

Université Abderrahmane Mira-Bejaia

Faculté De Technologie

Département de Génie Des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme

MASTER

En Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Thème

Effet des Fibres de Diss sur les Propriétés Physico-Mécaniques de Biocomposites à base de PHBV

Présenté par :

M^{elle} KEDJIA Djedjiga

M^{elle} MOKRANI Atifa

Encadré par :

Dr. ZEMBOUAI Idris

Dr. ZAIDI Lynda

Promotion 2020/2021

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) sous la direction du professeur Mustapha KACI.

Nous remercierons tout d'abord Dieu tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la patience d'achever ce travail.

Nous tenons à remercier nos encadreurs le Dr. Idris ZEMBOUAI et le Dr Lynda ZAIDI pour nous avoir suivis, pour leurs savoir et l'aide qu'ils nous ont fourni au cours de ce travail, ainsi que pour leurs conseils. On tient à souligner leurs disponibilité, le soutien qu'ils nous ont apporté leurs idées, leurs expériences et la confiance qui nous accordé. Nous tenons à exprimer notre gratitude et nos profonds remerciements aux doctorants Monsieur Arezki ALANE et Brahim REMILA, pour leur disponibilité, leur collaboration et leurs encouragements.

Nos sincères remerciements s'adressent également à l'ensemble des membres de jury pour nous faire l'honneur de juger notre travail.

Nous tenons à remercier monsieur Hakim BENMEKIDECHE le responsable de hall des polymères à l'université de Sétif 1, et monsieur Chouaib ARIBI le responsable de labo de recherche à l'université de Boumerdes.

Toute notre gratitude va à l'ingénieur du laboratoire Madame Katia ALLOUI.

Nous tenons à remercier aussi toute personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail notamment : l'ensemble d'équipes du laboratoire et aussi tous nos chers amis.

En fin, un grand merci à nos familles pour leurs sacrifices et leurs soutiens tout au long de notre parcours.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À mes très chers parents

Aucune dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments pour leur patience illimitée, leur encouragement continu, leur aide, en témoignage de mon profond amour et respect pour leurs grands sacrifices.

Merci à vous d'être présents pour faire mon bonheur. Puisse Dieu, le très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

À mes très chers frères et leurs épouses

Merci d'être toujours à mes côtés par votre présence et amour, par votre aide et encouragement, que Dieu vous garde et vous protège.

À mon très cher Juba

Merci énormément pour ton soutien plus que précieux, pour ton encouragement continu, merci pour ton grand cœur et tous les moments où tu n'as jamais épargné le moindre effort pour m'aider.

À mes nièces Thiziri, Zohra, Alicia et Alia mes neveux Rayan, Djahid et Yahia.

À toute ma famille en particulier « Yaya Aldjida » à qui je souhaite une longue vie et mon oncle Allawa.

À mes copines et mes amis. À mon binôme et toute sa famille.

Sous la peine de ne pas mentionner une personne ce modeste travail est dédié à tous les gens qui m'ont encouragé.

Djedjiga

Dédicace

Je remercie tout d'abord, le bon Dieu de m'avoir donné la puissance, la volonté et le courage pour pouvoir réaliser ce modeste travail.

Je dédie ce manuscrit :

- *A mes chers parents en reconnaissance de tous leurs sacrifices et leur soutien en toutes circonstances,*
- *A mes sœurs et mon frère : pour leurs encouragements et leur formidable soutien,*
- *A mon cher fiancé pour son appui et son encouragement.*
- *A mon cher binôme et toute sa famille.*
- *A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé*

A797A

Liste des abréviations

ATG: Analyse thermogravimétrique.

DSC: Calorimétrie Différentielle à Balayage.

FDNT: Fibre de Diss non traité.

FDT: Fibre de Diss traité.

HV: 3-hydroxyvalérate.

IR: Spectroscopie Infrarouge.

IRTF: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

MEB: Microscopie électronique à balayage.

PCL: Polycaprolactone.

PHA: Polyhydroxyalkanoate.

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

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

PHBVGMA:

PHV : Polyhydroxyvalérate.

PLA : Poly (acide lactique).

PLLA : Poly (L-Acide lactique).

PP : Polypropylène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

Tc: Température a thermocouple.

Tf: Température de fusion.

Tg: Température de transition vitreuse.

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Composition chimique (% massique) de quelques fibres végétales.....	15
Tableau I.2 : Caractéristiques morphologiques de quelques fibres végétales.....	21
Tableau I.3 : Angles microfibrillaires de quelques fibres végétales.....	22
Tableau I.4 : Propriétés mécaniques et masses volumiques de quelques fibres végétales et synthétiques.....	23
Tableau I.5 : Composition chimique de la fibre de Diss.....	31
Tableau II.1 : Principales propriétés physico-chimiques du PHBV-Y1000P.....	34
Tableau II.2 : Différents produits chimiques utilisés.....	35
Tableau II.3 : Codes des différentes formulations.....	39
Tableau III. 1 : Composition chimique des fibres de Diss.....	47
Tableau III.2 : Résultats de la détermination de la densité de la fibre de Diss.....	48
Tableau III.3 : Propriétés mécaniques en traction du PHBV et des biocomposites PHBV/FDT et PHBV/FDNT.....	54

Liste des figures

Figure I.1 : Classification des polymères biodégradables.....	4
Figure I.2 : Clichés MEB de granules de PHA à l'intérieur d'une cellule.....	5
Figure I.3 : Exemples d'applications des biocomposites :a) Emballage alimentaire ;b) valise ;c) lunettes ; d) panneaux de portières de voitures ; e) lavabo.....	12
Figure I.4: Schéma de la structure d'une fibre végétale.....	14
Figure I.5 : Structure chimique de la cellulose.....	16
Figure I.6: Structure de la microfibrille de cellulose.....	18
Figure I.7 : Structur d'hémicelluloses.....	19
Figure I.8: Représentation schématique d'une structure de lignine.....	20
Figure I.9: Présentation de l'angle micro-fibrillaire.....	22
Figure I.10 : Processus de dégradation thermique de fibres de Lin (Thermogrammes ATG/DTG).....	25
Figure I.11 : Un schéma montrant (a) une surface hydrophile; (b) surface hydrophobe et (c) surface superhydrophobe.....	26
Figure I.12 : Diagramme des techniques d'extraction des fibres végétales.....	28
Figure I.13: Acétylation avec ou sans catalyseur acide.....	29
Figure I.14 : Plante de Diss à l'état naturel.....	30
Figure I.15 : Observation par MEB de la structure externe de la fibre de Diss à différente échelle.....	32
Figure I.16: Thermogrammes DTG d'une fibre de Diss traité et non-traité.....	33
Figure II.1: Tiges de Diss récoltées.....	35
Figure II.2: Illustration du protocole d'extraction des fibres : a) Immersion des tiges dans un bac d'eau ;b) Séchage à l'aire libre ;c) Brossage ;d) Fibres extraites.....	36

Figure II.3 : Les étapes du traitement avec NaOH : a) Solution NaOH à 2% ;b) et c) Immersion des fibres de Diss dans la solution NaOH ;d) Fibres de Diss traitées et séchées.....	37
Figure II.4 : Etapes de blanchiment des fibres de diss: a) Immersion des fibres de Diss dans la solution de blanchiment ;b) Fibres de Diss filtrées ;c) Fibres de Diss obtenues après étuvage.....	38
Figure II.5 : Mini-extrudeuse bi-vis DSM Xplor.....	39
Figure II.6 : Etapes de détermination du taux des extractibles dans la fibre de Diss : a) Immersion de la fibre de Diss dans un ballon avec un mélange de benzène/éthanol; b) lavage de la fibre de Diss après le traitement ;c) filtration de la fibre de Diss.....	40
Figure II.7: illustration d'un appareil IRTF.....	42
Figure II.8: Tests d'absorption d'eau.....	43
Figure II.9 : Principe de la mesure d'angle de contact.....	44
Figure II.10: Machine de traction mécanique.....	45
Figure II.11 : Eprouvette a) avant et b) après le test de traction.....	46
Figure III. 1: Spectres IRTF des fibres de Diss traitées (FDT) et fibres de Diss non traitées (FDNT).....	49
Figure III.2 : Spectres IRTF des biocomposites du PHBV/FDT, PHBV/FDNT et PHBV vierge.....	51
Figure III.3 : Variations du taux d'absorption d'eau du PHBV et des biocomposites PHBV/FDNT et PHBV/FDT en fonction du temps.....	52
Figure III.4 : Histogramme représente la variation de l'angle de contact du PHBV et des biocomposites PHBV/FDT et PHBV/FDNT avec l'eau	53
Figure III.5 : Histogramme représente la variation de la résistance au choc du PHBV, et des biocomposites PHBV/FDNT et PHBV/FDT.....	55

Sommaire

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction	1
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1. Biopolymères.....	3
I.1.1. Définition d'un biopolymère.....	3
I.1.2. Classification des polymères biodégradables.....	3
I.1.3. Propriétés et applications des biopolymères.....	4
I.2. Polyhydroxyalcanoates (PHAs).....	4
I.2.1. Synthèse des PHAs par les bactéries.....	4
I.2.2. Propriétés des PHA.....	6
I.3. Biocomposites à matrice biopolymère et fibres végétales.....	7
I.3.1. Définition d'un biocomposite.....	7
I.3.2. Mise en œuvre des biocomposites.....	7
I.3.3. Effet de la teneur de fibres.....	8
I.3.4. Effet de la longueur et du facteur de forme des fibres.....	9
I.3.5. Performances des biocomposites.....	9
a). Propriétés mécaniques.....	10
b). Propriétés thermiques.....	10
c). Propriétés rhéologiques.....	11
I.3.6. Domaine d'application des biocomposites.....	11
I.4. Fibres végétales.....	12
I.4.1. Définition de fibres végétales.....	12
I.4.2. Classification de fibres végétales.....	13
I.4.3. Structure des fibres végétales.....	13
I.4.4. Morphologie des fibres végétales.....	14
I.4.5. Composition chimique de la fibre végétale.....	14
a). Cellulose.....	15

b). Hémicellulose.....	18
c). Lignine.....	19
d). Les inorganiques.....	20
e). Protéines et les extractibles.....	20
I.4.6. Propriétés des fibres végétales.....	20
a). Propriétés physiques des fibres végétales.....	20
b). Propriétés mécaniques des fibres végétales.....	22
c). Stabilité thermiques des fibres végétales.....	23
d). Hydrophobisation des fibres végétales.....	24
I.4.7. Extraction des fibres végétales.....	26
a). Rouissage biologique.....	26
b). Rouissage enzymatique.....	26
c). Rouissage mécanique.....	26
d). Rouissage chimique.....	27
I.4.8. Modification chimique des fibres végétales.....	27
a). Traitement alcalin.....	27
b). Traitement par acétylation.....	28
c). Traitement au permanganate.....	28
d). Traitement au silane.....	29
I.5. Fibres de Diss.....	29
I.5.1. Plante de Diss.....	29
I.5.2. Composition chimique de la fibre de Diss.....	30
I.5.3. Morphologie et microstructure des fibres de Diss.....	31
I.5.4. Stabilité thermique de la fibre de Diss.....	32
I.5.5. Potentiel de fibres de Diss comme renfort des matériaux composites.....	33
Chapitre II : Matériels et méthodes	
II.1. Matériaux utilisés.....	34
II.1.1. Poly (3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalérate) (PHBV).....	34
II.1.3. Réactifs.....	35
II .2. Mode opératoire.....	36

II.2.1. Extraction des fibres de Diss.....	36
II.2.2. Traitement des fibres.....	36
a). Traitement avec NaOH.....	36
b). Blanchiment.....	38
II.3. Mise en œuvre des biocomposites PHBV/fibres de Diss.....	38
II.4. Techniques de caractérisation.....	40
II.4.1. Détermination de la composition chimique de la fibre.....	40
a). Détermination du taux des extractibles.....	40
b). Détermination du taux d'hémicellulose.....	40
c). Détermination du taux de la lignine.....	41
d). Détermination du taux de cellulose.....	41
II.4.2. Détermination de la densité de la fibre de Diss.....	41
II.4.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF).....	42
II.4.4. Absorption d'eau.....	43
II.4.5. Mesure de l'angle de contact.....	44
II.4.6. Tests de traction.....	44
II.4.7. Tests de chocs mécaniques	46
Chapitre III: Résultats et discussions	
III.1. Composition chimique des fibres de Diss.....	47
III.2. Densité des fibres de Diss.....	48
III.3. Analyse par IR-TF.....	48
III.4. Absorption d'eau.....	51
III.5. Angle de contact.....	52
III. 6. Tests mécaniques en traction.....	53
III.7. Résistance aux chocs.....	55
Conclusion.....	56

INTRDUCTION

Introduction

Le développement de matériau biocomposite à matrice polymère a évolué de façon exponentielle, répondant à une forte demande dans de nombreux domaines (emballage, automobile, biomédicale, bâtiment...) [1].

Des polymères biosourcés et biodégradables tels que le poly (3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalérate) (PHBV) et polylactide (PLA) ont reçu une attention toute particulière en raison de la raréfaction des ressources fossiles et du souci croissant de la protection de l'environnement. Ils possèdent des caractéristiques similaires aux matériaux thermoplastiques tels que le polypropylène et polystyrène [2,3]. En vue d'élargir leurs gammes d'application de nouvelles approches sont recherchées.

Les propriétés physico-chimiques et mécaniques des biopolymères peuvent être modifiées par l'ajout des charges naturelles dans la matrice fondue. Il est bien connu que les fibres végétales, avec leur faible densité, faible coût, disponibilité et propriétés mécaniques remarquables, sont des candidats hautement potentiels à utiliser comme renforts dans les biocomposites à matrice biopolymère [4]. En effet, plusieurs mises en point bibliographique ont démontré une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques de biocomposites à fibres végétales [5]. Ainsi, l'étude des biocomposites à base de polymère biodégradable comme le PHBV et fibres végétales est tout à fait opportune.

Le potentiel des fibres de Diss dans le domaine des matériaux composites à matrice polymère ou biopolymère reste encore non dévoilé. Cependant, la plante de Diss existe à l'état sauvage en quantité importante sur le pourtour méditerranéen et sa nature fibreuse est susceptible d'offrir aux matériaux biocomposites les qualités apportées par les fibres classiques (fibres de verre, fibres de carbone, etc).

Le mémoire est constitué de trois chapitres, répartis comme suit :

Le premier chapitre consiste à une étude bibliographique sur les enjeux du développement des biopolymères, les fibres naturelles végétales, les biocomposites et quelques définitions ainsi que les différentes propriétés de ces biomatériaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail. Puis, les différentes méthodes d'extraction, de traitement des fibres végétales, et les différents procédés de mise en

forme employés lors de cette étude seront décrits. Enfin, les techniques de caractérisation physico-chimiques et mécaniques seront également présentées.

Le troisième chapitre concernera les résultats obtenus de l'étude des biocomposites PHBV/fibres de Diss à 20% en masse de fibres préparés par voie fondue. Les différentes relations structure-propriétés et l'influence de traitement des fibres de Diss seront abordées.

Enfin, la conclusion générale et quelques perspectives de ce travail seront exposées.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Biopolymères

Pour répondre à la demande des marchés applicatifs de la plasturgie en matières premières et produits finis plus respectueux de l'environnement, l'utilisation de plastiques et composites alvéolaires et /ou dérivés de ressources renouvelables (polymères et composites bio-sourcés), est de plus en plus fréquemment envisagée. Ils constituent, aujourd'hui, un domaine intéressant pour divers secteurs industriels (emballage, automobile, médecine, etc) [6,7].

I.1.1. Définition d'un biopolymère

Un biopolymère est un polymère issu de matières premières d'origine naturelle. Ces biopolymères peuvent être digérés par des micro-organismes définis comme des bactéries, des champignons ou des algues. La biodégradation est un processus qui entraîne une modification de la structure chimique d'un matériau plastique, suite à une activité biologique. Les enzymes sécrétées par les microorganismes attaquent les chaînes macromoléculaires du matériau et les décomposent en éléments de masse plus faible et ceci conduit à la production de produits métabolites finaux, tous biodégradables : gaz (H_2O , CO_2), nouvelle biomasse ou résidus [8].

I.1.2. Classification des polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières (ressources fossiles ou renouvelables), et des voies de synthèse, différentes classifications des polymères biodégradables sont proposées. Comme le montre la Figure I.1, il existe quatre grandes voies de production des polymères biodégradables. Cependant, trois d'entre elles sont directement et indirectement issues de ressources renouvelables alors que la dernière est issue de la pétrochimie. De plus, la famille de polymères biodégradables qui est la plus étudiée et exploitée est celle des polyesters qui peuvent être d'origine synthétique ou microbienne.

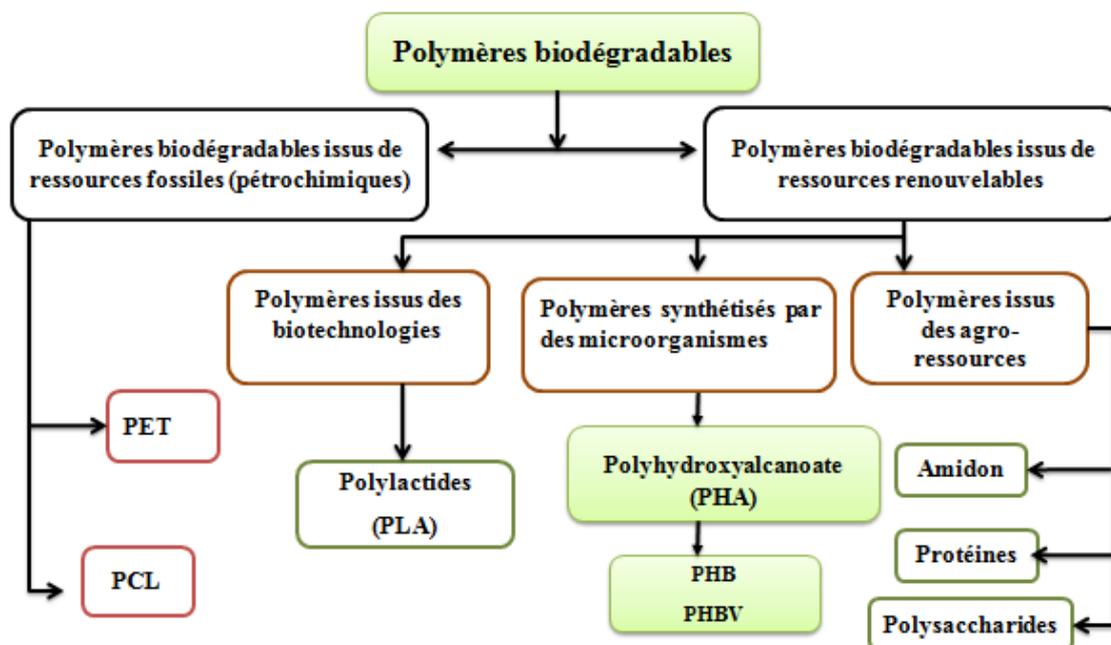


Figure I.1 : Classification des polymères biodégradables [7].

I.1.3. Propriétés et applications des biopolymères

Le développement et les multiples applications des polymères biodégradables dans différents secteurs sont dus à leur biodégradabilité, biocompatibilité et à la non-toxicité des produits de dégradation. Toutefois, certains de ces matériaux biodégradables présentent des comportements qui limitent leur utilisation, notamment leur fragilité, leur instabilité thermique. Trois grands secteurs sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères qui sont: le domaine médical, l'agriculture et l'emballage. Des applications durables sont aujourd'hui également recherchées, notamment sous forme de composites ou d'alliage [8].

I.2. Polyhydroxyalcanoates (PHAs)

I.2.1. Synthèse des PHAs par les bactéries

La production de PHA par des bactéries est aujourd'hui maîtrisée et nécessite plusieurs étapes successives [9]. La fermentation bactérienne est la première étape. Tout d'abord, les bactéries mises en présence d'une source de carbone (glucose, dextrose,

acide gras, déchets issus de mélasse de betterave et de canne à sucre [10] et/ou de [nutriments (azote, phosphore et oxygène) vont se multiplier. L'apport d'éléments nutritifs est ensuite réduit pour leur provoquer un état de stress. Pour répondre à cette situation, les bactéries vont convertir par voies enzymatiques les sources de carbone disponibles en PHA qui vont être stockés comme réserves énergétiques, sous forme de granules, à l'intérieur des cellules (Figure 1.2). Certaines bactéries peuvent être composées de plus de 90 % en masse de PHA lorsqu'elles sont dans les conditions appropriées.

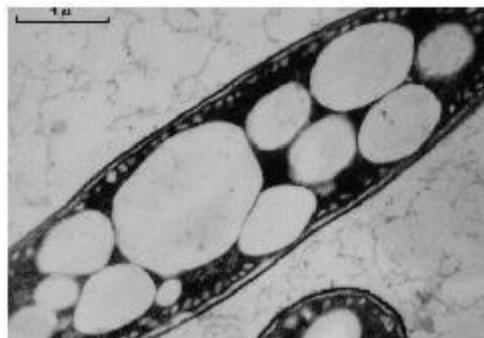


Figure I.2 : Clichés MEB de granules de PHA à l'intérieur d'une cellule [11].

La deuxième étape concerne l'extraction des PHA du cytoplasme de la cellule. Cette phase a pour objectif de provoquer la lyse des parois cellulaires et de libérer les PHA. Différentes méthodes peuvent être utilisées afin de récupérer le polymère et la plus conventionnelle est l'extraction chimique du PHA des cellules par des solvants organiques. Elle est basée sur la solubilité des PHA dans des solvants polaires mais a pour inconvénient d'utiliser une importante quantité de solvants nocifs. L'élimination des débris cellulaires s'effectue par filtration et les PHA bruts sont obtenus par évaporation du solvant. Sudesh et al [12] ont résumé les autres méthodes d'extraction par voie mécanique, enzymatique ou encore thermique. La dernière étape concerne la purification du polymère. En effet, une fois le polymère extrait, il est nécessaire de le purifier afin d'éliminer les différents résidus cellulaires. La principale méthode utilisée consiste à précipiter le polymère dans un solvant, tel que le méthanol [13]. Plusieurs cycles de solubilisation/précipitation sont souvent nécessaires pour atteindre la pureté souhaitée [14].

La commercialisation du PHBV sous le nom de Biopol a été initiée dans les années 70 par ICI (Imperial Chemical Industries). D'autres entreprises se sont lancées

récemment dans la course aux PHAs avec, parmi d'autres, Telles (USA) qui commercialise du PHB sous le nom de Mirel, PHB Industrial S. A. (Brésil) qui produit du PHB et du poly(3-hydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalérate) (PHBV) sous le nom de Biocycle, Biomer (Allemagne) qui produit du PHB et du PHBV sous le nom de Biomer, Procter et Gamble (USA) qui commercialise du poly(3-hydroxybutyrate-*co*-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) sous le nom de Nodax et Tianjin Green Bio-Science/DSM (Chine) qui commercialise du poly(3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate) (P3HB4HB) sous le nom de Green Bio.

I.2.2. Propriétés des PHA

Une des caractéristiques principales des PHA est leur biodégradabilité dans de nombreuses conditions, aérobies et anaérobies. Tant que le PHA n'est pas placé dans les conditions propices à sa dégradation, il sera stable dans le temps malgré les phénomènes liés à la post-cristallisation [15]. Ce paradoxe est vraisemblablement un enjeu pour demain, car aux yeux du grand public et de certains industriels, un matériau biodégradable ne peut être durable dans le temps. Les PHA ont de bonnes propriétés barrières à l'oxygène et aux odeurs ainsi que d'excellentes propriétés de surface (adhésion et impression) favorisant son utilisation dans le secteur de l'emballage par exemple. Enfin, ils sont biocompatibles, ils peuvent donc aussi être utilisés dans des applications médicales [16].

Les PHA possèdent des propriétés très variables suivant la source carbonée employée, allant du plastique rigide et cassant au plastique tenace et ductile (élastomère). De manière générale, plus un PHA sera composé de chaînes longues, plus le polymère sera ductile. L'utilisation des PHBV à la place de l'homopolymère PHB est souvent justifiée par la relative amélioration des propriétés mécaniques due à l'incorporation d'unités 3HV. En effet, le PHB est un matériau qui possède un module de Young et une résistance mécanique à la rupture proche du PP, mais il reste peu déformable et cassant (Tableau 1.2). L'insertion d'unités 3HV conduit à un changement notable et global des propriétés mécaniques qui se traduit par une augmentation de la ductilité et une diminution de la contrainte à la rupture et du module de Young [17,18]. Cependant, pour certaines applications, les propriétés du PHA sont insuffisantes (fragilité, instabilité thermique, perméabilité...) pour des applications industrielles pérennes. Par conséquent, pour améliorer sa compétitivité, notamment sur le plan

technique, et développer son champ d'application, diverses approches sont proposées dans la littérature.

I.3. Biocomposites à matrice biopolymère et fibres végétales

Les « biopolymères », qui sont des polymères d'origine naturelle, représentent donc une bonne alternative aux polymères de synthèse. Ils présentent des propriétés intéressantes pour la conception de nouveaux matériaux : ils sont multifonctionnels, biodégradables et biocompatibles. Cependant, les biopolymères présentent de faibles propriétés mécaniques et thermiques, ils sont sensibles à l'eau et perméables aux gaz, ce qui limite leur utilisation dans nombreuses applications. C'est pour cela que l'ajout de des fibres naturelles apparait comme un atout intéressant pour l'élargissement de leurs applications, on obtient ainsi des matériaux biocomposites, caractérisés par de nouvelles propriétés [19].

I.3.1. Définition d'un biocomposite

Les biocomposites qui sont définis comme une combinaison entre un biopolymère et une charge naturelle représentent une nouvelle classe de matériaux aux propriétés améliorées. En effet, ces matériaux offrent souvent des propriétés mécaniques et thermiques nettement supérieures par rapport aux polymères seuls en raison des interactions qui s'établissent entre le polymère et la charge [20].

Les biocomposites sont des composites dont au moins une des phases est d'origine biosourcé (matrice ou renfort). A cet égard, trois classes sont distinguées [20]:

- ✓ Biocomposites à matrice synthétique et renfort naturel ;
- ✓ Biocomposites à matrice naturelle et renfort synthétique ;
- ✓ Biocomposites à matrice et renfort naturels

Dans ce travail nous s'intéressons aux biocomposites qui sont obtenus par un mélange de polymères biodégradables avec des renforts aussi biodégradables (les fibres naturelles) [20, 8, 21].

I.3.2. Mise en œuvre des biocomposites

Les fibres végétales sont particulièrement sensibles à la température mais aussi aux temps auxquelles les matériaux sont soumis. Le procédé de mise en œuvre choisie est déterminé selon la nature du polymère, sa viscosité et les contraintes

thermiques et mécaniques. Les techniques de mise en œuvre des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles sont celles couramment utilisées par ailleurs pour la fabrication de pièces à renforts classiques. Il existe plusieurs procédés pour élaborer et mettre en forme les composites qui sont: l'extrusion, très utilisée avec les thermoplastiques ; l'imprégnation, utilisée souvent avec les tissus et les fils. Les procédés de mise en œuvre des composites sont souvent suivis d'un moulage qui détermine les formes du matériau composite. Il est important de noter que les paramètres de fabrication comme la vitesse de rotation du mélangeur, la température, le temps, l'humidité influencent les propriétés du composite produit [8, 22].

I.3.3. Effet de la teneur de fibres

La teneur en fibres détermine les propriétés finales des composites. Dans la littérature, plusieurs auteurs [23-27] ont étudié l'effet de la fraction volumique des fibres sur la résistance à la traction des composites de fibres naturelles. Ils ont rapporté que l'augmentation de la fraction pondérale de fibres induit une augmentation de la résistance à la traction. De plus, ils ont conclu que le module des matériaux composites augmente avec la fraction volumique des fibres, mais seulement jusqu' à un certain pourcentage. Lorsque ce seuil est atteint, une réduction spectaculaire des propriétés du composite est observée [27]. Le volume critique est un paramètre important, puisqu' il correspond à la fraction volumique critique des fibres au-dessus de laquelle celles-ci commencent à renforcer la matrice, plutôt que de l'affaiblir.

Par ailleurs, d'autres travaux ont étudié l'effet de la taille et la teneur en charge sur les caractéristiques des fibres. Lorsque la teneur en fibres est élevée, on assiste à une réduction de la résistance à la traction et une augmentation de l'élongation à la rupture. Il a été également observé une hausse évidente dans l'allongement, la résistance à la déchirure, le module de traction et la dureté suite à l'incorporation d'une teneur élevée des fibres de bois [28,29].

Des études [30, 31] ont également montré que la fraction de fibre influence aussi la dureté, les propriétés de traction et la résistance au choc des composites tandis que la résistance à la flexion et la résistance au cisaillement inter-laminaire sont fortement influencées par l'espace vide présent dans le composite et voit leur valeur diminuer suite à une teneur élevée en fibres. Ceci est le résultat d'une faible adhérence fibre/matrice et une augmentation de la porosité. La présence d'un pourcentage élevé en fibres cause une augmentation de la viscosité de la résine, créant ainsi des bulles d'air ou des pores

piégés au cours du mélange de fibres dans la matrice polymère, et par ailleurs, augmente la probabilité d'absorption d'eau [31].

I.3.4. Effet de la longueur et du facteur de forme des fibres

La longueur et la géométrie des fibres jouent un rôle décisif dans les composites. Habituellement, la plupart des propriétés mécaniques d'une fibre peuvent être améliorées en augmentant le facteur de forme [32]. Une spécificité de fibres de cellulose est leur flexibilité par rapport aux fibres de verre permettant d'avoir le facteur de forme souhaitable et qui peut être maintenu même après le processus de transformation, celui-ci est aux alentours de 100- 200 pour les composites à haute performance à fibres courtes [32]. Toutefois, des matières lignocellulosiques sont principalement utilisées comme fibres courtes discontinues et sont broyées en fines particules avec des rapports d'aspect (facteurs de forme) relativement faibles. Ces charges augmentent généralement la rigidité des composites, mais la résistance reste généralement inférieure à celle de la matrice vierge [29,34].

Fu et al. (1999) [35] ont également rapporté qu'une longueur importante de fibres augmente leur énergie de détachement et améliore ainsi l'énergie d'impact. Pour des fibres longues, la dispersion est meilleure, en raison du faible nombre de fibres. Cela conduit à moins de fibres empilées, et donc moins de possibilité d'agglomération dans la matrice. Par conséquent, chaque fibre pourrait interagir avec la matrice de manière plus efficace. L'intensification de contrainte est réduite, ce qui conduit à retarder la craquelure. Dans ce cas, la matrice va absorber la forte énergie de déformation d'impact, et par ailleurs l'amélioration de la résistance au choc du composite. Cependant, des résultats différents ont été obtenus

I.3.5. Performances des biocomposites

L'ajout de fibres végétale à une matrice biopolymère affecte d'une manière significative les propriétés physiques du matériau composite résultant, tels que la performance mécanique, thermique, la décomposition et la cristallinité. Les performances des matériaux biocomposites dépendent de plusieurs facteurs tels que la méthode d'élaboration des composites, la nature des fibres utilisées, le facteur de forme des fibres, l'orientation des fibres dans la matrice, la fraction volumique des fibres, la force d'adhésion inter faciale fibre-matrice, l'efficacité de transfert des contraintes à l'interface.

Les propriétés des matériaux biocomposites sont affectées par l'addition des fibres végétales à une matrice biodégradable. La partie suivante représentera des propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques de quelques exemples de la littérature des biocomposites à base de biopolymères et de fibres végétales [8].

a). Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des biocomposites à base de fibres végétales sont étudiées par plusieurs auteurs [22].

Oksman et al. [36] ont étudié l'effet de l'addition des fibres de lin dans le PLA. Une extrudeuse baxis a été utilisée pour disperser les mélanges contenant jusqu'à 40% en masse de fibres suivi par une opération de mise en forme à l'aide du moulage par compression. Les auteurs ont démontré que la rigidité en flexion du PLA a augmenté de 3,4 à 8,4 GPa avec l'ajout de 30 (% m) de fibres de lin. Le composite de PLA/fibres de lin possède une résistance à la traction 50% plus élevée que celle des composites de polypropylène/fibres de lin qui sont habituellement employés dans plusieurs applications industrielles tel que l'industrie automobile. L'étude par MEB a démontré une bonne dispersion et orientation des fibres de lin dans la matrice PLA ce qui explique l'amélioration des propriétés mécaniques.

A.K. Bledzki et al [37] se sont proposés dans leur article de suivre les propriétés mécaniques de biocomposites élaborés à base de PLA et de PHBV renforcés de fibres de cellulose, de jute et d'abaca dans les deux cas. Ils ont comparé leurs résultats avec ceux obtenus dans la littérature pour un biocomposite à base de PP et renforcé aux mêmes fibres. L'évaluation de leurs performances s'est faite par des tests de traction et de choc. Les biocomposites à base de PLA et de PHBV ont présenté des performances similaires à celles du biocomposite à base de PP. En effet, les résistances à la traction et au choc ont été améliorées de plus 50 et 250%, respectivement. Les fibres de cellulose ont apporté le meilleur renfort comparées aux autres fibres.

b). Propriétés thermiques

Pan et al [38] ont rapporté l'effet de l'incorporation des fibres courtes de kénaf à des teneurs de 0, 10, 20, et 30% en masse à une matrice biopolymère (PLLA). Les propriétés thermiques des biocomposites élaborés ont été observées par différents techniques (DSC, ATG). L'étude a illustré que la température de transition vitreuse (T_g) ne change pas après l'ajout des fibres de kénaf mais que la température de fusion (T_f)

augmente légèrement et que la température de cristallisation (T_c) augmente significativement avec l'augmentation du taux de fibres dans le composite. Les auteurs ont également montré par ATG que la stabilité thermique des biocomposites diminue en comparaison avec le PLA d'autant plus que la teneur en fibres contenue dans le matériau biocomposite est importante.

c). Propriétés rhéologiques

Dehouche et al [39] ont étudié les propriétés rhéologiques des biocomposites à base de PHBHHx et fibres d'Aloe Vera traitées et non traitées. Les auteurs ont rapporté que l'incorporation de 20% en masse de fibres d'Aloe Vera dans la matrice PHBHHx révèle une nette augmentation de la viscosité complexe, du module de conservation et module de perte et cet effet devient encore plus important après le traitement chimique des fibres d'Aloe Vera avec NaOH et silane.

I.3.6. Domaine d'application des biocomposites

Les biocomposites présentent de nombreux avantages faisant d'eux des matériaux innovants de choix. En effet, au de-là de leur caractères bio-sourcés et biodégradables, leur légèreté, faible coût de production ainsi que leurs propriétés mécaniques modulables leur permettent de conquérir plusieurs secteurs d'application. Le bâtiment, le biomédical, l'automobile ou encore l'industrie de l'emballage en sont des exemples [22].

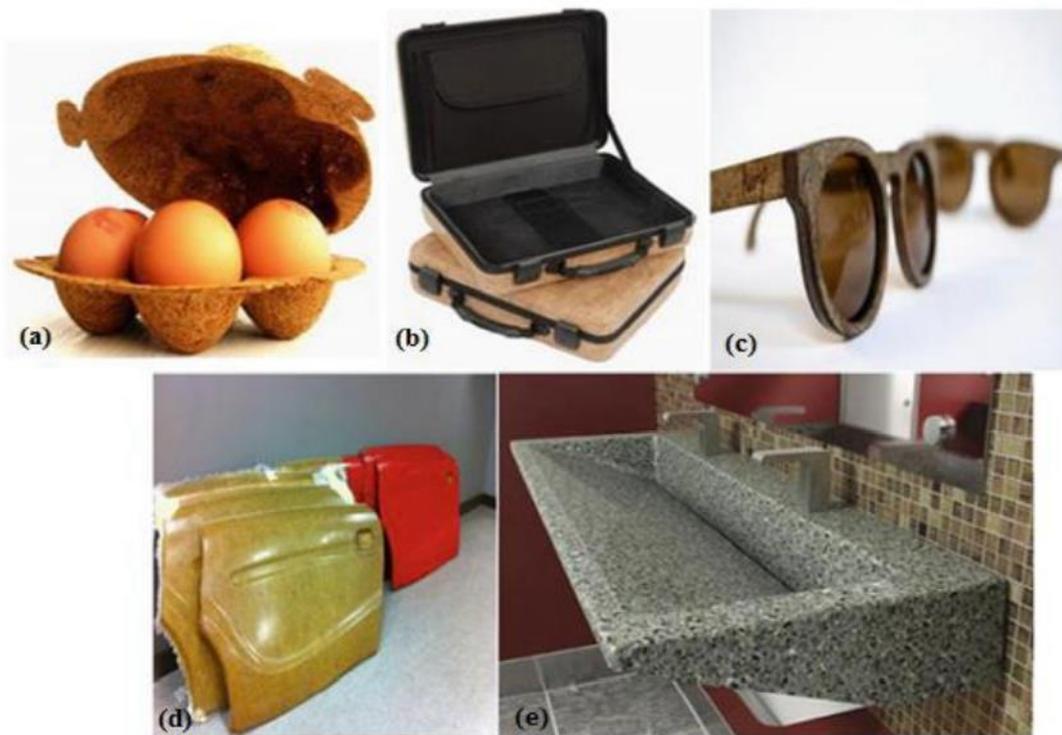


Figure I.3 : Exemples d'applications des biocomposites [22] :

- a) Emballage alimentaire ; b) valise ; c) lunettes ; d) panneaux de portières de voitures ; e) lavabo.

I.4. Fibres végétales

Depuis plusieurs siècles, les fibres végétales sont utilisées dans de nombreux domaines d'application tels que le papier et le textile (habillement, ameublement). Actuellement, avec l'intérêt croissant pour les produits respectueux de l'environnement, des fibres naturelles sont destinées à de nouvelles applications comme renfort de matrices polymères biodégradables [8].

I.4.1. Définition de fibres végétales

Les fibres végétales sont des structures biologiques fibrillaires composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. En proportion relativement faible d'extractibles, de matière protéique brute, de lipide et de matières minérales. Les proportions de ces constituants dépendent énormément de l'espèce, de l'âge et des organes de la plante [40].

1.4.2. Classification de fibres végétales

Selon la littérature [41], les fibres végétales peuvent être classées en trois catégories :

- ✓ L'origine des fibres : de tige (kéraf, jute, lin, ramie, etc.), de feuilles (sisal, abaca, paille de graminées, etc.), de fruits (noix de coco) ou de graines (coton, kapok, etc.) ;
- ✓ La longueur des fibres: qui est fonction du procédé technologique utilisé pour son extraction. Les fibres issues de feuilles ayant des longueurs supérieures à 120-150 mm, considérées comme fibres longues. En revanche, les fibres ayant une longueur de fibres comprise entre 20 et 60 mm sont considérées comme étant des fibres courtes-discontinues ;
- ✓ Les critères fonctionnels: les fibres de faible rigidité, généralement issues de plantes annuelles pauvres en lignine (coton, chanvre, jute, lin), se caractérisent par un toucher doux; les fibres plus grossières présentant une rigidité en torsion et en flexion plus importante, sont plus dures et se caractérisent par une teneur en lignine plus importante, comme le bois, le sisal et l'abaca.

Les classifications de fibres restent quelque peu arbitraires malgré ces justifications.

1.4.3. Structure des fibres végétales

Une fibre végétale est un assemblage de plis composites renforcés par des fibrilles de cellulose. Elle possède d'une structure multicouche. La couche extérieure est composée d'une paroi primaire (0.1-0.5 μm) et d'une paroi secondaire qui est constituée de trois couches repérées des microfibrilles S1 (0.5 -2 μm), S2 (5-10 μm) et S3 (0.5-1 μm). Au centre il existe une cavité appelée lumen. La couche S2 constitue la partie la plus volumineuse de la paroi (environ 80% de la section) et détermine le comportement mécanique (plus l'angle des microfibrilles augmente, plus sa rigidité diminue, tandis que l'extensibilité des parois augmente) [42,43].

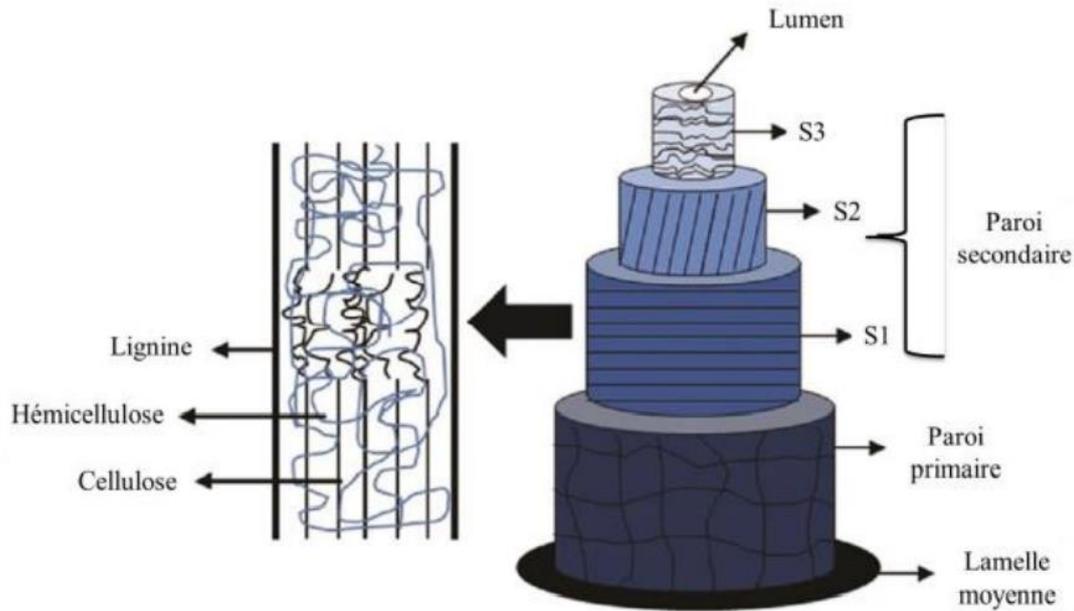


Figure I.4: Schéma de la structure d'une fibre végétale [42].

I.4.4. Morphologie des fibres végétales

La morphologie des fibres végétales est fonction de plusieurs facteurs qui influent sur ses dimensions. Elle dépend de l'origine de la biomasse, des conditions environnementales de croissance de la plante, et de l'état de maturité de cette dernière. Le caractère variable du diamètre et de la longueur de la paroi des fibres végétales constitue un critère important pour bien comprendre les transferts de contraintes aux interfaces fibre-matrice [42].

I.4.5. Composition chimique de la fibre végétale

Les fibres végétales sont fondamentalement constituées de la cellulose, d'hémicelluloses, et de la lignine. On y trouve en faibles quantités les pectines, les pigments et les extractibles. Leurs proportions varient en fonction de l'origine botanique de la fibre étudiée [43].

Tableau I.1: Composition chimique (% massique) de quelques fibres végétales [43].

Fibres	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Cendre (%)
Fibres de tiges :					
Bambou	46-58	20-22	16-20	8-10	-
Kénafe	37-49	15-21	18-24	-	2-4
Jute	41-48	21-24	18-22	-	0,8
Fibres d'écorce libériennes :					
Fibres de lin	71	2,2	18,6-20,6	2,3	-
Kénafe	31-57	15-19	21,5-23	-	2-5
Jute	45-71,5	12-26	13,6-21	0,2	2-5
Chanvre	57-77	3,7-13	14-22,4	0,9	0,8
Ramie	68,6-91	0,6-0,7	5-16,7	1,9	-
Fibres de feuillage :					
Abaca	56-63	7-9	15-17	-	3
Sisal	47-78	7-11	10-24	10	0,6-1
Henequen	77,6	13,9	4-8	-	-

a). Cellulose

La cellulose est le polymère renouvelable le plus abondamment disponible sur terre avec une production annuelle estimée de 1011 à 1012 tonnes, englobant environ 33% de toutes les matières végétales. Le terme cellulose, est le nom trivial de β -1,4-D-glucopyranane. C'est un homopolysaccharide linéaire, avec un degré de polymérisation allant de plusieurs centaines à plus de dix milles. La cellulose est composée d'unités de β -D-anhydroglucopyranose, également appelées unités anhydroglucose et glucopyranose, mais abrégé universellement AGU, liées par des liaisons éther β -1,4

appelées liaisons glycosidiques. Le β -D-anhydroglucopyranose est un hétérocycle à six chaînons avec un carbone anomère (marqué C1) et généralement présent dans la conformation chaise. L'extrémité réductrice du polymère correspond à l'unité anhydroglucopyranose dont le carbone anomérique n'est pas lié à une autre unité glucidique (figure I.5). Les chaînes de cellulose présentent la particularité d'avoir deux extrémités chimiquement différentes. De ce fait, elle est en équilibre avec la forme aldéhyde minoritaire. La cellulose possède une structure semi-cristalline, c'est-à-dire qu'elle présente à la fois des zones très ordonnées (zones cristallines) et des zones désordonnées (zones amorphes). Les zones cristallines vont conférer à la cellulose son importante résistance mécanique, alors que les zones amorphes vont conduire au gonflement de la cellulose en présence de solvant [43,44].

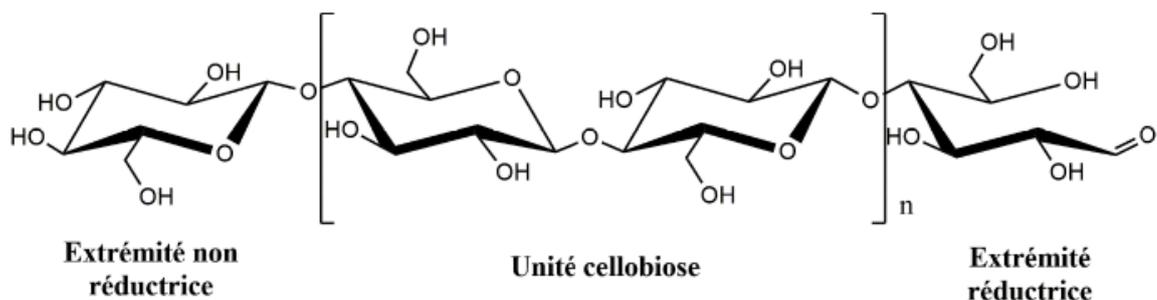


Figure I.5 : Structure chimique de la cellulose [45].

Dans la nature, la cellulose ne se présente pas comme une molécule individuelle isolée, mais se trouve sous forme d'assemblages de fibres individuelles formant des chaînes de cellulose. D'une manière générale, environ 36 assemblages de chaînes de glucanes sont réunis par des forces de van der Waals et des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires en plus grandes unités appelées fibrilles élémentaires (protofibrilles), qui se regroupent en plus grandes unités appelées microfibrilles, et celles-ci sont à leur tour assemblées en fibres de cellulose familières [46].

La cellulose, qui se compose de milliers d'unités de glucose, peut s'empiler pour établir des formes cristallines avec des liaisons hydrogènes intramoléculaires fournissant un polymère stable avec une haute résistance à la traction. Les groupements hydroxyles et leur habilité à former des liaisons hydrogènes jouent un rôle majeur dans

l'orientation du réseau cristallin et gouvernent les propriétés physiques de la cellulose [47]. La structure moléculaire de la cellulose détermine ses propriétés caractéristiques : hydrophilie, dégradabilité et réactivité chimique. Elle est également le siège d'un très grand nombre de liaisons hydrogènes qui lui confèrent une structure fibreuse partiellement cristalline. Les propriétés de la cellulose sont ainsi déterminées par son organisation supramoléculaire, cette dernière étant directement liée à l'organisation des microfibrilles (Figure I.6). Les macromolécules de cellulose sont susceptibles de former de multiples liaisons hydrogène intramoléculaires et intermoléculaires qui s'établissent d'une macromolécule à une autre, à partir des groupements hydroxyles. Ces liaisons hydrogènes lui confèrent une structure fibreuse partiellement cristalline. Les chaînes de cellulose peuvent donc s'associer entre elles. Elles constituent des microfibrilles de taille variable. Certaines régions de ces dernières sont hautement ordonnées (zones cristallines) et d'autres le sont moins (zones amorphes) [46,47].

Les chaînes de cellulose sont rassemblées en structures basiques appelées microfibrilles (Figure I.6) qui ont des diamètres de 2 à 20 nm. Chaque microfibrille peut être considérée comme des chaînes de cristaux de cellulose liés par des domaines amorphes. Contrairement aux autres composants des fibres qui possèdent une structure amorphe, la cellulose possède en effet une structure en grande partie cristalline. La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, soit environ 136 GPa à comparer aux 75 GPa de la fibre de verre [47].

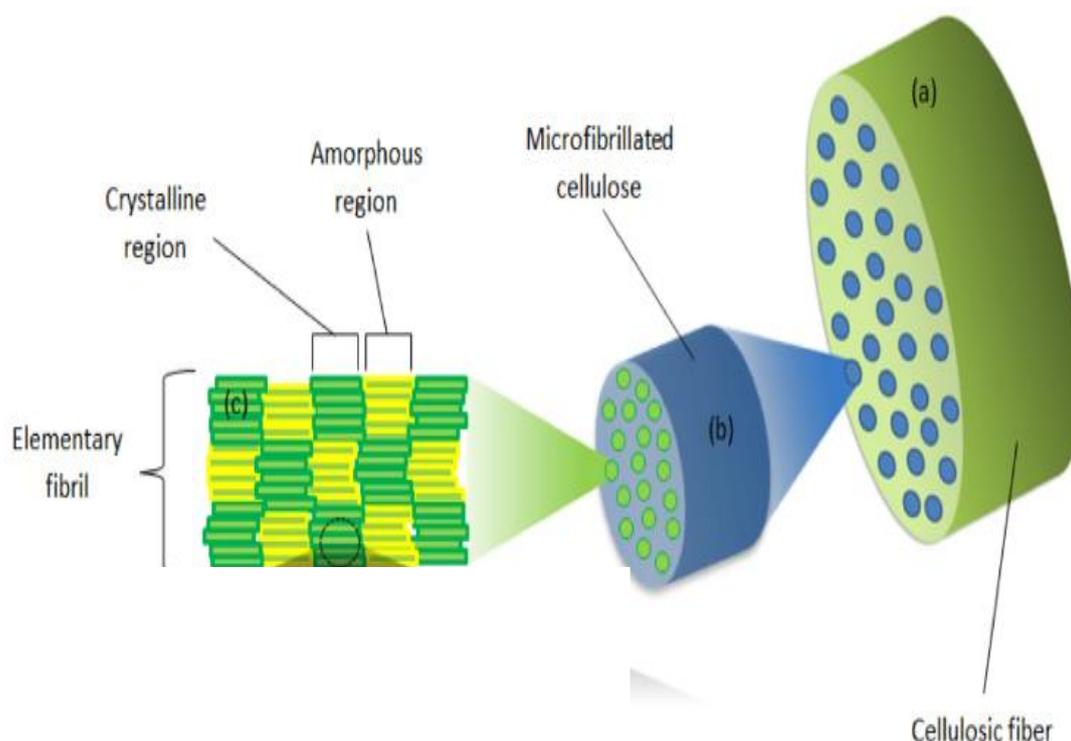


Figure I.6: Structure de la microfibrille de cellulose [47].

b). Hémicellulose

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides qui diffèrent de la cellulose par leur ramification et leur faible degré de polymérisation (50 à 300 unités). Elles peuvent être linéaires ou branchées. En plus du glucose, les monomères de l'hémicellulose peuvent être de la xylose, du mannose, du fucose, du galactose, du rhamnose ou de l'arabinose et des acides uroniques. Leurs formules générales sont $(C_5H_8O_4)_n$ ou $(C_6H_{10}O_5)_n$, appelées respectivement pentosanes et hexosanes [48]. Les hémicelluloses les plus courantes, principalement présentes dans les feuillus ou les plantes annuelles, sont constituées d'une chaîne principale de 1,4- β -D-xylopyranosyle avec un nombre variable de chaînes latérales basées sur des unités L-arabinofuranosyle, 4-O-méthyl-D-glucuronopyranosyle, Lgalactopyranosyle ou D-glucuronopyranosyle [48]. Les principales hémicelluloses présentes dans le bois dur sont les (4-O-méthyl-D-glucuronopyranosyl) -D-xylanes partiellement acétylés et souvent appelés simplement xylanes (Figure I.7). Les hémicelluloses sont essentiellement utilisées pour la

production de sucres. En effet, en milieu acide, l'hydrolyse de la plupart des hémicelluloses conduit aux monomères constitutifs tels que la xylose, le glucose et l'arabinose. La fermentation alcoolique ou enzymatique des sucres ainsi formés, les transforme en alcools (éthanol, butanol) et en acides organiques (butyrique, acétique, lactique).

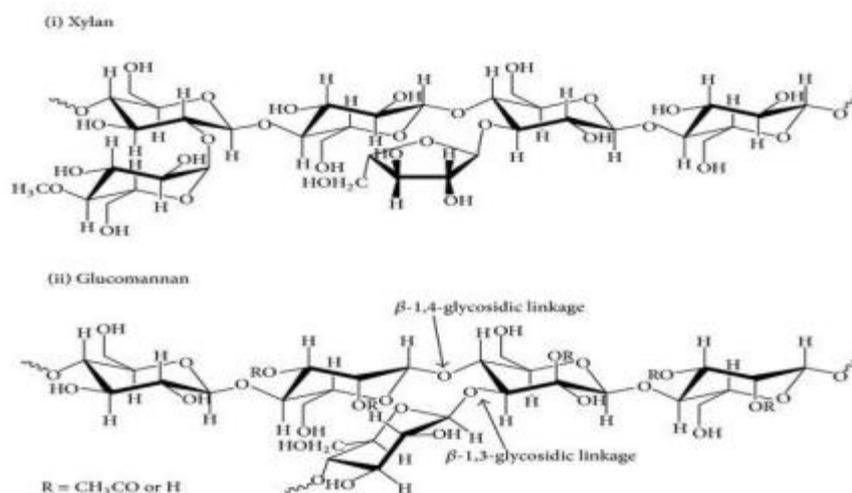


Figure I.7 : Structure d'hémicelluloses.

c). Lignine

La lignine est un copolymère tridimensionnel complexe constitué de composés aromatiques et aliphatiques à très haut poids moléculaire. Elle est constituée de trois unités différentes de type phénylopropane à savoir les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure I.8). C'est un matériau amorphe et hydrophobe de nature. Sa chimie n'a pas encore été précisément établie, mais la plupart de ses groupes fonctionnels et les unités structurales de la macromolécule ont été identifiés. Elle est caractérisée par la forte teneur en carbone mais une faible teneur en hydrogène [49]. La lignine confère la résistance et la rigidité aux parois cellulaires en plus d'une protection contre les agents pathogènes microbiens. La teneur de la lignine dans les plantes est très variée étant donné qu'elle dépend souvent de la méthode d'analyse. Les lignines sont intimement associées à l'hémicellulose et la cellulose dans les parois cellulaires des plantes. Elle joue le rôle d'agent incrusté dans la matrice cellulose/hémicellulose, pour cette raison, la lignine est souvent dénommée l'adhésif de la paroi cellulaire végétale. En plus de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, les parois cellulaires des plantes

contiennent d'autres molécules organiques comme les protéines, les tanins, les pectines, les cires, les composés aromatiques et les glucides de faible poids moléculaire.

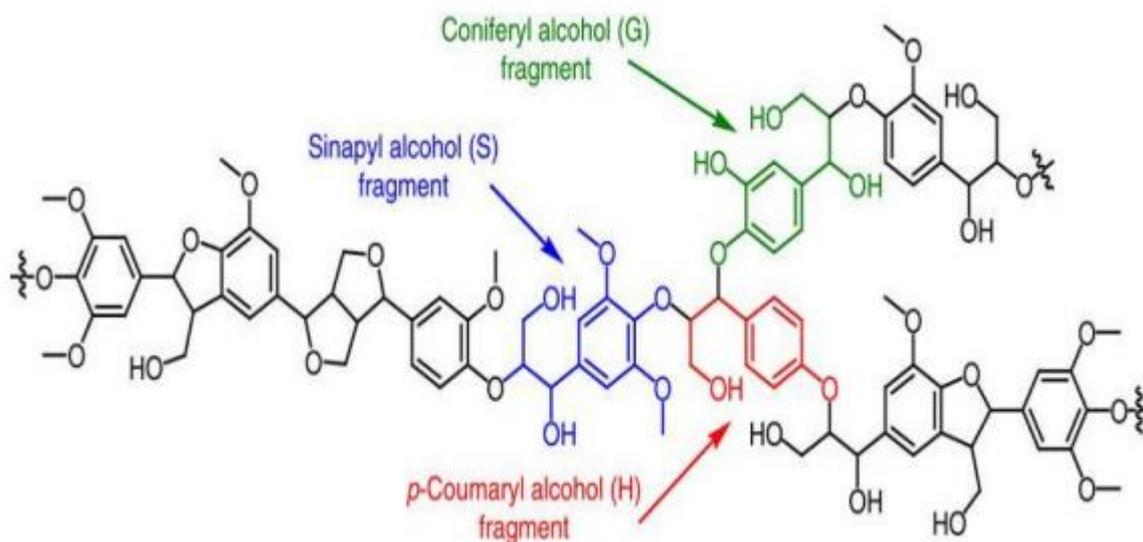


Figure I.8: Représentation schématique d'une structure de lignine [49].

d). Les inorganiques

La quantité des inorganiques est connue d'après la quantité de cendres obtenue après la dégradation des fibres à une température de 575 ± 25 °C sous air. Ce sont des sels minéraux et d'autres matières inorganiques. Leur quantité est généralement élevée dans les plantes contenant de grandes quantités de silice [50]. Les fibres de lin, kénaf, coton et sisal sont pauvres en inorganiques (entre 0,8 et 5 % en masse), tandis que les différentes variétés de miscanthus contiennent entre 2 et 6 %m d'inorganiques et les fibres de bambou en contiennent entre 5 et 17 % en masse [51].

e). Protéines et les extractibles

Les protéines sont des polymères d'acides aminés parmi lesquels on trouve les enzymes et les toxines. Souvent, la quantité des protéines est considérée comme étant une partie du contenu de la lignine puisque les deux sont isolés par la même procédure [52].

Les extractibles constituent en général entre 0,3 et 3% de la masse des fibres naturelles. Ils constituent les membranes cellulaires telles que la graisse, les acides gras, les alcools gras, les terpènes, les stéroïdes, les résines et les cires. Ils peuvent être des monomères, dimères et polymères [53].

I.4.6. Propriétés des fibres végétales

La structure, les dimensions des cellules, les défauts, et la composition chimique des fibres sont les principales variables qui conditionnent l'ensemble des propriétés des fibres. En règle générale, la résistance à la traction et le module de Young des fibres croît avec l'augmentation de la teneur en cellulose.

a). Propriétés physiques des fibres végétales

En général les fibres végétales sont caractérisées physiquement par leur longueur, leur diamètre, et leur densité. Le tableau I.2 regroupe les caractéristiques morphologiques de quelques fibres végétales. La variabilité des paramètres géométriques comme la longueur et le diamètre des fibres végétales s'explique de la même manière que celle de sa composition chimique, à savoir par l'influence d'une multitude de facteurs sur son développement agricole mais aussi sur sa transformation industrielle. Par comparaison avec d'autres fibres végétales (Tableau I.2), les fibres de lin sont parmi les plus fines et les plus longues.

Tableau I.2 : Caractéristiques morphologiques de quelques fibres végétales

Fibre	Longueur (mm)		Diamètre (μm)		L/d
Lin	4-80	33	5-76	19	1500
Jute	0,8-6	3	15-25	20	150
Chanvre	5-55	25	10-51	25	1000
Ramie	40-250	120	16-126	50	2400
Coton	15-56	18	12-25	20	900
Noix de coco	0,3-1	0,7	12-24	20	350

L'angle micro-fibrillaire est également un point de différenciation très déterminant parmi les propriétés physiques d'une fibre. Les bonnes propriétés mécaniques de la fibre peuvent s'expliquer en partie sur la base de l'organisation micro-fibrillaire [54]. Les fibres végétales se distinguent les unes des autres du point de vue de l'orientation des microfibrilles dans leurs parois.

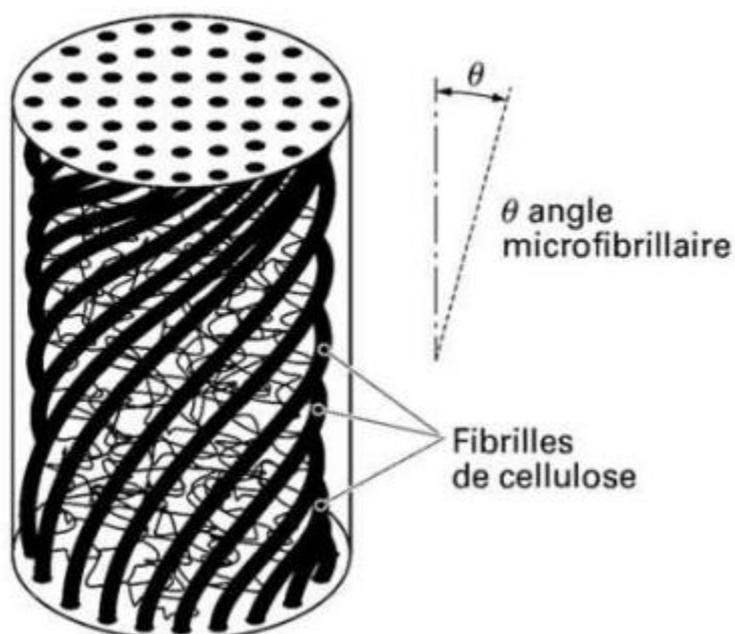


Figure I.9: Présentation de l'angle micro-fibrillaire.

Les angles microfibrillaires principaux de quelques fibres végétales sont donnés dans le tableau I.3. On remarque dans ce tableau que cette désorientation est minimale pour les fibres de lin, de jute, de chanvre et de ramie. Les bonnes propriétés mécaniques de la fibre de lin peuvent s'expliquer en partie sur la base de cette organisation microfibrillaire [25].

Tableau I.3 : Angles microfibrillaires de quelques fibres végétales.

Fibre	Angle microfibrillaire principal (°)
Lin	6-11
Jute	7,5-8
Chanvre	6-7,5
Ramie	3-7,5
Sisal	20-36
Coton	1-45
Noix de coco	40-45

b). Propriétés mécaniques des fibres végétales

Les propriétés mécaniques des fibres végétales sont induites par les caractéristiques intrinsèques de ces fibres (composition chimique ; cellulose,

hémicellulose, lignine et pectines ; structure de la fibre : section, porosité, angle microfibrillaire, facteur de forme, rapport longueur/diamètre, etc...), par des caractéristiques anthropiques (type de défibrage, itinéraire technique, etc...) ou par des caractéristiques indépendantes et variables (taux d'humidité, localisation des fibres dans la tige, défauts naturels, conditions de croissance, etc...). Globalement, même s'il existe des variations inter-espèces, le module de Young des fibres végétales est similaire à celui des fibres de verre et les propriétés spécifiques rapportées à la densité sont meilleures que celles des fibres de verre. Le comportement mécanique en traction des fibres végétales conditionne l'effet de ce renfort sur le comportement final du composite. Le tableau I.4 présente les valeurs de la déformation à la rupture, de la résistance à la traction et du module de Young de fibres végétales les plus testés [13].

Tableau I.4 : Propriétés mécaniques et masses volumiques de quelques fibres végétales et synthétiques.

		σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (GPa)	ρ (g.cm ⁻³)
végétales	lin	400 - 2000	1,2 - 3	30 - 110	1,5
	lin (faisceau)	600 - 700		50 - 60	1,5
	coton	300 - 600	7 - 8	6 - 13	1,5
	sisal	600 - 700	2 - 3	28 - 38	1,3
	noix de coco	220	15 - 25	6	1,3
	jute	400 - 800	1,8	10 - 30	1,5
	ramie	550	2	44	1,5
	chanvre	550 - 1100	1,6 - 1,8	60 - 70	1,5
	ortie	370 - 2200	1,3 - 2,9	25 - 105	1,5
synthétiques	verre-E	2300 - 2500	3,2 - 3,5	72 - 74	2,5
	Kevlar 49	2900	2,3	130	1,5
	aramide	3620	2,9	124	1,4
	carbone	2500 - 3200	0,6 - 1,3	230 - 390	1,8

c). Stabilité thermiques des fibres végétales

En raison de leur structure chimique, chacune des trois composantes (cellulose, hémicelluloses et lignine) réagit différemment au cours du processus de dégradation thermique. La fibre végétale commence à se dégrader à environ 240 °C. La dégradation thermique des fibres naturelles est un processus en trois étapes :

- ✓ Le processus de dégradation à faible température (100-180 °C), associé à la dégradation d'hémicellulose ;
- ✓ Le processus de dégradation à haute température (280-400 °C), dû à la dégradation de la cellulose.
- ✓ La lignine se dégrade avec une cinétique plus lente que les autres constituants

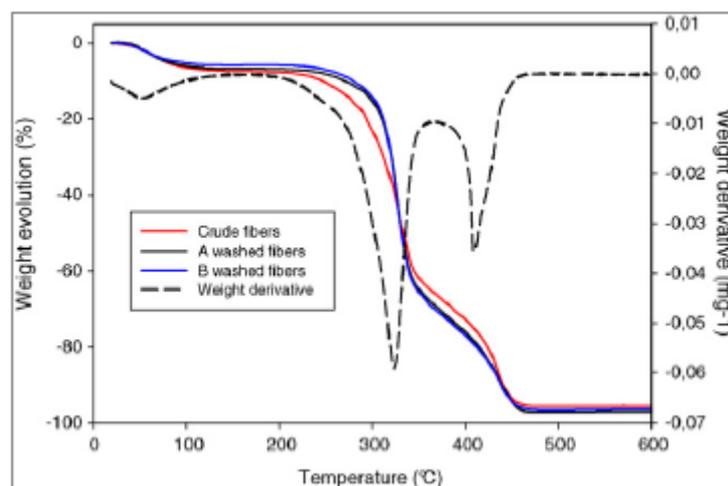


Figure I.10 : Processus de dégradation thermique de fibres de Lin (Thermogrammes ATG/DTG) [2].

Bourmaud et al, [55] ont étudié la stabilité thermique sous air d'un échantillon de 40 mg de fibres brutes de lin. Les courbes d'évolution de masse (%) et de dérivée d'évolution de masse (mg^{-1}) sont présentées dans la Figure I.10 et montrent l'existence de trois pics endothermiques. Après une première perte de masse à 63,2°C associée à l'évaporation de l'eau, les auteurs ont constaté une perte de masse de 59,7% à 329,6°C qu'ils ont attribué à dégradation des composants cellulosiques, soit la cellulose et les hémicelluloses. La troisième perte est de 28,3% à une température de 432,5°C, elle est attribuée à une dégradation de la matière non cellulosique comme la lignine.

La stabilité thermique limitée des fibres végétales est l'un des inconvénients majeurs, principalement dans le cas de leur utilisation dans les composites. De nombreuses études ont montré que la modification chimique des fibres cellulosiques peut modifier leur stabilité thermique.

d). Hydrophobisation des fibres végétales

Les fibres végétales présentent en général de bonnes propriétés mécaniques. Mais la composition chimique des fibres végétales riches en groupement hydroxyles –OH leur confère un caractère hydrophile. Un des problèmes rencontrés dans la conception des composites est lié à la nature hydrophile des fibres naturelles qui crée une faible interface avec la matrice polymérique plus hydrophobe [56]. La cellulose qui est hydrophile naturellement possède un rapport important –OH / carbone C. Cependant, les zones cristallines de la cellulose sont inaccessibles à l'humidité au contraire des zones amorphes. Les hémicelluloses possèdent un rapport –OH/C élevé et elle est majoritairement amorphe, et donc elle est très hydrophile. Au contraire, la lignine formée de nombreux cycles aromatiques riches en carbone et plus pauvres en hydroxyles possède un rapport faible –OH/C et donc elle est hydrophobe naturellement.

Selon la façon dont la goutte d'eau interagit avec une surface solide, la surface peut être catégorisée comme hydrophile, hydrophobe ou superhydrophobe. Les mesures de l'angle de contact avec l'eau sont souvent utilisées pour caractériser la mouillabilité de la surface solide. La surface est hydrophile lorsque l'angle de contact avec l'eau est inférieur à 90° (Figure I.11a), hydrophobe lorsque l'angle de contact avec l'eau est supérieur à 90° (Figure I.11b) et superhydrophobe lorsque l'angle de contact avec l'eau est supérieur à 150° (Figure I.11c) [57].

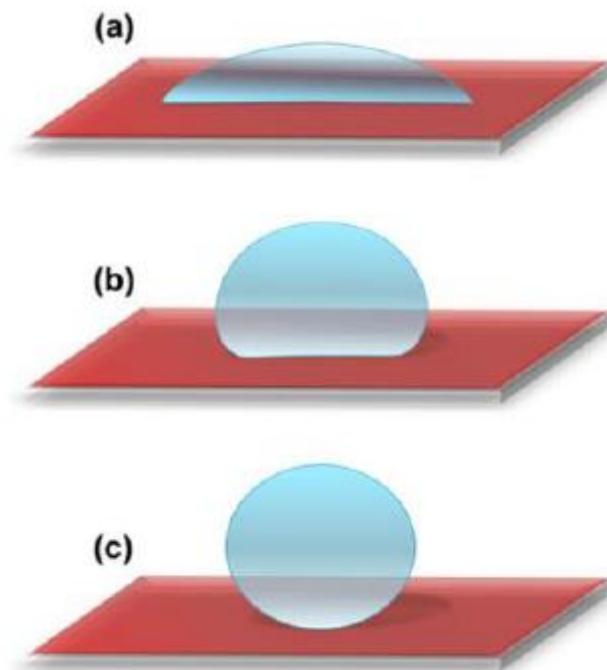


Figure I.11 : Un schéma montrant (a) une surface hydrophile; (b) surface hydrophobe et (c) surface superhydrophobe [57].

La modification du caractère hydrophile des fibres végétales est nécessaire pour diverses applications (composites, textiles, etc.). Pour rendre les surfaces hydrophobes, il faut diminuer leur énergie de surface. Ainsi, deux stratégies peuvent être suivies : la première consiste à augmenter la rugosité de la surface des matériaux qui possèdent une faible énergie de surface et la deuxième est la modification de structures rugueuses avec des matériaux à faible énergie de surface [58].

I.4.7. Extraction des fibres végétales

L'extraction de fibres végétales est un procédé classique. Le filage des fibres nécessite des transformations : extraction et purification la matière première ou brute en une forme filable. Vu la diversité des matières brutes, le procédé d'extraction diffère d'un type à l'autre. Selon la nature et le domaine d'utilisation des fibres, de différents types de traitements sont proposés : mécaniques, chimiques et biologiques (bactéries et enzymes) [59].

Les différentes techniques d'extraction sont :

a). Rouissage biologique

C'est une méthode d'extraction traditionnelle. Le principe repose sur l'utilisation des bactéries de l'environnement pour dissoudre les extractibles. Certaines bactéries, telles que *Bacillus* et *Clostridium*, utilisées lors du rouissage à l'eau et certains champignons comme *Pusillus* et *Fusariuslaterium*, sont utilisées lors du rouissage à la rosée. Ces derniers se sont révélés très efficaces pour l'élimination des substances non cellulosiques des plantes et libérer la fibre. Malgré le temps d'extraction relativement long, le rouissage atmosphérique fournit des fibres de qualité. On note que le contrôle de la qualité de la fibre n'est pas aisé [59].

b). Rouissage enzymatique

L'extraction des fibres par cette méthode repose sur l'utilisation d'enzymes spécialisées. A la différence du rouissage microbiologique, ici les plantes sont directement mises en contact avec les enzymes au sein de cuves ou de bioréacteurs. Cela dure de 8 à 24h et permet donc de réaliser un gain de temps considérable. De plus, elle ne génère aucune pollution. Toutefois, l'énergie nécessaire pour le contrôle des conditions adéquates à son bon fonctionnement fait que son coût est trop important [60].

c). Rouissage mécanique

La séparation mécanique quant à elle utilise des machines à décortiquer : le vapocraquage, l'ammoniaque et le process Tilby. Cette dernière se révèle efficace notamment dans l'extraction des fibres de canne à sucre, de maïs et d'autres plantes cellulosiques. L'avantage de ce process est de réaliser une extraction sans désintégration des constituants [61].

d). Rouissage chimique

Au moyen de cette méthode, les fibres sont extraites par immersion des plantes dans des solutions aqueuses. Le plus souvent ce sont des solutions alcalines, solution de soude concentrée à 1%- 25% par exemple. Des solutions d'acides doux (sulfurique ou oxalique) peuvent aussi être utilisées. Même si les fibres obtenues présentent de meilleures propriétés de surface, les résultats restent controversés car certaines propriétés mécaniques et la stabilité thermique se retrouvent amoindries [20].

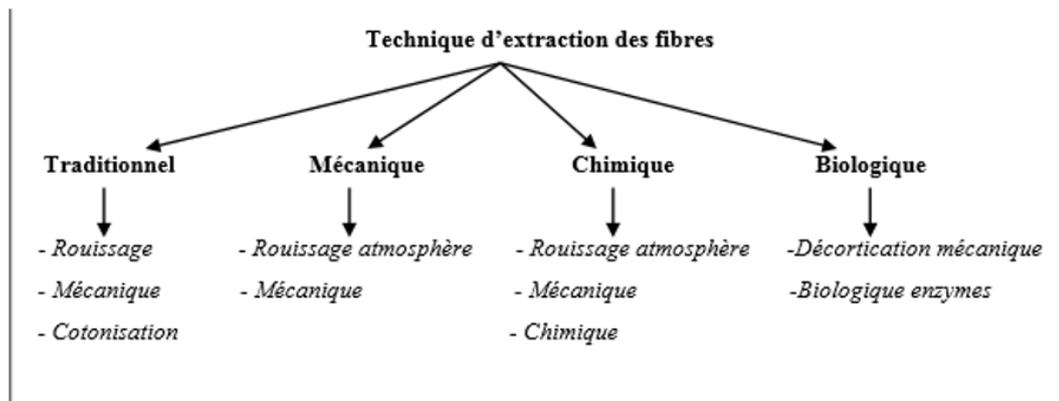


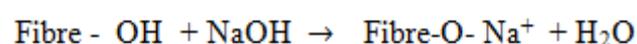
Figure I.12 : Diagramme des techniques d'extraction des fibres végétales [59].

I.4.8. Modification chimique des fibres végétales

Les fibres végétales doivent être traitées afin d'améliorer leur accrochage et leur dispersion dans les matrices polymères. Les différents traitements qui peuvent être appliqués sont généralement classés en deux catégories : chimiques et physiques. On s'intéresse dans cette partie plutôt au traitement chimique qui permet de nettoyer la surface de la fibre, de modifier sa composition chimique, d'abaisser la rétention de l'humidité, d'augmenter sa rugosité, de modifier les propriétés mécaniques et d'améliorer sa stabilité thermique [8].

a). Traitement alcalin

Le traitement des fibres naturelles par l'hydroxyde de sodium (NaOH) est largement utilisé pour modifier la structure moléculaire cellulosique. Il modifie l'orientation des zones cristallines de la cellulose (Cellulose I en Cellulose II) et forme plus de régions amorphes (Ceci augmente l'accessibilité des produits chimiques. Quand ceci est effectué, il en résulte une variation de la longueur des fibres ainsi que de propriétés d'absorption. Un autre effet est la diminution des liaisons hydrogènes entre la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, et elle supprime les autres constituants des fibres. Ainsi, la sensibilité à l'humidité des fibres diminue. L'addition de l'hydroxyde de sodium (NaOH) à la fibre naturelle favorise l'ionisation du groupe d'hydroxyle selon la formule suivante [61] :



b). Traitement par acétylation

L'acétylation est une technique d'estérification des fibres naturelles. Les fibres sont acétylées avec l'acide acétique ou l'anhydride acétique en présence ou non d'un catalyseur acide pour greffer des groupements acétyles sur la cellulose. Le groupement acétyle (CH_3CO) remplace le groupement hydroxyle (OH) hydrophile de la fibre. Ainsi, la nature hydrophile de la fibre diminue [62].

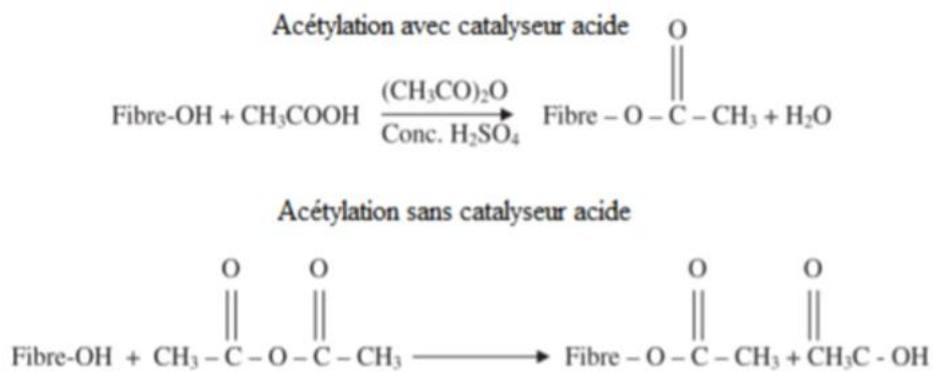


Figure I.13: Acétylation avec ou sans catalyseur acide [62].

c). Traitement au permanganate

Le principe du traitement au permanganate consiste en l'élaboration de sites radicalaires dans la cellulose des fibres naturelles, ce qui va permettre l'augmentation de sa réactivité avec les matrices polymères [61].

Ce type de traitement est réalisé en utilisant le permanganate de potassium (KMnO_4) en solution (dans l'acétone) à différentes concentrations avec une durée de trempage de 1 à 3 minutes, après un prétraitement [61].

d). Traitement au silane

Les silanes sont des composés chimiques de formule $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, comme les alcoxydes de silicium. Ils sont de nature hydrophile avec différents groupements associés au silicium tels qu'une extrémité va interagir avec la fibre hydrophile et l'autre avec la matrice, ils jouent ainsi le rôle d'agent de pontage entre les phases du composite. L'absorption de silane dépend de plusieurs facteurs, comme la température et le pH, le temps d'hydrolyse et la fonctionnalité [62].

I.5. Fibres de Diss

I.5.1. Plante de Diss

La plante de Diss L'herbe mauritanienne, Diss, ou *Ampelodesmos mauritanicus*, est une espèce végétale de la famille des Poaceae. Cette plante herbacée pérenne peut atteindre deux à trois mètres de hauteur, elle est riche en fibres, robuste avec des feuilles acuminées et elle pousse en touffes sur des sols plus ou moins secs, elle est l'une des ressources végétales les plus abondantes du contour méditerranéen. Elle se trouve à l'état sauvage, c'est une plante annuelle, et très répandue sur toute la côte algérienne, et jusqu'à plus de 100 Km à l'intérieur du pays. Les fibres Diss présentent une surface rugueuse, à relief très irrégulier avec la présence d'épines ou de crochets (0.20 mm de longueur). A l'intérieur, la fibre est constituée d'un certain nombre de cavités [63].

Elle était autrefois utilisée pour construire les toits des maisons anciennes grâce à leurs qualités mécaniques et hydriques. L'exploitation de ces fibres végétales sauvages comme renfort aux composites permet de préserver les ressources non renouvelables et d'ouvrir de nouveaux marchés [40].



Figure I.14 : Plante de Diss à l'état naturel.

I.5.2. Composition chimique de la fibre de Diss

Le Diss n'est pas suffisamment étudié. Il y a peu de références bibliographiques traitant cette herbe. La composition de la fibre de Diss est regroupée dans le tableau I.5. La fibre de Diss est constituée majoritairement de cellulose (45%). La fibre de Diss est accompagnée d'une quantité plus ou moins grande d'autres matières (voir tableau ci-dessous). Le taux de lignines, d'hémicellulose, et de pectines sont faibles avec respectivement 16 ; 15 et 11% [64].

Le pourcentage de cellulose pour cette fibre est en moyenne plus faible que pour les fibres de lin, ce qui laisse envisager un caractère hydrophile légèrement moins important. Outre, ce fort pourcentage pourrait également avoir une interaction au niveau chimique lors la préparation des biocomposites [65].

Tableau I.5 : Composition chimique de la fibre de Diss.

Constituant de la fibre de Diss	%	
Matières sèches	91.8	
Matières minérales	11.4	
Matières organiques	80.3	
Composition de la matière organique	Constituant extractibles (cire, graisse)	12.10
	Pectine	11.85
	Lignine	16.80
	Hémicellulose	15.15
	Cellulose	44.10

I.5.3. Morphologie et microstructure des fibres de Diss

Les fibres de Diss présentent une surface rugueuse, à relief très irrégulier avec la présence d'épines. La surface extérieure de la fibre de Diss brute présente des épines d'une taille d'environ 100 μm soit 5 fois plus grande que celles de la surface intérieure [66]. Ces épines sont uniformément espacées et distribuées sur toute la surface de la fibre. La morphologie des épines est la même mais si leur répartition est beaucoup moins dense (figure I.15). La surface entre les épines affiche des stries visibles de façon homogène avec de fines aiguilles embrouillées. La surface intérieure de la fibre de Diss est recouverte d'épines de 20 μm de long avec un diamètre à la base de 10 μm .

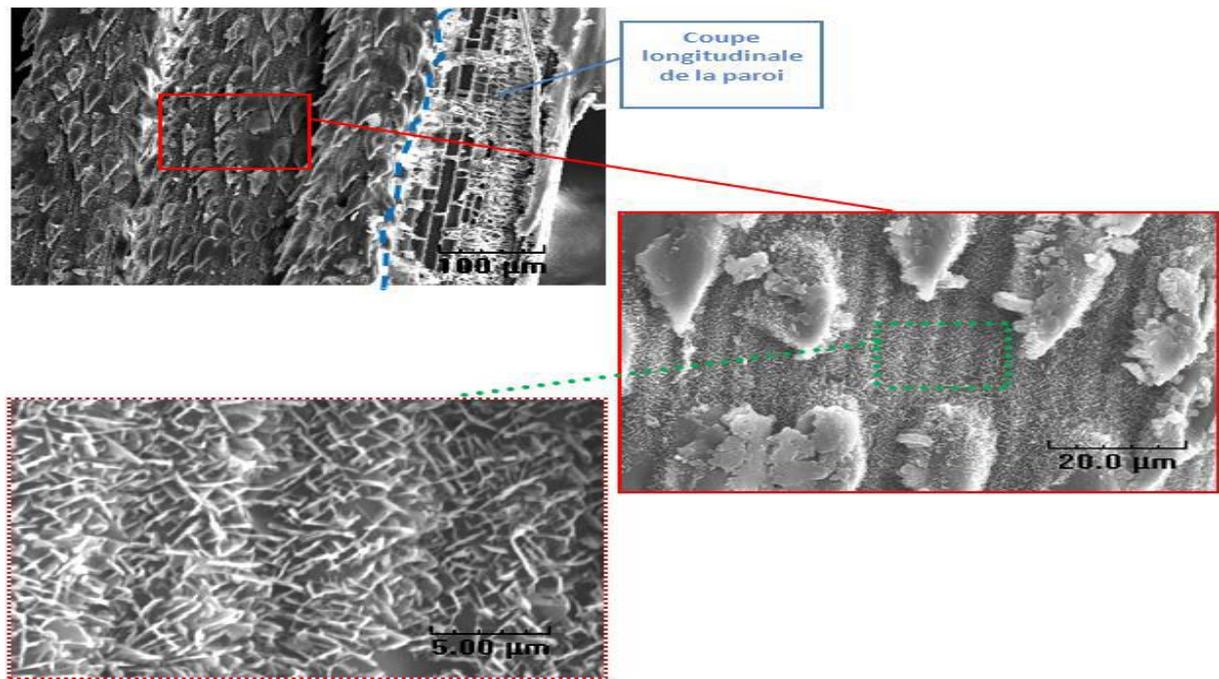


Figure I.15 : Observation par MEB de la structure externe de la fibre de Diss à différentes échelles [66].

I.5.4. Stabilité thermique de la fibre de Diss

D'après la figure I.9, le processus de dégradation de la fibre de Diss est divisé en trois étapes. La première étape est liée à la vaporisation d'eau. Le deuxième pic de dégradation à 270 °C est attribué à la dégradation de l'hémicellulose et de la lignine. La dernière étape de décomposition est attribuée à la dégradation de la cellulose (340-400°C).

Luzi et al [67] ont rapporté l'effet des traitements alcalin et biologique sur les propriétés thermiques de la fibre de Diss. Les auteurs ont montré que les deux traitements chimique et biologique améliorent la stabilité thermique de la fibre de Diss (Figure I.16).

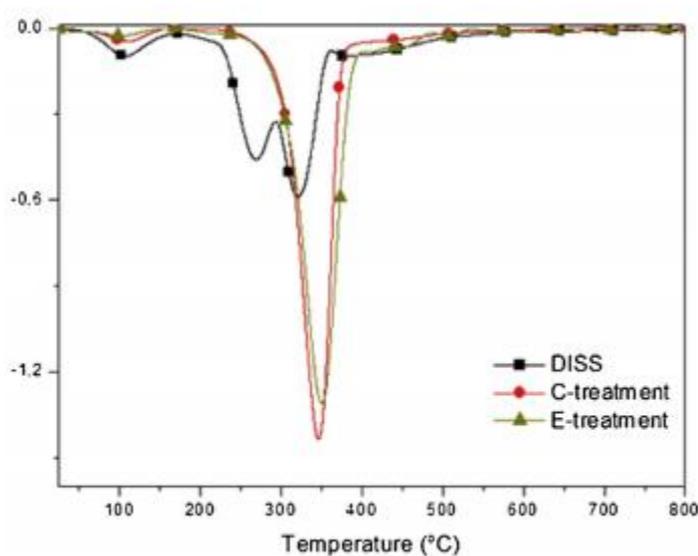
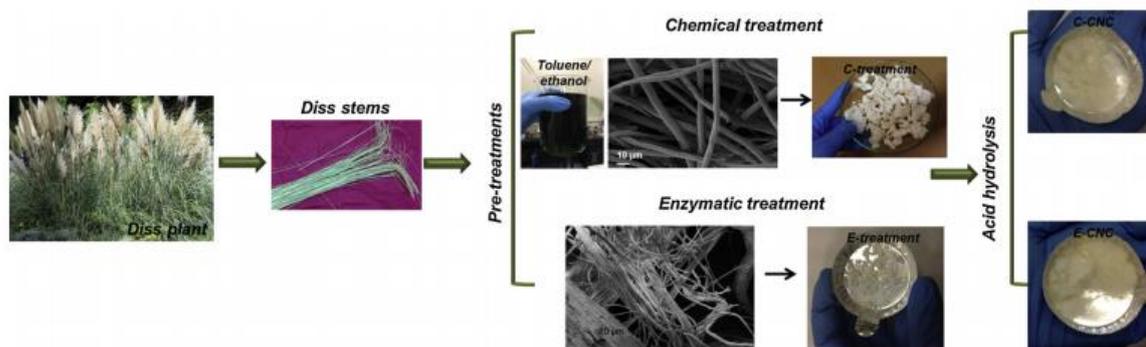


Figure I.16: Thermogrammes DTG d'une fibre de Diss traité et non-traité [67].

I.5.5. Potentiel de fibres de Diss comme renfort des matériaux composites

Les fibres de Diss est utilisée pour le renforcement des composites à matrice cimentaire. En effet, dernièrement quelques études ont utilisé des fibres de Diss comme renfort dans diverses applications structurales en Génie Civil [47,48]. Cependant, d'après nos recherches bibliographiques. Cependant, le potentiel des fibres de Diss dans le domaine des matériaux composites à matrice polymère ou biopolymère reste encore non dévoilé ce sujet a attiré jusque-là, peu d'attention de la part des chercheurs. En outre, le comportement des biocomposites PHBV/fibres de Diss, n'est pas encore connu, ce qui donne un intérêt particulier à notre étude.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les données techniques concernant les matériaux utilisés, le protocole d'extraction et de traitement des fibres de Diss, ainsi que les procédures utilisées dans l'élaboration des biocomposites. Les techniques expérimentales de caractérisation qui ont permis d'analyser les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux obtenus vont être aussi présentées.

II.1. Matériaux utilisés

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

La matrice utilisée est le PHBV contenant 8% en mole de HV commercialisée par la société ENMAT sous le nom Y1000P dont les différentes caractéristiques sont regroupées dans le tableau II.1.

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

Propriétés	Valeur
Densité (g/cm ³)	1.25
Module d'élasticité (GPa)	2.38
Résistance à la traction (MPa)	25.9
Température de fusion (°C)	165 - 175
Température de transition vitreuse (°C)	-1 - 5

II.1.2. Fibre de Diss

La charge naturelle utilisée dans notre étude extraite des tiges de Diss provenant de la région de Tazmalt (Bejaïa), localisé dans le nord de l'Algérie.



Figure II.1: Tiges de Diss récoltées.

La charge récoltée a subi plusieurs prétraitements à savoir:

- ✓ Découpage à l'aide des ciseaux ;
- ✓ Lavage des tiges avec l'eau distillée plusieurs fois pour le sable et les salissures ;
- ✓ Séchage à l'air libre.

II.1.3. Réactifs

Les caractéristiques essentielles des produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont présentées dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Différents produits chimiques utilisés.

Produits	Formule	Pureté (%)	Masse molaire (g/mol)	Société
Acide :				BIOCHEM
Acide acétique	CH ₃ COOH	99.5	60.05	Chemopharma
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	95.00	98.079	
Bases: Soude	NaOH	98.00	40.00	LABOSI
Sel : Chlorite sodium	NaCl	–	58.44	LABOSI
Solvant : Ethanol	C ₂ H ₅ O	99.78	58.08	BIOCHEM
Benzène	C ₆ H ₆	97.00	78.11	Chemopharma

II .2. Mode opératoire

II.2.1. Extraction des fibres de Diss

L'extraction s'est faite via un rouissage à l'eau suivant le protocole décrit comme suit :

- ✓ Immersion des tiges dans un bac d'eau durant 7 jours (Figure II.2(a)) ;
- ✓ Lavage des tiges récupéré avec l'eau distillée ;
- ✓ Séchage des tiges à l'aire libre pendant 24h (Figure II.2(b));
- ✓ Brossage des tiges avec une brosse métallique (Figure II.2(c)); afin d'extraire les fibres présentées en Figure II.2(d).



Figure II.2: Illustration du protocole d'extraction des fibres :

a) Immersion des tiges dans un bac d'eau ; b) Séchage à l'aire libre ; c) Brossage ; d) Fibres extraites.

II.2.2. Traitement des fibres

a). Traitement avec NaOH

Les fibres de Diss sont préalablement étuvées à une température de 70°C pendant 24h. Ensuite, les fibres séchées sont traitées avec une solution NaOH (2% NaOH) durant 2h à 60°C. Les fibres récupérées sont lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée et quelques gouttes de l'acide acétique pour neutraliser les traces de NaOH restant sur la surface des fibres de Diss. On a refait le rinçage des fibres de Diss

plusieurs fois jusqu'à avoir un pH neutre (pH=7). Enfin, les fibres obtenues sont étuvées à 70°C pendant 24h.

Le but de ce traitement chimique avec une solution NaOH est l'élimination d'une quantité de lignine et d'impuretés qui recouvrent la surface externe des fibres de Diss. Le traitement par l'hydroxyde de sodium (2% NaOH) de la fibre favorise l'ionisation du groupe hydroxyde de l'alcoolat :



Le traitement alcalin influe directement sur les fibrilles et le degré de polymérisation de la cellulose. Il favorise aussi l'extraction de la lignine et l'hémicellulose [40].

La figure II.3 illustre les différentes étapes du protocole de traitement chimique des fibres de Diss.

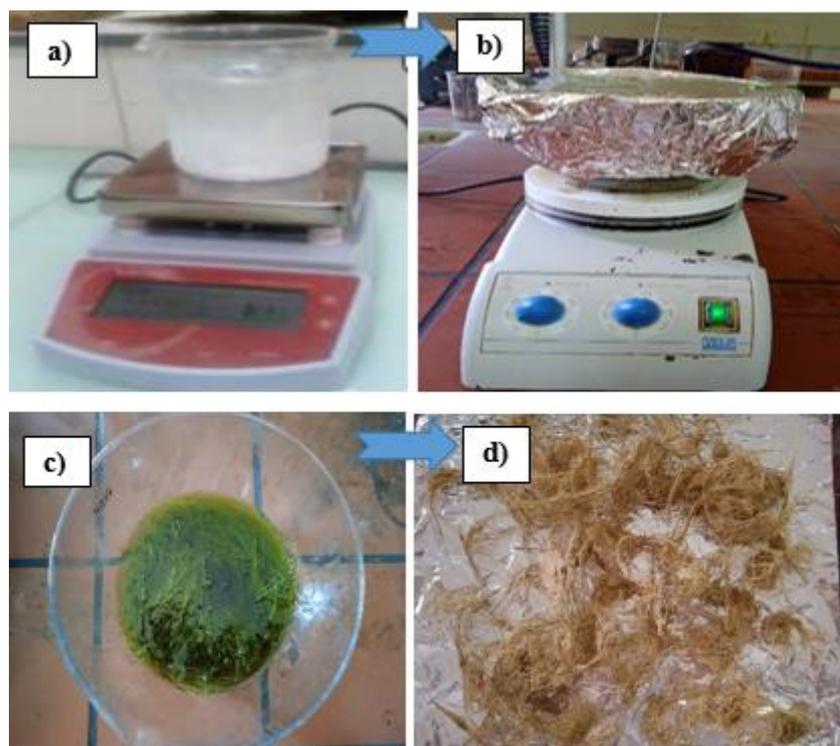


Figure II.3 : Les étapes du traitement avec NaOH :

- a) Solution NaOH à 2% ;b) et c) Immersion des fibres de Diss dans la solution NaOH ;d) Fibres de Diss traitées et séchées.

b). Blanchiment

Les fibres de Diss traitées avec NaOH ont été blanchies à l'aide de chlorite de sodium et d'une solution tampon acide. La pulpe a été mise dans la solution. Elle est traitée à une température de 70°C pendant 2 heures puis filtrée, lavée avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.

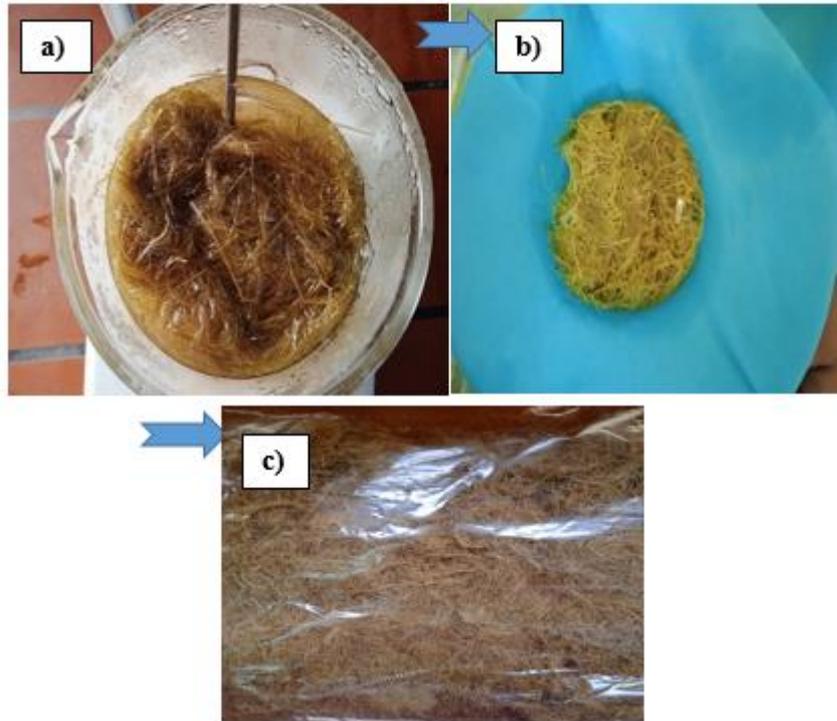


Figure II.4 :Etapes de blanchiment des fibres de Diss:

- a) Immersion des fibres de Diss dans la solution de blanchiment ;b) Fibres de Diss filtrées ;c) Fibres de Diss obtenues après étuvage.

II.3. Mise en œuvre des biocomposites PHBV/fibres de Diss

Le polymère et la charge ont été préalablement séchés à 70°C pendant 24h. Le taux de charge de fibre de Diss est fixé à 20% en masse. Le tableau ci-dessous résume les formulations élaborées et les codes utilisés dans notre étude .

Tableau II.3 : Codes des différentes formulations.

Formulations	Code	Pourcentage (%)
PHBV	–	100
PHBV /Fibres de Diss non traitées	PHBV/FDNT	80/20
PHBV /Fibres de Diss traitées	PHBV/FDT	80/20

La mise en œuvre de PHBV et des biocomposites à base de PHBV et fibres de Diss a été réalisée par voie fondue. Les extrudats sont préparés à l'aide d'une mini-extrudeuse appelée micro-Compounder DSM Xplore de laboratoire, utilisée pour réaliser des mélanges de faibles quantités en voie fondue (~12g). Cet appareil est constitué d'une trémie pour l'introduction des granulés (Figure II.5) et de deux vis co-rotatives à noyau conique. Une vanne située dans la zone inférieure permet de choisir le chemin pour le polymère fondu : la sortie par la filière ou bien la recirculation par un canal vers la partie supérieure des vis. La manipulation a été effectuée pendant 5 minutes pour chaque formulation, la vitesse de rotation des vis est de 50 tr/min, la température est fixée à environ 180°C.

**Figure II.5** : Mini-extrudeuse bi-vis DSM Xplor.

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Détermination de la composition chimique de la fibre

La composition chimique de la fibre de Diss a été déterminée selon le protocole suivant [22] :

a). Détermination du taux des extractibles

Un échantillon séché de la fibre de Diss brute de masse G_0 (8 g) a été introduit dans un ballon avec un mélange de benzène/éthanol. Le tout a été porté à une température de 60°C pendant 3h. Ensuite, l'échantillon a été filtré puis séché à 105°C jusqu'à avoir une masse constante. Après refroidissement dans un dessiccateur le résidu est pesé (G_1).

Le taux d'extractibles est calculé par la relation suivante :

$$W_1(\%) = ((G_0 - G_1) / G_0) \times 100 \quad (\text{II.1})$$

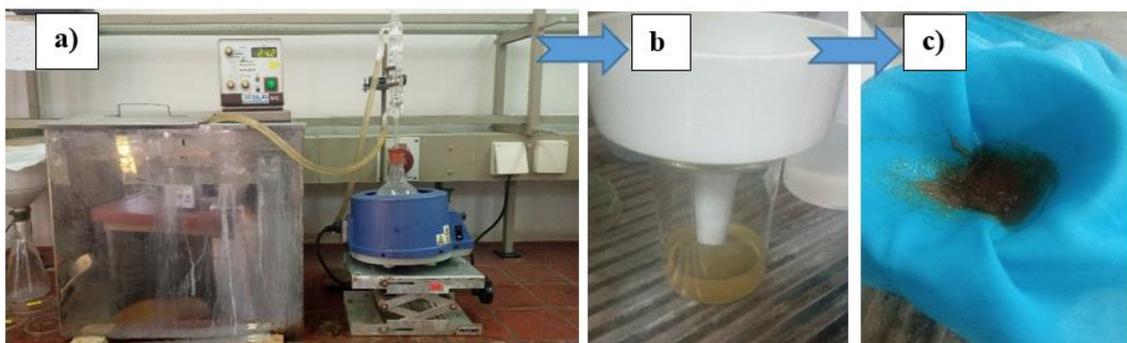


Figure II.6 : Etapes de détermination du taux des extractibles dans la fibre de Diss.

a) Immersion de la fibre de Diss dans un ballon avec un mélange de benzène/éthanol ;b) lavage de la fibre de Diss après le traitement ;c) filtration de la fibre de Diss.

b). Détermination du taux d'hémicellulose

Le résidu G_1 (3 g) est mis dans une solution de NaOH (0.9 g.ml^{-1}) et porté à ébullition pendant 3.5 heures. Puis, l'échantillon est filtré et lavé plusieurs fois. Ensuite, il est séché à une température de 105°C jusqu'à stabilisation de la masse. Après refroidissement au dessiccateur, l'échantillon est pesé (G_2). Le taux d'hémicellulose est calculé comme suit :

$$W_2(\%) = ((G_1 - G_2) / G_0) \times 100 \quad (\text{II.2})$$

c). Détermination du taux de la lignine

Un échantillon d'environ 1g est pris du résidu G_1 . Il est mis dans un ballon puis séché jusqu'à stabilisation de la masse. Une fois refroidi dans un dessiccateur, la masse est repesée (G_3). 30 ml d'acide sulfurique sont ajoutés. Puis le tout est mis dans un réfrigérateur (entre 8°C et 15°C) pendant 24 heures. Le contenu du ballon est ensuite dilué avec 300 ml d'eau distillée et porté à ébullition pendant 1 heure. Après cela, Il est filtré et rincé jusqu'à disparition des ions de sulfates. Après séchage et refroidissement, l'échantillon est de nouveau pesé (G_4). Alors, Le taux de lignine est calculé par la relation suivante :

$$W_3(\%) = (G_4 (1-W_1) / G_3) \times 100 \quad (\text{II.3})$$

d). Détermination du taux de cellulose

Par d'éduction le taux de cellulose est donné comme suit :

$$W_4 (\%) = 100 - (W_1 + W_2 + W_3) \quad (\text{II.4})$$

II.4.2. Détermination de la densité de la fibre de Diss

Pour déterminer la densité de la fibre de Diss, on a utilisé la méthode pycnométrique [4]. Cette dernière est expliquée brièvement dans les étapes suivantes :

- ✓ Poser le pycnomètre sur la balance, faire le zéro ;
- ✓ Remplir le pycnomètre de liquide (l'eau distillée) jusqu'au borne puis peser son volume (m_0) ;
- ✓ Vider le pycnomètre de l'eau distillé et y placer la matière à tester (la fibre), ensuite peser le lot (m_1);
- ✓ Compléter le remplissage du pycnomètre avec le liquide et peser l'ensemble eau + matière (m_2).

$$m_2 = m_1 \text{ (masse échantillon)} + m_3 \text{ (masse d'eau)}$$

La densité est calculée par la relation suivante :

$$d_{\text{fibre}} = m_1 / (m_0 - m_3) \quad (\text{II.5})$$

II.4.3. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. La spectroscopie IR est une méthode très efficace pour identifier et déterminer des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés spécifiques de liaisons chimiques. Pour comparer entre le rayonnement incident et transmis à travers l'échantillon suffit alors à déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon [69].

Les mesures de spectroscopie infrarouge (I.R) des fibres brutes et traitées ainsi que du polymère vierge et des biocomposites sont réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier de modèle IRAffinity¹, assisté par un microordinateur muni d'un logiciel de traitement. Les spectres ont été enregistrés en mode absorbance dans la région 4000 à 400 cm^{-1} .

Les échantillons à analyser sont préparés sous forme de pastilles obtenue sous une pression de l'ordre de 80 KN d'un mélange d'une petite quantité 0.02 mg de fibres ou de polymère préalablement broyée (traitées, bouillies ou brutes) et de 0.08 mg de bromure de potassium (KBr).



Figure II.7: illustration d'un appareil IRTF.

II.4.4. Absorption d'eau

Dans notre travail, les tests d'absorption d'eau ont été réalisés selon la norme ASTM D570-98. Des éprouvettes à base de PHBV et de biocomposites PHBV/fibres de Diss ont été d'abord étuvés à 70°C jusqu'à stabilisation de leurs masses, puis pesés immédiatement à l'aide d'une balance (PAG OERLIKON AG CH-Zürich max 183gr dd=0.0001gr). Ensuite, les échantillons ont été immergés dans des béchers contenant de l'eau distillée. Après, les matériaux immergés ont été retirés, essuyés et pesés. Cette opération a été refaite à intervalles réguliers jusqu'à l'extrémité du taux d'absorption. Celui-ci étant calculé par l'équation suivante :

$$W_A = ((m_t - m_0) / m_0) \times 100\% \quad (\text{II.6})$$

W_A : Taux d'absorption d'eau.

m_0 : Masse initiale de l'échantillon.

m_t : Masse de l'échantillon à l'instant t après immersion.



Figure II.8: Tests d'absorption d'eau.

II.4.5. Mesure de l'angle de contact

Les angles de contact sont mesurés avec un appareil équipé d'une caméra vidéo, d'une dépose de goutte d'eau sur la surface à analyser et d'un logiciel d'exploitation. La photographie de la goutte est prise quelques secondes après son dépôt. Les mesures ont été obtenues par la répétition en plusieurs fois pour chaque couple eau/échantillon.

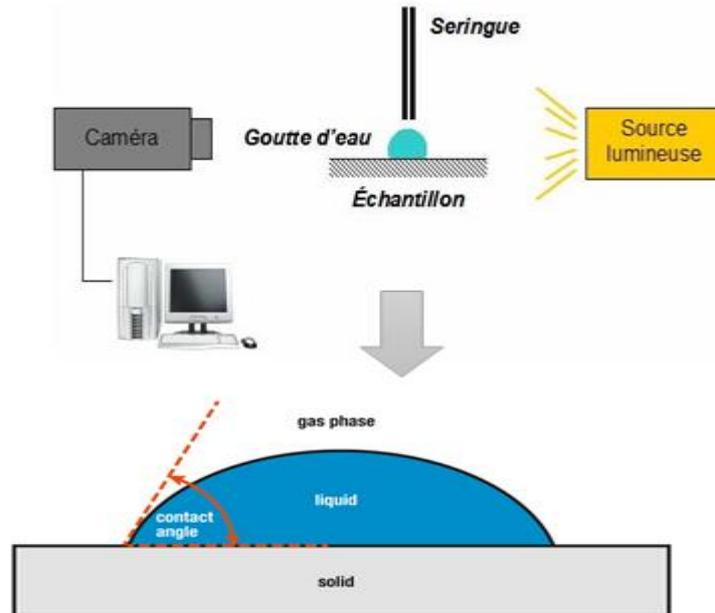


Figure II.9 : Principe de la mesure d'angle de contact.

II.4.6. Tests de traction

Les essais mécaniques de traction sont généralement réalisés en introduisant une éprouvette dans une machine de traction universelle. Cette machine consiste en une base plane et un piston hydraulique ayant un mouvement linéaire perpendiculairement à cette même base [70].

De plus, des mâchoires (hydrauliques ou manuelles) se trouvent sur le piston et la base. Ces dernières sont placées de manière à ce que leurs axes soient colinéaires avec celui du piston. Donc, dès que l'éprouvette insérée dans les mâchoires, le piston est déplacé verticalement et sont collées sur l'éprouvette pour mesurer les déformations intervenant dans le calcul des propriétés mécaniques [70].

Le test mécanique de traction consiste l'application d'une force F sur une éprouvette du matériau d'étude et à mesurer l'allongement correspondant Δl , ou bien l'inverse d'imposer l'allongement Δl et à mesurer la force F [42].

Dans cette étude les tests de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine universelle Zwick au niveau de l'université de Boumerdes. Pour chaque formulation élaborée, des tests mécaniques de traction ont été réalisés sur des lots de 5 éprouvettes de 40 mm de longueur, 5 mm de largeur et de 2 mm d'épaisseur. Le pilotage se fait par le logiciel qui permet à la fois de consigner les paramètres d'essais, d'acquérir et de traiter les données. La figure II.10 montre la machine utilisée dans cette étude.



Figure II.10: Machine de traction mécanique.

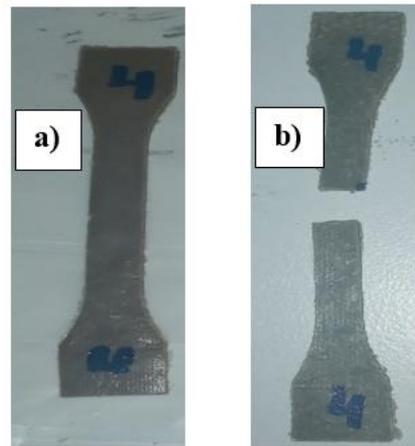


Figure II.11 : Epreuve a) avant et b) après le test de traction.

II.4.7. Tests de chocs mécaniques

Le choc est l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse et à une énergie élevée produisant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde. Il permet de déterminer la fragilité d'un matériau, cette dernière étant d'avantage synonyme de faible allongement que de faible énergie de rupture [25].

Les essais de choc ont été réalisés à l'aide d'un appareil de marque CEAST de type RESIL IMPACTOR, au niveau de laboratoire de Génie des Procédés à l'Université Sétif 1, qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau de 7,5 Kg, un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc.

La résistance au choc ou bien la résilience d'éprouvettes non entaillées est exprimée par la relation:

$$a_n = (A_n / b \cdot h) \times 100 \quad (\text{KJ} / \text{m}^2) \quad (\text{II.6})$$

a_n : Résilience de l'éprouvette sans entaille;

A_n : Energie cinétique pour rompre l'éprouvette sans entaille en joules;

b : Largeur de l'éprouvette en millimètres;

h : Épaisseur de l'éprouvette en millimètres.

Chapitre III: Résultats et discussions

Dans ce dernier chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de notre travail sur les fibres de Diss, les matériaux à base de PHBV et PHBV chargés à 20 % massique en fibres de Diss préparés par voie fondue. Dans un premier temps nous allons procéder à la caractérisation des fibres extraites de la plante de Diss. Ensuite, on procédera à la caractérisation du PHBV et des biocomposites PHBV/fibres de Diss afin d'étudier l'effet de l'ajout des fibres de Diss traitées et non traitées sur les propriétés physicochimiques et mécaniques du PHBV.

III.1. Composition chimique des fibres de Diss

Le tableau III.1 donne la composition chimique des fibres de Diss brutes. Les pourcentages massiques de cellulose, de l'hémicellulose et de lignine dans les fibres de Diss brutes sont respectivement égaux à 38%, 37% et 9 % en masse. La composition cellulosique des fibres de Diss est un peu proche à ceux trouvés dans la littérature [16], ainsi celle des extractibles. D'autre part, les taux d'hémicellulose et de lignine sont significativement différents. Ces variations des taux des constituants dans les fibres végétales dues, à la période de récolte, le type d'extraction des fibres, les conditions climatiques, de la zone géographique et des nutriments présents dans le sol lors de leurs croissances [20].

Tableau III. 1: Composition chimique des fibres de Diss.

Composant	(% m)
Cellulose	38
Hémicellulose	37
Lignine	9
Extractibles	15

III.2. Densité des fibres de Diss

La densité des fibres de Diss a été déterminée par la méthode pycnométrique, dont les résultats sont regroupés dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Résultats de la détermination de la densité de la fibre de Diss.

Nombre d'essais	Densité (g/cm ³)
Essai 1	0.83
Essai 2	0.85
Essai 3	0.88
Moyenne	0.85

D'après le tableau III.2, la densité des fibres de Diss est au voisinage de 0.85 g/cm³. Cette valeur est relativement proche de celle rapporté par A. Negoudi et S. Khinech [72]. Ces auteurs ont rapporté que la densité des fibres de Diss est de l'ordre de 0.83 g/cm³.

Les fibres de Diss sont caractérisées par une faible densité par rapport aux autres fibres végétales connues, à savoir les fibres de Lin, Sisal, Alfa et Ramie ; ect. Par exemple, la densité des fibres de lin est de l'ordre de 1.53 g/cm³ [72], et celle de sisal est de l'ordre de 1.45 g/cm³ [72]. En revanche, la densité des fibres de Diss sont relativement proche de celle des fibres de chanvre qui se situe entre 0.9 et 1 g/cm³ [61].

III.3. Analyse par IR-TF

Les analyses IRTF sont réalisées pour étudier l'effet du traitement chimique sur la structure chimique des fibres de Diss. La figure III.1 montre les spectres IR-TF des fibres de Diss traitées (FDT) et fibres de Diss non traitées (FDNT).

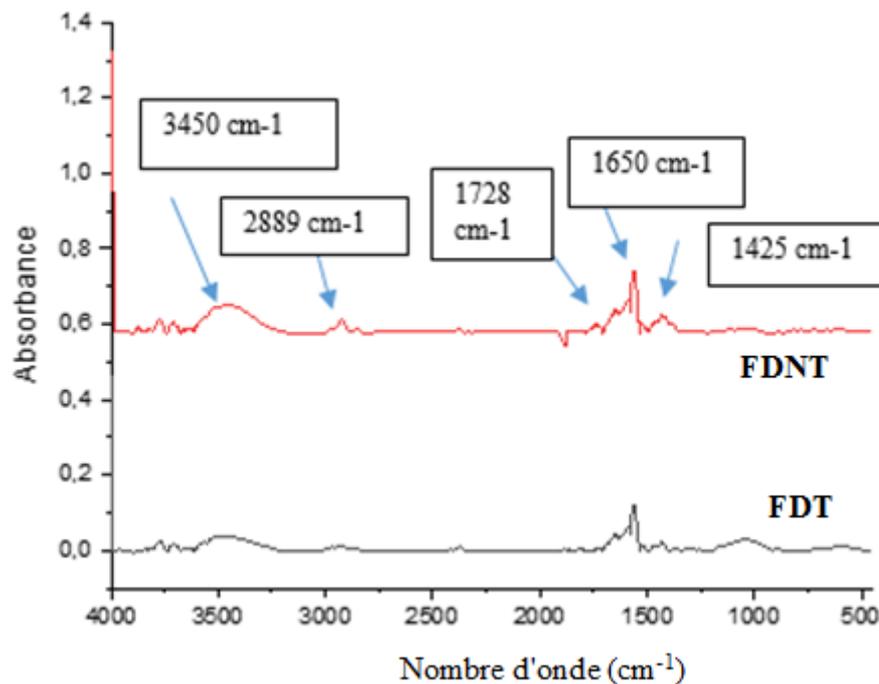


Figure III. 1: Spectres IRTF des fibres de Diss traitées (FDT) et fibres de Diss non traitées (FDNT).

D'après la figure III.1, les spectres IR-TF de la FDNT et FDT révèlent la présence de plusieurs bandes d'absorption, on cite notamment :

- ✓ Une bande large avec un pic centré à 3450 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle contenus dans la cellulose de la fibre. L'intensité de cette bande diminue dans le cas de la FDT. Cela, peut être expliqué par la diminution de la quantité des OH après le traitement ;
- ✓ Un pic situé à 2889 cm^{-1} attribué aux vibrations d'élongation des CH aliphatiques contenus dans les composés organiques de la fibre (polysaccharides et aux graisses) ;
- ✓ Un pic situé à 1728 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements C=O présents dans l'hémicellulose et la pectine. Il disparaît du spectre de la FDT. Ce qui prouve l'élimination de ces deux constituants avec le traitement chimique de la fibre ;

- ✓ Un pic situé à 1650 cm^{-1} correspond à l'eau absorbée ;
- ✓ Un pic à 1425 cm^{-1} qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements C—O de l'hémicellulose. Celui-ci aussi disparaît avec le traitement chimique de la fibre de Diss.

Les résultats IRTF indiquent l'efficacité du traitement alcalin sur la fibre de Diss et les résultats obtenus sont en accords avec ceux rapportés dans la littérature notamment par M. Nouri et al [63].

La figure III.2 montre les spectres IR-TF du PHBV et de biocomposites PHBV/FDT et PHBV/FDNT. D'après la figure III.2, le spectre IR-TF du PHBV révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption, on cite notamment:

- ✓ Un pic assez étroit situé à 3440 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison -OH.
- ✓ Une bande large avec un pic centré à 2987 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation asymétrique du groupement CH_3 ,
- ✓ Une large bande centrée à 1750 cm^{-1} , attribuée à l'absorption des groupements carbonyles (C=O) des esters présents dans le PHBV.
- ✓ Une très large bande avec des pics à 1460 , 1377 et 1306 cm^{-1} correspondants aux vibrations de déformation du CH_3 , à l'élongation du groupement C-O et à la vibration de la liaison C-O-H, respectivement.
- ✓ Une série de pics entre 1000 et 400 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongations des liaisons C-C et C-H et la bande cristalline C-O-C.

L'analyse effectuée nous permet de voir que certaines bandes d'absorption du PHBV sont légèrement affectées par l'ajout de la fibre de Diss. En effet, on retrouve les mêmes bandes mais avec seulement des décalages vers des fréquences différentes. Ces résultats indiquent que l'ajout des fibres de Diss traitées ou non traitées n'ont pas d'effet significatif sur la structure chimique du PHBV.

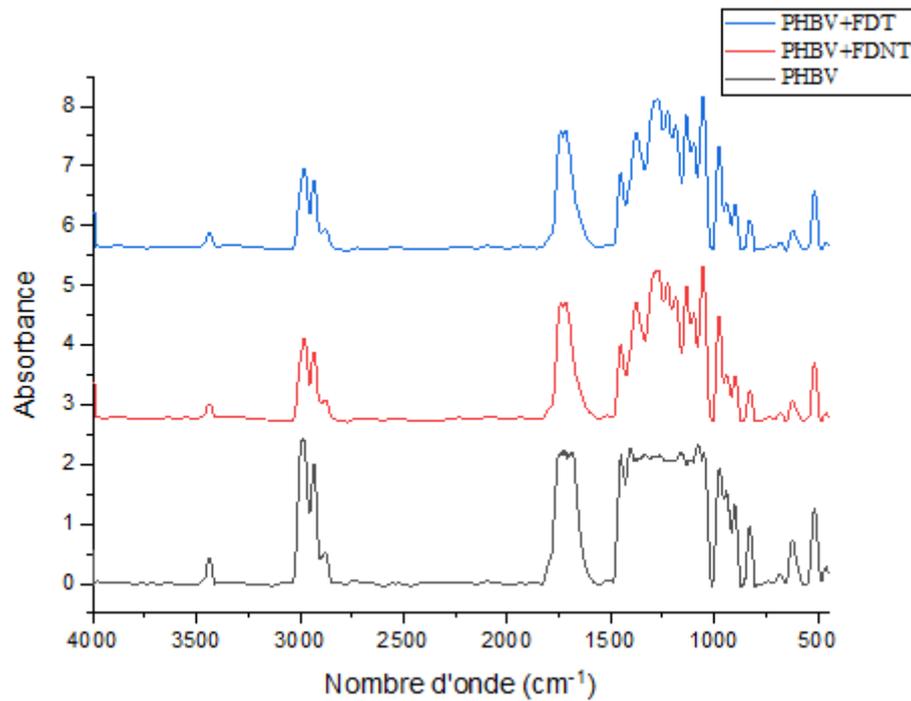


Figure III.2 : Spectres IRTF des biocomposites du PHBV/FDT, PHBV/FDNT et PHBV vierge.

III.4. Absorption d'eau

La figure III.3 présente les résultats des tests d'absorption d'eau en fonction du temps. Le taux d'absorption d'eau du PHBV est le plus faible, ce qui explique son faible pouvoir hygroscopique. On constate que tous les biocomposites PHBV/FDT et PHBV/FDNT présentent le même profil d'absorption. La vitesse d'absorption d'eau des biocomposites au début est rapide, puis elle diminue au fur et à mesure que le temps augmente jusqu'à la saturation après 150 heures d'immersion dans l'eau à 25°C où le taux d'absorption d'eau devient constant. Le caractère hydrophylque de la fibre de Diss est responsable de l'augmentation du taux d'absorption des biocomposites comparativement à celui du polymère vierge.

Par ailleurs, le biocomposite à base de fibres traitées (FDT) présente le plus faible taux d'absorption par rapport au biocomposite PHBV/FDNT. Indiquant que le traitement agit positivement sur l'hydrophilie du matériau. Ce qui est dû à l'élimination des constituants non celluloses et la diminution des groupements hydroxyles. Ces résultats obtenus sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature par J.D.Badia et al [73].

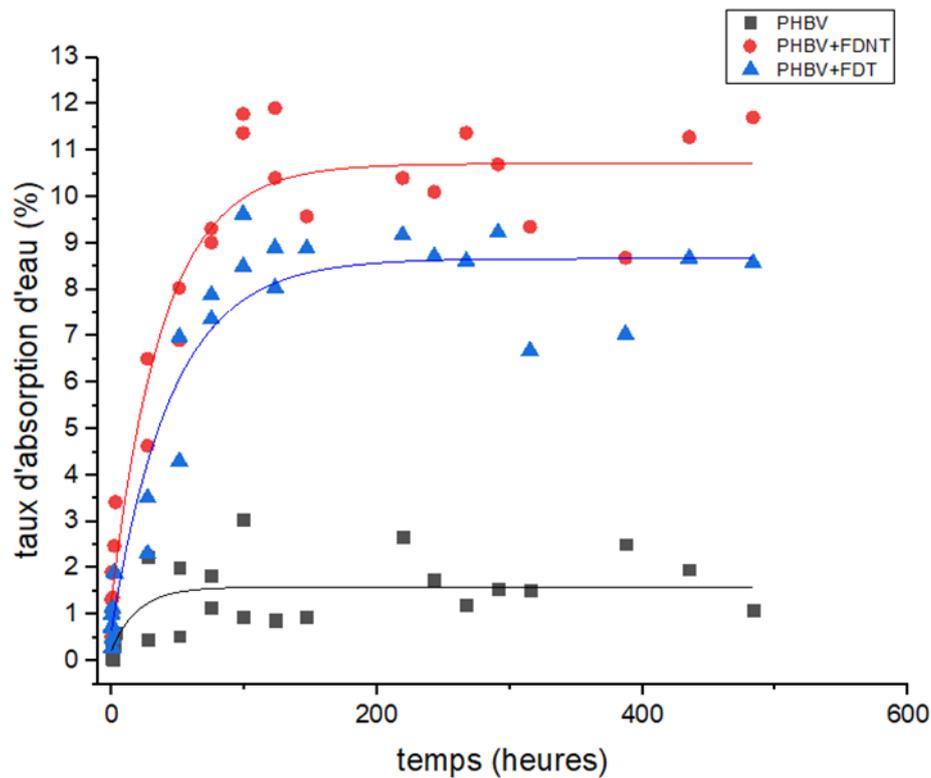


Figure III.3 : Variations du taux d'absorption d'eau du PHBV et des biocomposites PHBV/FDNT et PHBV/FDT en fonction du temps.

III.5. Angle de contact

Les résultats de l'angle de contact de l'eau du PHBV et des biocomposites PHBV/FDT et PHBV/FDNT à 20% en masse, sont présentés dans la figure III.4.

D'après la figure III.4, on peut remarquer que l'incorporation des fibres de Diss dans la matrice PHBV, induit une diminution des valeurs de l'angle de contact de l'eau par rapport à celui du PHBV vierge. Le PHBV possède un caractère hydrophobe. Cependant, l'ajout des fibres de Diss traitées ou non traitées a diminué son hydrophobie. Ce qui est dû au caractère hydrophile des fibres de Diss. On note également, que l'ajout des fibres de Diss non traitées (FDNT) au PHBV abaisse d'avantage l'angle de contact par rapport au biocomposite PHBV/FDT.

Les fibres de Diss traitées (FDT) induit une augmentation de l'angle de contact par rapport aux FDNT en raison de l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice, et la diminution du caractère hydrophile de la charge généré par le traitement chimique des fibres [73]. Ces résultats sont en bon accord avec les données du test d'absorption d'eau.

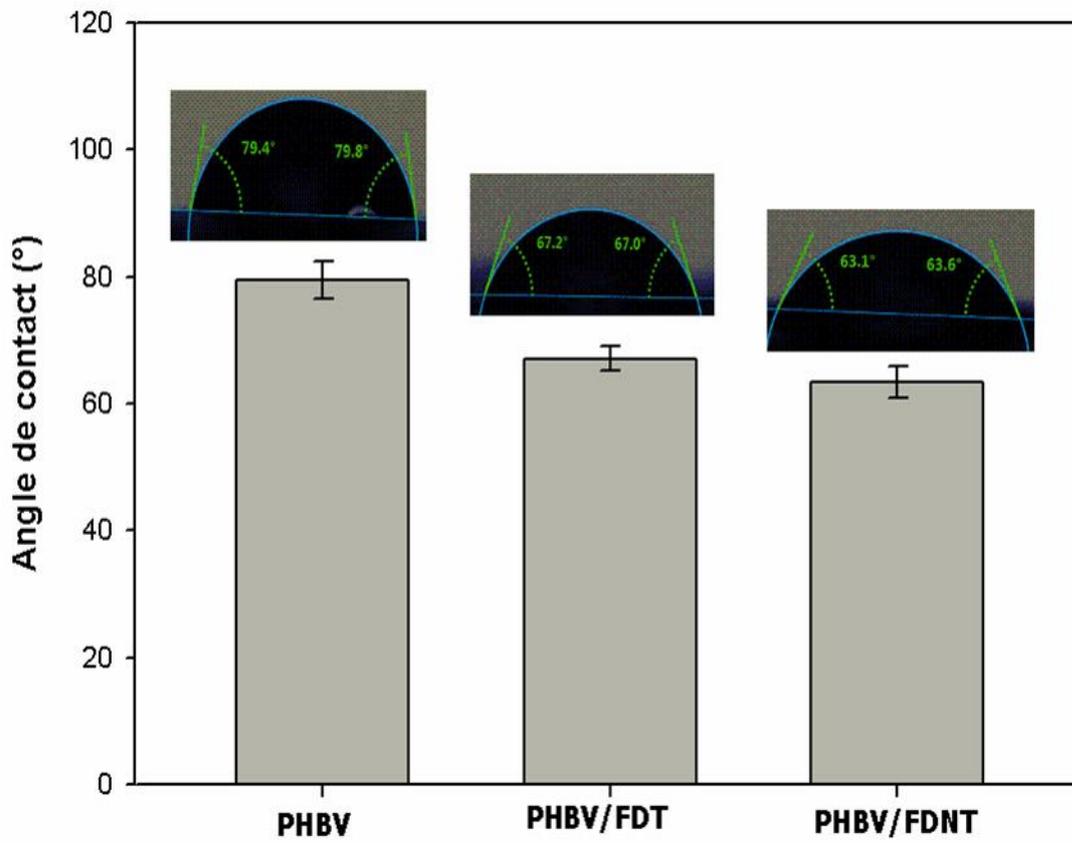


Figure III.4 : Histogramme représente la variation de l'angle de contact du PHBV et des biocomposites PHBV/FDT et PHBV/FDNT avec l'eau.

III. 6. Tests mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction (contrainte à la rupture, déformation à la rupture et module de Young) du PHBV et des biocomposites PHBV/FDT et PHBV/FDNT à 20 % en masse de fibres sont présentées dans le tableau III.3.

Les résultats regroupés dans le tableau III.3 montrent l'augmentation du module de Young du PHBV avec l'incorporation des fibres de Diss. Le module de Young augmente de 2568 MPa pour le PHBV à 3141 MPa et 3525 MPa pour les biocomposites PHBV/FDNT et PHBV/FDT, soit d'environ 20 et 30% d'augmentation, respectivement.

L'amélioration du module de Young avec l'incorporation de la fibre de Diss, peut être due à la présence d'une phase rigide qui confère une grande rigidité à la matrice polymère et pourrait être liée aussi à une meilleure dispersion des faisceaux de fibres sur la matrice PHBV.

De plus, l'incorporation de FDT entraîne une nette augmentation du module de Young par rapport à la FDNT, cette augmentation est due à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre les fibres de Diss traitées et la matrice PHBV, générée par le traitement chimique des fibres et par conséquent une excellente adhésion fibre-matrice.

On note également une diminution de l'allongement à la rupture des biocomposites en présence des FDT ou FDNT. Ceci peut être attribué à la forte interaction entre le polymère et la charge entraînant une faible mobilité des chaînes macromoléculaires.

La contrainte à la rupture diminue légèrement pour le biocomposite PHBV/FDNT comparée à celle de la matrice PHBV. Ce comportement est probablement dû à l'existence de défauts aux interfaces fibre-matrice et par conséquent, à une légère diminution de la déformabilité de l'interface rigide entre les fibres et la matrice.

En revanche, l'ajout de FDT augmente cette contrainte à la rupture. On peut déduire que le traitement chimique des fibres conduit à une plus forte interaction entre la charge et la matrice.

Tableau III.3 : Résultats de tests mécaniques en traction du PHBV et des biocomposites PHBV/FDT et PHBV/FDNT.

Formulations	Module de Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PHBV	2568 ± 74,3	24,4 ± 1,5	1,9 ± 0,03
PHBV+FDNT	3141 ± 181,1	21,3 ± 1,7	0,7 ± 0,01
PHBV+FDT	3525 ± 146,9	27,6 ± 1,8	1,3 ± 0,06

III.7. Résistance aux chocs

Les résultats de résistance au choc sont présentés dans la figure III.5 et obtenus en faisant la moyenne des mesures sur 5 essais pour chaque formulation. La résistance aux chocs dépend de divers facteurs comme de l'adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice, la ténacité de la matrice et de la fibre, défauts aux interfaces fibre-matrice, morphologie cristalline, etc [71].

Le PHBV vierge est beaucoup plus tenace que les biocomposites PHBV/FDT et PHBV/FDNT. En présence de fibres de Diss traitées ou non, le PHBV perd de sa ductilité et le matériau devient fragile. Cette baisse de la résistance aux chocs dans les biocomposites PHBV/FDT et PHBV/FDNT était prévisible en raison de l'augmentation de rigidité du système, qui facilitent la formation et la propagation des fissures, comme cela a été rapporté dans la littérature [71]. On constate aussi que la modification de la surface de fibres de Diss a amélioré la résilience du matériau biocomposite. Il faut noter que la résistance au choc est très influencée par l'interface matrice-fibre. En outre, l'interface entre la fibre de Diss traité/PHBV absorbe une énergie au choc importante par rapport à l'interface fibre de Diss non traité /PHBV.

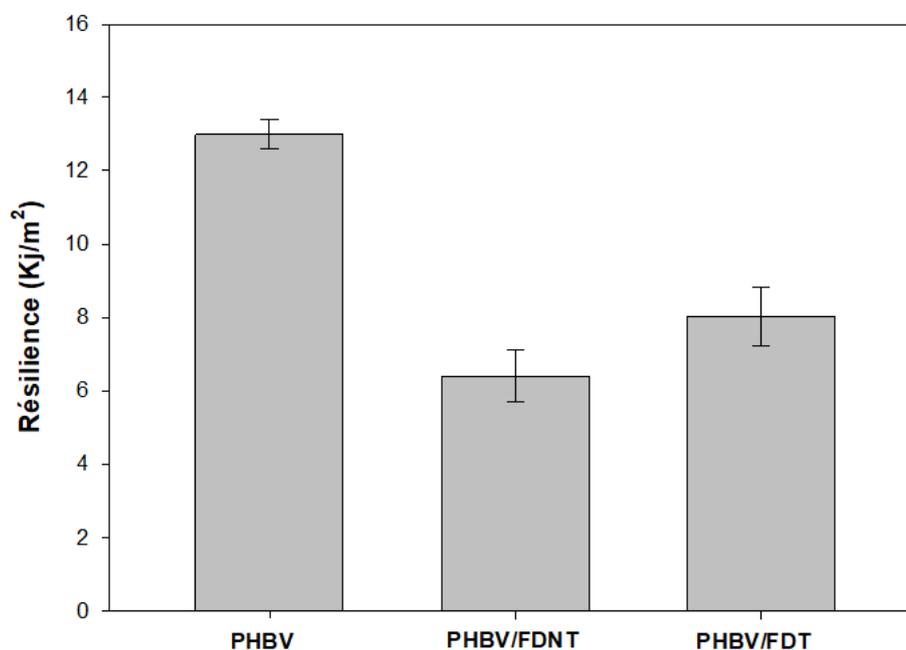


Figure III.5 : Histogramme représente la variation de la résistance au choc du PHBV, et des biocomposites PHBV/FDNT et PHBV/FDT.

Conclusion

L'usage des fibres végétales en renfort de matériaux composites augmente. On parle de composites biobasés, agrosourcés, biodégradables voir de biocomposites. Les avantages sont nombreux d'un point de vue environnemental autant qu'économique ou social.

Les travaux présentés dans cette étude s'inscrivent dans le cadre de valorisation des ressources locales en abondance sur le pourtour algérien et qui présentent d'excellentes propriétés. Les objectifs de notre travail étaient l'élaboration et la caractérisation des biocomposites à base de PHBV et fibres de Diss à 20 % en masse de fibres.

Les résultats des différentes analyses physico-chimiques et mécaniques effectuées dans cette étude ont révélé que :

Les fibres de Diss présentent une faible densité par rapport aux fibres végétales connues dans le domaine des matériaux biocomposites.

L'analyse IRTF des biocomposites comparés avec celle du PHBV vierge n'a montré aucune nouvelle bande d'absorption, ce qui n'indique aucun changement dans la structure chimique de la matrice PHBV apportée par l'ajout de fibres de Diss.

Le caractère hydrophylique de la fibre de Diss est responsable de l'augmentation du taux d'absorption d'eau des biocomposites. Néanmoins, le traitement chimique des fibres de Diss agit positivement sur l'hydrophilie du matériau biocomposite.

Les propriétés mécaniques des biocomposites PHBV/fibres de Diss se sont avérées intéressantes. En effet, un transfert de contrainte assuré par les fibres de Diss qui possèdent des bonnes propriétés mécaniques. Cependant, la présence de trop de groupes polaires à la surface des fibres et moins de groupes fonctionnels dans la structure chimique de la matrice PHBV conduit à une faible adhérence interfaciale entre les fibres de Diss et la matrice PHBV. Par ailleurs, le traitement chimique appliqué sur les fibres de Diss est une méthode efficace pour améliorer l'interaction entre le polymère et les fibres.

On guise de perspectives on propose d' :

- ✓ Effectuer l'analyse ATG sur les biocomposites PHBV/fibres de Diss pour analyser la stabilité thermique.

- ✓ Effectuer des analyses par MEB ou/et MET sur les biocomposites élaborés pour voir l'état de dispersion.
- ✓ Elaborer de biocomposites avec différents taux de charges.
- ✓ Utiliser de plusieurs autres traitements habituellement utilisés pour les fibres végétales.

Références bibliographiques

- [1]: M. Avella, G.B. Gaceva, A. Buzarovska, Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)-based biocomposites reinforced with kenaf fibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 104, 3192-3200, 2007.
- [2]: Oksman, Kristiina, Mikael Skrifvars, and J-F. Selin. Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites science and technology* 63.9, 1317-1324, 2003.
- [3]: R. Scaffaro, A. Maio, E. Gulino, M. Bartolomeo. *Composites Part B*, doi.org/10.1016/j.compositesb.12.025,2018
- [4]: P. Pan, B. Zhu, K. Weihua, I. Masatoshi, I. Yoshio. Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Bio-Based Green Composites Based on Poly (L-lactide) and Kenaf Fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 1511–1520, 2007.
- [5]: N.M. Barkoula, S.K. Garkhail, T. Peijs. Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate. *Ind. Crops Prod.* 31:34–42, 2010.
- [6]: M. Żenkiewicz, J. Richert, P. Rytlewski, K. Moraczewski, M. Stepczyńska, T. Karasiewicz. Characterisation of multi-extruded poly (lactic acid). *Polymer Testing*, 28,412–418, 2009.
- [7] S. Chardron, S. Bruzard, B. Lignot, A. Elain, and O. Sire. Characterization of bionanocomposites based on medium chain length polyhydroxyalkanoates synthesized by *Pseudomonas oleovorans*. *Polymer Testing*, 29, 966–971, 2010.
- [8]: K. Borchani. « Développement d'un composite à base d'un polymère biodégradable et de fibres extraites de la plante d'Alfa ». Thèse de doctorat .École nationale d'ingénieurs de Sfax (Tunisie), 2016.
- [9]: C-Y. Loo, W-H. Lee, T. Tsuge, Y. Doi, and K. Sudesh. Biosynthesis and Characterization of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyhexanoate) from Palm Oil Products in a *Wautersia eutropha* Mutant. *Biotechnol Lett*, 27, 1405–1410, 2005
- [10]: I. Noda, P. R. Green, M. M. Satkowski, and L. A. Schechtman. Preparation and Properties of a Novel Class of Polyhydroxyalkanoate Copolymers. *Biomacromolecules*, 6, 580–586, 2005.
- [11]: Ivan Chodak, *Polyhydroxyalkanoates. Origin, Properties and applications*. Elsevier, 2011.

- [12]: K. Sudesh, H. Abe, and Y. Doi. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in Polymer Science*, 25, 1503–1555, 2000.
- [13]: G. Q. Chen, A. microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio- and materials industry. *Chemical Society Reviews*, 38, 2434–2446, 2009.
- [14]: B. Petera. «Extraction et caractérisations (structural et physico-chimique) de polysaccharides hydrosolubles issus de cladodes de *Cereus triangularis* ». Thèse doctorat. Université d’Antsirananana, 2016.
- [15]: I. Zembouai, S. Bruzard, M. Kaci, A. Benhamida, Y-M. Corre, Y. Grohens, et al. Synergistic effect of compatibilizer and Cloisite 30B on the functional properties of poly (3- hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate)/polylactide blends. *Polym Eng Sci*, 54, 2239- 2251, 2014.
- [16]: D. Rutot and P. Dubois. Les biopolymères biodégradables : l’enjeu de demain, 86, 10, 2004.
- [17]: E. L. Siew, N. F. Rajab, A. B. Osman, K. Sudesh, and S. H. Inayat-Hussain. In vitro biocompatibility evaluation of poly (3-hydroxybutyrate-*co*-4-hydroxybutyrate) copolymer in fibroblast cells. *J. Biomed. Mater. Res.*, 81, 317–325, 2007.
- [18]: I. Noda, P. R. Green, M. M. Satkowski, and L. A. Schechtman. Preparation and Properties of a Novel Class of Polyhydroxyalkanoate Copolymers. *Biomacromolecules*, 6, 580–586, 2005.
- [19]: L. Hassaini, M. Kaci, N. Touati, I. Pillin, A. Kervoelen, S. Bruzard, Valorization of olive husk flour as a filler for biocomposites based on poly(3- hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) effects of silane treatment, *Polym. Test.* 59 ,430-440, 2017.
- [20]: C. Idres. « Elaboration et caractérisation de biocomposites à base de polyesters bactériens renforcés de fibres d’Aloe Vera ». Mémoire de fin d’étude. Université de Bejaia, 2019.
- [21]: HL. Boudjema. « Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables ».Thèse doctorat. Université d’Oran 2, 2015-2016.
- [22] : S. Bakhouché et F. Mayout. « Matériaux biocomposites a matrice biopolymère renforcés par des fibres végétales : Relation structure-propriétés ». Mémoire master. Université de Bejaia, 2020.
- [23]: P. Wambua, J. Ivens, et I. Verpoest, Natural fibers: can they replace glass in fiber reinforced plastics *Composites Science and Technology*, 63(9), 1259-1264, 2003.

- [24]: c. Baley, A. Le Duigou, A. Bourmaud, et P. Davies, Influence of drying on the mechanical behavior of flax fibers and their unidirectional composites. *Composites Part A*, 43(8), 1226-1233, 2012.
- [25]: D.O. Stokke, Q.Wu et G.Han. Wood and natural fibers composites: 2013.
- [26]: S. A. Paul, K. Joseph, G. D. G. Mathew, L. A. Pothen, and S. Thomas. Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fiber and short banana fiber. *Composites Part A*, 41, 1380–1387, 2010.
- [27]: E. Afra, H. Yousefi, M.M. Hadilam et T. Nishino. Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from bagasse and softwood pulps. *Carbohydrate Polymers*, 97(2), 725-730, 2013.
- [28]: A. Sbiai, Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier: effet de l'oxydation au tempo sur les fibres. Thèse de doctorat, Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc, 2011.
- [29]: O. Faruk, A.K. Bledzki, H.-P. Fink et M. Sain. Biocomposites reinforced with natural fibers: *Progress in Polymer Science*, 37, 1552-1596, 2012.
- [30]: M.M. Thweet, K. Liao. Durability of barn boo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. *Composites Science and Technology*, 63(3-4), 375-387, 2003.
- [31]: K. Anbukarasi, et S. Kalaiselvam. Study of effect of fiber volume and dimension on mechanical, thermal, and water absorption behavior of luff a reinforced epoxy composites. *Materials and Design*, 66, 321-330, 2015.
- [32]: K.J. Wong, U. Nirmal, et B.K. Lim, Impact behavior of short and continuous Fiber-reinforced polyester composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29 (23), 3463-3474, 2010.
- [33]: E. Da Rosa zavareze, et A.R.G Da Días. Relation between structural anisotropy in natural fibers and mechanical properties in composites. *In* M.J. John, S. Thomas, *Natural Polymers: Composites*, 63-85). Royal Society of Chemistry, UK, 2012.
- [34]: K. Anbukarasi, et S. Kalaiselvam. Study of effect of fiber volume and dimension on mechanical, thermal, and water absorption behaviour of luffa reinforced epoxy composites. *Materials and Design*, 66, 321-330, 2015
- [35]: S.Y. Fu, Lauke, B. et, Y.W. May Strength of short fiber reinforced polymers. *In* Science and Engineering of Short Fibre Reinforced Polymer Composites, 2009.

- [36]: K. Oksman, M. Skrifvars, J.F. Selin. « Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites ». *Composites Science and Technology*. 63, 1317-1324, 2003.
- [37]: A. K. Bledzki, A. Jaszkievicz. « Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with naturel fibres – A comparative study to PP », *Composites science and technology*, vol.70, p. 1687–1696, 2010.
- [38]: P. Pan, B. Zhu, Kai Weihua, Iji Masatoshi, I. Yoshio, Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Bio-Based Green Composites Based on Poly (L-lactide) and Kenaf Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 1511–1520, 2007.
- [39] : N. Dehouche, C. Idres, M. Kaci, I. Zembouai, S. Bruzaud, Effects of various surface treatments on Aloe Vera fibers used as reinforcement in poly (3 hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) biocomposites *Polymer Degradation and Stability*, 175, 109131, 2020.
- [40]: FZ.Yahi. « Caractérisation physique d'une fibre végétale (le DISS) ».Mémoire de fin d'étude. Université de M'sila, 2016.
- [41]: H. El Omari. « Matériaux lignocellulosiques fonctionnels à partir a de plantes vavaces marocaines et de pâtes commerciales ». Thèse doctorat. Université du Québec à Trois-Rivières, 2016.
- [42]: N. Aboud, W.Allaoua. « Etude des Biocomposites à base de biopolymères/fibres végétales: Fibre de diss ». Mémoire master, Université de Bejaia, 2020.
- [43]: R. Harrache. « Elaboration et caractérisation à matrice polymère et à renfort végétal et nanométrie lamellaire ». Mémoire magister. Université de Sétif 1, 2015.
- [44]: P. Dacies, C. Marvan, O. Sire, C. Baley. Propriétés des fibres extraites des phanérogames marines (*ZOSTERA mina*), *revue des composites et des matériaux avancées*. 16 ,41- 48, 2006.
- [45]: Vi Vi Do Thi. « Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non ». Thèse doctorat. Université de Grenoble, 2011.
- [46]: M. ABIR. Etude de la production et de la caractérisation de composites bois Plastiques. Mémoire de maîtrise en génie chimique. Québec, CANADA, 2013.
- [47]: E. Twite-Kabamba, A. Mechraoui, D. Rodrigue. Rheological properties of polypropylene/hemp fiber composites. *Polymer Composites*, 30(10), 1401-1407, 2009.
- [48]: H. Mokhothu and M. J. John. Review on hygroscopic aging of cellulose fibers and their biocomposites. *Carbohydrate Polymers*, vol. 131, pp. 337–354, 2015.

- [49]: Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications, *Chem. Rev.* 110, 3479-3500, 2010.
- [50]: M. Ragoubi. Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré Nancy 1, 2010.
- [51]: K. Charle, C. morvan, J. Bréard, JP. Jernot, M. Gomina. Etude morphologique d'un composite naturel la fibre de lin. *Comp. Mater.* 16:11-24, 2006.
- [52]: I.Ben Amor, H.Rekik, H.Kaddami, M.Raihane, M.Arous, A.Kallel, studies of dielectric relaxation in natural fiber polymer composites, *journal of electrostatics.* 67717- 722, 2009.
- [53]: C. Baley, Y. Grohens, G. Levesque, F. Busnel, C. Pomel, and O. Sire. Influence des traitements chimiques sur les propriétés interfaciales et l'adhérence du système fibre de lin-résine polyester. *Matériaux*, pp. 1- 4, 2002.
- [54]: A. Bourmaud, C. Morvan. C. Baley. Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber. *Materials letters* 122, 159-161, 2010.
- [55]: Bourmaud, J. Beaugrand, DU. Shah, V. Placet, C. Baley. Towards the design of high-performance plant fibre composites *Progress in Materials Science.* 97, 347-408, 2018.
- [56]: T. Darmanin and F. Guittard. Superoleophobic surfaces with short fluorinated chains. *Soft Matter*, 9, 25. 5982, 2013.
- [57]: M. Liu, S. Wang, Z. Wei, Y. Song, and L. Jiang. Bioinspired design of a superoleophobic and low adhesive water/solid interface. *Advanced Materials*, vol. 21, no. 6, pp. 665-669, 2009.
- [58]: Q. Cheng, M. Li, Y. Zheng, B. Su, S. Wang, and L. Jiang. Janus interface materials: superhydrophobic air/solid interface and superoleophobic water/solid interface inspired by a lotus leaf. *Soft Matter*, vol. 7, no. 13, p. 5948, 2011.
- [59]: M.E.H. Bourahli. « Caractérisation d'un composite verre / époxy ».Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas-Sétif 1, 2014.
- [60]: N. Le Moigne, B. Otazaghine, S. Corn, H. Angellier-Coussy, A. Bergeret. *Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites: Fundamentals, Modifications and Characterisation.* Springer, 2018.
- [61]: J.R. Collier and, JB. Collier Process for obtaining cellulosic fiber bundles at least 2, 5 cm long from plant stalk rind. U.S, 1998.

- [62]: M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, and F. Cardona. Chemical treatments on plant based natural fibre reinforced polymer composites. 2012.
- [63]: M. Nouri, I. Griballah, M. Tahlaiti, F. Grondinet J. Beaugrand. Extraction végétale et caractérisations physicochimiques des fibres de Diss non traitées et prétraitées (*Ampelodesmos mauritanicus*), 2019.
- [64]: H Zergane, Saïd Abdi, Huan fei Xu Jemming Xiaoju Wang, Y Habibi , *Industrial Crops and Products*, 144, 112044, 2020
- [65]: M. Merzoud et M. F. Habita. « Elaboration de composite cimentaire à base de diss *Ampelodesma Mauritanica* ». *Afrique Science: Revue Internationale des Sciences et Technologie*, vol. 4, no 2, janv. 2008.
- [66]: I. Zaid, M. Merzoud A Benazzouk. Morphological and mineralogical analysis of treated Diss fibers and their effect on physico-mechanical characteristics of Diss concrete based on alternative binder. *Construction and Building Materials* , 307, 124-936, 2021
- [67]: F. Luzia, D. Pugliaa, F. Sarasinib, J. Tirillòb, G. Maffeib, A. Zuurrob, R. Lavecchiab, J.M. Kennya, L. Torrea. Valorization and extraction of cellulose nanocrystals from North African grass: *Ampelodesmos mauritanicus* (Diss). *Carbohydrate Polymers* 209, 328-337, 2019.
- [68]: A.K. Varma, P. Mondal. Physicochemical characterization and pyrolysis kinetic study of sugarcane bagasse using thermogravimetric analysis. *J. Energy Resour. Technol.* 138 052205, 2016.
- [69]: S. Ouajai, R.A. Shanks. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. *Polymer degradation and stability*, 89, 327-335, 2008.
- [70]: J. Gutierrez, F. Le Lay. Etude du vieillissement de composite verrerésine en milieu marin. Colloque « La construction navale en composites », 15, Paris, 7-9, 1992.
- [71]: M. Morreale, R. Scaffaro, A. Maio. La Mantia F.P. « Effect of adding wood flour to the physical properties of a biodegradable polymere », p 503-513. Vol 39, 2008.
- [72]: A. NegoudiAbdelhakim, S. Khinech. « Etude de comportement mécanique des composites biosourcés ». Mémoire master. Université d'Ouargla, 2015.
- [73]: J.D. Badia, T. Kittikorn, E. Strömberg, L. Santonja-Blasco, A. Martínez-Felipe, A. Ribes-Greus, M. Ek, S. Karlsson. Absorption d'eau et performances hydrothermales des biocomposites PHBV/sisal. *Polymer Degradation and Stability* 108, 166-174, 2014.

Résumé

L'utilisation des fibres végétales dans une matrice biopolymère confère aux biocomposites des propriétés performantes. Le but de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau biocomposite à matrice biopolymère (PHBV) renforcée par les fibres végétales de Diss par mélange fondu dans une extrudeuse bi-vis. Les résultats des différentes analyses physico-chimiques et mécaniques effectuées dans cette étude ont révélé que les fibres de Diss présentent une faible densité par rapport aux fibres végétales connues dans le domaine des matériaux biocomposites l'analyse IRTF des biocomposites comparés avec celle du PHBV vierge n'a montré aucune nouvelle bande d'absorption .ce qui indique aucun changement dans la structure chimique de la matrice PHBV apporté par l'ajout de fibres de Diss. Le caractère hydrophilyque de la fibre de Diss est responsable de l'augmentation du taux d'absorption d'eau des biocomposites. Néanmoins, le traitement chimique des fibres de Diss agit positivement sur l'hydrophilie de matériau. Enfin, des propriétés mécaniques des biocomposites PHBV/ fibres de Diss se sont avérées intéressantes. En effet, un transfert de contrainte assuré par les fibres de Diss qui possèdent des bonnes propriétés mécaniques.

Mots clés : Biocomposites, biopolymère, PHBV, Fibres végétales, propriétés.

Chapitre I :
Etude bibliographique

Chapitre II :
Matériels et méthodes

Chapitre III :
Résultats et discussions

Conclusion