

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique



Université A.Mira de Bejaia

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des polymères

**Thème :**

---

Elaboration et caractérisation de biocomposites à base de polyesters bactériens renforcés de fibres de plumes de poulet

---

**Réalisé par :**

Youcef Lyes

**Encadré par :**

Dr. Dehouche Nadjat

Pr. Kaci Mustapha

*Promotion 2020/2021*

## Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) encadré par le Docteur Dehouche Nadjet, Maître de conférences A, et le Professeur Kaci Mustapha.

Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour leur encadrement de qualité, pour leur temps et pour les précieux conseils qu'ils m'ont prodigués.

Je remercie les membres du jury de m'avoir fait l'honneur de juger mon travail.

Je tiens à remercier le Professeur Rezgui pour nous avoir permis d'utiliser l'extrudeuse bi-vis du laboratoire LMO et de réaliser la mise en œuvre de nos biocomposites. J'adresse mes remerciements au Dr. Idris Zembouai pour ses précieux conseils et orientations.

Mention spéciale à Mme Katia Alloui pour son infinie gentillesse et sa disponibilité, ainsi qu'à tous les doctorants du laboratoire (LMPA) Celia, Arezki, Nedjma, Smail, Nawel, Brahim et Roza pour leur précieuse aide.

Je tiens à remercier Mr Sahraoui Taoufik du laboratoire de microscopie électronique et science des matériaux (LMESM) pour avoir pris les clichés MEB. Sans oublier ma tante Saleha sans qui l'analyse morphologique par MEB n'aurait pas pu être possible.

Mes plus chaleureuses pensées vont à ma famille et mes amis qui ont été d'un soutien et d'une gentillesse sans faille.

## Liste des abréviations

**PLA** : Poly(acide lactique).

**PHA** : Polyhydroxyalkanoate.

**PHB**: Polyhydroxybutyrate.

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

**PBAT**: Polybutylene adipate terephthalate.

**HV**: hydroxyvalerate.

**PP** : Polypropylène.

**PEBD** : Polyéthylène basse densité.

**PET** : polyéthylène téréphtalate.

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**ATG** : Analyse thermogravimétrique.

**TMOS** : Triméthoxysilane d'octadécyle (trimethoxy octadecyl) silane.

**FPP** : fibres de plume de poulet.

**FTNa** : Fibre de plumes de poulet traitée au NaOH.

**FTNaS** : Fibre de plumes de poulet traitée au NaOH+silanes.

**DSC**: Differential scanning calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage).

**Tf** : Température de fusion.

**Tg** : Température de transition vitreuse.

**WA** : water absorption (absorption d'eau).

**IR** : Infrarouge.

**FDA** : Food and Drug Administration.

## Table des matières:

Introduction :	1
Chapitre I : Biopolymères et polymères biodégradables	2
I.1. Définition d'un biopolymère :	2
I.1.1. Définition d'un polymère biodégradable :	2
I.1.2. Classification des polymères biodégradables :	2
I.2. Polyhydroxyalcanoates (PHAs):	3
Chapitre II : Renforts naturels et biocomposites	8
II.1. Renforts naturels :	8
II.1.1. Renfort naturel végétal :	9
II.1.2. Renfort naturel animal :	9
II.1.2.1. Fibres de laine :	10
II.1.2.2. Fibres de plumes de poulet (FPP):	11
II.1.3. Analyse chimique des plumes de poulet :	12
II.1.3.1. Analyse élémentaire (Carbone Hydrogène Azote Soufre) :	12
II.1.3.2. Carbone lié, cendres et matières volatiles :	13
II.1.3.3. Teneur en humidité :	13
II.1.3.4. Caractéristiques à la combustion des FPP :	14
II.1.3.5. Propriétés mécaniques des FPP :	14
II.2. Composites et biocomposites :	15
II.2.1. Définition d'un composite :	15
II.2.2. Définition d'un biocomposite :	16
II.2.3. Mise en œuvre des biocomposites/composites :	17
II.3. Traitements de surface des fibres :	17
II.3.1. Traitement alcalin :	18
II.3.2. Acétylation :	18
II.3.3. Silanisation:	19
II.4. Travaux antérieurs :	20
II.4.1. PHBV/renfort à base de plumes de poulet :	20
II.4.2. PLA/renforts à base de plumes de poulet :	22
Chapitre III : Matériels et méthodes	24
III.1. Matériaux utilisés :	24
III.1.1. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) PHBV:	24

III.1.2. Fibres de plumes de poulet : .....	24
III.1.3. Produits chimiques : .....	25
III.2. Mode opératoire : .....	25
III.2.1. Traitement de surface des FPP : .....	25
III.2.1.1. Traitement au NaOH : .....	25
III.2.1.2. Traitement combiné alcalin/silane : .....	26
III.2.2. Mise en œuvre des biocomposites : .....	26
III.3. Techniques de caractérisation : .....	27
III.3.1. Microscope électronique à balayage : .....	27
III.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF): .....	27
III.3.3. Mesure d'absorption d'eau : .....	28
III.3.4. Mesure de la densité : .....	28
Chapitre IV : Résultats et discussion.....	29
IV.1. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage : .....	29
IV.1.1. Fibres : .....	29
IV.1.2. Biocomposites : .....	31
IV.2. Analyse structurale par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) : ...	32
IV.2.1. Fibres : .....	32
IV.2.2. Biocomposites : .....	35
IV.3. Absorption d'eau : .....	36
IV.4. Diffraction des Rayons X (DRX) : .....	38
Conclusion générale .....	40
Références bibliographiques .....	41

## Liste des figures

Figure 1. Classification des polymères biodégradables. ....	2
Figure 2. Structure générale des polyhydroxyalcanoates. ....	3
Figure 3. Granules de PHA au sein d'une bactérie observés au microscope électronique à transmission. ....	3
Figure 4. Structure chimique du PHV, PHB et PHBV. ....	4
Figure 5. Diverses applications du PHBV. ....	5
Figure 6. Image de la contracture d'une plaie au fil du temps pour (A1) 1 semaine et (A2) 2 semaines de fibres PHBV. (B1) 1 semaine et (B2) 2 semaines de R-Spondin1 (protéine sécrétée par l'homme). et (C1) 1 semaine et (C2) 2 semaines de fibres de PHBV chargées de R-Spondin 1. ....	6
Figure 7. Emballage alimentaire actif en PHBV. ....	7
Figure 8. Classification générale des fibres. ....	8
Figure 9. Représentations schématiques de l'architecture morphologique d'une fibre de laine. ....	10
Figure 10. Structure morphologique d'une plume de poulet. ....	11
Figure 11. Structure en hélice et en feuillets de la kératine. ....	12
Figure 12. Groupements fonctionnels de la kératine. ....	12
Figure 13. Analyse élémentaire des plumes de poulet. ....	13
Figure 14. Analyses directes des composants d'une plume de poulet. ....	13
Figure 15. Courbe typique de tension-déformation d'une fibre de plume de poulet. ....	15
Figure 16. Classification schématique des différents types de composites. ....	16
Figure 17. Représentation des traitements de surface sur fibres naturelles les plus répandus. ....	18
Figure 18. Réactions d'acétylation possibles sur les groupes fonctionnels présents dans les protéines des plumes : (a) réaction d'estérification sur des résidus d'acides aminés contenant un groupe hydroxyle ; (b) acétylation de résidus d'acides aminés contenant un groupe amine. ....	19
Figure 19. Interaction des silanes avec des fibres naturelles par procédés d'hydrolyse. ....	19
Figure 20. Nombre de publications sur les biocomposites renforcés de plumes de poulets. Les données ont été recueillies sur le site Dimensions.ai. Les mots clé entrés sont : « feather, biocomposite, polymer », type de publications « articles ». ....	20
Figure 21. Mini extrudeuse bi-vis. ....	27
Figure 22. Forme et dimension d'une fibre de plume de poulet non traitée :A (f0) et B cliché pris par Tesfaye et al. ....	29

Figure 23. Forme générale des barbules et hooklet, cliché D pris par Martinez et al. ....	29
Figure 24. Surface d'une fibre de plume : C non traitée et D traitée au NaOH. ....	30
Figure 25. Coupe de la section d'une fibre (barb) et structure alvéolaire.....	30
Figure 26. Clichés MEB du PHBV brut (A) f1 et (B) pris par Mereboer et al. ....	31
Figure 27. Cliché MEB de la section des échantillons (C) f2 et (D)f3. ....	31
Figure 28. Assignation des bandes caractéristiques amides.....	32
Figure 29. Spectres IR des fibres non-traitées et traitées. ....	32
Figure 30. Structures d'une protéine.....	34
Figure 31. Spectres IR des composites f1, f2 et f3.....	35
Figure 32. Absorption d'eau des composites f1, f2 et f3 .....	36
Figure 33. Absorption d'eau de composites de fibres naturelles. ....	37
Figure 34. Spectre DRX de la fibre brute et des composites. ....	38

## Liste des tableaux

Tableau 1. Propriétés mécaniques de certaines fibres végétales et artificielles .....	9
Tableau 2. Prix moyens des fibres naturelles et synthétiques (2021) .....	9
Tableau 3. Observations du comportement à la combustion d'une plume de poulet.....	14
Tableau 4. Résultats expérimentaux des tests mécaniques pour le rachis. ....	15
Tableau 5. Perméabilité à l'eau de différents biocomposites de PHBV12/PDP.....	21
Tableau 6. Caractéristiques du PHBV Y1000P .....	24
Tableau 7. Caractéristiques du TMOS .....	25
Tableau 8. Code des différentes formulations.....	26
Tableau 9. Résultats du test de densité sur la fibre .....	28
Tableau 10. Proportions des structures secondaires dans des fibres de kératine. ....	34
Tableau 11. Valeurs des tangentes des angles entre les droites et l'axe des abscisses .....	37
Tableau 12. Taux de cristallinité des 3 formulations et de la fibre brute .....	38

### **Introduction :**

Le marché des matières plastiques n'a cessé de croître avec la diversification de leurs domaines d'applications. En effet, les polymères peuvent aussi bien être utilisés dans des applications quotidiennes (sacs en plastiques, pots...) que techniques (automobile, aéronautique, biomédical...). Cependant, le revers de la médaille consiste en la pollution de tous les écosystèmes du fait de l'utilisation de ressources fossiles pour l'élaboration de ces plastiques et les conséquences sur le dérèglement climatique qui vont avec.

Ce sont plus de 400 millions de tonnes de plastiques (d'origine fossile) qui ont été produites en 2018 [1], changer les habitudes de consommation et de production dans ce secteur pourrait contribuer grandement à respecter les engagements climatiques visés [2].

Ces contraintes, en plus de la raréfaction des ressources fossiles, ont fait émerger de nouvelles générations de biopolymères d'origine bactérienne qui constituent une vraie alternative aux polymères pétro-sourcés. En plus de leur biodégradabilité, ces biocomposites participent à la valorisation de déchets biologiques comme les fibres végétales ou animales qui, quand ils ne sont pas incinérés, sont jetés dans des décharges. L'incorporation de ces fibres peut aussi apporter une plus-value à la matrice polymérique en améliorant les propriétés mécaniques ou thermiques, en plus du gain financier engendré en économisant la matière polymère. Les plumes de poulet, en plus d'être abondantes, présentent des propriétés mécaniques et physiques intéressantes. Leur légèreté et leur biodégradabilité en font une charge de choix pour l'élaboration de biocomposites biodégradables.

Le présent mémoire est divisé en 4 chapitres :

- Le premier traitera de notions fondamentales à la compréhension des biopolymères.
- Le deuxième parlera de biocomposites, de différents types de renforts et des démarches à entreprendre pour la formulation d'un bio-composite.
- Le troisième chapitre détaillera les protocoles et matériaux utilisés.
- Le dernier conclura avec les résultats obtenus ainsi qu'une discussion de ces derniers.

## Chapitre I: Biopolymères et polymères biodégradables

### I.1. Définition d'un biopolymère :

Un biopolymère est défini comme étant constitué par des bio-macromolécules, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides. Lorsque l'on parle de polymère biosourcé, le terme biosourcé signifie que le polymère est issu, en partie ou complètement, de la biomasse [3].

#### I.1.1. Définition d'un polymère biodégradable :

Un Polymère biodégradable est un polymère apte à subir une biodégradation, c'est-à-dire à se décomposer par des organismes vivants, tels que les bactéries, les enzymes, les champignons, les algues ou encore les insectes [4].

#### I.1.2. Classification des polymères biodégradables :

Il existe une grande variété de polymères biodégradables. La figure 1 [5] rassemble les principales familles selon leur origine, on y distingue deux familles principales : les agro-polymères dont font partie l'amidon et les protéines ainsi que les polyesters biodégradables qui regroupent les PHA, les polylactides et d'autres polymères issus de la pétrochimie :

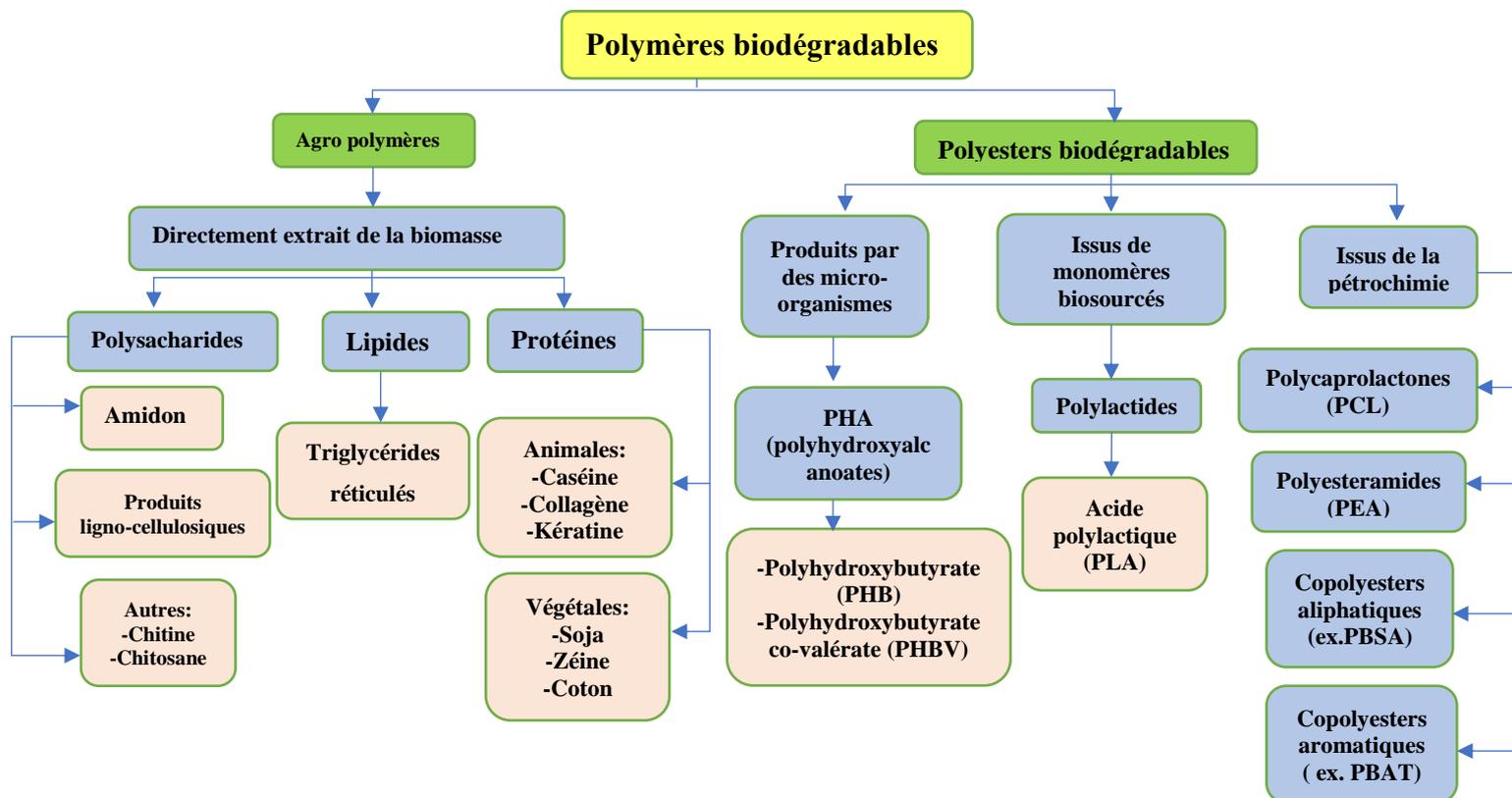


Figure 1. Classification des polymères biodégradables.

## I.2. Polyhydroxyalcanoates (PHAs):

La famille des polyhydroxyalcanoates représente un grand intérêt pour les chercheurs du fait de leur biodégradabilité et du grand nombre de bactéries étant capables de synthétiser ce type de polymères. Ce sont des polymères de type polyester synthétisés par des bactéries comme réserve interne de carbone [6]. Cette famille de polymères présente l'intérêt d'être complètement biosynthétique et biodégradable en plus d'être biocompatibles [7]. Les PHAs se décomposent en de petits fragments sous l'action d'enzymes secrétées par des micro-organismes. En environnement aérobie cette décomposition produit du méthane et du CO<sub>2</sub>. Néanmoins, les faibles performances mécaniques et les difficultés de mise en œuvre de polymères comme le PHB ont ouvert la voie à des matériaux composites plus résistants comme le PHBV, offrant des propriétés plus intéressantes [8].

La figure 2 [9] présente la structure chimique générale des PHAs avec le nom du polymère correspondant à chaque configuration (radical) :

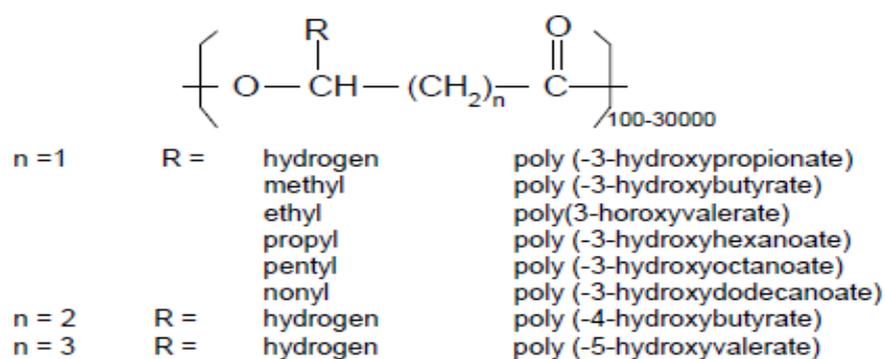


Figure 2. Structure générale des polyhydroxyalcanoates.

La figure 3 [3] illustre les granules de PHB au sein d'une bactérie. On observe la grande proportion volumique que prennent ces granules dans la bactérie :

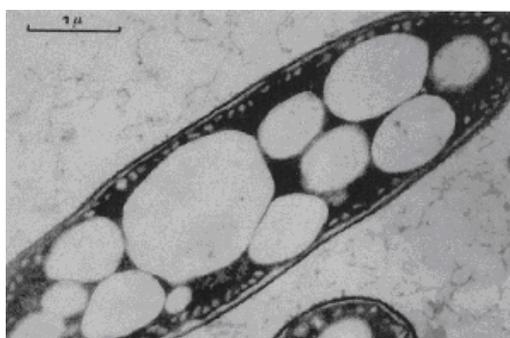


Figure 3. Granules de PHA au sein d'une bactérie observés au microscope électronique à transmission.

Le procédé de fermentation consiste à faire appel à des microorganismes pour transformer des substances organiques en l'absence d'oxygène. La fermentation productrice de polyesters bactériens peut conduire, en moins de 40 h, à une solution contenant de l'eau, des sels et des cellules renfermant jusqu'à 90 % de leur poids sec en polymère [10]. Plus de 250 souches bactériennes sont capables de stocker des lipides sous forme d'acides polyhydroxyalcanoates [9].

Le PHBV est un copolymère de la famille des PHAs, il peut être décliné sous différentes proportions de PHB et de PHV, en fonction de son application. C'est un polyester thermoplastique cristallin, ce qui en fait un potentiel substituant biodégradable aux polyoléfines [11]. La figure 4 [12] présente la structure du PHB, PHV et du PHBV.

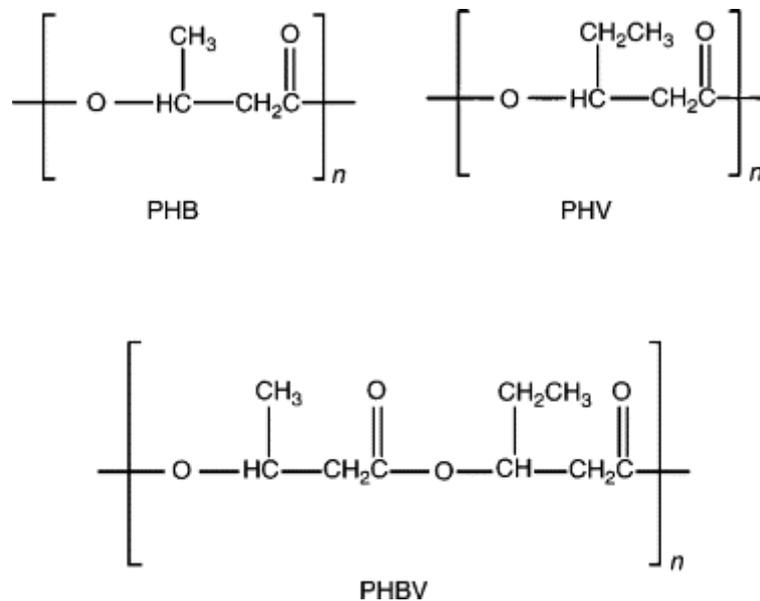


Figure 4. Structure chimique du PHV, PHB et PHBV.

Le PHBV est caractérisé par son origine biologique, sa faible cytotoxicité, sa piézoélectricité, sa thermoplasticité, sa biocompatibilité avec de nombreux types de cellules, sa biodégradabilité, son haut degré de cristallinité, son excellente résistance à l'abrasion, d'excellentes propriétés barrière à l'oxygène, sa résistivité aux rayonnements ultraviolets, sa solubilité dans les solvants chlorés, mais il s'agit d'un polymère rigide et relativement cassant, il a une faible résistance aux chocs [13].

Le PHBV possède un degré de cristallinité légèrement moins élevé que celui du PHB, compris entre 50 et 70%. Ce taux diminue en fonction du pourcentage de copolymère hydroxyvalerate (HV) [14]. Il peut avoir des propriétés qui varient des élastomères mous aux plastiques rigides [14].

La figure 5 [15] présente quelques applications du PHBV notamment dans le biomédical, l'emballage ou encore l'agriculture pour lesquelles nous donnerons quelques exemples dans ce qui suit.



Figure 5. Diverses applications du PHBV

- **Biomédical :**

- ❖ Suture de plaie :

En général, tout système vivant développe une sorte de réponse à l'égard d'un matériau étranger, qui peut être favorable ou défavorable. L'idéal serait l'assimilation du biomatériau avec une meilleure bio-activité, le cas échéant se matérialiserait par une entrave de la fonction du biomatériau ou la manifestation de signaux organiques antagonistes [16]. Les PHAs sont donc étudiés et améliorés pour diverses applications biomédicales [16].

La figure 6 [16] montre une des applications du PHBV dans le biomédical qui consiste en la suture d'une plaie.



Figure 6. Image de la contracture d'une plaie au fil du temps pour (A1) 1 semaine et (A2) 2 semaines de fibres PHBV. (B1) 1 semaine et (B2) 2 semaines de R-Spondin1 (protéine sécrétée par l'homme). et (C1) 1 semaine et (C2) 2 semaines de fibres de PHBV chargées de R-Spondin 1.

On observe une plus grande efficacité dans le cas des fibres chargées de la protéines R-Spondin 1, qui se traduit par une contracture de la plaie plus rapide que dans le cas du fil de PHBV seul.

❖ Régénération tissulaire :

Une recherche a été menée par Gaelgo et al [17] sur le PHBV avec différents pourcentages molaires de valérate (0, 8, 12 et 24%) où des nanoparticules d'hydroxyapatite (espèce minérale, principal constituant de l'email des dents ou des os, utilisée comme enduit pour favoriser la croissance à l'intérieur d'un implant) ont été utilisées en tant que nanocharges dans la matrice polymérique. L'un des composites résultants, à savoir le P(HB-co-8% HV)/HA (30% p/p) a montré une résistance mécanique en compression de 62 MPa, ce qui correspond à peu près à celle de plusieurs os humains, donc prometteur en tant que biomatériau pour la réparation de certaines fractures osseuses. De plus, cette composition a montré le module d'élasticité le plus élevé parmi plusieurs autres testées [17].

- **Emballage :**

Le PHBV est utilisé dans les applications d'emballage. Pour ses propriétés antimicrobiennes bien connues, de l'oxyde de zinc (ZnO) a été introduit dans le PHBV pour des applications d'emballage alimentaire comme ceux montrés dans la figure 7 [18]. L'oxyde de zinc a été utilisé avec différentes tailles (micro et nanoparticules) pour renforcer les films de PHBV [13].

Les résultats ont montré que, en plus des propriétés antimicrobiennes attendues du composite, l'incorporation des nanoparticules d'oxyde de zinc a amélioré les propriétés thermiques et optiques des films de nano-composites [19].



Figure 7. Emballage alimentaire actif en PHBV.

- **Agriculture :**

En ce qui concerne l'agriculture, du PHBV a été adapté sous forme de pastilles cylindriques par extrusion pour encapsuler du di-cyan-di-amide (un stabilisateur d'engrais azotés) et il a été démontré que le PHBV pouvait constituer un système de libération lente à long terme [20].

## Chapitre II: Renforts naturels et biocomposites

### II.1. Renforts naturels :

Un renfort est un élément ajouté à une matrice dans le but d'améliorer ses propriétés (mécaniques, thermiques...) ou de lui apporter de nouvelles propriétés. Différents types de renforts avec différentes formes existent, qu'ils soient synthétiques ou naturels, sous forme de particules ou de fibres.

Les fibres naturelles sont intéressantes d'un point de vue bilan carbone et peuvent apporter des propriétés supplémentaires au composite, notamment en termes de propriétés mécaniques, thermiques, phoniques et en légèreté [21].

La figure 8 [22] présente les principales catégories de fibres utilisées comme charge dans l'élaboration de biocomposites. On y distingue 3 familles principales : les fibres inorganiques, les fibres chimiques issues de ressources fossiles ou de la biomasse et les fibres naturelles.

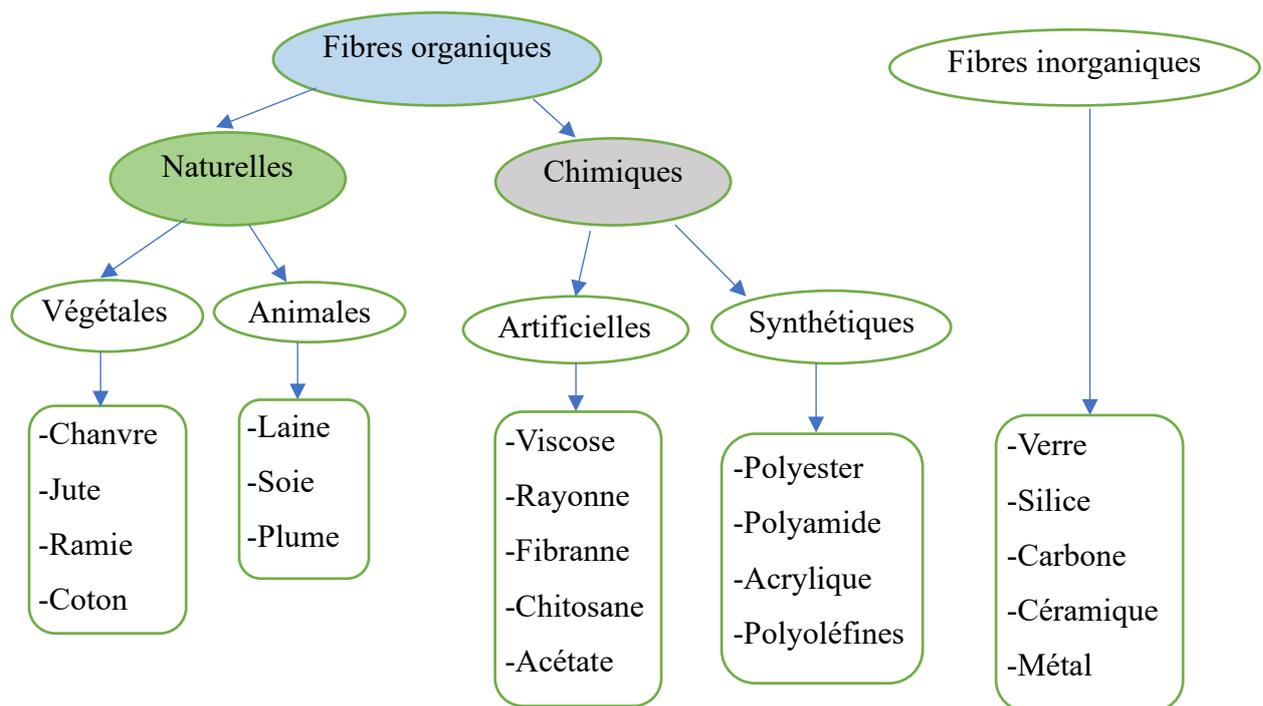


Figure 8. Classification générale des fibres.

### II.1.1. Renfort naturel végétal :

Les fibres végétales sont issues de la biomasse, elles peuvent être extraites du fruit, de la tige ou de la feuille d'une plante. Elles sont principalement composées de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et de pectines. Elles sont surtout utilisées pour leurs avantages comme : leur pouvoir d'isolation thermique, leurs propriétés mécaniques, leur abondance et leur biodégradabilité [23].

Le tableau 1 [24] synthétise quelques propriétés mécaniques de différentes fibres végétales et artificielles :

Tableau 1. Propriétés mécaniques de certaines fibres végétales et artificielles

Fibres	Densité	Résistance à la traction (MPa)	Module d'élasticité (GPa)	Elongation à la rupture (%)
Lin	1,5	345-1100	27,6	2,7-3,2
Ramie	1,5	400-938	61,4-128	1,2-3,8
Jute	1,3-1,4	393-773	13-26,5	1,2-1,5
Carbone	1,7	4000	63-67	3,3-3,7
Fibre de verre (E-glass)	2,5	2000-3500	70	2,5

On note un écart conséquent entre les propriétés mécaniques de ces deux types de fibre, notamment sur la résistance à la traction. C'est là que commencent à se dessiner les limites des applications des fibres végétales.

### II.1.2. Renfort naturel animal :

Les fibres animales sont la deuxième source de fibres naturelles après les fibres végétales. Elles se sont révélées être des renforts efficaces pour les polymères [25]. Le tableau 2 présente les prix de fibres végétales, animales et synthétiques. Le prix des plumes de poulet est extrêmement attractif du fait de leur grande disponibilité et de leur sous exploitation.

Tableau 2. Prix moyens des fibres naturelles et synthétiques (2021)

Fibre	Prix (\$US/Kg)
Coton	30 [26]
Bois	1,66 [27]
Lin	2,27-2,50 [28]
Verre	2-3,5 [29]
Plumes de poulet	0,008 [30]
Laine	0,8- 0,95 [31]

Chaque année, plus de 5 millions de tonnes de sous-produits à base de protéines (kératine) tels que les déchets de laine, de plumes et de corne sont générés par les boucheries, les abattoirs, les fermes et l'industrie de la volaille [32]. C'est pourquoi il est plus qu'intéressant de se pencher sur la valorisation de ce type de produits qui peut se traduire par la production de biogaz, fertiliseur, l'utilisation dans le cosmétique dans le cas des fibres animales riches en kératine ou encore comme agent de renfort dans des biocomposites.

### II.1.2.1. Fibres de laine :

Traditionnellement, Les fibres de laine sont filées en fibres multicouches sous forme de fils, qui sont ensuite tricotés en tissu et utilisés pour la fabrication de vêtements. Pour élaborer des composites, les fibres de laine sont combinées avec des fibres de polyester et filées en filaments fins pour former de plus gros fils. La principale application technique de ces composites a été l'isolation thermique du corps humain [33]. Les fibres de laine présentent d'assez bonnes propriétés thermiques : les taux de propagation de flamme est faible, tout comme la chaleur de combustion [25]. La structure complexe de ces fibres présente les caractéristiques suivantes : excellente flexibilité, bonne absorption de l'humidité, résistance aux flammes, absorption des odeurs, biodégradabilité, recyclabilité et respirabilité [34].

La figure 9 [34] illustre la structure d'une fibre de laine. Les couches de la fibre de laine sont composées de deux types de cellules : les cellules internes du cortex et les cellules externes de la cuticule qui forment une gaine autour de la fibre. Les cellules cuticulaires (ou écailles) qui se chevauchent rendent la laine unique parmi les fibres textiles. Une fonction importante des cellules cuticulaires est d'ancrer les fibres de laine dans la peau de l'animal.

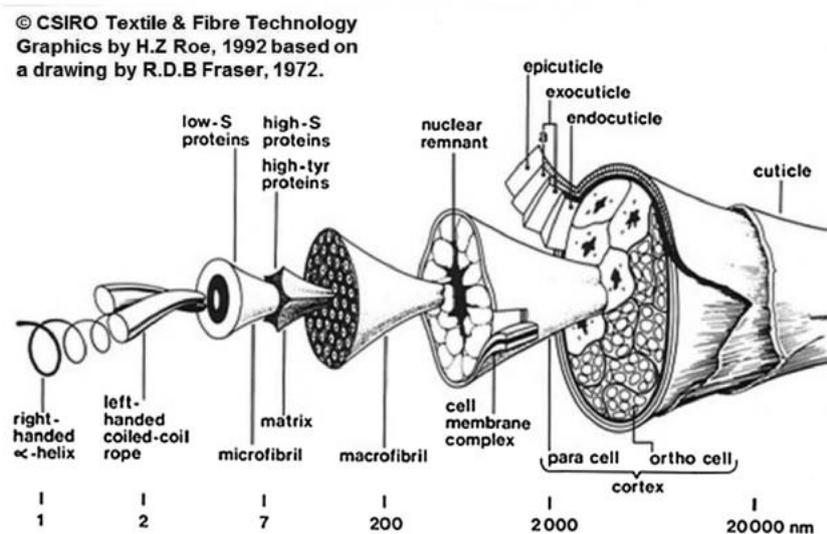


Figure 9. Représentations schématiques de l'architecture morphologique d'une fibre de laine.

La laine est composée d'une protéine appelée kératine, qui contient les cinq éléments principaux suivants (en %) : hydrogène 6-7 carbone 50, oxygène 21-24, azote 15-21, soufre 2-5, et autres éléments [34].

### **II.1.2.2. Fibres de plumes de poulet (FPP):**

Les plumes de poulets sont un déchet mondial. Avec l'abattage de plus de 68 milliards [35] de poulet à travers le monde en 2017 et sachant qu'un poulet produit en moyenne 125g de plumes [36], ce sont environ 8.5 millions de tonnes de plumes qui sont produites chaque année dans le monde. Des recherches sont entreprises afin d'exploiter au mieux leurs propriétés qui sont principalement dues à la kératine qu'elles contiennent. La kératine est une forme particulière de protéine fibreuse que l'on trouve dans la laine, les ongles, les griffes, les cornes et les plumes, qui protège les animaux contre les conditions environnementales. Elle constitue la plume de poulet à 91% (le reste étant de l'eau à 8% et des lipides 1% [37]). Les fibres de poulet peuvent recouvrir leurs propriétés mécaniques d'origine, avec peu de pertes après des déformations répétées [38]. Ces plumes sont utilisées dans le textile, dans les produits de literie comme les coussins, dans le cosmétique ou dans la production de bio-carburants [39].

La figure 10 [39] présente la constitution d'une plume de poulet, on y distingue les différents composants d'une plume à savoir : rachis, barb et barbules.

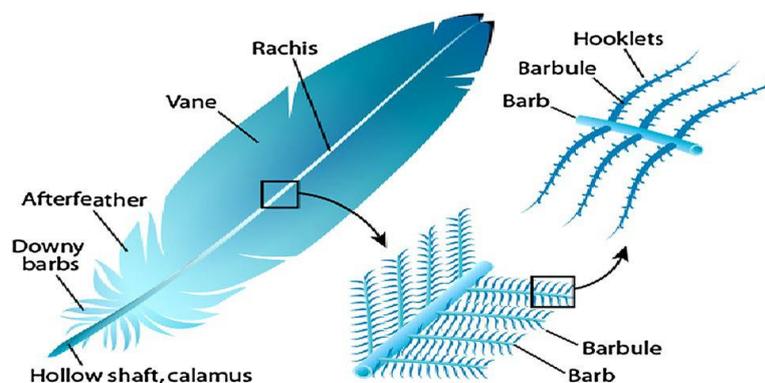


Figure 10. Structure morphologique d'une plume de poulet.

La figure 11 [40] présente la structure de la kératine. Cette protéine peut avoir une structure hélicoïdale (alpha hélice) ou en feuillet (beta sheets) avec un grand nombre de ponts hydrogène :

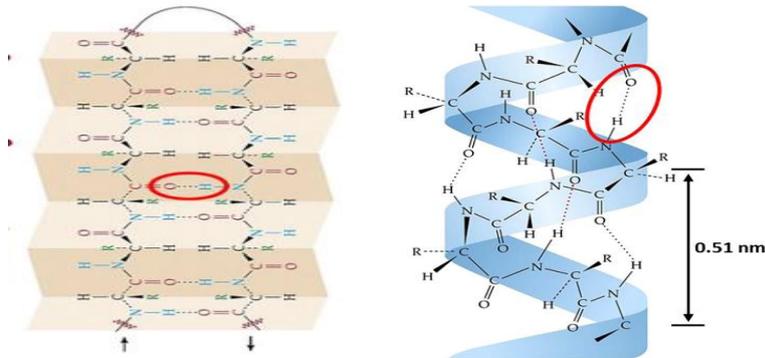


Figure 11. Structure en hélice et en feuillets de la kératine

La figure 12 [41] met en évidence les groupements fonctionnels de la kératine susceptibles d'interagir avec une matrice polymérique :

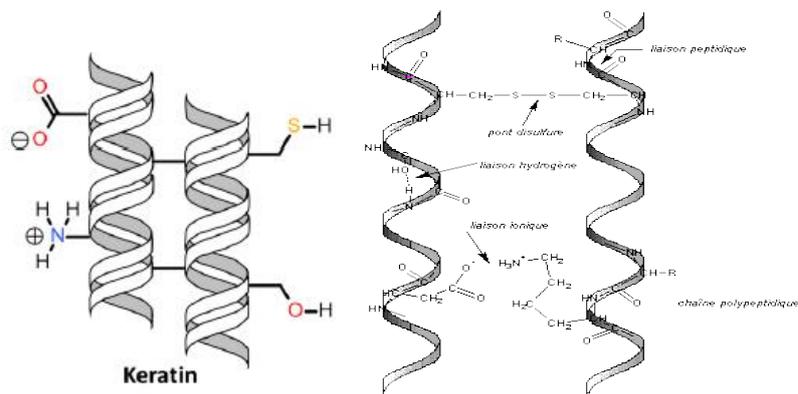


Figure 12. Groupements fonctionnels de de la kératine

### II.1.3. Analyse chimique des plumes de poulet :

#### II.1.3.1. Analyse élémentaire (Carbone Hydrogène Azote Soufre) :

Les résultats de l'analyse CHNS menée par **Tesfaye et al** [42] des fractions de plumes sont présentés dans la figure 13 [42], ils ne révèlent pas de différence significative dans la composition des constituants d'une plume. La composition moyenne est de 47,4% de C ; 7,2% de H ; 15,1% N ; 2,9% S ; et 27,4% autres (oxygène + matière inorganique). On remarque que ces proportions de constituants sont proches de celles des fibres de laine. Les teneurs élevées en carbone et en hydrogène indiquent que les plumes de poulet pourraient être utilisées comme source d'énergie [42].

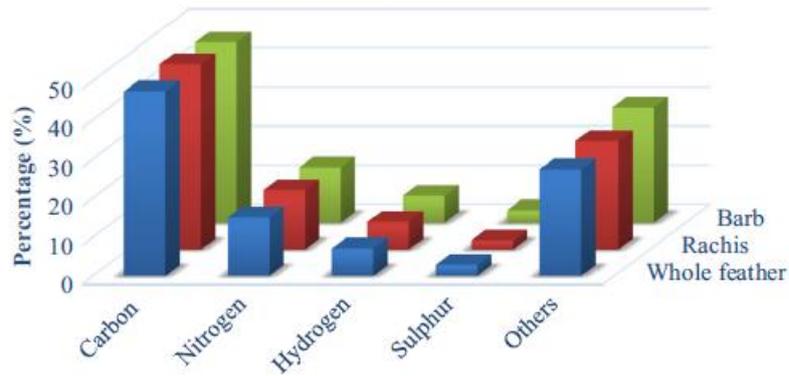


Figure 13. Analyse élémentaire des plumes de poulet.

### II.1.3.2. Carbone lié, cendres et matières volatiles :

Les résultats des analyses directes (proximate analysis) des fractions de plumes de poulet sont présentés dans la figure. 14 [42] : ils indiquent que tous les échantillons produisent des matières volatiles (78-82%) et de petites quantités de cendres [42].

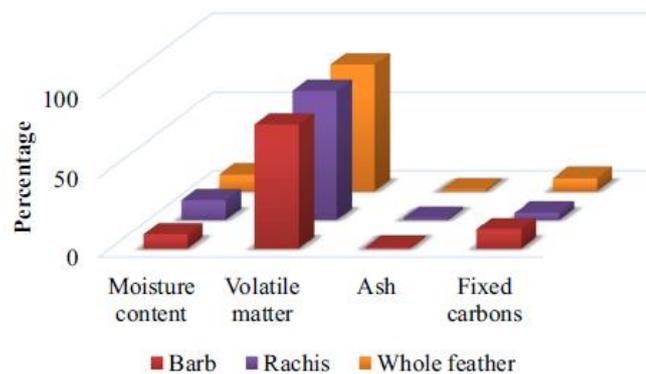


Figure 14. Analyses directes des composants d'une plume de poulet

### II.1.3.3. Teneur en humidité :

Les données de la figure 14 indiquent que la teneur en eau des fractions de plumes de poulet varie entre 8,8 et 12,3 %. La capacité des plumes à absorber l'humidité de l'environnement a des implications importantes pour le traitement, le stockage, le transport et la durabilité des matériaux composites contenant des plumes de poulet. L'augmentation de la teneur en humidité peut augmenter le poids des produits, (et donc les coûts de transport), ou entraîner une détérioration rapide du produit, car l'humidité favorise le développement microbien [43].

#### II.1.3.4. Caractéristiques à la combustion des FPP :

Les plumes de poulet émettent une odeur semblable à celle de la combustion de cheveux humains. Elles brûlent avec une couleur orange et fondent. Lorsque la flamme s'éteint, les plumes entretiennent une faible combustion pendant une courte période. Ceci indique que les plumes de poulet sont autoextinguibles, mais pour qu'elles puissent être utilisées en toute sécurité près d'un feu, elles doivent être ignifugées par l'application d'un produit ignifuge approprié [42]. Jagadeeshgouda et al, [44] ont résumé leurs observations dans le tableau 3 [44], celles-ci rejoignent plus ou moins celles de Tesfaye et al [42]:

Tableau 3. Observations du comportement à la combustion d'une plume de poulet.

Description	Comportement à la combustion			Résidus	Odeur
	Proche des flammes	Dans la flamme	En sortie de flamme		
Rachis	S'amalgame (fuses)	S'amalgame et brûle	Entretient la combustion longtemps	Facilement écrasable, cendres	Cheveux brûlés
Barb (fibres)	S'amalgame (fuses)	S'amalgame et brûle	Entretient la combustion pour une courte durée	Complètement amalgamé	Cheveux brûlés

#### II.1.3.5. Propriétés mécaniques des FPP :

La figure 15, tirée de la littérature [45] présente une courbe contrainte-déformation en traction pour une seule FPP. Celle-ci présente une région linéaire suivie d'une limite d'élasticité et d'un point de rupture nette, ce qui en fait un matériau peu ductile.

La courbe montre que les FPP se brisent à environ 8 % de déformation et présentent des valeurs de résistance à la rupture d'environ 230 MPa [45], significativement inférieures à celles des fibres végétales citées plus haut. Cependant, ces FPP possèdent de bonnes caractéristiques à la compression et à la flexion du fait de leur structure en nid d'abeille [46].

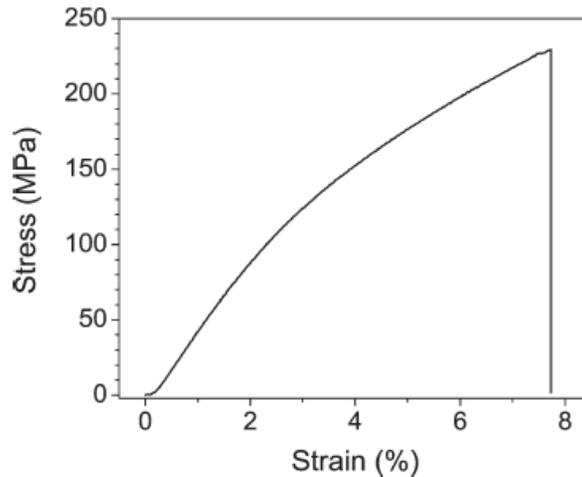


Figure 15. Courbe typique de tension-déformation d'une fibre de plume de poulet.

Le tableau 4 [44] rassemble quelques données sur les propriétés mécaniques de la partie rachis d'une plume de poulet :

Tableau 4. Résultats expérimentaux des tests mécaniques pour le rachis.

Echantillon	Charge à la rupture (N)	Déformation à la rupture (mm)	Module d'Young (MPa)
1	34,08	0,375	173,4
2	36,91	0,896	146,53
3	36,02	0,95	189,2
4	36	0,47	363,9
5	36	0,34	363,9

On observe une hétérogénéité des résultats expliquée par les auteurs par la variation du diamètre du rachis sur toute la longueur [44].

Après avoir introduit les différents types de renforts, nous parlerons dans ce qui suit des composites et biocomposites contenant ces charges.

## II.2. Composites et biocomposites :

### II.2.1. Définition d'un composite :

Avant de parler de biocomposites, il est important de définir ce qu'est un composite. On peut ainsi le définir comme étant un matériau multiphasique dont les composés produisent des spécificités améliorées qu'il n'est pas possible d'obtenir avec les composés isolés. Les

composites maintiennent une interface entre les différentes phases et agissent de telle sorte à développer des caractéristiques améliorées. La première phase est appelée matrice, elle assure la répartition des sollicitations sur le renfort tandis que la deuxième (le renfort en question) apporte de meilleures propriétés [47]. Les composites peuvent être classés selon la forme du renfort, sa disposition ou le type de matrice.

La figure 16 [22] représente un organigramme de classification des composites. Dans cette classification, il faut savoir que sous la famille “structuraux” (matériaux obtenus par assemblage multicouches : sandwich et/ou stratifiés) on peut retrouver les deux autres familles (renforcés par des fibres et renforcés par des particules) [22].

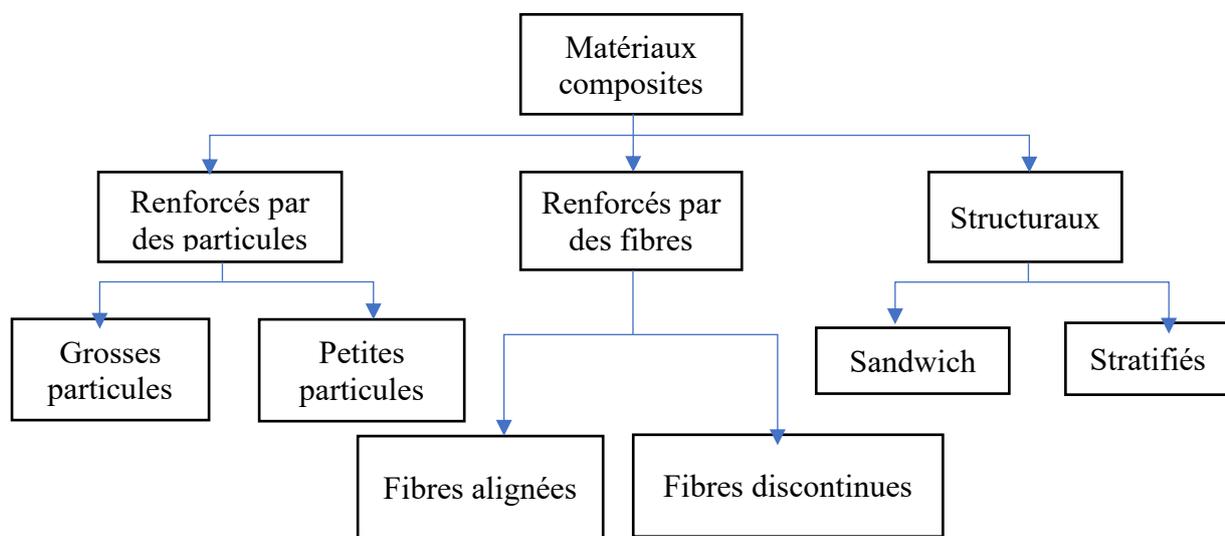


Figure 16. Classification schématique des différents types de composites.

### **II.2.2. Définition d'un biocomposite :**

Le terme « biocomposite » peut désigner les composites biosourcés, biodégradables ou biocompostables. La plupart des matériaux biodégradables sont biosourcés. Cependant, leur origine biologique ne leur procure pas de facto une dégradabilité suffisante. À titre d'exemple, le polyéthylène biosourcé, chimiquement identique au polyéthylène conventionnel, n'est pas biodégradable [22].

Le terme « compostable » fait référence à la capacité d'un matériau à se biodégrader dans un délai suffisamment court et dans les conditions d'une opération de compostage [22].

Trois catégories de biocomposites sont à distinguer [21] :

- Biocomposites à matrice synthétique et renfort naturel.
- Biocomposites à matrice naturelle et renfort synthétique.
- Biocomposites à matrice et renfort naturels.

La dernière catégorie a pour avantage la complète biodégradation des biocomposites et l'absence d'éléments pétro-sourcés polluants.

### **II.2.3. Mise en œuvre des biocomposites/composites :**

En générale, il est possible d'appliquer les procédés classiques de mise en œuvre des polymères aux biocomposites, les plus communs sont : l'extrusion, le moulage par injection et le moulage au contact etc. Cependant, certaines précautions doivent être prises. Dans le cas de fibres courtes, par exemple, (de 500 microns à 5mm en général) il est nécessaire d'effectuer un prémélange afin d'assurer une bonne dispersion [21].

L'extrusion d'un mélange de fibres et d'un thermoplastique permet la réalisation complète du biocomposite. Par ailleurs, il est recommandé d'utiliser une extrudeuse bi-vis dont le taux de cisaillement important permet d'effectuer un bon mélange [21].

Le moulage au contact consiste à appliquer successivement dans un moule, après nettoyage de celui-ci : un agent de démoulage (cire ou feuille de téflon), des couches de renforcement constituées de mat, de tissus ou de fibres coupées et imprégnées de résines. Ce procédé a l'avantage d'être simple et peu coûteux.

### **II.3. Traitements de surface des fibres :**

Des modifications chimiques sont appliquées aux fibres naturelles afin d'améliorer l'adhésion matrice-fibre [48]. Certaines modifications chimiques peuvent réduire l'absorption d'humidité des fibres naturelles et donc des biocomposites. La plupart des modifications chimiques des fibres naturelles impliquent une silanisation, alcalinisation (mercerisation), acétylation... Leur composition chimique leur permet de réagir avec la surface de la fibre, ce qui forme un pont de liaisons chimiques entre la fibre et la matrice [48].

Les principaux traitements de surface des fibres sont rassemblés dans la figure 17 [48] :

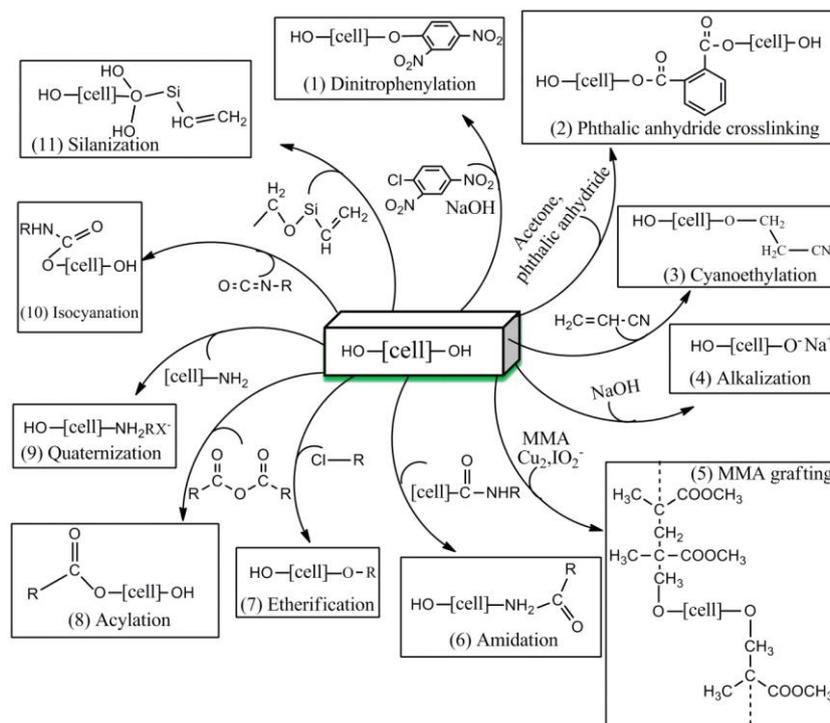
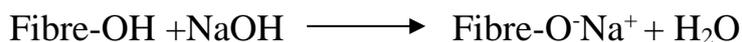


Figure 17. Représentation des traitements de surface sur fibres naturelles les plus répandus.

Quelques-uns des traitements les plus fréquents seront explicités :

### II.3.1. Traitement alcalin :

Ce traitement consiste à immerger la fibre dans une solution alcaline : d'hydroxyde de potassium (KOH), d'hydroxyde de lithium (LiOH) ou encore de soude (NaOH). Cette dernière aussi appelée mercerisage est le traitement le plus courant. Le principal effet de ce traitement est la diminution des liaisons hydrogène, comme montré dans la réaction suivante :



Par conséquent les microfibrilles de la fibre se séparent engendrant ainsi une augmentation de la surface de contact et de sa rugosité [21]

### II.3.2. Acétylation :

Le traitement par acétylation est connu sous le nom de méthode d'estérification pour la plastification des fibres naturelles. La figure 18 [49] explicite les mécanismes réactionnels. Le groupe acétyle ( $\text{CH}_3\text{COO}$ ) réagit avec les groupes hydroxyle hydrophiles de la fibre et élimine l'humidité existante. Par conséquent, la nature hydrophile de la fibre est réduite et la stabilité dimensionnelle ainsi que la dispersion de la fibre dans la matrice polymère sont améliorées. Après l'acétylation, l'humidité diminue considérablement car la fibre est devenue plus hydrophobe en raison de la substitution des groupes hydroxyles par des groupes acétyles [48].

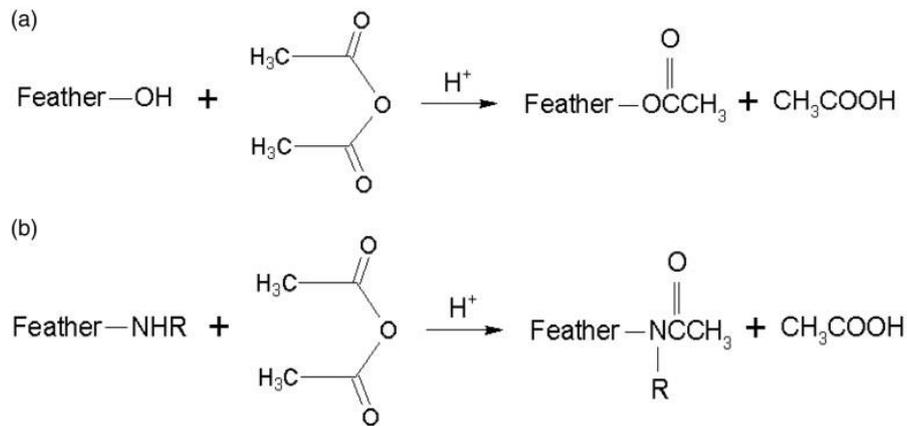


Figure 18. Réactions d'acétylation possibles sur les groupes fonctionnels présents dans les protéines des plumes : (a) réaction d'estérification sur des résidus d'acides aminés contenant un groupe hydroxyle ; (b) acétylation de résidus d'acides aminés contenant un groupe amine.

### II.3.3. Silanisation:

Les groupements silanes liés à l'atome de silicium subissent une hydrolyse donnant naissance à des groupement OH hydrophiles. Ces derniers se greffent aux groupements hydrophiles présents à la surface de la fibre pour former des liaisons covalentes. L'autre segment de la molécule se lie à la matrice polymérique hydrophobe, formant ainsi un pont entre la fibre et la matrice et améliorant l'adhésion à l'interface [50].

La figure 19 [51] explicite les mécanismes entrant en jeu lors du couplage des silanes à la fibre :

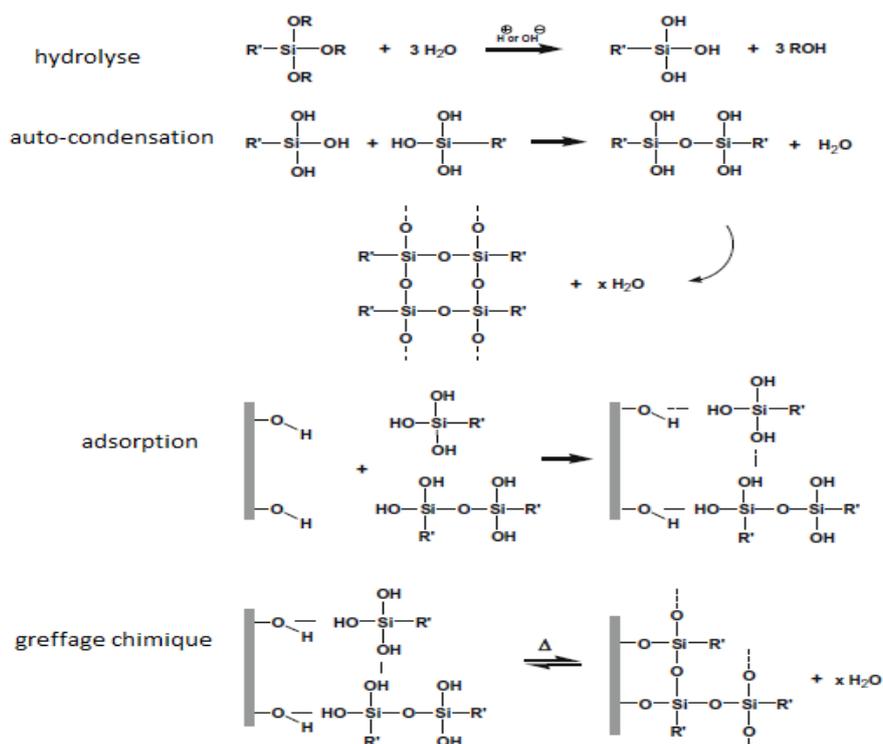


Figure 19. Interaction des silanes avec des fibres naturelles par procédés d'hydrolyse.

## II.4. Travaux antérieurs :

La valorisation de déchets naturels, dont les plumes de poulet, et leur utilisation en tant que renfort dans des biocomposites suscite un intérêt de plus en plus grandissant chez les scientifiques. On peut observer sur la figure 20 l'augmentation graduelle du nombre de publications scientifiques étudiant les biocomposites renforcés par ces plumes :

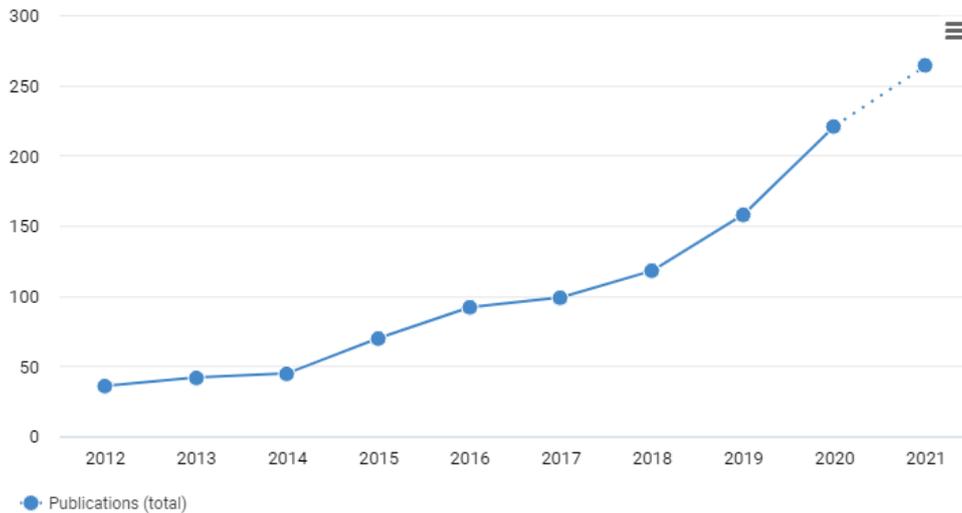


Figure 20. Nombre de publications sur les biocomposites renforcés de plumes de poulets. Les données ont été recueillies sur le site Dimensions.ai. Les mots clé entrés sont : « feather, biocomposite, polymer », type de publications « articles »

Les articles cités ont été principalement tirés des publications de type « review » suivantes : [32, 52, 53].

### II.4.1. PHBV/renfort à base de plumes de poulet :

Très peu de publications traitant des mélanges PHBV/fibres de plumes de poulets ont été publiées. Seulement deux articles ont été trouvés. Les observations principales seront exposées dans ce qui suit.

**Pablo Pardo-Ibanez et al** [54] ont travaillé sur un composite de PHBV<sub>12</sub> (12% molaire d'hydroxy valérate) renforcé par de la poudre de plumes de poulet (PDP) à différentes compositions massiques (0 à 50%) par mélange à l'état fondu. Une bonne dispersion pour de faibles charges de l'additif a été constatée. Cette bonne dispersion a conduit à des propriétés optiques à peine modifiées pour les films à moins de 10% en charge, une légère coloration jaunâtre est apparue pour les autres formulations. Les propriétés barrières des films ont été améliorées, leur perméabilité à l'eau et à l'oxygène a été réduite à moins de la moitié de sa valeur initiale pour le composite à 1% de charge, comme montré dans le tableau 5 [54]. En revanche,

les échantillons contenant plus de 10 % de charge présentaient des propriétés optiques médiocres et des valeurs de perméabilité élevées avec une augmentation de la ductilité.

Tableau 5. Perméabilité à l'eau de différents biocomposites de PHBV12/PDP.

Echantillon	Perméabilité à l'eau (*10 <sup>-15</sup> ) kg m/s m <sup>2</sup> Pa
0% charge	7,4
0,5% charge	7,8
<b>1%charge</b>	<b>3,1</b>
3% charge	7,9
5% charge	7,4
10% charge	9
25% charge	20
50% charge	62

L'augmentation des propriétés barrières à l'eau du biocomposite à 1% de charge, ainsi que l'augmentation de son module d'élasticité ont fait de ce composite un candidat intéressant pour le développement de matériau d'emballage alimentaire biodégradable non pétro-sourcé. D'autre part, les biocomposites avec des pourcentages élevés de charge pourraient être utiles dans des applications d'emballage où l'échange de gaz et/ou de vapeur d'eau est nécessaire, indépendamment des propriétés optiques.

**Maria José Fabra et al** [55] ont travaillé selon deux approches : (1) du PHBV<sub>12</sub> (12% en mole d'HV) et PHBV<sub>3</sub> (3% en HV) chargés de nanoparticules de kératines extraites de plumes de poulets par mélange par fusion et par une pré-incorporation de nano charges de kératine dans des fibres de PHBV obtenues par électrofilage suivi d'un mélange par fusion. L'approche (2) consiste en des systèmes multicouches de films de nano charges de kératine enrobée par de fines couches de PHBV (12 et 3). Les biocomposites avec kératine incorporée ont présenté une réduction de la perméabilité à la vapeur d'eau de 63% (pour les deux grades de PHBV) et une perméabilité à l'oxygène réduite (en fonction du grade de PHBV). L'approche (1) a permis d'améliorer la flexibilité des biocomposites. Toutes les formulations à base de PHBV<sub>3</sub> effectuées selon l'approche (1) ont présenté des modules d'élasticité inférieurs à la matrice PHBV<sub>3</sub> vierge, tandis que les mêmes formulations à base de PHBV<sub>12</sub> ont montré des modules

supérieurs, sauf pour la formulation à 5%. L'approche multicouche (2) a produit des surfaces hydrophobes (valeurs d'angle de contact  $>70$ ) et des propriétés barrières à l'oxygène amoindries.

### **II.4.2. PLA/renforts à base de plumes de poulet :**

**Aranberri et al** [56] ont travaillé sur trois matrices renforcées de plumes de poulets par voie fondue : PLA, PBAT et un composite de PLA/copolyester. L'étude a voulu investiguer l'effet de grandes fractions de charges (50 et 60%) sur les propriétés des composites.

Les trois biocomposites obtenus ont montré une diminution des valeurs de densité. En ce qui concerne l'absorption d'eau, les trois biocomposites ont gagné entre 12 et 17 % de leur poids (12.5-14.5% à 50% de charge et 16.6-17.6% à 60%) après 48 heures d'immersion, grâce aux groupes d'acides aminés hydrophiles présents dans la structure des plumes. Les courbes thermogravimétriques ont révélé que la stabilité thermique des bio composites est diminuée par l'ajout de plumes, cela se traduit par un début de perte de masse à des températures inférieures à celles des polymères bruts, en raison de leur contenu élevé en kératine thermiquement instable. Les propriétés mécaniques des trois biocomposites ont montré des valeurs de résistance à la traction et d'allongement à la rupture inférieures à celles des polymères vierges, tandis que les modules d'élasticité dépendent du type de matrice. Dans la série de biocomposites à base de PLA, le module d'Young n'a pas été affecté par l'ajout des FPP pour la formulation à 50%, mais a baissé d'environ 15% pour la formulation à 60% de FPP. Les deux autres biocomposites ont montré une augmentation significative du module d'Young (environ 350% pour la formulation à base de PBAT et 20% pour le PLA/copolyester à 50% de charge).

**Spiridon et al** [57] ont étudié l'influence de l'incorporation de FPP dans des biocomposites de PLA/chitosane dans des conditions de vieillissement accéléré (exposition aux UV) par mélange à l'état fondu. Les résultats ont montré que la fibre a influencé les propriétés mécaniques en conférant au biocomposite (sans chitosane) un module d'élasticité plus élevé (d'environ 25%) sans en altérer la résistance à l'impact. Cependant, ce module a diminué de 4% et 12% pour les compositions contenant de la chitosane et des FPP pour des taux de charge en FPP de 2 et 4% respectivement. L'analyse thermogravimétrique a montré une dégradation plus rapide dans tous les biocomposites (avec ou sans FPP) par rapport à la matrice PLA. Néanmoins, les biocomposites contenant des FPP commencent à se dégrader à des températures plus élevées que celles des biocomposites sans FPP. La plupart des propriétés mécaniques ont été altérées après un vieillissement accéléré, c'est-à-dire la résistance à la traction, l'élongation à la rupture et le module d'Young, à l'exception de la résistance à l'impact.

**Cheng et al** [58] ont incorporé des FPP (entre 2 et 10% en masse) dans une matrice PLA par extrusion. Il a été constaté que les modules d'élasticité des biocomposites augmentent de 3,6 à 4,2 GPa avec l'ajout de 5 % en poids de FPP mais ne varient presque pas pour des compositions de 6 et 8%. Les valeurs d'élongation à la rupture sont plus élevées pour les compositions à 2 et 5%, améliorant ainsi la ductilité du biocomposite mais elle diminue pour les compositions à 8 et 10%. Les thermogrammes ATG montrent une dégradation de la stabilité thermique des biocomposites peu importe le taux de charge par rapport au PLA pur, rejoignant les résultats de **Aranberri et al** [56]. Le biocomposite FPP/PLA avec une teneur de 2 % en poids a la meilleure stabilité thermique parmi tous les biocomposites.

**Ozmen et al.** [59] ont travaillé avec des biocomposites de PLA/FPP (2, 5 et 10% de charge) obtenus par extrusion dans le but de déterminer l'impact de ces fibres, ainsi que l'effet de leurs tailles (fibres longues et courtes) sur les propriétés thermiques des biocomposites. Il a été trouvé que l'ajout de FPP diminue la température de transition vitreuse des biocomposites. La température de fusion des biocomposites augmente légèrement (de 1.5°C à un taux de charge de 2% et 2.6°C à 5%), tandis que leur cristallinité diminue avec l'augmentation de la teneur en FPP. L'ATG montre que la perte de masse est plus rapide lorsque la teneur en fibres augmente, ce qui est en accord avec **spiridon et al.** [57] et **cheng et al.** [58] tout en présentant des taux de résidus plus élevés dans les cas des biocomposites. Les résultats du test DMA révèlent que le module de stockage (qui renseigne sur la rigidité) des biocomposites est amélioré avec l'ajout de FPP courtes. La variation est moins évidente dans le cas des fibres longues.

## Chapitre III : Matériels et méthodes

Ce chapitre détaille les différents procédés d'extraction, traitement et caractérisation des échantillons. Dans un premier lieu, il sera question de décrire les différents matériaux pour ensuite enchaîner sur la méthode d'extraction des fibres. Les traitements opérés seront ensuite décrits. Une partie sera consacrée à la mise en œuvre des composites. La dernière partie parlera des techniques de caractérisation des biocomposites obtenus, il nous sera ainsi possible de discuter de la pertinence de l'utilisation des charges choisies.

### III.1. Matériaux utilisés :

#### III.1.1. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) PHBV:

Le PHBV utilisé dans le cadre de ce travail est le PHBV Y1000P. Le tableau 6 [8] regroupe quelques-unes de ses caractéristiques :

Tableau 6. Caractéristiques du PHBV Y1000P

Propriétés	Valeurs
Densité	1,25
Température de fusion	165-175°C
Température de dégradation	200°C
Température de transition vitreuse	5°C
Indice de fluidité [190°C/2,16 kg]	15 à 30 g/10 min

#### III.1.2. Fibres de plumes de poulet :

Les plumes de poulets ont été directement prélevées dans une benne (abattoir Iskounen, dans la localité d'Akbou, béjaia) contenant divers déchets résultants de l'opération d'abatage et de plumage. Les plumes alors récoltées ont été lavées d'abord à l'eau chaude, abondamment et plusieurs fois pour les nettoyer du sang et autres saletés, et ensuite à l'eau froide. Une fois lavées, les plumes ont été étalées à l'air libre pendant plusieurs jours pour leur laisser le temps de sécher. L'opération de prélèvement des fibres peut alors commencer, elle se fait selon les étapes suivantes :

- Sélection des plumes
- Séparation des fibres à l'aide d'un cutter

- Découpe à l'aide d'une tendeuse à cheveux de fibres d'environ 5mm de longueur
- Les fibres alors collectées sont conditionnées dans des boîtes.

### III.1.3. Produits chimiques :

- Hydroxy de sodium : commercialisé par la société BIOCHEM Chemopharma. De masse moléculaire de 40 g/mol. Ce produit a été utilisé afin de parfaire le nettoyage des fibres d'une part, et d'effectuer un premier traitement de surface sur les charges pour une meilleure accroche à la matrice polymérique.
- Acide acétique : commercialisé par la même société. De masse moléculaire de 60.04 g. mol<sup>-1</sup>. Il a été utilisé pour ajuster le pH lors de la silanisation des fibres.
- Le triméthoxysilane d'octadécyle (trimethoxy (octadecyl) silane (TMOS)) a été fourni par Sigma Aldrich, ses principales caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 7 [21]:

Tableau 7. Caractéristiques du TMOS

Caractéristiques	
Formule chimique	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Apparence	Liquide transparent
Densité	0,883 à 25°C
Pureté	90%

## III.2. Mode opératoire :

### III.2.1. Traitement de surface des FPP :

#### III.2.1.1. Traitement au NaOH :

Le traitement alcalin effectué sur les fibres a pour visée l'élimination des impuretés résiduelles sur les fibres (sang, bactéries, restes...). Ce traitement a été effectué en suivant le protocole de **Cynthia G et al** [60] et se décline comme suit :

- Étuvage des fibres à 60°C pendant 12h
- Préparation de solution de 100ml d'eau distillée à 0.1M de NaOH (les quantités ont été proportionnellement adaptées au volume des fibres).
- Agitation du mélange pendant 5h à 50°C.
- Rinçage à l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH.

- Séchage dans une étuve à 60°C pendant 48h.

### III.2.1.2. Traitement combiné alcalin/silane :

L'objectif de ce traitement est de greffer les molécules de TMOS sur la surface de la fibre afin d'améliorer son adhésion au PHBV. Le protocole a été inspiré du travail de **Huda et al** [50]:

- Préparation d'une solution d'eau distillée eau/éthanol à (40 :60 w/w).
- Ajout d'une quantité de TMOS (5% en masse par rapport à la masse des fibres à traiter).
- Ajout d'acide acétique jusqu'à stabilisation du PH à 4 et agitation pendant 1 heure.
- Incorporation des fibres dans la solution et agitation pendant 3 heures.
- Lavage des fibres jusqu'à neutralisation du pH.
- Etuvage à 60°C pendant 48h.

NB : les fibres utilisées dans cette opération ont subi le traitement alcalin décrit précédemment.

### III.2.2. Mise en œuvre des biocomposites :

Les biocomposites ont été obtenus par voie fondue. Une composition de 90% de PHBV et 10% de charge en masse a été fixée. Les fibres ainsi que le polymère vierge ont été préalablement étuvés pendant 12h à 60°C avant manipulation.

Trois formulations ont été obtenues, f1, f2 et f3 sachant que :

Tableau 8. Code des différentes formulations

Code	Composition	
f0	Fibre brute	
f1	PHBV	
f2	PHBV/FTNa	FTNa: fibres traitées au NaOH
f3	PHBV/FTNaS	FTNaS : fibres traitées au NaOH+Silane
f4	FTNa	
f5	FTNaS	

Le polymère a été dissout dans du chloroforme, un mélange de chloroforme + fibres a été ajouté au polymère dissout. Le tout a été versé dans des boîtes de pétri et laissé sécher sous hotte toute une nuit. Les films ainsi obtenus ont été coupés en petits copeaux pour l'extrusion.

Cela a été fait au moyen d'une mini extrudeuse bi-vis de type Micro Compounder DSM Xplore (version 1.0 modèle 2005) illustrée en figure 21 :



Figure 21. Mini extrudeuse bi-vis.

Les conditions d'extrusion ont été choisies selon le protocole de Gonzalez et al [61] :

- Vitesse de rotation : 50 tours/minute
- Temps de séjour : 3 minutes.
- Température d'extrusion : 180°C.

### **III.3. Techniques de caractérisation :**

#### **III.3.1. Microscope électronique à balayage :**

Cette technique a été utilisée dans le but d'observer la morphologie des échantillons de biocomposites. L'appareillage utilisé est un microscope électronique à balayage de Modèle JEOL/EO JSM-6610.

#### **III.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):**

Les spectres infrarouges des échantillons de fibres et de biocomposites ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre IRAffinity-1. Les spectres ont été enregistrés en mode absorbance dans le domaine  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  et ce avec une résolution spectrale de  $8\text{ cm}^{-1}$  et 64 balayages.

### III.3.3. Mesure d'absorption d'eau :

Les échantillons de biocomposites ont été préalablement séchés à 70°C jusqu'à stabilisation de leurs masses, puis refroidis dans un dessiccateur et pesés immédiatement à l'aide d'une balance (PAG OERLIKON AG CH-Zurich modèle 180A max 183gr  $d_d=0.0001$ gr). Les différents échantillons ont ensuite été immergés dans des béciers contenant de l'eau distillée. Les échantillons ont ensuite été pesés plusieurs fois sur plusieurs jours. L'absorption d'eau a alors été calculée par la formule suivante :  $WA = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100\%$  Où WA est le taux d'absorption,  $m_0$  et  $m_t$  sont respectivement, la masse initiale de l'échantillon et la masse de l'échantillon à l'instant t après immersion.

### III.3.4. Mesure de la densité :

La densité de la fibre a été déterminée au moyen d'un pycnomètre selon les étapes suivantes :

- Poser le pycnomètre sur la balance, faire le zéro.
- Remplir le pycnomètre de liquide (acétone) jusqu'au repère
- Peser le volume de liquide ( $m_{\text{liquide}}$ )
- Vider le pycnomètre
- Introduire le lot de matière à tester dans le pycnomètre
- Peser le lot ( $m_{\text{fibre}}$ )
- Compléter le remplissage du pycnomètre avec le liquide.
- Peser l'ensemble liquide + matière ( $m_{\text{total}}$ )

$$m_{\text{total}} = m_{\text{fibre}} + m'_{\text{liquide}}$$

$m'_{\text{liquide}}$  représente la masse de liquide ajoutée après la fibre pour atteindre le repère.

La densité est alors calculée selon la formule suivante :  $d = \frac{m_{\text{fibre}}}{m_{\text{liquide}} - m'_{\text{liquide}}}$

Nb : L'acétone a été choisi en fonction de sa densité proche de celle présumée des fibres, pour éviter que celles-ci ne flottent à la surface et faussent les mesures.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 9 :

Tableau 9. Résultats du test de densité sur la fibre

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Densité	0,451	0,509	0,472

## Chapitre IV: Résultats et discussion

### IV.1. Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage :

#### IV.1.1. Fibres :

Les figures suivantes montrent différents clichés des fibres de plumes. La figure 22 montre une vue d'ensemble de la fibre et de sa morphologie de surface. On y distingue les ramifications de barbules qui sont plus claires dans la figure B (cliché réalisé par **Tesfaye et al** [46]). On note toutefois une différence de diamètre des barb confirmant les résultats des mêmes auteurs sur la distribution de ces diamètres.

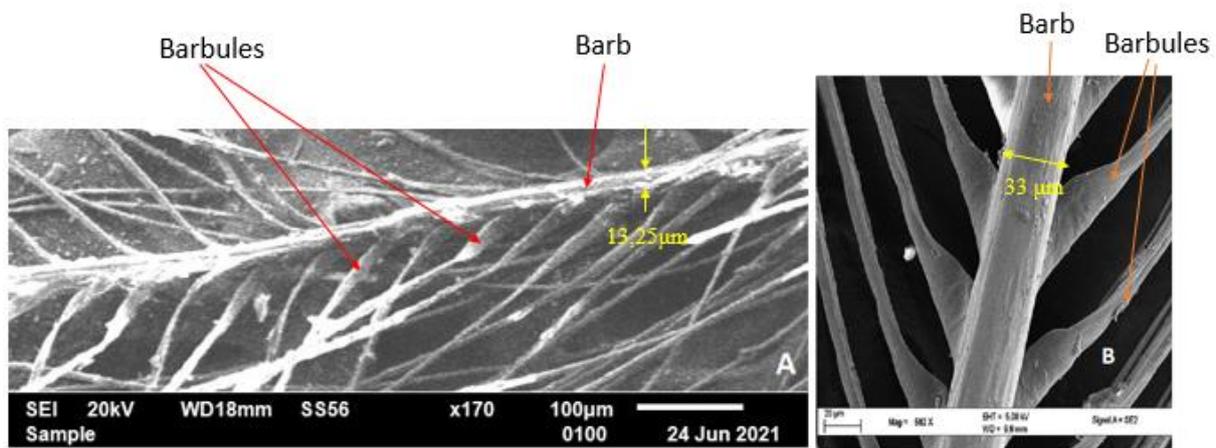


Figure 22. Forme et dimension d'une fibre de plume de poulet non traitée :A (f0) et B cliché pris par **Tesfaye et al**.

La figure 23 met en évidence les petits crochets nommés « hooklet » qui se trouvent à la surface des barbules. Ces crochets sont encore plus clairs dans la figure 23 D de **Martinez et al** [62].

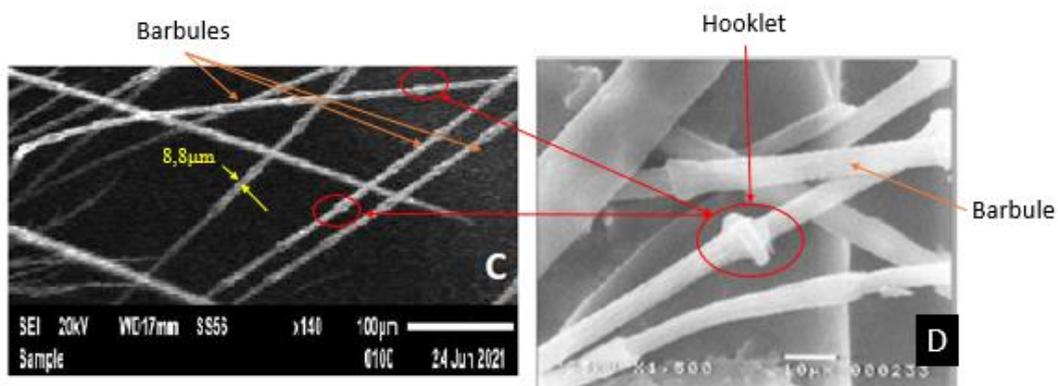


Figure 23. Forme générale des barbules et hooklet, cliché D pris par **Martinez et al**.

La figure 24 montre une vue rapprochée de la surface de la fibre (clichés pris par **Aranberri et al** [56]). On observe une nette augmentation de la rugosité de la surface dans le cas de la fibre traitée au NaOH (D), augmentant ainsi la surface de contact avec la matrice.

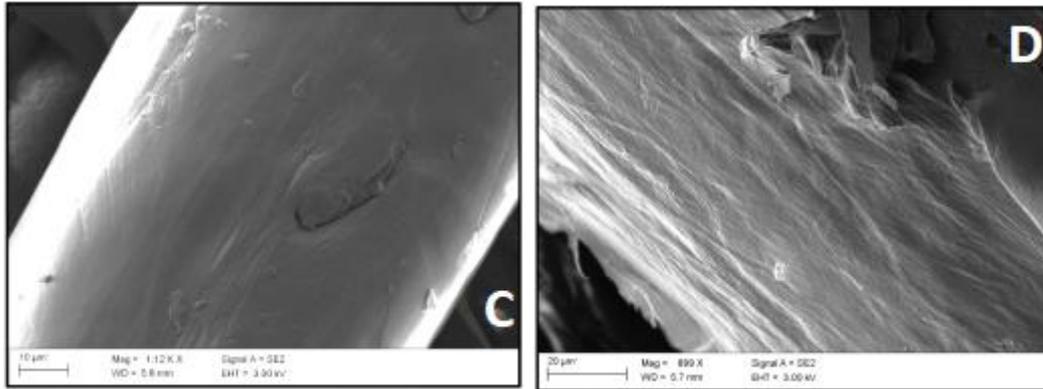


Figure 24. Surface d'une fibre de plume : C non traitée et D traitée au NaOH.

La figure 25 (cliché pris par **Reddy et al** [63]) montre une vue de la section de la coupe d'une fibre non traitée. On y observe la structure alvéolaire à laquelle la fibre doit sa légèreté et ses bonnes propriétés d'isolation thermique [63]. On pourrait supposer que ces alvéoles, sur une certaine proportion de fibres qui auraient été coupées en deux du fait des contraintes de cisaillements dans l'extrudeuse bi vis, peuvent constituer des interstices dans lesquels la matière polymère pourrait s'infiltrer, augmentant ainsi la surface de contact fibre/matrice et donc l'adhésion.

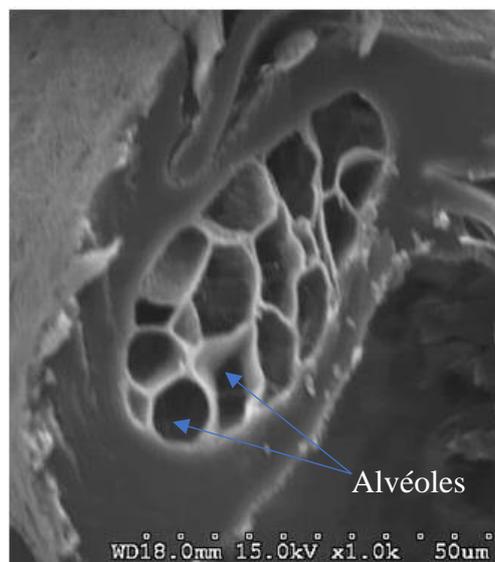


Figure 25. Coupe de la section d'une fibre (barb) et structure alvéolaire.

### IV.1.2. Biocomposites :

Les figures ci-dessous montrent les sections des échantillons de PHBV et de biocomposites fracturés. Le cliché (figure 26) (A) montre la section du PHBV brut (f1). On y observe une paroi rugueuse parcourue par des sillons, cela est dû au fait que l'échantillon n'ait pas été plongé dans de l'azote liquide avant la coupe, ce qui aurait donné une paroi plus lisse et nette comme montré sur la figure 26 (B) [64] :

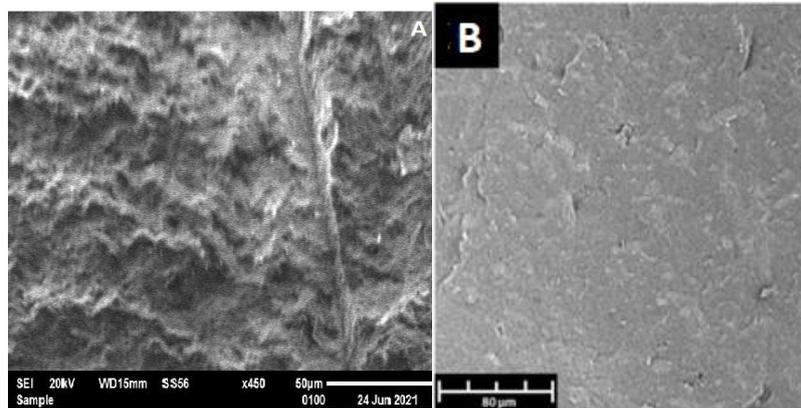


Figure 26. Clichés MEB du PHBV brut (A) f1 et (B) pris par Mereboer et al.

Le cliché dans la figure 27 représente les sections des biocomposites f2 (PHBV + fibres traitées au NaOH) « C » et f3 (PHBV + fibres avec traitement combiné) « D ».

Sur nos biocomposites à base de PHBV, on distingue des pores dus aux espaces libres dans le biocomposite et des empreintes d'arrachement des fibres sur les deux clichés. On observe une diminution du nombre de pores et de la taille des empreintes dues à l'arrachement d'agglomérats de fibres dans la formulation f3 (figure 27 D), ce qui pourrait indiquer une meilleure adhésion fibre/matrice pour cette formulation.

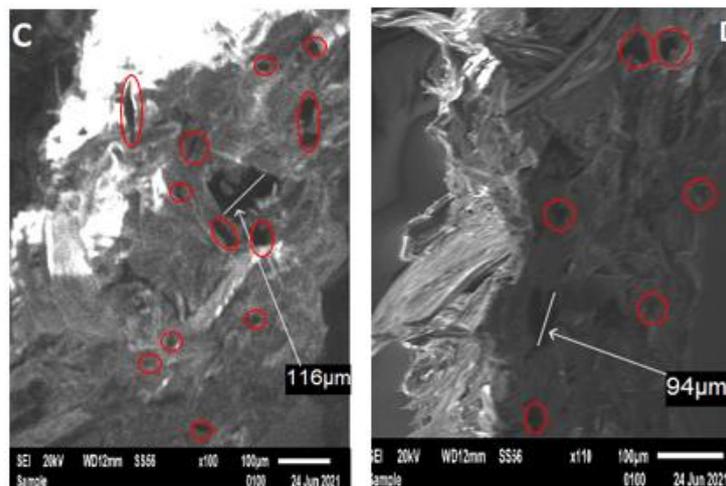


Figure 27. Cliché MEB de la section des échantillons (C) f2 et (D)f3.

## IV.2. Analyse structurale par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) :

### IV.2.1. Fibres :

La figure 29 [66] présente les spectres IR des fibres brutes (f0), traitées au NaOH (f4) et traitées au NaOH+silane (f5). Les pics caractéristiques des protéines sont localisés dans les régions à  $3400\text{ cm}^{-1}$  (amide A),  $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  (amide I),  $1510\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$  (amide II) selon le modèle représenté par la figure 28 tirée de la littérature [66] :

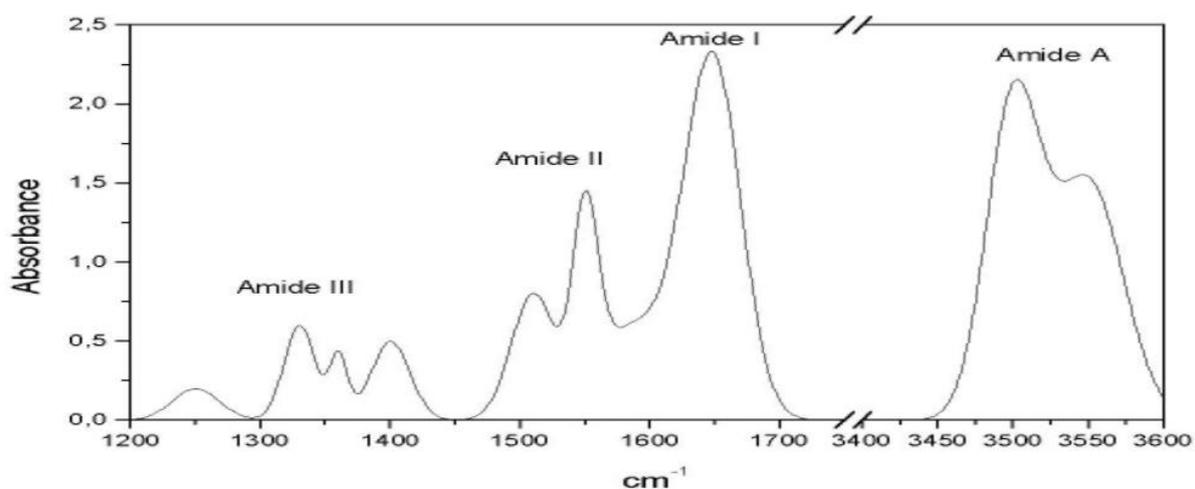


Figure 28. Assignation des bandes caractéristiques amides.

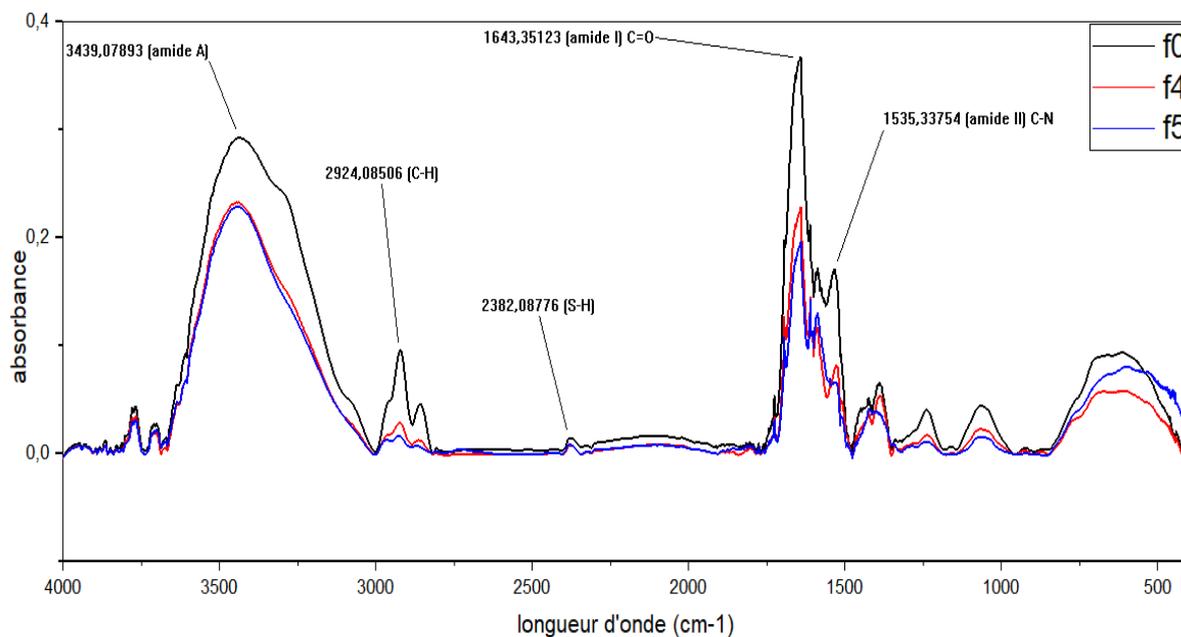


Figure 29. Spectres IR des fibres non-traitées et traitées.

L'attribution des pics caractéristiques se fait comme suit :

- La région entre 3600 et 3100 appelé amide A correspond aux vibrations d'élongations des liaisons N-H en majorité ainsi qu'à celles des OH [67]. On observe une diminution en intensité de cette bande après traitement alcalin.
- Le pic à 2924 représente les vibrations d'élongations des CH, son intensité diminue après traitement alcalin à cause de l'élimination des lipides présentes sur les fibres [67].
- Le pic en 1643 représente la bande amide I, caractéristique des protéines. Ce pic est principalement dû aux élongations des doubles liaisons C=O présentes dans les groupements amides [67].
- Un troisième pic caractéristique se manifeste à 1535, représentant la bande amide II. Les vibrations de déformation des N-H ainsi que l'élongation des C-N des liaisons peptidiques sont responsables de l'apparition de cette bande caractéristique [68].
- La région entre 1200 et 1280 correspond aux groupements amide III [68]
- La région entre 1000 et 1175 correspond aux vibrations des liaisons C-C [68].
- Le pic en 2382 représente l'élongation des S-H.

## Chapitre IV : Résultats et discussion

Les régions Amides (A, I, II...) sont importantes à identifier pour l'étude des structures secondaires des protéines (en hélice, en feuillets...) comme illustré dans la figure 30 [69]:

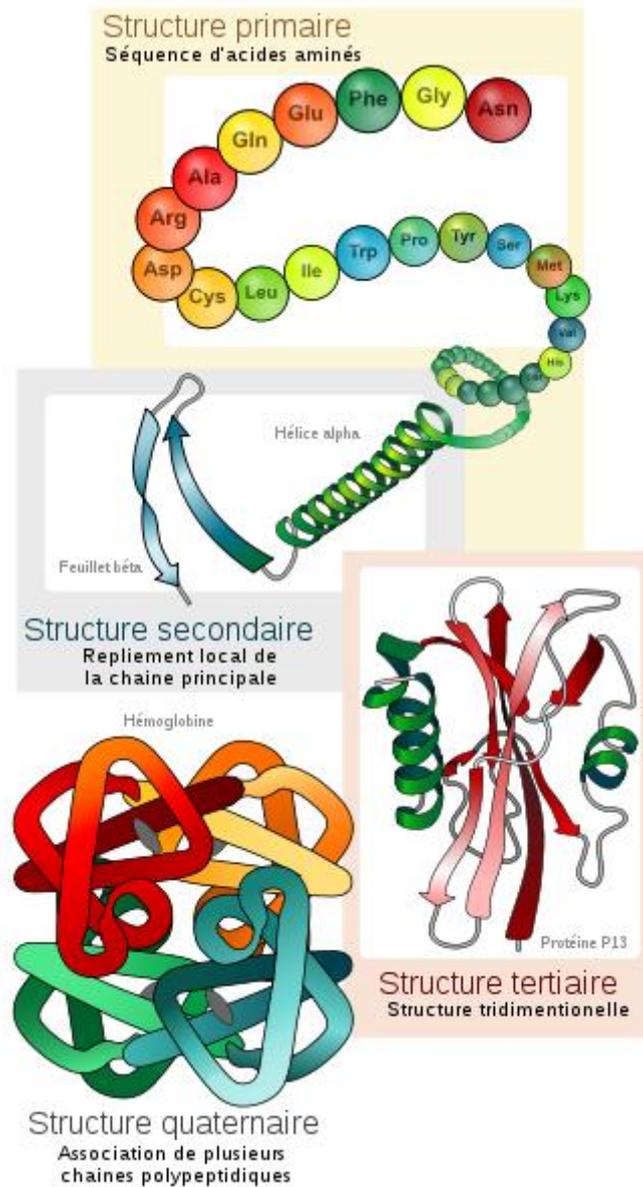


Figure 30. Structures d'une protéine.

Le tableau 10 présente les proportions des structures en hélice et en feuillet dans la kératine des fibres de plume de poulet obtenues par **Yang et al** [70]:

Tableau 10. Proportions des structures secondaires dans des fibres de kératine.

	Assignement	Fraction (%)
Fibres de kératine	$\beta$ -sheet+random coil	52,5
	$\alpha$ -helix	27,2
	Turns	20,3

### IV.2.2. Biocomposites :

La figure 31 représente les spectres IR des 3 formulations : PHBV brut (f1), PHBV/FTNa (f2) et PHBV/FTNaS (f3).

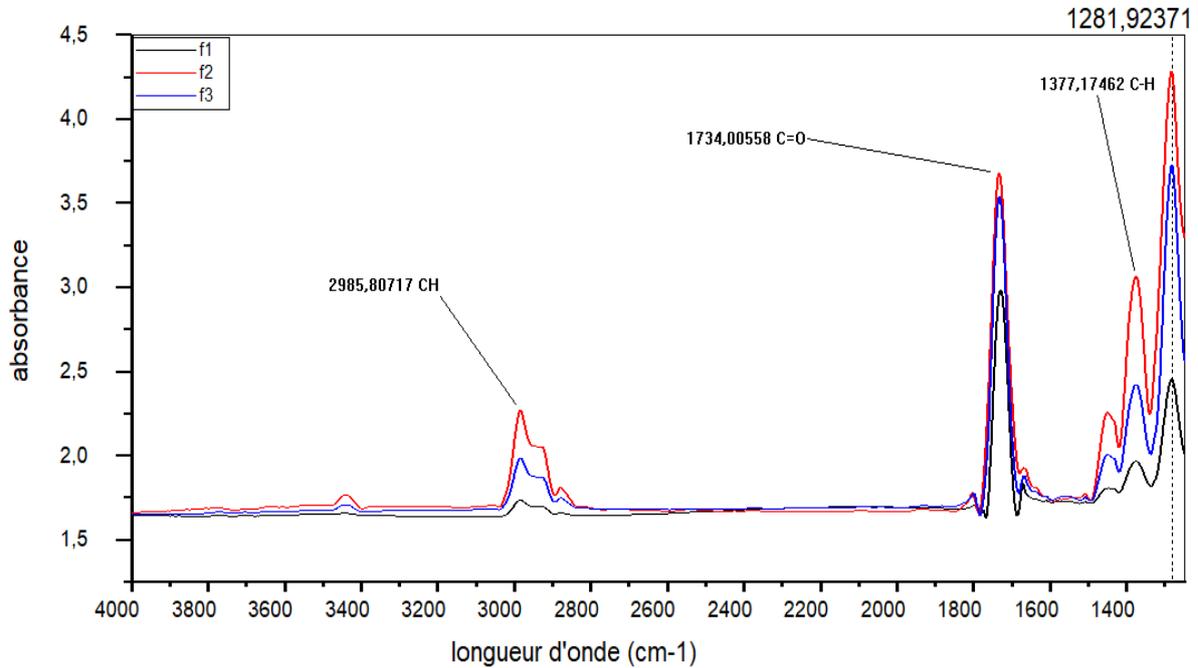


Figure 31. Spectres IR des composites f1, f2 et f3.

L'identification des pics caractéristiques se fait comme suit :

- Le pic en 3444 représente les vibrations des OH et N-H, on remarque son absence dans le spectre du PHBV brut [71].
- Le pic à 2987 représente les vibrations d'élongations des liaisons C-H [71].
- Le pic en 1734 représente l'élongation des C=O des groupements esters du PHBV [71].
- Les pics à 1452 et 1377 correspondent aux vibrations de déformation des C-H [72]
- Le pic à 1281  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation des liaisons C-O-C du PHBV et celles potentiellement formées avec la fibre [73].

### IV.3. Absorption d'eau :

La figure 32 représente l'évolution de l'absorption d'eau pour chacune des trois formulations (f1, f2 et f3) en fonction du temps.

Les graphes ont été obtenus en représentant des nuages de points puis en traçant des courbes de tendance en exponentiel.

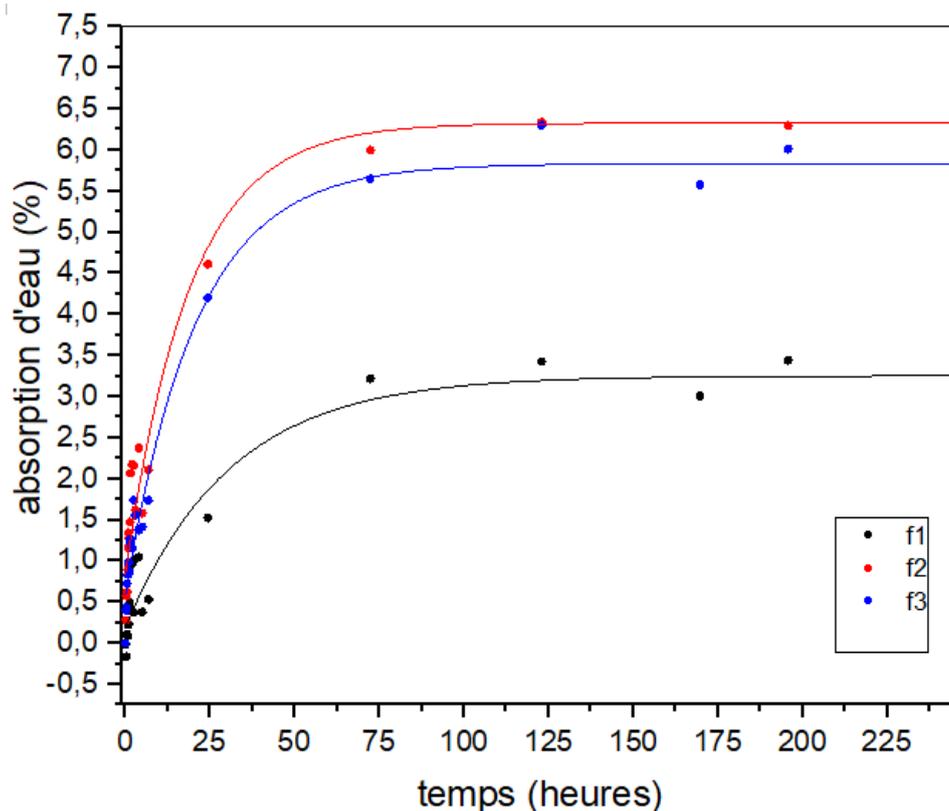


Figure 32. Absorption d'eau des composites f1, f2 et f3

On observe que le polymère brut absorbe le moins, avec une stabilisation à 3.1%. Les deux autres formulations contenant des fibres absorbent nettement plus à cause de la partie hydrophile des fibres ainsi qu'à l'élimination des matière grasses recouvrant la surface de celles-ci. Le traitement au NaOH a aussi pour effet de séparer les microfibrilles des fibres et d'augmenter la rugosité de celles-ci, ce qui pourrait avoir comme conséquence l'augmentation des volumes libres absorbant l'eau [74] comme observé sur les images du MEB (figure 24D). On constate que l'absorption dans les formulations contenant des FPP adopte un comportement Fickéen, c'est à dire une absorption très rapide dans les premières heures suivies d'une saturation aux temps longs [75].

Le tableau 11 présente les valeurs des tangentes des angles formés entre les extrapolations des parties linéaires des courbes et l'axe des abscisses. On voit que l'absorption est beaucoup plus rapide pour les biocomposites comparée au PHBV brut.

Tableau 11. Valeurs des tangentes des angles entre les droites et l'axe des abscisses

Formulation	f1	f2	f3
Tangente alpha	0,083	0,206	0,203

L'absorption s'étale sur les 35 premières heures, ralentit jusqu'à 75h et se stabilise ensuite. La formulation contenant des FTNaS (f3) se stabilise à 5.7% tandis que celle contenant des FTNa (f2) se stabilise à 6.4%. Cette différence pourrait être expliquée par le fait que les fibres aient été enrobée par les silanes, réduisant ainsi le nombre de groupements hydroxyle hydrophiles et donc l'absorption d'eau [74]. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux exposés sur la figure 33 publiés par **Sgriccia et al** [74] qui ont travaillé sur des composites à base d'époxy et de fibres végétales.

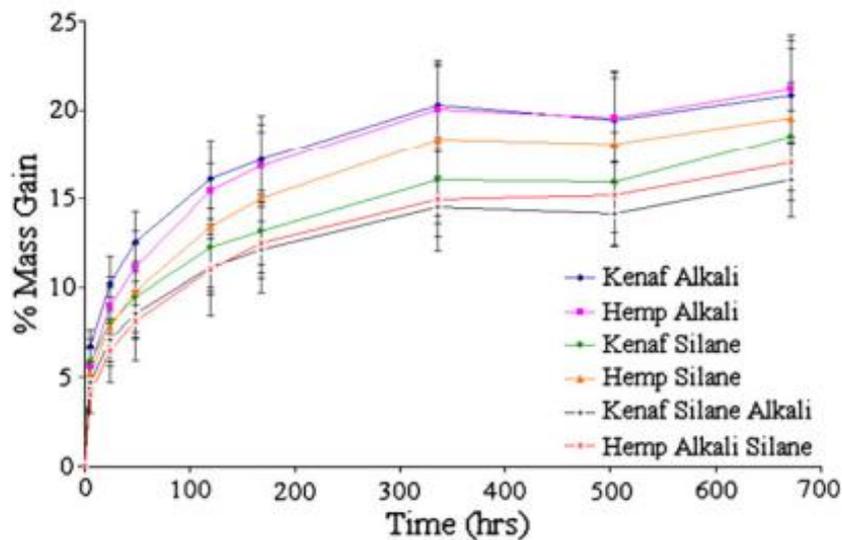


Figure 33. Absorption d'eau de composites de fibres naturelles.

#### IV.4. Diffraction des Rayons X (DRX) :

La figure 34 présente le spectre DRX de la fibre brute, du PHBV et des biocomposites f2 et f3 :

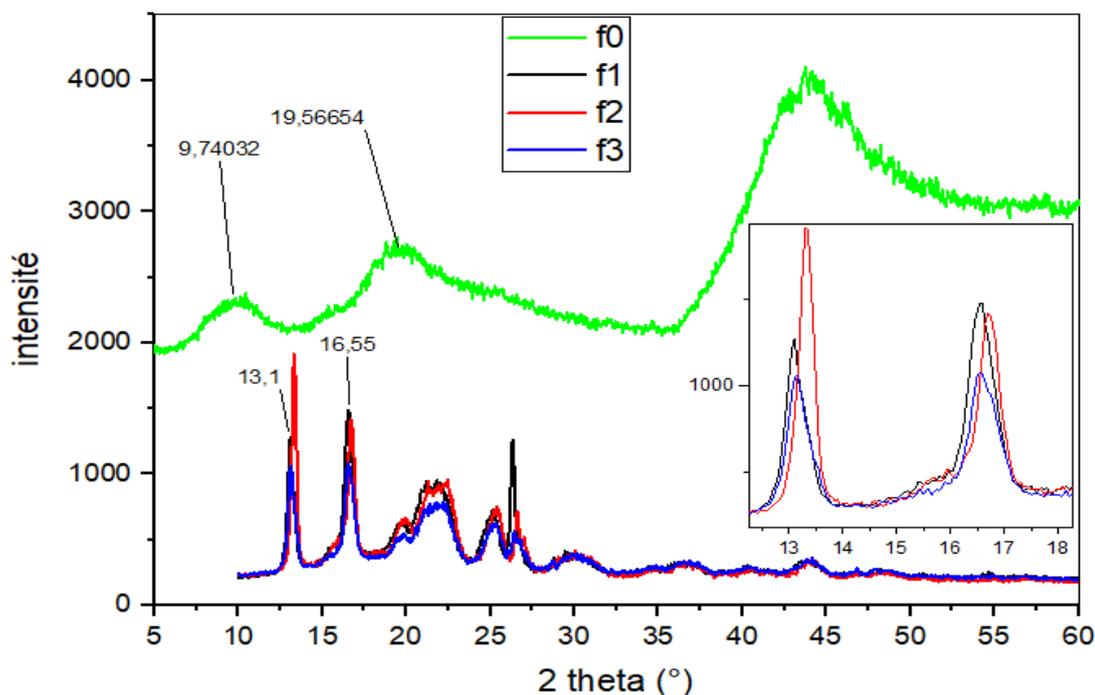


Figure 34. Spectre DRX de la fibre brute et des composites.

Le pic aux environs de  $2\theta=19^\circ$  correspond à la structure en feuillets- $\beta$  tandis que celui à  $10^\circ$  correspond aux hélices- $\alpha$  [42]. D'après la différence d'intensité de ces deux pics, il y a plus de structures en feuillets qu'en hélice, ce qui est en accord avec les résultats présentés dans le tableau 10 dans la section analyse IR.

Les pics en 13.1 et 16.55 sont des pics caractéristiques du PHBV [76], ils correspondent aux plans (020) et (110) de la structure élémentaire orthorhombique du PHBV [5]. On observe que les 3 spectres présentent les mêmes pics avec des différences d'intensités. La section zoomée met en évidence le décalage vers des valeurs d'angle plus élevées des pics de la formulation f2 qu'on ne retrouve pas pour les pics de la formulation f3 (traitement combiné). Cela pourrait être dû à la formation d'agglomérés de fibres au sein de la matrice.

Les résultats des taux de cristallinité obtenus par DRX sont présentés dans le tableau 12 :

Tableau 12. Taux de cristallinité des 3 formulations et de la fibre brute

Formulation	f0	f1	f2	f3
Cristallinité	23%	50%	47%	41%

Le taux de cristallinité de la fibre brute correspond à celui trouvé par **Tesfaye et al** [42] et **Narendra et al** [63]. On observe une diminution de la cristallinité entre le PHBV brut et les biocomposites. Cette différence est encore plus grande avec le biocomposite contenant des fibres ayant subi un traitement combiné (f3). Ces résultats correspondent à ceux trouvés par **Pablo Pardo et al** [54] et **fabra et al** [55] pour des biocomposites à plus de 5% et 3% de charge respectivement. Cette diminution est expliquée par les auteurs par le fait qu'à taux de charge élevé, il y a formation d'agglomérats de fibres perturbant le réseau cristallin de la matrice. **Huda et al** [50] ont aussi observé une diminution du taux de cristallinité dans un biocomposite PLA/fibres traitées au NaOH mais une augmentation de celui-ci avec des fibres traitées aux silanes seulement, à des taux massiques de 70/30% PLA/fibres.

## **Conclusion générale**

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire a pour objectif d'élaborer un biocomposite à base de PHBV renforcé de fibres de plumes de poulet. Deux traitements ont été utilisés pour améliorer l'adhésion fibre/matrice : un traitement alcalin visant à augmenter la rugosité de la surface de la fibre et un traitement combiné alcalin/silane pour créer des liaisons fortes entre la fibre et la matrice. Les potentielles modifications dues à ces traitements ont été investiguées à travers des analyses IRTF, MEB et DRX. Les principaux résultats obtenus sont résumés comme suit :

- L'analyse MEB n'a pas clairement mis en évidence un changement de rugosité de la surface des fibres traitées au NaOH à cause de la mauvaise qualité des clichés obtenus. L'analyse des surfaces fracturées des biocomposites nous a permis d'observer une diminution du nombre de pores et d'une meilleure homogénéité de la surface fracturée de la formulation avec des fibres traitées au NaOH et silane.
- Les résultats de l'analyse IRTF des fibres ont montré certains changements notamment une diminution du pic des OH due au traitement alcalin. Les spectres IR des biocomposites ont montré une augmentation du nombre de liaisons C-O-C potentiellement créées entre la matrice PHBV et la fibre.
- L'analyse DRX a montré une altération de la structure cristalline du PHBV dans les biocomposites qui se traduit par une diminution du taux de cristallinité par rapport au PHBV seul. Le décalage vers les valeurs d'angle plus élevées pour la formulation f2 exprime la formation d'agglomérats de fibres dans le biocomposite.

En somme, d'autres tests complémentaires devront être effectués pour mieux étudier ces biocomposites. Des analyses des propriétés thermiques telle que l'ATG et la DSC sont de mise. L'étude des propriétés mécaniques des biocomposites serait aussi pertinente dans de futurs travaux ainsi qu'un balayage de différentes fractions de charge pour mieux appréhender les limites de ces biocomposites. L'utilisation d'agents de couplage autres que le TMOS est aussi une bonne piste pour optimiser la cohésion du biocomposite.

## Références bibliographiques

- [1] C. Arkin, D. Azoulay, A. Caterbow, C. Chemnitz, C. Duran, M. Eriksen, S. Feit, M. Fernandez, C. Flood, L. Fuhr, E. Grimberg, S. Gürtler, L. Guerrero, J. Hausmann, V. Hernandez et U. Kallee, «ATLAS DU PLASTIQUE Faits et chiffres sur le monde des polymères synthétiques,» 2020.
- [2] GIEC, «le sixième rapport d'évaluation,» 2021. [En ligne]. Available: <https://www.ipcc.ch/languages-2/francais/>. [Accès le 19 07 2021].
- [3] B. Soria et M. Ferroudja, «Matériaux biocomposites à matrice biopolymère renforcés par des fibres végétales : Relation structure - propriétés,» UNIVERSITE A. MIRA, bejaia, 2020.
- [4] unknow, «POLYMÈRE BIODÉGRADABLE : DÉFINITION ET PROPRIÉTÉS,» techniques de l'ingénieur, [En ligne]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/glossaire/polymere-biodegradable>.
- [5] Y. Maria et C. Amina, «Etude du vieillissement naturel de nanobiocomposites à base de polyhydroxyalcanoate (PHA) et d'hallosyte Algérienne.,» Université de BLIDA1, Blida, 2018.
- [6] S. Chardron, S. Bruzaud, B. Lignot, A. Elain et O. Sire, «Characterization of bionanocomposites based on medium chain length polyhydroxyalkanoates synthesized by Pseudomonas oleovorans,» *Polymer Testing*, pp. 1-6, 2010.
- [7] A. Elaina, A. Le Grand, Y.-M. Correa, M. Le Fellic, N. Hachetb, V. Le Tillya, P. Loulerguec, J.-L. Audicc et S. Bruzaud, «Valorisation of local agro-industrial processing waters as growthmedia for polyhydroxyalkanoates (PHA) production,» *Industrial Crops and Products*, pp. 3-7, 2015.
- [8] A. CHIKH, «Etude des mélanges PHBV/PBS et des mélanges hybrides PHBV/PBS/sépiolite : Préparation, Caractérisation physico-mécanique,» UNIVERSITÉ BRETAGNE SUD, france, 2018.
- [9] T. Ojumu, J. Yu et B. Solomon, «Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer,» *African Journal of Biotechnology*, pp. 1-7, 2004.
- [10] Y. Arai, T. Shikanai, Y. Doi, S. Yoshida, I. Yamaguchi et H. Nakashita, «Production of Polyhydroxybutyrate by Polycistronic Expression of Bacterial Genes in Tobacco Plastid,» *Plant Cell Physiol.*, pp. 1-9, 2004.

## Références bibliographiques

- [11] S. Sanjeev, K. M. Amar, S. Tomohiko, T. Yoshihiro et H. Hiroyuki, «Renewable resource based biocomposites from natural fiber and polyhydroxybutyrate-co-valerate (PHBV) bioplastic,» *composites*, pp. 2-4, 2008.
- [12] Wikipedia, «Matériaux composites,» 20 05 2021. [En ligne]. Available: [https://fr.wikipedia.org/wiki/Mat%C3%A9riau\\_composite#Des\\_mat%C3%A9riau\\_anciens](https://fr.wikipedia.org/wiki/Mat%C3%A9riau_composite#Des_mat%C3%A9riau_anciens). [Accès le 06 2021].
- [13] I. I. Mohammad, A. Diya, K. A. Alamry et M. A. Hussein, «Properties and Applications of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Biocomposites,» *Journal of Polymers and the Environment*, 2020.
- [14] L. Hassaini, «Étude de la Morphologie et des Propriétés de Biocomposites Poly(3-Hydroxybutyrateco-3-Hydroxyvalerate) (PHBV)/Farine de Grignons d'Olive,» Université Bretagne sud, France, 2016.
- [15] M. I. Ibrahim, D. Alsafadi, K. A. Alamry et M. A. Hussein, «Properties and Applications of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Biocomposites,» *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 29, pp. 1010-1030, 2021.
- [16] B. T. Gadgil, N. Killi et R. V. Gundloori, «Polyhydroxyalkanoates as biomaterials,» *The Royal Society of Chemistry*, 2013.
- [17] N. Galego, C. Rozs, R. S. J. Fung, A. Va'zquez et J. S. Toma's, «Characterization and application of poly(b-Ahydroxyalkanoates) family as composite biomaterials,» *POLYMER TESTING*, 2000.
- [18] unknown, «plastics in packaging,» 20 05 2020. [En ligne]. Available: <https://plasticsinpackaging.com/active-packaging-shelf-life-breakthrough-for-ypack/>. [Accès le 06 2020].
- [19] J. Castro-Mayorga, M. Fabra, A. Pourrahimi, R. Olsson et J. Lagaron, «The impact of zinc oxide particle morphology as an antimicrobial and when incorporated in Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) films for food packaging and food contact surfaces applications.,» *Food and Bioproducts Processing*, 2016.
- [20] I. Levett, S. Pratt, B. C. Donose, R. Brackin, C. Pratt, M. Redding et B. Laycock, «Understanding the Mobilization of a Nitrification Inhibitor from Novel Slow Release Pellets, Fabricated through Extrusion Processing with PHBV Biopolymer,» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019.

## Références bibliographiques

- [21] C. IDRES, «Elaboration et caractérisation de biocomposites à base de polyesters bactériens renforcés de fibres d’Aloe Vera,» Université A.MIRA, Béjaia, 2019.
- [22] R. KUENY, «Biocomposites : composites de hautes technologies en renfort de fibres naturelles et matrice de résines naturelles,» UNIVERSITE de LORRAINE, Feance, 2013.
- [23] B. M. Hayat et D. Lynda, «Etude des Composites à base de Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalérate) (PHBV) /Alfa et Cellulose,» UNIVERSITE A.MIRA, Algérie, 2014.
- [24] S. K. Ramamoorthy, M. Skrifvars et A. Persson, «A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers,» *Polymer Reviews*, vol. 55, p. 107–162, 2015.
- [25] T. Vaisanen, O. Das et L. Tomppo, «A review on new bio-based constituents for natural fiber-polymer composites,» *Journal of Cleaner Production*, 2017.
- [26] Biotissus, «Coton Bio,» Biotissus, Novembre 2021. [En ligne]. Available: <https://biotissus.com>. [Accès le Novembre 2021].
- [27] Steico, «STEICO Zell - Fibre de bois isolante en vrac,» STEICO Zell, Novembre 2021. [En ligne]. Available: <https://www.materiaux-naturels.fr/>. [Accès le Novembre 2021].
- [28] B. Gomart, «L’AGPL est attentive à ce qui se passe sur le marché,» L’Union Agricole, Janvier 2020. [En ligne]. Available: <http://www.union-agricole.fr/>. [Accès le Novembre 2021].
- [29] Unknown, «La protection thermique des performances stables vrac fibre de verre La laine de fibre de verre,» Made in China, 2021. [En ligne]. Available: <https://fr.made-in-china.com/>. [Accès le Novembre 2021].
- [30] H. Chen, W. Li, J. Wang, H. Xu, Y. Liu, Z. Zhang, Y. Li et Y. Zhang, «Adsorption of cadmium and lead ions by phosphoric acid-modified biochargeterated from chicken feather: Selective adsorption and influence of dissolved organic matter,» *Bioresource Technology*, 2019.
- [31] I. Mundi, «Laine grossière Prix Mensuel,» Novembre 2021. [En ligne]. Available: <https://www.indexmundi.com/fr/matieres-premieres/?marchandise=laine-grossiere>. [Accès le 2021].
- [32] A. Shavandi et M. A. Ali, «Keratin based thermoplastic biocomposites: a review,» *Springer*, 2019.
- [33] A. S. BLICBLAU, R. S. P. COUTTS et A. SIMS, «Novel composites utilizing raw wool and polyester resin,» *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS*, vol. 16, p. 1417–1419, 1997.

## Références bibliographiques

- [34] F. Allafi, M. S. Hossain, J. Lalung, M. Shaah, A. Salehabadi, M. I. Ahmad et A. Shadi, «Advancements in Applications of Natural Wool Fiber: Review,» *Journal of Natural Fibers*, 2020.
- [35] F. A. W. Compendium, «COMPENDIUM: THE COMPLETE GUIDE TO BROILER CHICKENS,» 2019. [En ligne]. Available: <https://www.ciwf.org.uk/media/5235303/Statistics-Broiler-chickens.pdf>. [Accès le 2021].
- [36] T. Paul, A. Das, A. Mandal, S. K. Halder, P. K. DasMohapatra, B. R. Pati et K. C. Mondal, «Valorization of Chicken Feather Waste for Concomitant Production of Keratinase, Oligopeptides and Essential Amino Acids Under Submerged Fermentation by *Paenibacillus woosongensis* TKB2,» *Waste Biomass Valor*, vol. 5, p. 575–584, 2014.
- [37] D. selmane et Y. bilel, «contribution à la valorisation de plumes de volaile comme élément de milieu de fermentation fongique,» Université constantine 1, constantine, 2014.
- [38] A. L. Martí'nez-Herna'ndeza, C. Velasco-Santosa, M. d. Icaza et V. M. Castano, «Mechanical properties evaluation of new composites with protein biofibers reinforcing poly(methyl methacrylate),» *Polymer*, vol. 46, p. 8233–8238, 2005.
- [39] T. Tesfaye, B. Sithole et D. Ramjugernath, «Valorisation of chicken feathers: a review on recycling and recovery route—current status and future prospects,» *Springer-Verlag*, p. 2363–2378, 2017.
- [40] H. Wang, X. Jin et H. Wu, «Adsorption and desorption properties of modified feather and feather/polypropylene melt-blown filter cartridge of lead ion (Pb<sup>2+</sup>),» *Journal of Industrial Textiles*, pp. 1-16, 2015.
- [41] R. K. Donato et a. A. Mija, «Keratin Associations with Synthetic, Biosynthetic and Natural Polymers: An Extensive Review,» *polymers*, 2020.
- [42] T. Tesfaye, B. Sithole, D. Ramjugernath et V. Chunilall, «Valorisation of chicken feathers: Characterisation of chemical properties,» *Waste Management*, 2017.
- [43] S. Munawar, K. Umemura et S. Kawai, «Characterization of the morphological, physical, and mechanical properties of seven nonwood plant fiber bundles,» *J Wood Sci*, vol. 53, p. 108–113, 2007.
- [44] K. B. Jagadeeshgouda, P. R. Reddy et K. Ishwaraprasad, «EXPERIMENTAL STUDY OF BEHAVIOUR OF POULTRY FEATHER FIBER - A REINFORCING MATERIAL FOR COMPOSITES,» *International Journal of Research in Engineering and Technology*, vol. 3, n° %12, 2014.

## Références bibliographiques

- [45] M. Zhan et R. P. Wool, «Mechanical Properties of Chicken Feather Fibers,» *POLYMER COMPOSITES*, 2011.
- [46] T. Tesfaye, B. Sithole, D. Ramjugernath et V. Chunilall, «Valorisation of chicken feathers: Characterisation of physical properties and morphological structure,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 149, pp. 349-365, 2017.
- [47] S. Lee, dictionary of composite materials technology, 1989.
- [48] T. Gurunathan, S. Mohanty et S. K. Nayak, «A Review of the Recent Developments in Biocomposites Based on Natural Fibres,» *Composites: Part A*, 2015.
- [49] M. Casadesu', J. Macana's, X. Colom, J. Canavate, M. A. ' lvarez, N. Garrido, G. Molins et F. Carrillo, «Effect of chemical treatments and additives on properties of chicken feathers thermoplastic biocomposites,» *JOURNAL OF COMPOSITES MATERIALS*, 2018.
- [50] M. S. Huda, W. F. Schmidt, M. Misra et L. T. Drzal, «Effect of Fiber Surface Treatment of Poultry Feather Fibers on the Properties of Their Polymer Matrix Composites,» *Journal of applied polymer science*, 2012.
- [51] Y. Xie, C. A. Hill, Z. Xiao, H. Militz et C. Mai, «Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review,» *Composites: Part A*, p. 806–819, 2010.
- [52] R. K. Donato et A. Mija, «Keratin Associations with Synthetic, Biosynthetic and Natural Polymers: An Extensive Review,» *polymers*, 2019.
- [53] T. Mekonnen, M. Misra et A. Mohanty, «Processing, performance, and applications of plant and animal protein-based blends and their biocomposites,» *Biocomposites: Design and Mechanical Performance*, 2015.
- [54] P. Pardo-Ibañez, A. Lopez-Rubio, M. Martinez-Sanz, L. Cabedo et J. M. Lagaron, «Keratin–Polyhydroxyalkanoate Melt-Compounded Composites with Improved Barrier Properties of Interest in Food Packaging Applications,» *Journal of Applied Polymer Science*, 2013.
- [55] M. J. Fabra, P. Pardo, M. Martinez-Sanz, A. Lopez-Rubio et J. M. Lagaron, «Combining polyhydroxyalkanoates with nanokeratin to develop novel biopackaging structures,» *Journal of Applied Polymer Science*, 2015.
- [56] I. Aranberri, S. Montes, I. Azcune, A. Rekondo et H.-J. Grande, «Fully Biodegradable Biocomposites with High Chicken Feather Content,» *polymers*, 2017.

## Références bibliographiques

- [57] I. Spiridon, O. M. Paduraru, M. F. Zaltariov et R. N. Darie, «Influence of Keratin on Polylactic acid/Chitosan Composite Properties. Behavior upon Accelerated Weathering,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013.
- [58] S. Cheng, K.-t. Lau, T. Liu, Y. Zhao, P.-M. Lam et Y. Yin, «Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites,» *Composites: Part B*, p. 650–654, 2009.
- [59] U. Ozmen et B. O. Baba, «Thermal characterization of chicken feather/PLA biocomposites,» *J Therm Anal Calorim*, 2017.
- [60] C. G. Flores-Hernández, A. Colin-Cruz, C. Velasco-Santos, V. M. Castaño, A. Almendarez-Camarillo, I. Olivas-Armendariz et A. L. Martínez-Hernández, «Chitosan–Starch–Keratin Composites: Improving Thermo- Mechanical and Degradation Properties Through Chemical Modification,» *J Polym Environ*, 2017.
- [61] J. Gonzalez-Ausejo, J. Gamez-Perez, R. Balart, J. M. Lagaron et L. Cabedo, «Effect of the Addition of Sepiolite on the Morphology and Properties of Melt Compounded PHBV/PLA Blends,» *POLYMER COMPOSITES*, 2017.
- [62] A. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, M. d. Icaza et V. Castaño, «Microstructural characterisation of keratin fibres from chicken feathers,» *environnement and pollution*, vol. 23, 2005.
- [63] N. Reddy et Y. Yang, «Structure and Properties of Chicken Feather Barbs as Natural Protein Fibers,» *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 15, p. 81–87, 2007.
- [64] K. W. Meereboer, A. K. Pal, E. O. Cisneros-López, M. Misra et A. K. Mohanty, «The effect of natural fillers on the marine biodegradation behaviour of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV),» *scientific reports*, 2021.
- [65] S. A. Ghani, M. H. Jahari et T. Soo-jin, «Effects of Sodium Hydroxide Treatment on the Properties of Low-Density Polyethylene Composites Filled With Chicken Feather Fiber,» *JOURNAL OF VINYL & ADDITIVE TECHNOLOGY*, 2014.
- [66] A. Jabs, «determination of secondary structures in proteins by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR),» Jena library of biological macromolecules, [En ligne]. Available: [http://jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE\\_FTIR.html](http://jenalib.leibniz-fli.de/ImgLibDoc/ftir/IMAGE_FTIR.html).
- [67] D. P. Sreenivasan, S. A et R. C, «Cure characteristics and mechanical properties of biocomposites of natural rubber reinforced with chicken feather fibre: Effect of fibre loading, alkali treatment, bonding and vulcanizing systems,» *Materials Today Communications*, 2019.

## Références bibliographiques

- [68] E. Senoz et R. P. Wool, «Microporous Carbon–Nitrogen Fibers from Keratin Fibers by Pyrolysis,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 118, p. 1752–1765, 2010.
- [69] M. Ruiz, «structure des protéines,» cours pharmacie, 2011. [En ligne]. Available: <https://www.cours-pharmacie.com/biochimie/structures-des-proteines.html>.
- [70] B. M. X. Q. X. H. Y. Yang, «Pure keratin membrane and fibers from chicken feather,» *International Journal of Biological Macromolecules*, 2016.
- [71] W. Yun-Xuan, W. Ying, X.-L. Wang et W. Yu-Zhong, «Biodegradation behavior of PHBV films in a pilot-scale composting condition,» *Polymer Testing*, vol. 29, p. 579–587, 2010.
- [72] J. Bai, J. Dai et G. Li, «Electrospun composites of PHBV/pearl powder for bone repairing,» *Progress in Natural Science*, vol. 25, p. 327–333, 2015.
- [73] F. Zhou, G. Cheng et B. Jiang, «Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers,» *Applied Surface Science*, pp. 806-8012, 2014.
- [74] N. Sgriccia, M. Hawley et M. Misra, «Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites,» *composites: Part A*, vol. 39, p. 1632–1637, 2008.
- [75] M. S. Salim, D. Ariawan, M. F. A. Rasyid, R. M. Taib, M. Z. A. Thirmizir et Z. A. M. Ishak, «accelerated weathering and water absorption behavior of kenaf fiber reinforced acrylic based polyester composites,» *frontiers in materials*, vol. 7, 2020.
- [76] W. Huang, Y. Wang, L. Ren, C. Du et X. Shi, «A novel PHBV/HA microsphere releasing system loaded with alendronate,» *Materials Science and Engineering C*, vol. 29, p. 2221–2225, 2009.

## **Résumé :**

Le travail effectué dans ce mémoire consiste en l'élaboration d'un bio-composite à base de PHBV renforcé par des fibres de plumes de poulet par mélange fondu par le biais d'une extrudeuse bi-vis. Des échantillons de composites à 90/10% (PHBV/fibre) en proportions massiques ont été préparés pour caractérisation par infrarouge, DRX et MEB. Les fibres ont d'abord été extraites manuellement des plumes. Ces fibres ont subi un traitement alcalin et une partie a subi un traitement additionnel aux silanes afin d'améliorer l'adhésion fibre/matrice. Le traitement alcalin a permis de réduire l'hydrophilie des fibres. Les différentes caractérisations ont montré des différences entre les biocomposites contenant des fibres traitées au NaOH et celles ayant subi un traitement combiné.

**Mots clés :** PHBV, fibres de plumes de poulet, biocomposite.