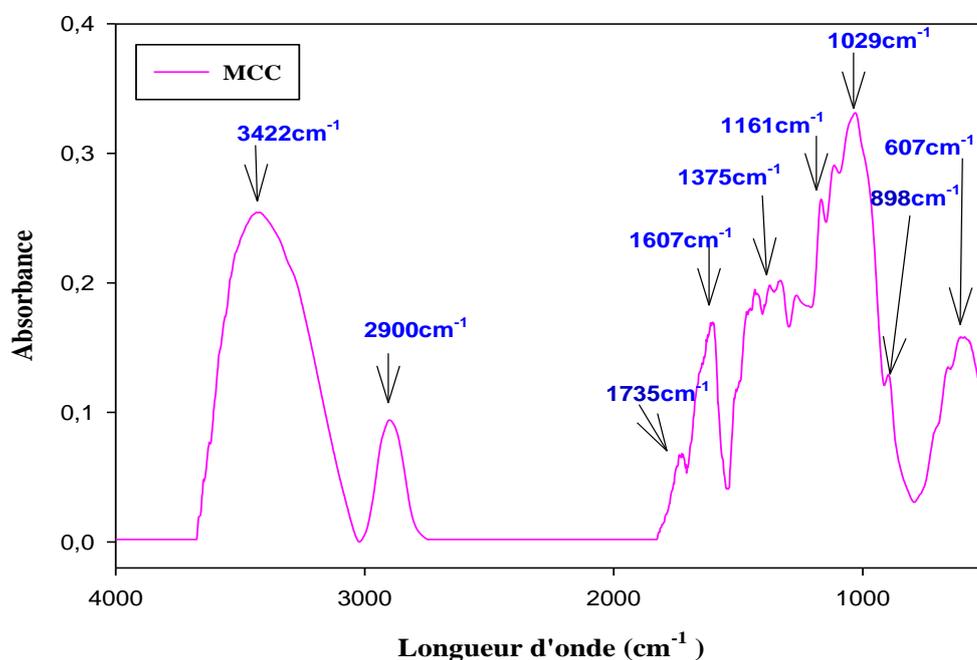


Figure III-2 Spectres IRTF de la MCC ($4000-400\text{ cm}^{-1}$).

- Les bandes situées à 3689 cm^{-1} et 3030 cm^{-1} correspondent à une vibration d'élongation de la liaison **O-H des fonctions alcools de la cellulose**.
- La bande d'absorption située à 2900 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation des liaisons **C-H et CH_2** dans la cellulose.
- la présence d'une bande centrée à 1735 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des groupements **carbonyles C=O (les esters)**.
- La bande située à 1607 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison des **hydroxyles O-H de l'eau absorbée**.
- La bande 1375 cm^{-1} attribuée à la vibration de déformation symétrique des liaisons **C-H dans le plan des polysaccharides**.
- La bande située à 1061 cm^{-1} vibrations d'élongation anti-symétriques de la **liaison glycosidique C-O-C** dans la cellulose
- une bande d'absorption centrée à 1029 cm^{-1} de forte intensité, qui est affecté aux vibrations d'élongation de groupement éthers **C-O-C** dans la cellulose
- une bande d'absorption centrée à 898 cm^{-1} , qui est affecté aux vibrations de déformation de la cellulose.
- Enfin La bande détectée vers 607 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation de groupement **O-H (out plane)**

III.1.1.3 Caractérisation du PHBHHx et des biocomposites PHBHHx/FGO et PHBHHx / MCC par l'IRTF

L'analyse par IRTF a été utilisée pour connaître l'effet de l'ajout de la charge à la matrice PHBHHx et d'identifier les interactions physico-chimiques.

On a élaborées les différentes microbiocomposites (PHBHHx/FGO, PHBHHx/MCC) par deux voies la *voie fondu et la voie solvant*.

III.1.1.3.1 Caractérisation du PHBHHx

La **Figure III.3**. Illustre les spectres IRTF de PHBHHx pur enregistrés dans le domaine $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Les bandes de vibration infrarouge caractéristiques de PHBHHx brute ont été identifiées dans la littérature par Yujing et al [28].

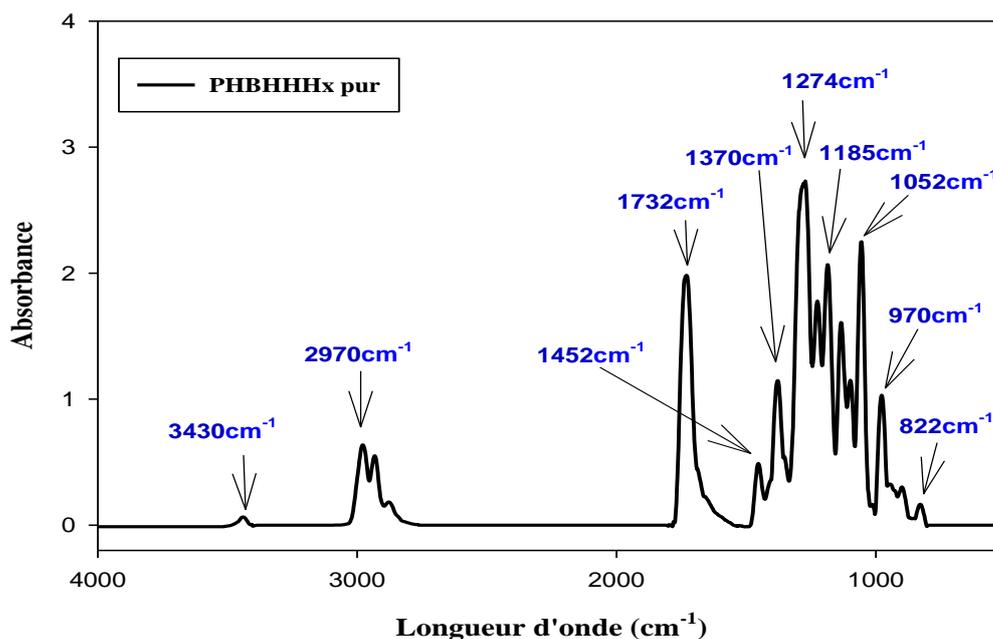


Figure III-3 Spectres IRTF de PHBHHx pur (4000- 400cm⁻¹).

- La bande située à 3430 cm⁻¹ correspond à une vibration d'élongation de la liaison **O-H**.
- La bande située à 2970 cm⁻¹ et 1451cm⁻¹ correspond à une élongation asymétrique forte de la liaison **C-H** et **CH₂**.
- La bande située à 2867 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation du groupement **CH₃**
- la présence d'une bande centrée à 1730 cm⁻¹ attribuée à la vibration d'élongation des groupements carbonyles **C=O (les esters)**.
- La bande 1370 cm⁻¹ attribuée à la vibration de déformation de CH₂ et CH₃.
- une bande d'absorption centrée à 1274 cm⁻¹ de forte intensité, qui est affecté aux vibrations d'élongation de groupement **C-O** dans l'alcool.
- La bande centrée à 1185 cm⁻¹ est attribuée à des liaisons **C-O** dans les esters.
- La bande d'absorption localisée à 1052 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation des groupes **-O-C-C-** dans l'alcool.
- Les bandes situées à 970 et 822 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de déformation de la liaison **C-H**.

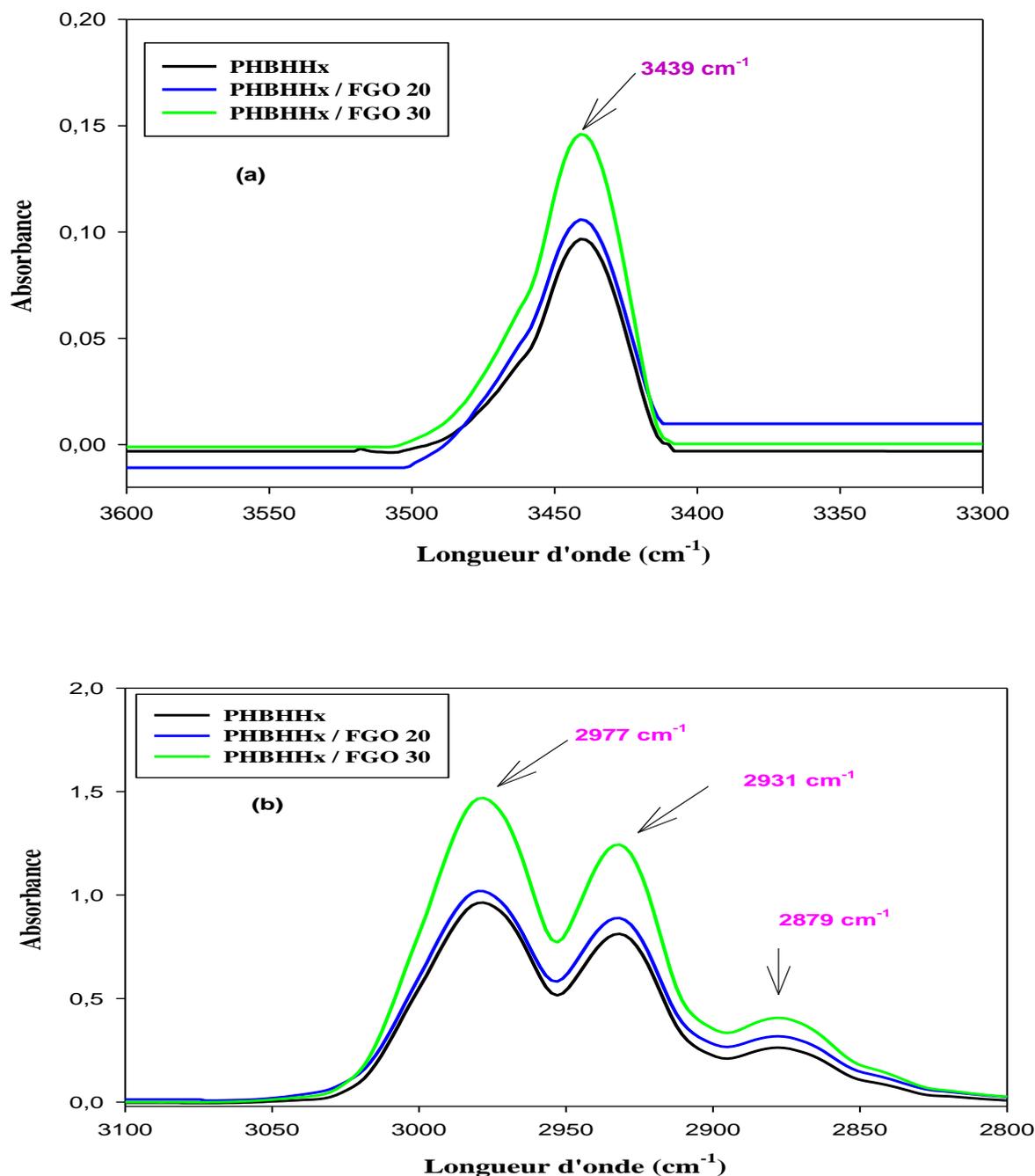
III.1.1.3.2 PHBHHx / FGO ($\leq 50 \mu\text{m}$)

Figure III-4 Spectres IRTF de PHBHHx/FGO ($3600\text{-}3350\text{cm}^{-1}$) (a), ($3100\text{-}2800\text{cm}^{-1}$) (b)

D'après la Figure III.3, on constate une augmentation de la bande d'absorption à 3439cm^{-1} dans le PHBHHx/ FGO qui est due à l'ajout de FGO et qui est attribuée à la liaison O-H l'intensité de cette liaisons augmente avec l'augmentation de taux de charge de 20% à 30%.

Pour les bandes d'absorption situées aux 2977 et 2879 cm^{-1} qui correspondent aux liaisons C-H, on observe l'augmentation de l'intensité lorsque le temps de charge augmente de 20% à 30%. En raison de la présence de la cellulose et l'hémicellulose et les pectines qui rendent la FGO riche en C-H et O-H.

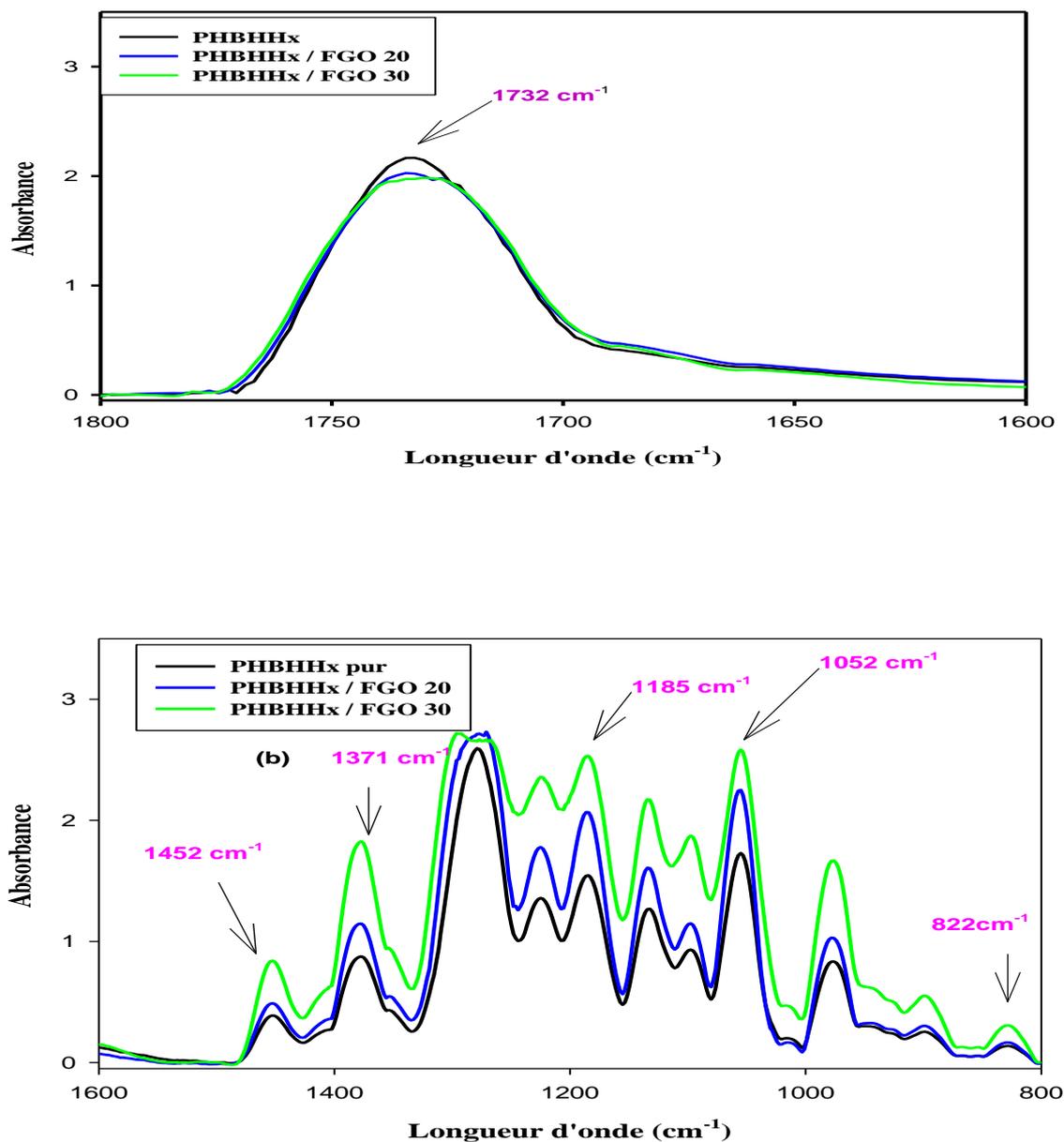


Figure III-5 Spectres IRTF de PHBHHx/ FGO (1800-1600 cm^{-1}) (a), (1600- 800 cm^{-1}) (b).

Les spectres IRTF des mélanges PHBHHx/FGO enregistrés dans la région 1900-800 cm^{-1} sont présentés en Figure III.4.

La bande d'absorption des groupements carbonyles présente une modification d'intensité en fonction de la composition du mélange. L'intensité de la bande caractéristique de PHBHHx, localisée à 1732cm^{-1} , a augmenté lorsque la teneur en FGO a diminué. Tandis que l'augmentation de l'intensité des pics aux alentours de 1452cm^{-1} , 1371cm^{-1} et 1185cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation de la liaison C-H, vibration de déformation de CH_2 et CH_3 et aux liaisons C-O dans les esters pour le mélange binaire qui contient 20% et 30% de FGO par rapport au PHBHHx pur.

III.1.1.3.3 PHBHHx / MCC ($\text{MCC} \leq 50\mu\text{m}$)

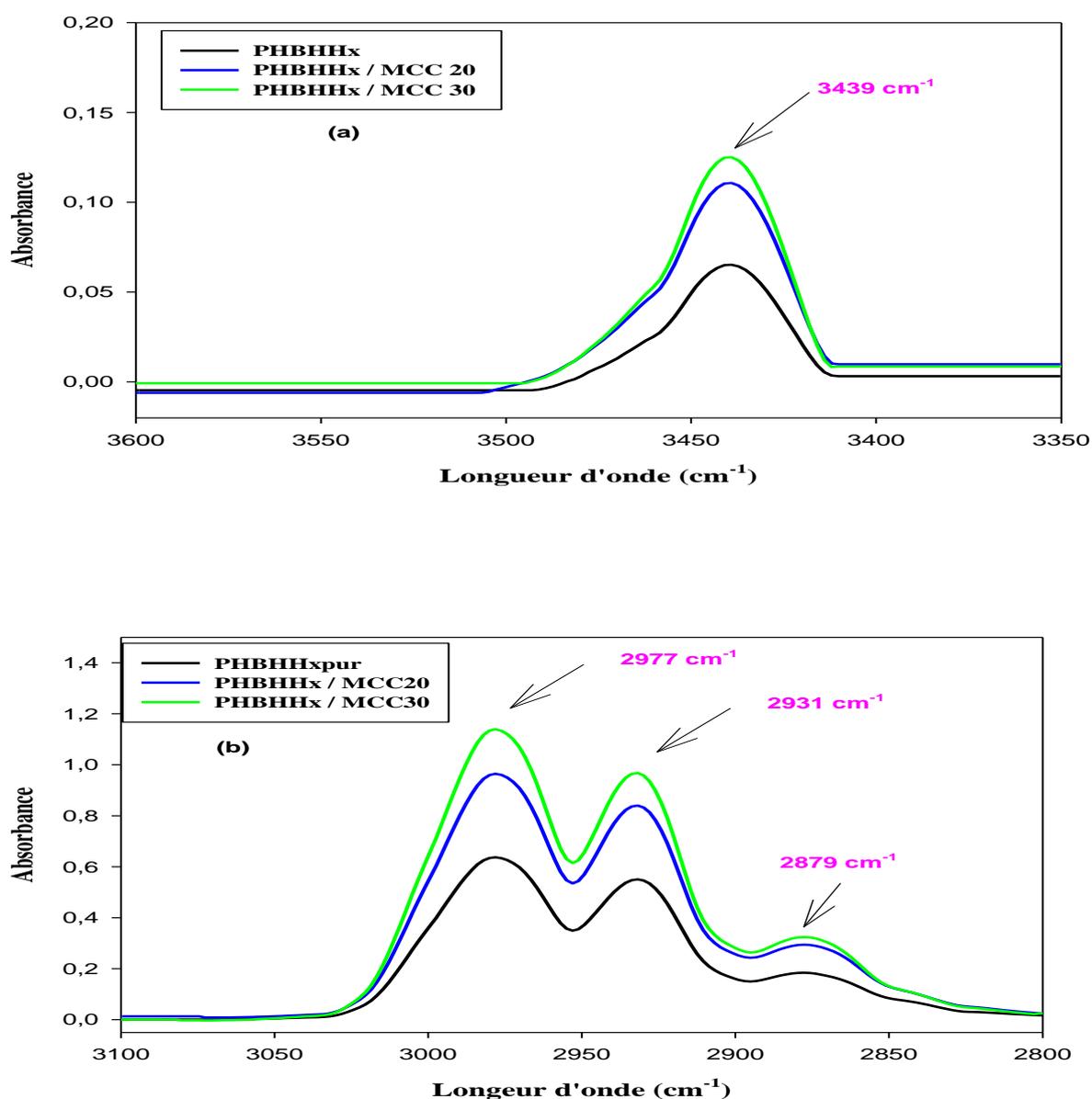


Figure III-6 Specters IRTF de PHBHHx/MCC ($3600\text{-}3300\text{cm}^{-1}$), ($3100\text{-}2800\text{cm}^{-1}$).

D'après la figure III.6, dans la région ($3600-3350\text{ cm}^{-1}$) on n'observe que l'intensité de la bande caractéristique du groupement hydroxyle localisée à 3439 cm^{-1} augmente en fonction de la teneur en MCC plus le taux de charge augmente plus l'intensité de pic de O-H augmente par rapport à PHBHHx ou son intensité est faible par rapport au mélange binaire, et cela due à la présence de MCC qui est riche en fonctions hydroxyle, comme on remarque dans la région ($3100-1800\text{ cm}^{-1}$) l'augmentation de l'intensité des liaisons C-H (2977 cm^{-1}) et C-H aliphatique (2879 cm^{-1}) et l'intensité du groupement CH_3 lorsque on augmente le taux de charge en MCC de 20% à 30 %

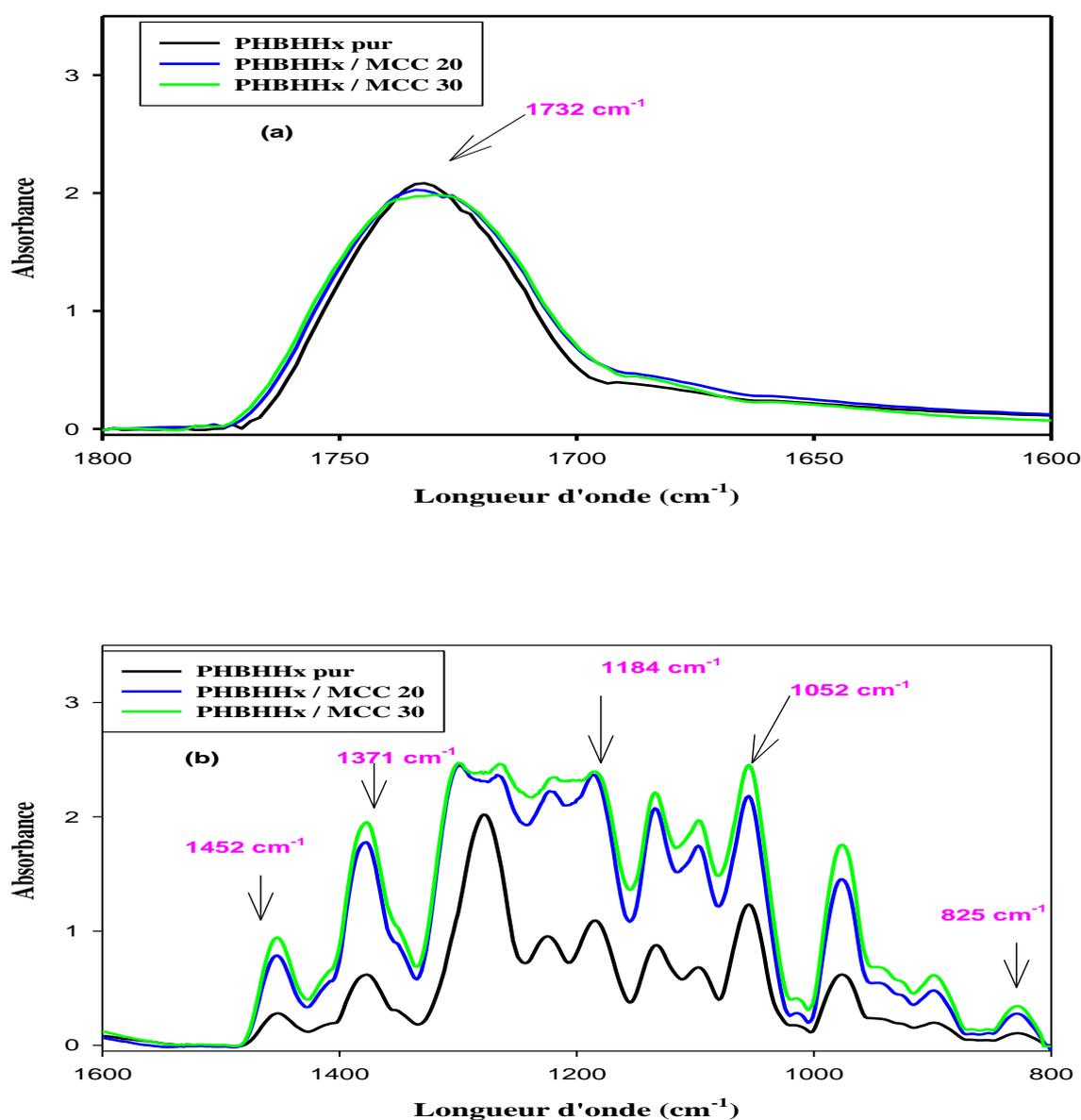


Figure III-7 Spectres IRTF de PHBHHx/FGO ($1800-1600\text{ cm}^{-1}$) (a), ($1600-800\text{ cm}^{-1}$) (b).

La bande d'absorption des groupements carbonyles présente une modification d'intensité en fonction de la composition du mélange. Il est à noter que l'intensité de la bande caractéristique du PHBHHx, localisée à 1730 cm^{-1} , diminue lorsque la teneur en MCC augmente de 20 à 30%. On observe l'augmentation de la bande d'absorption attribuée aux liaisons C-H (1452 cm^{-1}), et les bandes d'absorption attribuées à des liaisons C-O (1184 cm^{-1}) dans les esters et (1052 cm^{-1}) aux groupements $-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$ lorsque le taux de charge en MCC augmente de 20 à 30 %.

Conclusion

Il est intéressant de noter que la bande caractéristique de groupements OH dans le biocomposite qui contient la charge FGO est plus intense que MCC quel que soit le taux de charge (20 ou 30%) en raison de la présence des groupements hydroxyle (-OH) sur les chaînes de la cellulose et d'hémicellulose dans la FGO et du traitement alcalin qu'on a appliqué à la MCC qui a l'effet de diminuer le nombre de groupement hydroxyle.

III.2 Analyse des spectres de diffraction aux rayons X (DRX)

III.2.1 Caractérisation des deux charges lignocellulosique FGO et MCC

La figure III.8 montre les diagrammes de diffraction des rayons X aux angles ($2\theta = 8-40^\circ$) de FGO et MCC. Les diagrammes DRX de FGO et MCC montrent clairement la présence de deux pics aux angles $2\theta = 15.85^\circ$ et 22.02° correspondant respectivement aux plans de diffraction (110), (200) de la phase cristalline du FGO et MCC. Ce résultat est en accord avec celui retrouvé dans la littérature [65].

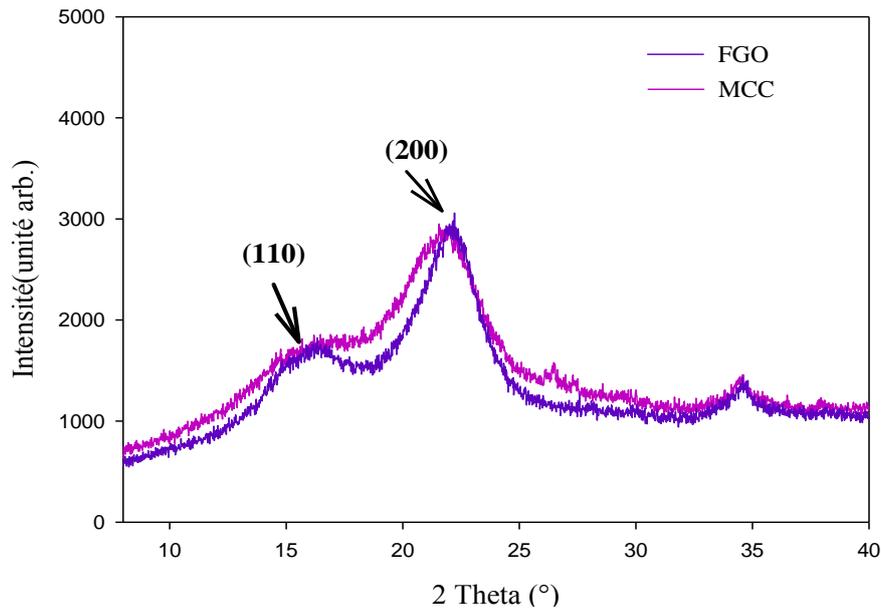


Figure III-8 Diagrammes de diffraction des rayons X de FGO et MCC.

III.2.2 Caractérisation du PHBHHx pur

Le diagramme DRX de PHBHHx pur (Figure III.9) montre aussi clairement la présence des pics aux angles $2\theta = 13.41^\circ$, 16.73° , 22.08° , 25.54° et 30.62° correspondant respectivement aux plans de diffraction (020), (110), (111), (121), (040) de la phase cristalline du PHBHHx pur. Ce résultat est en accord avec celui retrouvé dans la littérature [66]–[68].

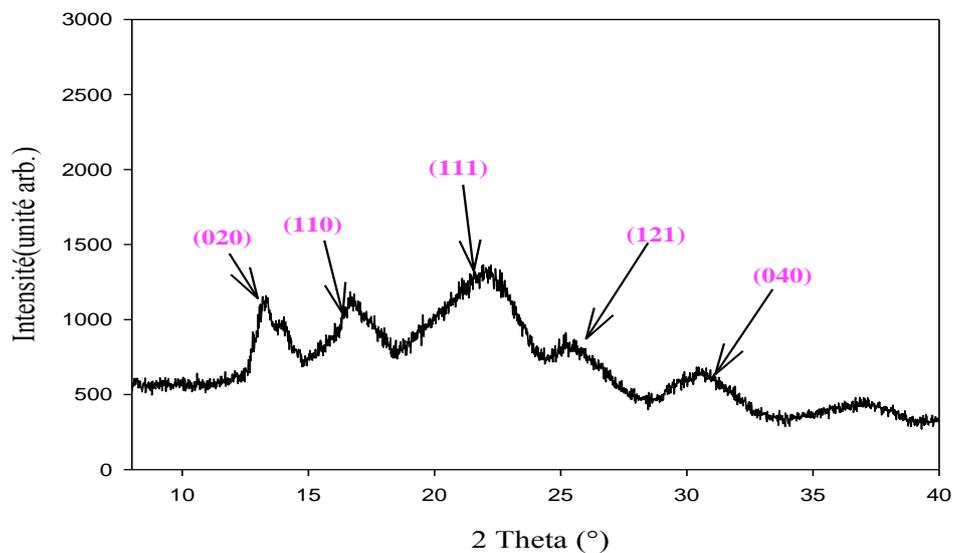


Figure III-9 Diagrammes de diffraction des rayons X de PHBHHx pur.

III.2.3 Caractérisation du biocomposites PHBHHx/FGO

La figure III.10 présente le cas des biocomposites PHBHHx/FGO, on remarque sur les diagrammes l'apparition des pics caractéristiques de PHBHHx pur. On remarque aussi une augmentation de l'intensité de ses pics caractéristiques de PHBHHx pur avec la croissance de taux de charge (10, 20 et 30%), qui explique par le fait que la FGO à un caractère rigide est plus cristalline que PHBHHx.

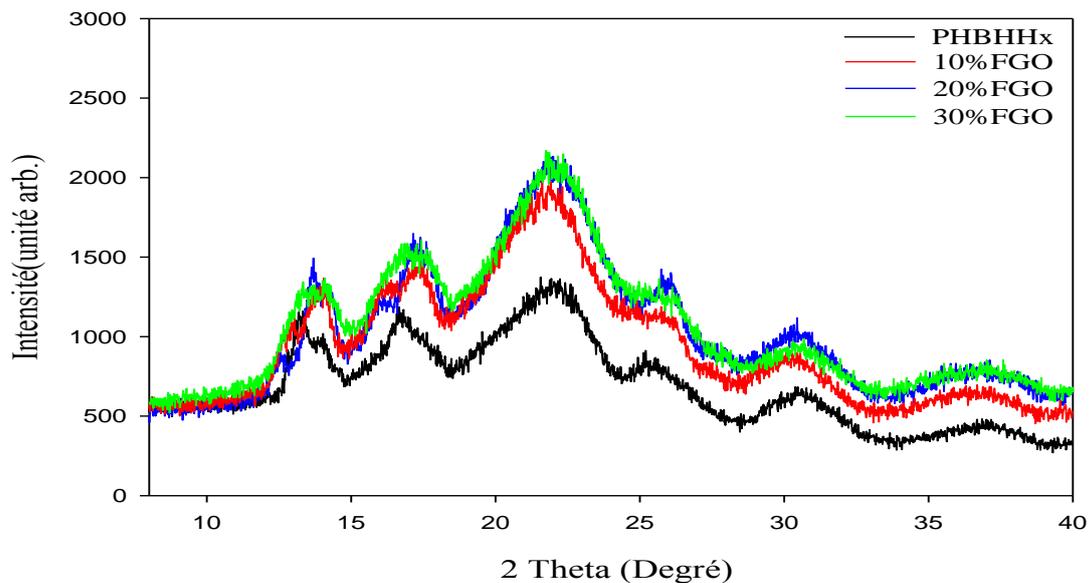


Figure III-10 Diagrammes de diffraction des rayons X des différents biocomposites PHBHHx/FGO.

III.2.4 Caractérisation du biocomposites PHBHHx/MCC

La figure III.11 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des biocomposites PHBHHx/MCC, on remarque sur les diagrammes l'apparition des pics caractéristiques de PHBHHx pur ainsi que il y a une augmentation proportionnelle de l'intensité des spectres biocomposites PHBHHx/MCC au différent taux de charge (10, 20 et 30%). A partir de cela on peut conclure que la MCC plus cristalline que le PHBHHx.

L'étude révèle que l'incorporation de la FGO ou la MCC dans la matrice PHBHHx accroît la rigidité des matériaux biocomposites (taux de cristallinité), dont l'augmentation va avec le taux de charge.

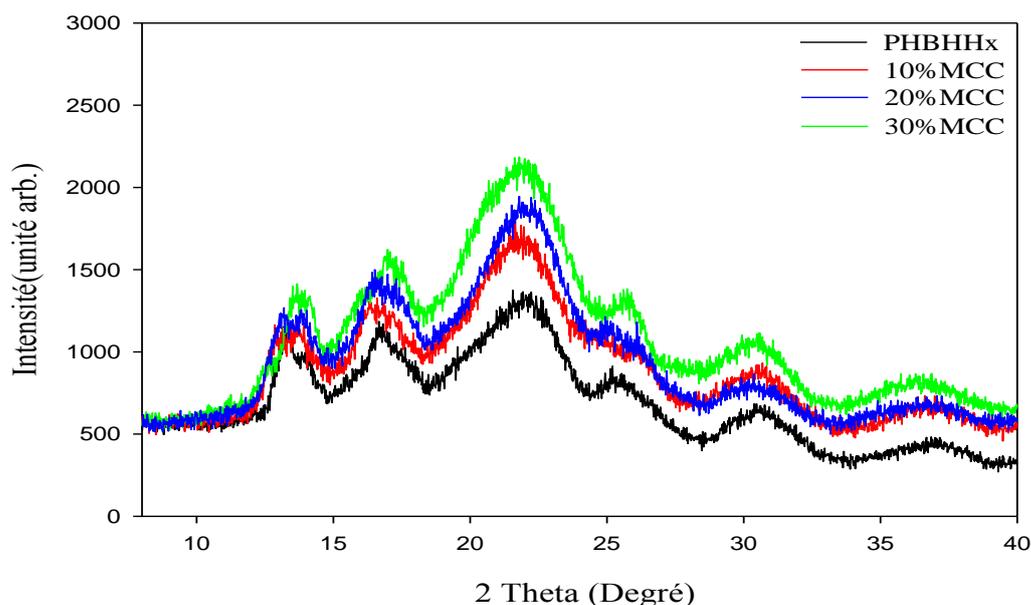


Figure III-11 Diagrammes de diffraction des rayons X des différents biocomposites PHBHHx/MCC.

Tableau III-1 Taux de cristallinité des échantillons PHBHHx pur, biocomposites PHBHHx/FGO et PHBHHx/MCC.

| Taux de charge | Xc(%) PHBHHx | Xc(%) MCC | Xc(%) FGO |
|----------------|--------------|-----------|-----------|
| 100% | 35,85% | - | - |
| 10% | - | 38,31% | 37,01% |
| 20% | - | 40,53% | 37,41% |
| 30% | - | 40,79% | 39,37% |

III.3 Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique est définie comme la température maximale supportée par le matériau sans perte de masse irréversible. L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et ainsi d'accéder aux paramètres de décomposition d'un matériau.

Pour faciliter la lecture, il est pratique de représenter la courbe dérivée (DTG) de l'ATG. Cette courbe permet d'identifier plus facilement les phénomènes de perte de masse puisqu'ils se présentent sous forme de pics.

On perd toutefois une information essentielle : la masse résiduelle de l'échantillon en fin d'expérience pour les deux charge lignocellulosique FGO et MCC, un tableau qui résume les résultats de les courbes dérivées (DTG) de l'ATG de PHBHHx pur et les biocomposites (tableau III.2).

III.3.1 Stabilité thermique de la FGO et la MCC

La Figure III.12 montre le comportement thermogravimétrique ATG (a) et DTG (b) de la FGO et la MCC. Sur ces courbes, nous avons distingué six domaines de températures qui correspondent à six étapes distinctes de la dégradation thermique de la FGO qui sont observables lors de la montée en température. En outre, les températures de dégradation maximale (°C) de chaque étape, ainsi que les pertes de masse correspondantes (%) sont rapportées sur la même figure (**Figure III.12**).

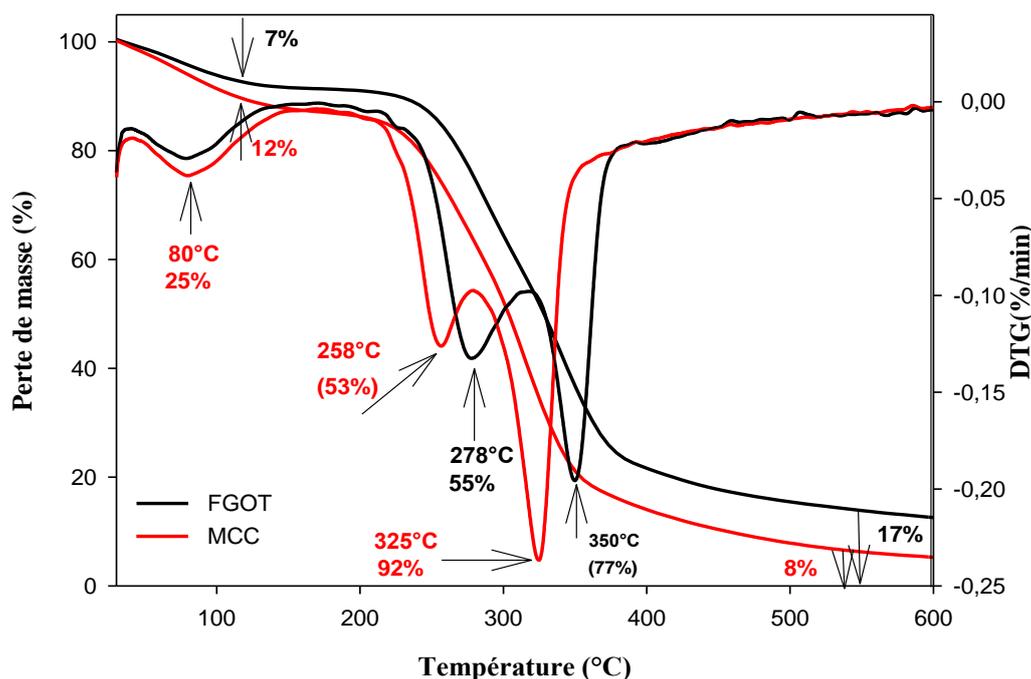


Figure III-12 Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) de la FGO et la MCC.

➤ Étape 1 : de 30 à 150°C : déshydratation de l'échantillon

Entre 30 et 120°C, les particules de la FGO présentent une première perte de masse d'environ 4% pour FGO, liée à la déshydratation du matériau : la présence des groupements

hydroxyle (-OH) sur les chaînes de la cellulose et d'hémicellulose (holocellulose) permettent la fixation de molécules d'eau avec des liaisons fortes, ce qui explique le début de la déshydratation pour des températures inférieures à 100°C [69]. A l'issue de cette étape, on peut considérer l'échantillon comme anhydre.

➤ **Étape 2 : de 150 à 218°C : zone de stabilité**

Au-delà de la première zone, et jusqu'à 218°C, la DTG de FGO s'annule et la masse de l'échantillon reste constante, ce qui montre une bonne stabilité thermique.

➤ **Étape 3 : de 218 à 317°C : premier phénomène de dégradation thermique**

Dans ce domaine de températures, la vitesse de perte de masse augmente constamment et la FGO perd jusqu'à 45% de sa masse. A partir d'une température de 218°C, on observe une perte de masse qui se traduit par un épaulement sur la courbe DTG et qui est relié au début de décomposition de la lignine, pectines, hémicelluloses et à la dégradation des extractibles, avec une prépondérance de la dégradation des hémicelluloses avec un maximum de dégradation qui apparaît à environ 317°C [69], [70].

➤ **Étape 4 : de 317 à 380°C : deuxième phénomène de dégradation thermique**

Entre les points 317 et 380°C, la FGO perd rapidement la masse (~77%). Il est probable que cette étape soit liée à la dégradation thermique de la cellulose qui apparaît à environ 380°C [70], [71].

➤ **Étape 5 : de 380 à 500°C : fin de la réaction de dégradation**

Entre 380 et 500°C, on assiste à la décroissance brusque de la vitesse de décomposition. En effet, la décomposition de la lignine s'initie à plus basse température que celle des autres constituants allant de 230 à 500°C, mais à plus faible vitesse. La perte en masse importante dans cet intervalle de température [380-500] °C correspond à la perte des huiles, des résines [72] et indique la dégradation pyrolytique de lignine impliquant la fragmentation des liaisons interunit (libérant des phénols monomères dans la phase vapeur), la décomposition et la condensation des noyaux aromatiques [73].

➤ **Étape 6 : de 380 à 500°C : réaction résiduelle**

Dans la phase terminale, la valeur absolue de la DTG est faible est quasi constante, c'est la phase de décomposition du charbon résiduel. Au-delà de 500°C, la masse varie peu et le taux massique résiduel est d'environ 17% pour FGO. Ces résultats sont en accord avec ceux de Berthet et al. [4].

Selon Petersson et al, ATG présentés en Figure III.14, le processus de dégradation du MCC sous atmosphère inerte (N₂) se déroule en une seule étape [74].

D'après Browne et al, la pyrolyse de la cellulose débute par la dépolymérisation. Celle-ci s'effectue par rupture des liaisons glycosidiques β (1→4) qui sont les plus fragiles. Cette dépolymérisation s'accompagne d'une déshydratation qui conduit à la formation de "levoglucosane". Le levoglucosane est caractéristique de la pyrolyse primaire de la cellulose. Il reste stable jusqu'à 270°C, au-delà de cette température, il commence à se décomposer en formant de l'eau, de l'acide formique, de l'acide acétique et des phénols [75].

III.3.2 Stabilité thermique des biocomposites PHBHHx/FGO et PHBHHx /MCC

La Figure III.13 et 14 révèle le comportement thermogravimétrique ATG du PHBHHx pur et des PHBHHx/FGO, PHBHHx/MCC à différents teneurs en charge, 10, 20 et 30% massique. De plus, les données importantes pour l'évaluation de la stabilité thermique sont la température de début de dégradation qui est évaluée par la température correspondant à une dégradation de 5% ($T_{\text{dégradation}5\%}$) et de 10% ($T_{\text{dégradation}10\%}$), la température de demi dégradation $T_{\text{dégradation}50\%}$ (50% de dégradation) et la fraction non volatilisée appelée le résidu (à 500°C) et sont récapitulées sur le **Tableau III.2.**

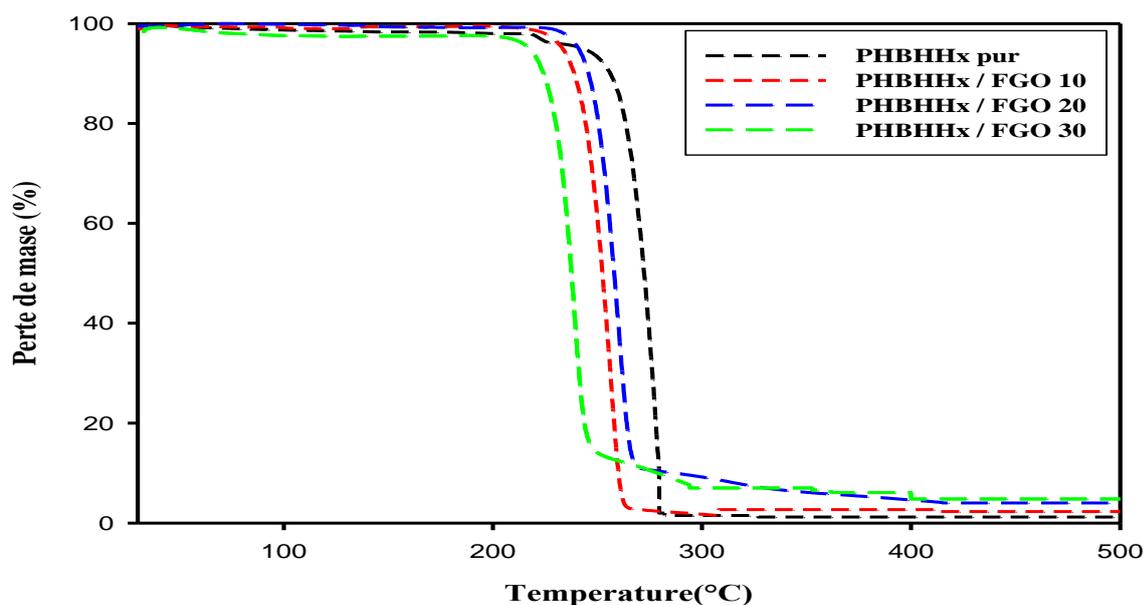


Figure III-13 Thermogrammes ATG du PHBHHx et des biocomposites PHBHHx/MCC en fonction de la teneur en charge, 10, 20 et 30% massique.

Selon les thermogrammes ATG présentés en Figure III.13, le processus de dégradation du PHBHHx sous atmosphère inerte (N_2) débute vers 250°C et se déroule en une seule étape.

On aperçoit clairement sur les thermogrammes ATG que les biocomposites PHBHHx/FGO présentent une étape de décomposition due à la présence de la FGO. L'incorporation de la FGO dans la matrice PHBHHx conduit à une légère diminution de la température de début de décomposition $T_{5\%}$ (Tableau III.2), cette diminution devient plus prononcée avec l'augmentation de la teneur en charge.

En effet, $T_{5\%}$ est de 243°C pour le PHBHHx, de 234, 220 et 217°C pour les biocomposites aux taux de charge 10, 20 et 30 % massique, respectivement. Ceci peut être expliqué par la faible stabilité thermique des constituants de la charge lignocellulosique (FGO) principalement à la dégradation de l'hémicellulose. Cette dernière possède une température de décomposition inférieure à celle du PHBHHx et son introduction dans le polymère diminue la température de décomposition du biocomposites [76], [77].

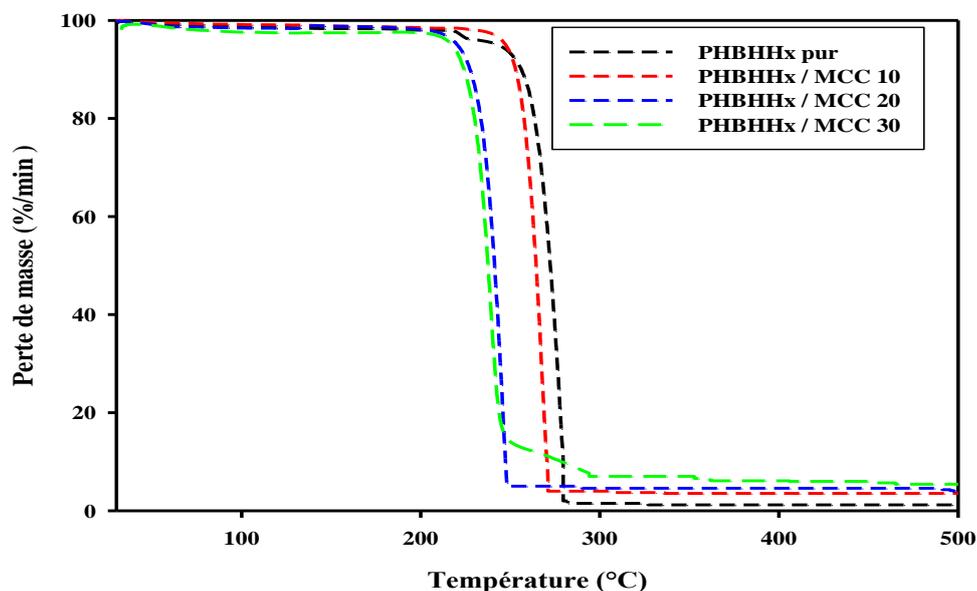


Figure III-14 Thermogrammes ATG du PHBHHx et des biocomposites PHBHHx/MCC en fonction de la teneur en charge, 10, 20 et 30% massique

Tableau III-2 Températures de décomposition du PHBHHx et des biocomposites PHBHHx/FGO à des taux de charge de 10, 20 et 30% massique.

| Echantillons | T _{5%} °C | T _{10%} °C | T _{50%} °C | Résidu à 500°C(%) |
|--------------|--------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| PHBHHx | 243 | 254 | 270 | 1,27 |
| 10%FGO | 234 | 250 | 262 | 3,3 |
| 20%FGO | 220 | 227 | 241 | 4,7 |
| 30%FGO | 217 | 225 | 236 | 5,61 |
| 10%MCC | 232 | 238 | 251 | 2,57 |
| 20%MCC | 220 | 226 | 238 | 4,3 |
| 30%MCC | 216 | 223 | 233 | 4,91 |

A partir du Tableau III.2, on peut également noter, que les températures de décomposition T_{50%} biocomposites PHBHHx/FGO sont inférieures à celle du PHBHHx, ce qui indique que la présence de la FGO rend le biocomposite moins stable thermiquement par

rapport à la matrice PHBHHx. A partir de ces observations, il est clair que l'incorporation de la FGO diminue la stabilité thermique globale du PHBHHx. D'autre part, on constate que pour le PHBHHx, subsiste environ 1 % de la masse initiale de l'échantillon à la température de 600°C. Cette masse résiduelle correspond vraisemblablement à des charges minérales qui ont été ajoutées lors de la formulation du PHBHHx stabilisé par le fabricant (charges minérales, des agents de nucléation ou des stabilisants dont la nature ne nous a pas été révélée) [78].

Les températures de décomposition biocomposites PHBHHx/MCC sont inférieures à celle du PHBHHx, ce qui indique que la présence de la MCC rend le biocomposite moins stable thermiquement par rapport à la matrice PHBHHx. A partir du Tableau III.2, on peut également noter, que les températures de décomposition $T_{50\%}$ biocomposites PHBHHx/MCC sont inférieures à celle du PHBHHx, ce qui indique que la présence de la MCC rend le biocomposite moins stable thermiquement par rapport à la matrice PHBHHx.

III.4 Analyse viscosimétrique

III.4.1 PHBHHx pure

Tableau III-3 Résultats de mesure de la viscosité du PHBHHx pur.

| C (g/dl) | t0(s) | t(s) | $\eta(r)$ | $\eta(SP)$ | $\ln \eta(r) / c$ |
|----------|-------|-------|-----------|------------|-------------------|
| 0,30 | 21 | 27,52 | 1,3104 | 0,3104 | 0,9000 |
| 0,35 | 21 | 28,98 | 1,3801 | 0,3801 | 0,9202 |
| 0,40 | 21 | 30,60 | 1,4571 | 0,4571 | 0,9451 |
| 0,45 | 21 | 32,50 | 1,5477 | 0,5477 | 0,9720 |
| 0,50 | 21 | 34,74 | 1,6542 | 0,6542 | 1,0003 |

La figure III.14 montre la courbe $\text{Ln } \eta(r)/C = f(c)$, la viscosité intrinsèque $[\eta]=0,7457 \text{ dl/g}$, donc la masse molaire viscosimétrique $[M] = 38705,59 \text{ g/mol}$.

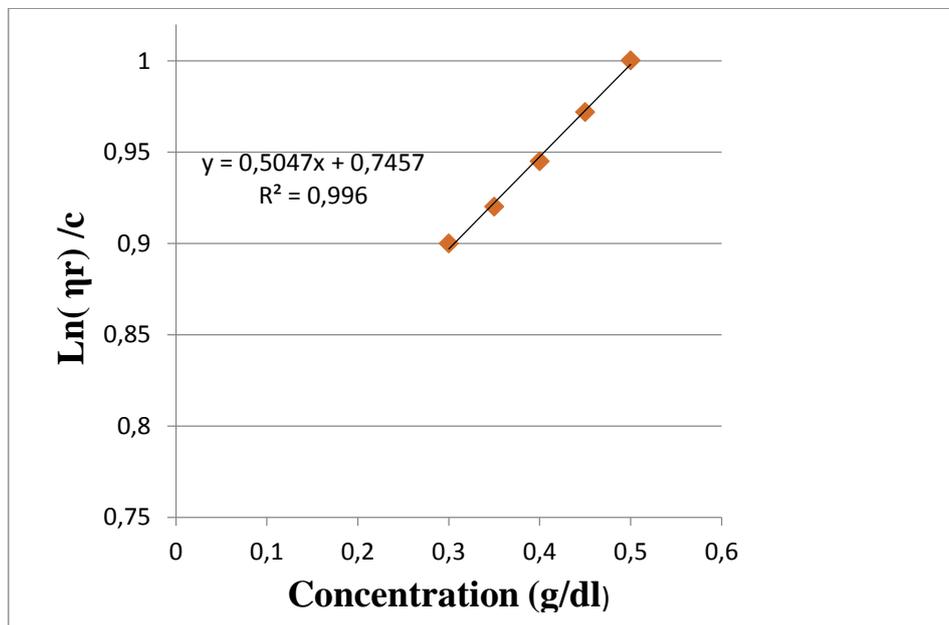


Figure III-15 Variation de la viscosité du PHBHHx pur en fonction de la concentration $\text{Ln}(\eta r)/c = f(c)$.

III.4.2 Biocomposite PHBHHx/FGO

Tableau III-4 Résultats de mesure de la viscosité du 10%FGO.

| C (g/dl) | t0(s) | t(s) | $\eta(r)$ | $\eta(SP)$ | $\text{Ln } \eta(r)/C$ |
|----------|-------|-------|-----------|------------|------------------------|
| 0.30 | 21 | 25,62 | 1,2201 | 0,2200 | 0,6628 |
| 0,35 | 21 | 26,58 | 1,2657 | 0,2657 | 0,6732 |
| 0,40 | 21 | 27,82 | 1,3251 | 0,3250 | 0,7035 |
| 0,45 | 21 | 29,01 | 1,3814 | 0,3814 | 0,7180 |
| 0,50 | 21 | 30,65 | 1,4598 | 0,4598 | 0,7567 |

La figure III.15 montre la courbe $\text{Ln } \eta(r)/C = f(c)$, la viscosité intrinsèque $[\eta]=0,5162 \text{ dl/g}$, donc la masse molaire viscosimétrique $[M] = 24715,04 \text{ g/mol}$.

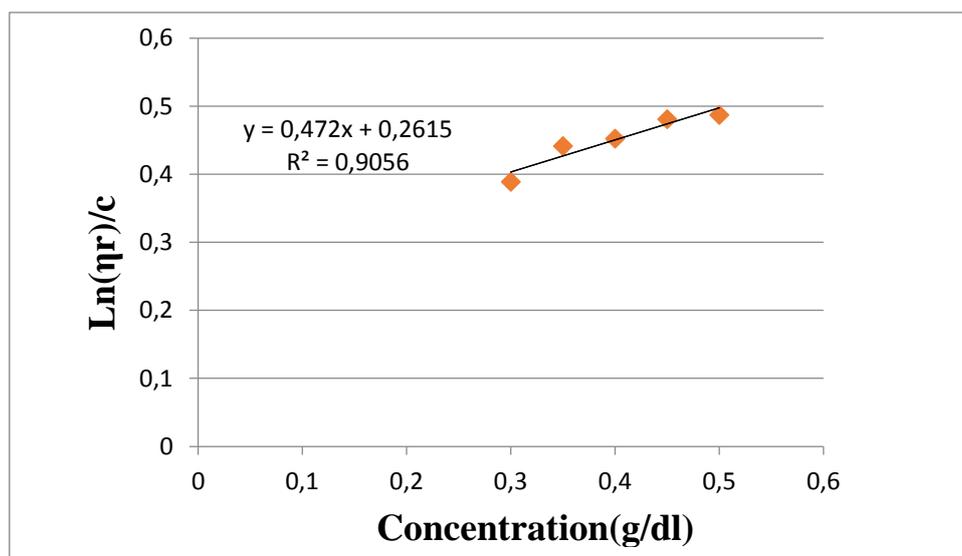


Figure III-16 Variation de la viscosité du 10%FGO en fonction de la concentration
 $\text{Ln}(\eta_r)/c = f(c)$.

Tableau III-5 Résultats de mesure de la viscosité du 20%FGO.

| C (g/dl) | t0(s) | t(s) | $\eta(r)$ | $\eta(\text{SP})$ | $\text{Ln} \eta(r)/C$ |
|----------|-------|-------|-----------|-------------------|-----------------------|
| 0,30 | 21 | 26,06 | 1,2410 | 0,2410 | 0,7199 |
| 0,35 | 21 | 27,95 | 1,3310 | 0,3310 | 0,8170 |
| 0,40 | 21 | 29,75 | 1,4170 | 0,4170 | 0,8713 |
| 0,45 | 21 | 31,99 | 1,5236 | 0,5236 | 0,9358 |
| 0,50 | 21 | 33,55 | 1,5977 | 0,5977 | 0,9372 |

La figure III.19 montre la courbe $\text{Ln} \eta(r)/C = f(c)$, la viscosité intrinsèque $[\eta]=0,4136$ dl/g, donc la masse molaire viscosimétrique $[M] = 18862,47\text{g/mol}$.

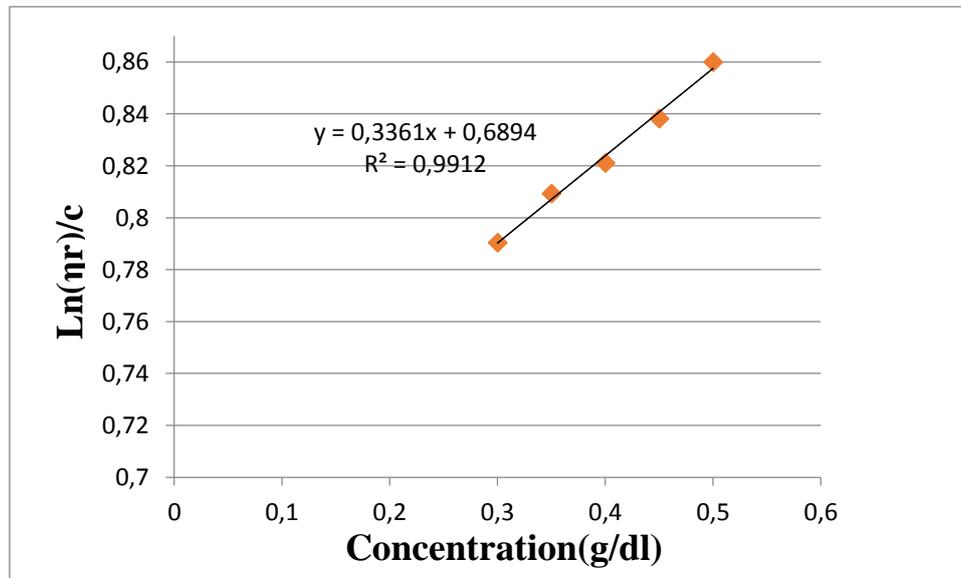


Figure III-17 Variation de la viscosité du 20%FGO en fonction de la concentration
 $\text{Ln}(\eta_r)/c = f(c)$.

Tableau III-6 Résultats de mesure de la viscosité du 30%FGO.

| C (g/dl) | t0(s) | t(s) | $\eta(r)$ | $\eta(SP)$ | $\text{Ln} \eta(r)/C$ |
|----------|-------|-------|-----------|------------|-----------------------|
| 0,30 | 21 | 23,60 | 1,1238 | 0,1238 | 0,3890 |
| 0,35 | 21 | 24,51 | 1,1671 | 0,1671 | 0,4415 |
| 0,40 | 21 | 25,16 | 1,1984 | 0,1984 | 0,4524 |
| 0,45 | 21 | 26,07 | 1,2414 | 0,2414 | 0,4805 |
| 0,50 | 21 | 26,80 | 1,2761 | 0,2761 | 0,4877 |

La figure III.17 montre la courbe $\text{Ln} \eta(r)/C = f(c)$, la viscosité intrinsèque $[\eta]=0,2615$ dl/g, donc la masse molaire viscosimétrique $[M] = 10784,08$ g/mol.

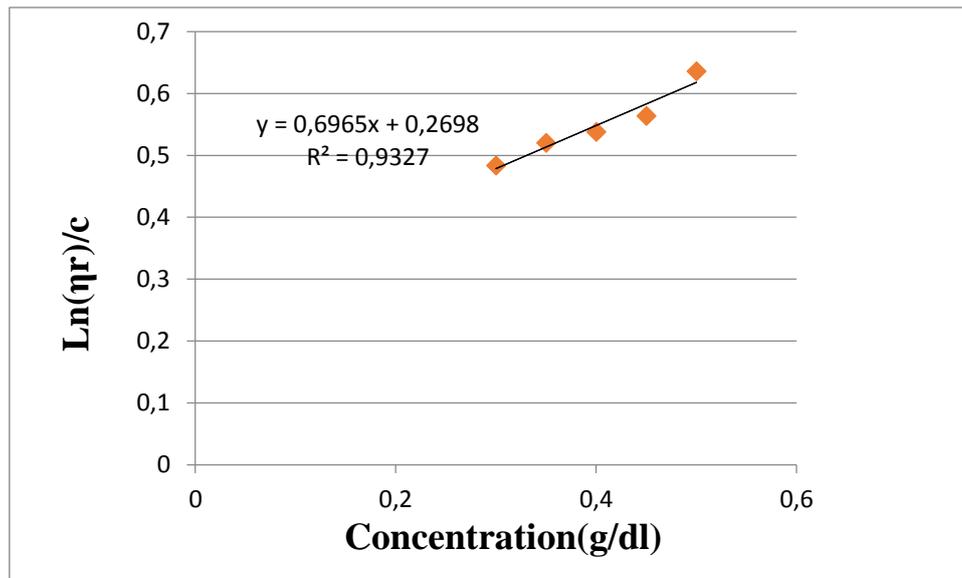


Figure III-18 Variation de la viscosité du 30% FGO en fonction de la concentration $\text{Ln}(\eta_r)/c = f(c)$.

III.4.3 Biocomposite PHBHHx/MCC

Tableau III-7 Résultats de mesure de la viscosité du 10% MCC.

| C (g/dl) | t0(s) | t(s) | $\eta(r)$ | $\eta(\text{SP})$ | $\text{Ln } \eta(r)/C$ |
|----------|-------|-------|-----------|-------------------|------------------------|
| 0,30 | 21 | 28,81 | 1,3719 | 0,3719 | 1,0540 |
| 0,35 | 21 | 30,46 | 1,4505 | 0,4505 | 1,0621 |
| 0,40 | 21 | 32,70 | 1,5571 | 0,5571 | 1,1025 |
| 0,45 | 21 | 35,29 | 1,6809 | 0,6809 | 1,1519 |
| 0,50 | 21 | 38,90 | 1,8524 | 0,8524 | 1,2380 |

La figure III.18 montre la courbe $\text{Ln } \eta(r)/C = f(c)$, la viscosité intrinsèque $[\eta]=0,4556$ dl/g, donc la masse molaire viscosimétrique $[M] = 21124,07\text{g/mol}$.

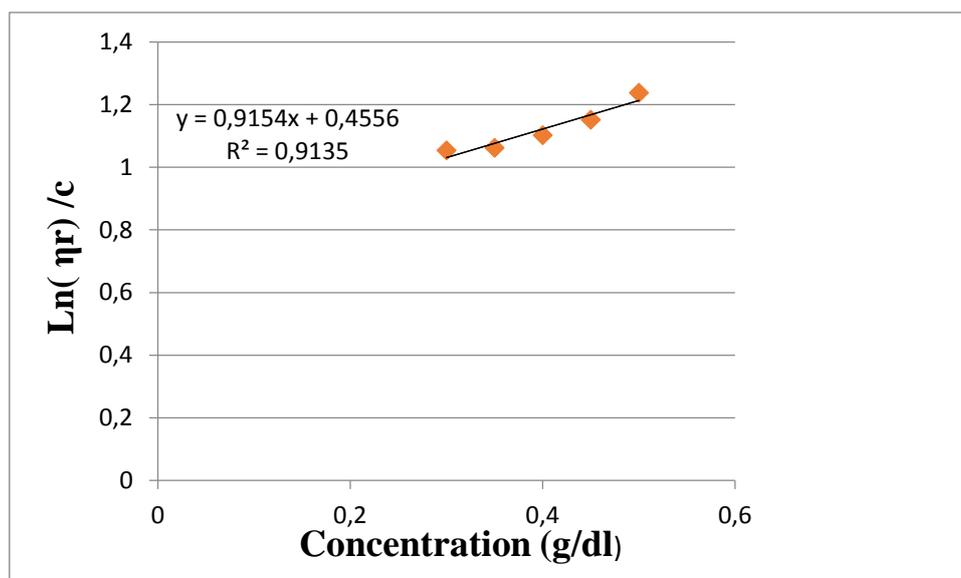


Figure III-19 Variation de la viscosité du 10% MCC en fonction de la concentration
 $\text{Ln}(\eta_r)/c = f(c)$.

Tableau III-8 Résultats de mesure de la viscosité du 20% MCC.

| C (g/dl) | t0(s) | t(s) | $\eta(r)$ | $\eta(SP)$ | $\text{Ln} \eta(r)/C$ |
|----------|-------|-------|-----------|------------|-----------------------|
| 0,30 | 21 | 24,29 | 1,1570 | 0,1570 | 0,4837 |
| 0,35 | 21 | 25,22 | 1,200 | 0,2009 | 0,5203 |
| 0,40 | 21 | 26,04 | 1,2401 | 0,2401 | 0,5380 |
| 0,45 | 21 | 27,11 | 1,2913 | 0,2913 | 0,5639 |
| 0,50 | 21 | 28,86 | 1,3744 | 0,3744 | 0,6360 |

La figure III.16 montre la courbe $\text{Ln} \eta(r)/C = f(c)$, la viscosité intrinsèque $[\eta]=0,2698$ dl/g, donc la masse molaire viscosimétrique $[M] = 11202,94$ g/mol.

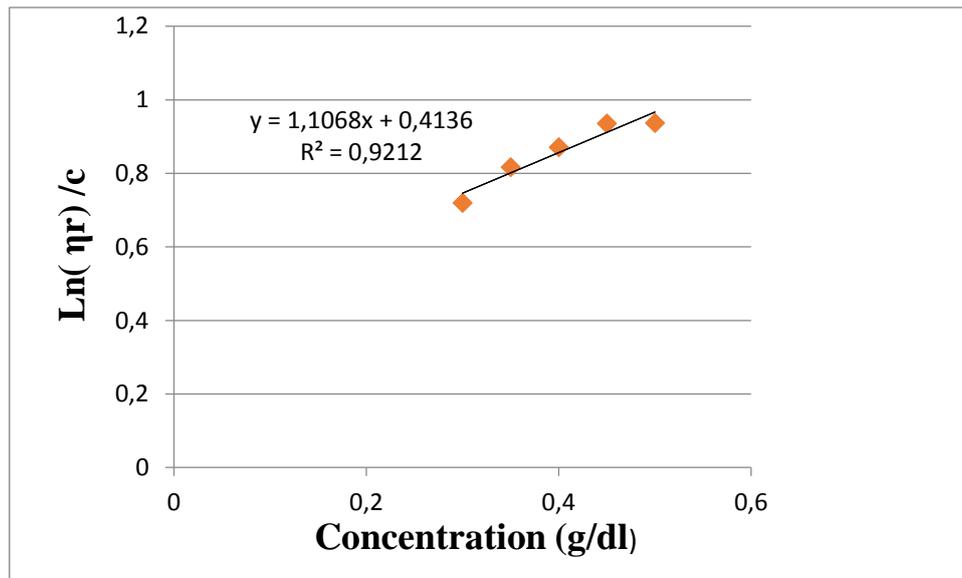


Figure III-20 Variation de la viscosité du 20% MCC en fonction de la concentration
 $\text{Ln}(\eta_r)/c = f(c)$.

Tableau III-9 Résultats de mesure de la viscosité du 30% MCC.

| C (g/dl) | t0(s) | t(s) | $\eta(r)$ | $\eta(\text{SP})$ | $\text{Ln} \frac{\eta(r)}{C}$ |
|----------|-------|-------|-----------|-------------------|-------------------------------|
| 0,30 | 21 | 25,21 | 1,2006 | 0,2006 | 0,6095 |
| 0,35 | 21 | 26,56 | 1,2649 | 0,2649 | 0,6714 |
| 0,40 | 21 | 27,99 | 1,3330 | 0,3330 | 0,7186 |
| 0,45 | 21 | 29,59 | 1,4090 | 0,4090 | 0,7620 |
| 0,50 | 21 | 32,22 | 1,5342 | 0,5342 | 0,8561 |

La figure III.20 montre la courbe $\text{Ln} \eta(r)/C = f(c)$, la viscosité intrinsèque $[\eta]=0,2565$ dl/g, donc la masse molaire viscosimétrique $[M] = 10533,15\text{g/mol}$.

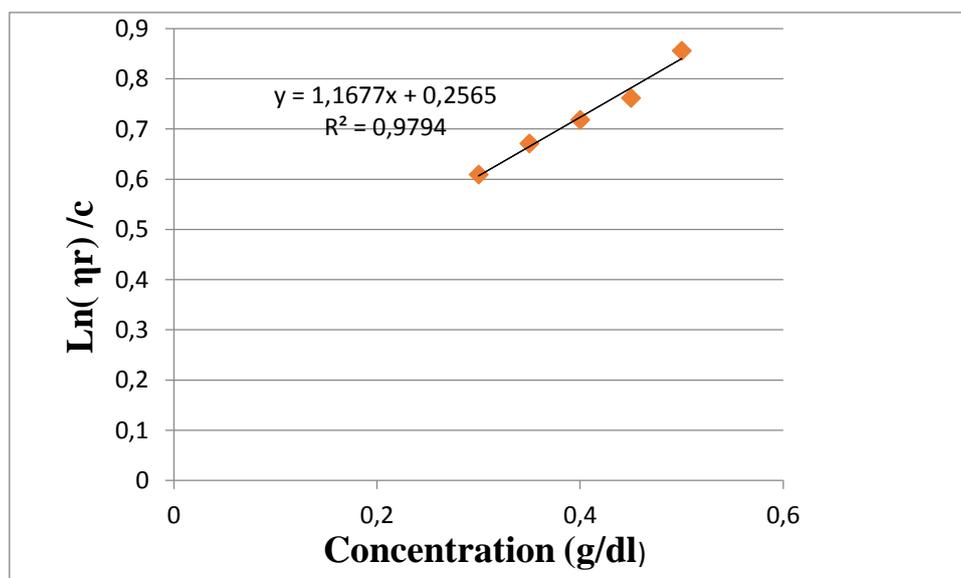


Figure III-21 Variation de la viscosité du 30% MCC en fonction de la concentration

$$\text{Ln}(\eta_r)/c = f(c).$$

Les masses molaires du PHBHHx pur et de ses microbiocomposites calculées suivant la relation de Mark-Houwink Sakurada sont données dans le Tableau III.10.

Tableau III-10 Les résultats de la variation de la Masse molaire viscosimétrique (g/mol) pour le PHBHHx pur et les différents taux de charge des microbiocomposite PHBHHx/FGO, PHBHHx/MCC.

| biocomposites | 100% | 10% | 20% | 30% |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|
| PHBHHx pur | 38705,59 | - | - | - |
| MCC | - | 21124,07 | 11202,94 | 10533,15 |
| FGO | - | 24715,04 | 18862,47 | 10784,08 |

La présence de la charge dans la matrice entraîne une diminution très importante de la masse molaire viscosimétrique. La charge a un effet catalytique lors de la mise en œuvre avec le polymère, ce qui entraîne une certaine dégradation pour le biopolymère PHBHHx, qu'on appelle la dépolymérisation.

III.5 Essai environnementale

III.5.1 Cinétique d'absorption d'eau

L'évolution des taux d'absorption d'eau distillé de PHBHHx pur et les différents biocomposites PHBHHx/FGO, PHBHHx/MCC en fonction de la racine carrée du temps d'immersion en eau distillée est représenté sur les figures (III.21) et (III.22). Pour PHBHHx pur. Après 12 heures l'immersion on remarque que la capacité d'absorption d'eau de PHBHHx atteint 0,0816% due au caractère hydrophobe du PHBHHx. Par contre une augmentation significatif du taux d'absorption est obtenue en présence de FGO, et cette augmentation est proportionnelle au taux de charge. Ceci est dû à la nature hygroscopique de la charge.

Dans le cas de biocomposites PHBHHx/MCC, on a obtenu les mêmes tendances qu'avec ceux de PHBHHx/FGO. De plus une nette amélioration est observée dans le cas de PHBHHx/FGO par rapport à PHBHHx/MCC, cela est attribué d'une part au caractère hydrophile de la charge FGO et d'autre part au traitement alcaline de la MCC qui a réduit le nombre de groupements hydroxyles (O-H).

D'après les figures III.1 et 2 les courbes d'absorption présentent la même forme typique d'un comportement Fickien : une augmentation linéaire de la masse avec la racine carrée du temps puis une saturation.

Les valeurs de M_{∞} (%) et de coefficients de diffusion D (m^2/s) sont rapportés dans les tableaux III.11 et 12. On remarque une augmentation significative de M_{∞} et D de PHBHHx en présence de FGO et MCC et cette augmentation s'accroît-on du taux de charge.

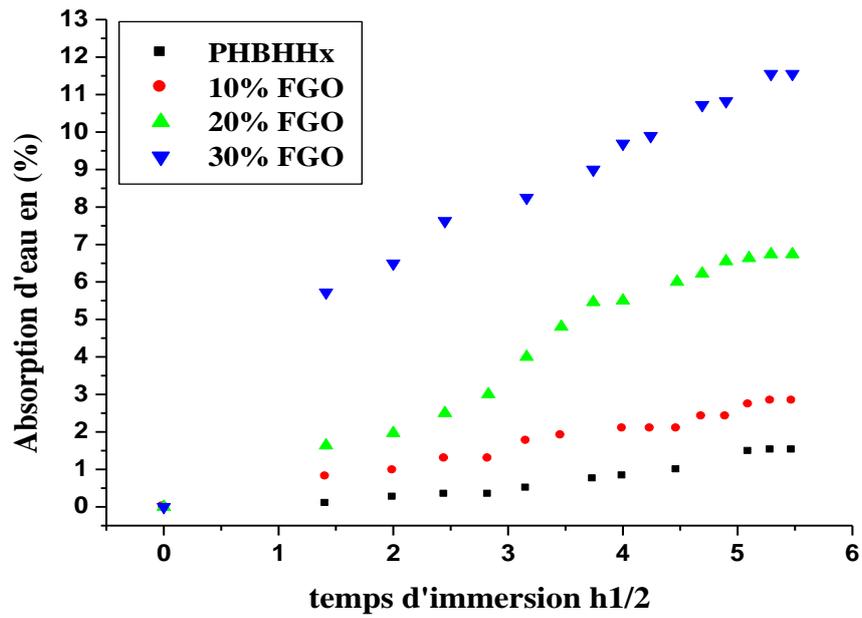


Figure III-22 Évolution de l'absorption d'eau du PHBHHx pur et microbiocomposites PHBHHx/FGO en fonction du la racine du temps (en h^{1/2}).

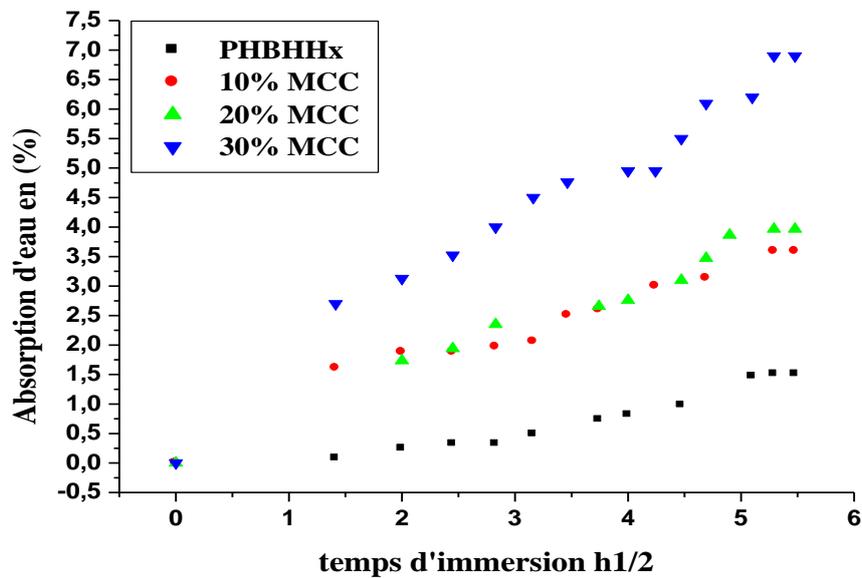


Figure III-23 Évolution de l'absorption d'eau du PHBHHx et microbiocomposites PHBHHx/MCC en fonction du la racine du temps (en h^{1/2}).

Tableau III-11 la variation de la masse à l'équilibre M_{∞} (%) d'absorption d'eau des biocomposites.

| Biocomposites | 100% | 10% | 20% | 30% |
|----------------------|-------------|------------|------------|------------|
| PHBHHx pur | 1,5102 | - | - | - |
| FGO | - | 2,8244 | 6,7351 | 11,5533 |
| MCC | - | 3,5915 | 3,9665 | 6,9010 |

Tableau III-12 la variation des coefficients de diffusion D (m^2/s) $\times 10^{-14}$ des microbiocomposites.

| Biocomposites | 100% | 10% | 20% | 30% |
|----------------------|-------------|------------|------------|------------|
| PHBHHx pur | 0,1496 | - | - | - |
| FGO | - | 0,8702 | 1,7076 | 5,2224 |
| MCC | - | 0,2405 | 1,325 | 2,4252 |

III.5.2 Taux d'absorption d'eau

Les données des taux d'absorption d'eau de PHBHHx et microbiocomposites PHBHHx/FGO, PHBHHx/MCC à différents taux de charge 10, 20 et 30% en masse sont rapportées sur la Figure III.23.

A cet égard, la Figure III.23 montre les valeurs du taux d'absorption d'eau (WA) du PHBHHx et des biocomposites PHBHHx/FGO et PHBHHx / FGO à différents taux de charge 10, 20 et 30% massique. On observe que la valeur WA du PHBHHx est presque négligeable ($\sim 0,598\%$) en raison de son caractère hydrophobe. Cependant, l'incorporation de la FGO ou MCC dans la matrice PHBHHx augmente considérablement la quantité d'eau absorbée. En effet, l'ajout de 10% en masse de la FGO ou MCC dans la matrice PHBHHx induit une significative augmentation de sa teneur en eau, passant de 0,598 % à 1,551% pour la FGO et de 0,598% à 0,974% pour la MCC en raison de la nature hydrophile de la FGO et la MCC. Comme on pouvait s'y attendre, plus le taux de charge est élevé, plus le biocomposite PHBHHx/FGO, absorbe l'eau et la valeur la plus élevée est observée pour le biocomposite PHBHHx /FGO : 70/30, qui est à 6 %, et pour le biocomposite PHBHHx / MCC qui est à 3%.

La structure macromoléculaire et en particulier les groupements hydroxyle libres des polysaccharides, fortement hydrophiles, peuvent également accueillir des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène et les diffuser à l'interface matrice-charge [76].

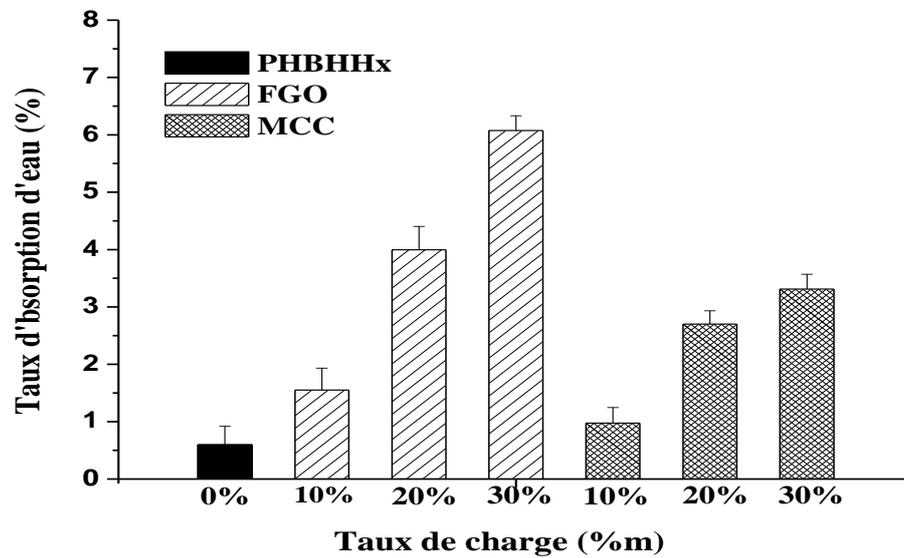


Figure III-24 Taux d'absorption d'eau du microbiocomposites PHBHHx/FGO, PHBHHx/MCC en fonction de la teneur en charge 10, 20 et 30% massique.

Conclusion générale

Le travail réalisé est relatif à l'élaboration et la caractérisation de biocomposites à base de la matrice PHBHHx et de microcharge lignocellulosique (Farine de grignons d'olive(FGO), la cellulose microcristalline (MCC)) à 10% 20% 30% en masse, préparés par mélange à l'état fondu.

Au terme de ce travail et sur la base des résultats expérimentaux obtenus, nous avons tiré les principales conclusions suivantes :

- L'analyse IRTF a montré pour le mélange qui contient MCC ou FGO qu'aucune nouvelle bande d'absorption ou un déplacement de pic n'apparaissent en comparaison avec les spectres des composants des mélanges. Ces observations montrent l'absence de réactions chimiques ou physique entre les composants du mélange binaire, ou au moins ces dernières ne sont pas détectées par IRTF.
- L'analyse par diffraction de rayons X révèle que l'incorporation de la FGO ou MCC dans la matrice PHBHHx accroît la rigidité des matériaux biocomposites dont l'augmentation va avec taux de charge. Ces résultats s'expliquent par la phase rigide de la farine de grignons d'olive qui joue le rôle d'agent nucléant confirmé par l'augmentation du taux de cristallinité des biocomposites.
- Les températures de décomposition biocomposites PHBHHx/FGO, PHBHHx / MCC sont inférieures à celle du PHBHHx, ce qui indique que la présence de la FGO ou la MCC rend le biocomposite moins stable thermiquement par rapport à la matrice PHBHHx.
- Une diminution de la masse molaire moyenne viscosimétrique du mélange binaire PHBHHx en présence de la FGO ou de la cellulose, ceci est due à l'effet catalytique de cette charge (FGO, MCC) lignocellulosique durant la mise en œuvre.
- Pour le test d'absorption d'eau la valeur WA du PHBHHx est presque négligeable en raison de son caractère hydrophobe. Cependant, l'incorporation de la FGO ou MCC dans la matrice PHBHHx augmente considérablement la quantité d'eau absorbée .La structure macromoléculaire et en particulier les groupements hydroxyle libres des polysaccharides, fortement hydrophiles, peuvent également accueillir des molécules d'eau liées par des liaisons hydrogène et les diffuser à l'interface matrice-charge.

Comme perspectives, il serait utile, voir nécessaire, de prévoir un travail complémentaire qui traitera l'analyse Macroscopie électronique à balayage (MEB), afin de pouvoir analyser la morphologie des matériaux à l'échelle nanométrique. et étudier les propriétés mécanique et barrières.

Références Bibliographiques

- [1] T. L. Bluhm, G. K. Hamer, R. H. Marchessault, C. A. Fyfe, and R. P. Veregin, "Isodimorphism in bacterial poly(β -hydroxybutyrate-co- β -hydroxyvalerate)," *Macromolecules*, vol. 19, no. 11, pp. 2871–2876, Nov. 1986.
- [2] Pierre Sarazin a, Gang Li a, William J. Orts b, Basil D. Favis a, and *, "Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch," *Polymer*, vol. 49, pp. 599–609, 2008.
- [3] A. Dufresne, D. Dupeyre, and M. Paillet, "Lignocellulosic flour-reinforced poly(hydroxybutyrate-co-valerate) composites," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 87, no. 8, pp. 1302–1315, Feb. 2003.
- [4] M.-A. Berthet *et al.*, "Exploring the potentialities of using lignocellulosic fibres derived from three food by-products as constituents of biocomposites for food packaging," *Industrial Crops and Products*, vol. 69, pp. 110–122, 2015.
- [5] D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, and A. Bohn, "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 44, no. 22, pp. 3358–3393, May 2005.
- [6] S. Lefaux, "Biodégradation de films polymères à usage agricole : Caractérisation physico-chimique des résidus et identification biomoléculaire des bactéries actives," 2005.
- [7] L. Hassaini, "Etude de la Morphologie et des Propriétés de Biocomposites Poly (3-Hydroxybutyrateco- 3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/ Farine de Grignons d ' Olive," Université de Bejaia, 2016.
- [8] J. Renard, *Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère*. Hermès Science publications, 2005.
- [9] L. Avérous, "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review," *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, vol. 44, no. 3, pp. 231–274, 2004.
- [10] "PLA, PGA, and PLGA as biomaterials, by Colton Kenny - OpenWetWare," 2016. [Online]. Available: https://openwetware.org/wiki/PLA,_PGA,_and_PLGA_as_biomaterials,_by_Colton_Kenny. [Accessed: 09-Jun-2018].
- [11] Institut Supérieur de l'Alimentation, "Société Scientifique d'Hygiène Alimentaire," 2018. [Online]. Available: <http://www.ssha.asso.fr/>. [Accessed: 23-Jun-2018].
- [12] E. Bugnicourt, P. Cinelli, A. Lazzeri, and V. Alvarez, "Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging," *Express Polymer Letters*, vol. 8, no. 11, pp. 791–808, 2014.
- [13] S. N Jogdand, "Bioplastics Information Research & Solutions | Mumbai | India," 2014. [Online]. Available: <http://bioplasticsinfo.com/>. [Accessed: 09-Jun-2018].
- [14] C. Chung and J. A. Burdick, "Engineering Cartilage Tissue Cindy," *Adv Drug Deliv Rev*, vol. 60, no. 2, pp. 243–262, 2009.
- [15] Y. Poirier, C. Nawrath, and C. Somerville, "Production of polyhydroxyalkanoates, a family of biodegradable plastics and elastomers, in bacteria and plants.," *Bio/technology (Nature Publishing Company)*, vol. 13, no. 2, pp. 142–50, Feb. 1995.

- [16] Y. Chen, Y. Park, C. Yang, I. Noda, and Y. M. Jung, “Reorientation of the poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) crystal in thin film induced by polyethylene glycol,” *Polymer (United Kingdom)*, vol. 120, no. May, pp. 59–67, 2017.
- [17] E. Shimamura, K. Kasuya, G. Kobayashi, T. Shiotani, Y. Shima, and Y. Doi, “Physical Properties and Biodegradability of Microbial Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate),” *Macromolecules*, vol. 27, no. 3, pp. 878–880, May 1994.
- [18] S.-P. Ouyang, Y.-Z. Qiu, Q. Wu, and G.-Q. Chen, “[Fermentative production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) by recombinant *Aeromonas hydrophila* 4AK4 (pTG01)].,” *Sheng wu gong cheng xue bao = Chinese journal of biotechnology*, vol. 19, no. 6, pp. 709–14, Nov. 2003.
- [19] P. Suriyamongkol, R. Weselake, S. Narine, M. Moloney, and S. Shah, “Biotechnological approaches for the production of polyhydroxyalkanoates in microorganisms and plants — A review,” *Biotechnology Advances*, vol. 25, no. 2, pp. 148–175, Mar. 2007.
- [20] H.-M. Müller and D. Seebach, “Poly(hydroxyalkanoates): A Fifth Class of Physiologically Important Organic Biopolymers?,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 32, no. 4, pp. 477–502, Apr. 1993.
- [21] C. F. Budde, S. L. Riedel, L. B. Willis, C. Rha, and A. J. Sinskey, “Production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) from plant oil by engineered *Ralstonia eutropha* strains.,” *Applied and environmental microbiology*, vol. 77, no. 9, pp. 2847–54, May 2011.
- [22] T. Gérard, “Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) To cite this version : HAL Id : pastel-00874861 l ’ École Nationale Supérieure des Mines de Paris Spécialité “ Sciences et Génie d,” l’École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2013.
- [23] G. M. Harrison and D. H. Melik, “Application of degradation kinetics to the rheology of poly(hydroxyalkanoates),” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, no. 2, pp. 1794–1802, Oct. 2006.
- [24] G. Thibaut and G. Thibaut, “Elaboration et caractérisation de matériaux a base de polylactide (PLA) et de To cite this version : l ’ École Nationale Supérieure des Mines de Paris Spécialité ‘ Sciences et Génie des Matériaux ,” 2013.
- [25] Y. Doi, S. Kitamura, and H. Abe, “Microbial Synthesis and Characterization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate),” *Macromolecules*, vol. 28, no. 14, pp. 4822–4828, Jul. 1995.
- [26] X. H. Qu, Q. Wu, J. Liang, B. Zou, and G. Q. Chen, “Effect of 3-hydroxyhexanoate content in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) on in vitro growth and differentiation of smooth muscle cells,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 15, pp. 2944–2950, 2006.
- [27] X.-H. Qu, Q. Wu, J. Liang, B. Zou, and G.-Q. Chen, “Effect of 3-hydroxyhexanoate content in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) on in vitro growth and differentiation of smooth muscle cells,” *Biomaterials*, vol. 27, no. 15, pp. 2944–2950, May 2006.
- [28] Y.-W. Wang *et al.*, “Effect of composition of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) on growth of fibroblast and osteoblast,” *Biomaterials*, vol. 26, pp. 755–761, 2005.
- [29] P. Thy, B. M. Jenkins, S. Grundvig, R. Shiraki, and C. E. Lesher, “High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes,” *Fuel*, vol. 85, no. 5–6, pp. 783–795, Mar. 2006.
- [30] A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, “Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview,” *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 276–277, no.

- 1, pp. 1–24, Mar. 2000.
- [31] “Centre de recherches sur les macromolécules végétales – Site Web du Cermav.” [Online]. Available: <http://www.cermav.cnrs.fr/>. [Accessed: 23-Jun-2018].
- [32] A. Heredia, “Biophysical and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier biopolymer.,” *Biochimica et biophysica acta*, vol. 1620, no. 1–3, pp. 1–7, Mar. 2003.
- [33] N. Jacquet, “Les produits lignocellulosiques comme source de biocarburants de deuxième génération dans un concept de bioraffinage Verdir View project COMPOSENS Development of polymer-natural-fibre composite materials View project.”
- [34] C. Magro, “Valorisation des pailles de blé par fractionnement thermo-mécano-chimique dans un réacteur bivis,” <http://www.theses.fr/>, Jan. 1995.
- [35] * Xuejun Pan, John F. Kadla, Katsunobu Ehara, and Neil Gilkes, and J. N. Saddler, “Organosolv Ethanol Lignin from Hybrid Poplar as a Radical Scavenger: Relationship between Lignin Structure, Extraction Conditions, and Antioxidant Activity,” 2006.
- [36] D. Ballerini and N. Alazard-Toux, *Les biocarburants : état des lieux, perspectives et enjeux du développement*. Éditions Technip, 2006.
- [37] P. Vossen, “Growing Olives for Oil,” in *Handbook of Olive Oil*, Boston, MA: Springer US, 2013, pp. 19–56.
- [38] M. Boucherba and N. Maître, “Valorisation des résidus agro-industriels,” 2015.
- [39] A. NEFZAOU, “Valorisation des sous-produits de l’olivier,” vol. 16, pp. 101–108, 1991.
- [40] A. Demirbas, “Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues,” 2004.
- [41] H. Topal, A. T. Atimtay, and A. Durmaz, “Olive cake combustion in a circulating fluidized bed.”
- [42] A. S. Stasinakis, I. Elia, A. V Petalas, and C. P. Halvadakis, “Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 160, pp. 408–413, 2008.
- [43] F. Pagnanelli, L. Toro, and F. Vegliò, “Olive mill solid residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study.,” *Waste management (New York, N.Y.)*, vol. 22, no. 8, pp. 901–7, 2002.
- [44] P. García-Ibañez, M. Sánchez, and A. Cabanillas, “Thermogravimetric analysis of olive-oil residue in air atmosphere.”
- [45] M. Darder, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky, “Bionanocomposites: A New Concept of Ecological, Bioinspired, and Functional Hybrid Materials,” *Advanced Materials*, vol. 19, no. 10, pp. 1309–1319, May 2007.
- [46] R.WACHE, “formulation et caractérisation de polyéthylène chargés avec des argiles mélange à l’état fondu Propriétés barrière des nanocomposite obtenus,” 2004.
- [47] V. Mittal and Wiley InterScience (Online service), *Polymer nanotube nanocomposites : synthesis, properties, and applications*. Wiley, 2010.
- [48] Y.-W. Wang, W. Mo, H. Yao, Q. Wu, J. Chen, and G.-Q. Chen, “Biodegradation studies of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate).”
- [49] H. Sashiwa, R. Fukuda, T. Okura, S. Sato, and A. Nakayama, “Microbial degradation behavior in seawater of polyester blends containing poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx),” *Marine Drugs*, vol. 16, no. 1, pp. 1–11, 2018.

- [50] G. G.-Q. C. Ya-Wu Wang, Qiong Wu, “Attachment, proliferation and differentiation of osteoblasts on random biopolyester poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) scaffolds. - Semantic Scholar,” *Biomaterials*, 2004.
- [51] D. D. Rajaratanam, H. Ariffin, M. A. Hassan, Y. Kawasaki, and H. Nishida, “Effects of (R)-3-hydroxyhexanoate units on thermal hydrolysis of poly((R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyhexanoate)s,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 137, pp. 58–66, Mar. 2017.
- [52] Q. Zhang, Q. Liu, J. E. Mark, and I. Noda, “A novel biodegradable nanocomposite based on poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and silylated kaolinite/silica core–shell nanoparticles,” 2009.
- [53] M. Muhammad Safwan, H. L. Ong, and H. M. Akil, “Crystallinity and Morphological of Cellulose Extraction from <i>Elaeis guineensis</i> Jacquin Frond,” *Materials Science Forum*, vol. 819, pp. 251–255, Jun. 2015.
- [54] M. Muhammad Safwan, H. L. Ong, and H. M. Akil, “Crystallinity and Morphological of Cellulose Extraction from <i>Elaeis guineensis</i> Jacquin Frond,” *Materials Science Forum*, vol. 819, pp. 251–255, Jun. 2015.
- [55] MOHAMMED BOUHAJIB, “Analyse Des Glycosides De,” Université de Québec, 1992.
- [56] L. Manzato *et al.*, “New approach for extraction of cellulose from tucumã’s endocarp and its structural characterization,” *Journal of Molecular Structure*, vol. 1143, pp. 229–234, Sep. 2017.
- [57] J.-L. GARDETTE, “Caractérisation des polymères par spectrométrie optique,” *Ref: TIP630WEB - “Techniques d’analyse,”* Dec. 1996.
- [58] ScienceDirect (Online service), *Polymer degradation and stability*. .
- [59] Y. Zhu, H. Ma, L. Tong, and Z. Fang, “‘Cutting effect’ of organoclay platelets in compatibilizing immiscible polypropylene/polystyrene blends,” *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, vol. 9, no. 11, pp. 1614–1620, Nov. 2008.
- [60] O. Abdelmadjid, A. Nait Mohand, I. P. Zembouai, and Promoteur, “Vieillessement des biopolymères à base de PHA et PLA en milieu marin .,” 2016.
- [61] R. Al-Itry, “Mélanges de polymères à base de Poly (acide lactique): Relation Structure/rhéologie/procédés de mise en forme,” *Thesis*, no. Umr 5223, 2012.
- [62] I. De Fluidite, C. Mathieu, and V. Mathieu, “Présentation de caractérisation MFI (Melt Flow Index),” 2009.
- [63] M. Kaci, H. Djidjelli, A. Boukerrou, and L. Zaidi, “Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites,” *Express Polymer Letters*, vol. 1, no. 7, pp. 467–473, 2007.
- [64] S. Mekdad, M. N. Bennani, and E. H. Ahlafi, “Elaboration d’un nanomatériau à partir d’une cellulose microcristalline et d’une Hydrotalcite Mg₂AlCO₃ (Elaboration of a nanomaterial from microcrystalline cellulose and a Hydrotalcite Mg₂AlCO₃),” *Mater. Environ. Sci*, vol. 5, no. S1, pp. 2236–2243, 2014.
- [65] S. Huang, L. Zhou, M.-C. Li, Q. Wu, and D. Zhou, “Cellulose Nanocrystals (CNCs) from Corn Stalk: Activation Energy Analysis,” *Materials*, vol. 10, no. 1, p. 80, Jan. 2017.
- [66] Y. Gao *et al.*, “Improvement of mechanical properties of poly(DL-lactide) films by blending of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate),” 2005.
- [67] L. N. Carli, J. S. Crespo, and R. S. Mauler, “PHBV nanocomposites based on organomodified

- montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties,” *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, no. 11, pp. 1601–1608, Nov. 2011.
- [68] I. Zembouai, M. Kaci, S. Bruzard, A. Benhamida, Y. M. Corre, and Y. Grohens, “A study of morphological, thermal, rheological and barrier properties of Poly(3-hydroxybutyrate-Co-3-Hydroxyvalerate)/polylactide blends prepared by melt mixing,” *Polymer Testing*, vol. 32, no. 5, pp. 842–851, 2013.
- [69] T. G. Chouchene A, Jeguirim M, Khiari B, Zagrouba F, M. Jeguirim, B. Khiari, F. Zagrouba, and G. Trouvé, *Resources, conservation, and recycling.*, vol. 54, no. 5. Elsevier, 1988.
- [70] O. Nabinejad, D. Sujana, M. E. Rahman, and I. J. Davies, “Effect of oil palm shell powder on the mechanical performance and thermal stability of polyester composites,” *Materials and Design*, vol. 65, no. February 2018, pp. 823–830, 2015.
- [71] A. Chouchene, M. Jeguirim, B. Khiari, F. Zagrouba, and G. Trouvé, “Thermal degradation of olive solid waste: Influence of particle size and oxygen concentration,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 54, no. 5, pp. 271–277, 2010.
- [72] T.-T.-L. Doan, H. Brodowsky, and E. Mäder, “Jute fibre/polypropylene composites II. Thermal, hydrothermal and dynamic mechanical behaviour,” 2007.
- [73] A. Bhatnagar *et al.*, “Valorization of solid waste products from olive oil industry as potential adsorbents for water pollution control—a review,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 1, pp. 268–298, Jan. 2014.
- [74] L. Petersson, I. Kvien, and K. Oksman, “Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials,” *Composites Science and Technology*, vol. 67, no. 11–12, pp. 2535–2544, Sep. 2007.
- [75] F. L. Browne, “THEORIES OF THE COMBUSTION OF WOOD AND ITS CONTROL A Survey of the Literature.”
- [76] S. N. Monteiro, V. Calado, R. J. S. Rodriguez, and F. M. Margem, “Thermogravimetric Stability of Polymer Composites Reinforced with Less Common Lignocellulosic Fibers – an Overview,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 1, no. 2, pp. 117–126, Jul. 2012.
- [77] Y. Hammoui *et al.*, “Preparation of plasticized wheat gluten/olive pomace powder biocomposite: Effect of powder content and chemical modifications,” *Materials & Design*, vol. 87, no. 87, pp. 742–749, Dec. 2015.
- [78] Y.-M. Corre, S. Bruzard, J.-L. Audic, and Y. Grohens, “Morphology and functional properties of commercial polyhydroxyalkanoates: A comprehensive and comparative study,” *Polymer Testing*, vol. 31, no. 2, pp. 226–235, Apr. 2012.

Résumé : Ce travail a pour objectif d'élaborer par mélange fondu des matériaux biocomposites à base de PHBHHx et de cellulose microcristalline (MCC) extraite de la farine de grignons d'olive et caractériser par diverses techniques leurs structure chimique et propriétés. Les résultats révèlent que l'incorporation de la MCC dans la matrice PHBHHx accroît la rigidité des matériaux biocomposites qui augmente avec le taux de charge. De plus, la MCC tend à diminuer la température de dégradation thermique du biocomposite par rapport à celle de la matrice PHBHHx. Une diminution de la masse molaire moyenne viscosimétrique du biocomposite PHBHHx / MCC est due à l'effet catalytique de cette charge durant la mise en oeuvre. Le taux d'absorption d'eau du PHBHHx est presque négligeable en raison de son caractère hydrophobe. Cependant, l'incorporation de la MCC dans la matrice PHBHHx augmente considérablement le taux d'absorption d'eau qui s'accroît avec le taux de charge.

Mots Clés : biocomposites, cellulose microcristalline, PHBHHx.

Abstract: The aim of this work was to characterize biocomposites based on PHBHHx and microcrystalline cellulose (MCC) prepared by melt compounding. The results showed that the incorporation of MCC into the PHBHHx matrix increases the rigidity of the biocomposite materials with increasing the filler content. Moreover, the incorporation of MCC to PHBHHx leads to less thermally stable biocomposites compared with neat polymer. A decrease in the average viscometric molar mass of PHBHHx / MCC was observed due to the catalytic effect of the cellulosic filler. Water uptake (WU) of PHBHHx is almost negligible due to its hydrophobic character. However, the incorporation of MCC into the PHBHHx matrix significantly increases the amount of water uptake, which increases with increasing the filler content.

Key words : biocomposites, microcrystalline cellulose, matrix PHBHHx