

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université a. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés

## Mémoire

### EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie  
Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie des polymères

Présenté par

**HAMACHE Nabil**

**AITBRAHAM Amine**

*Thème*

**Etude des propriétés physico-mécaniques des bio-composites poly (acide lactique) /farine de caroube**

Soutenue le 04/07/2022

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
CHIBANI Nacera	M.C.A	Université de Bejaia	Président
HAMOUR Nora	M.C.A	Université de Bejaia	Examinateur
IHAMOUCHEN Chadia	M.C.A	Université de Bejaia	Encadrant
AZZEGAGH Assia	Doctorante	Université de Bejaia	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2021/2022

## Remerciements

*Avant toute chose on tient à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir donnée la force la patience et le courage pour réaliser ce travail.*

- *NOUS tenons d'abord à exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur **Dr. IHAMOUCHEM Chadia** pour l'honneur qu'elle nous a fait de nous avoir encadrées, pour sa disponibilité, son suivi quotidien, son aide précieuse et son soutien et tous particulièrement pour la patience et la confiance qu'ils nous ont témoigné tous au long de ce travail.*
- *Nous tenons à remercier Mme CHIBANI ET Mme HAMOURD e nous avoir fait l'honneur de présider et d'examiner de notre travail.*
- *Nous exprimons aussi nos sincères remerciements et notre profonde gratitude à Mme AZZEGAGH **Assia** pour le temps précieux et l'intention qu'elle nous ait consacrée en dépit de ses nombreuses taches.*
- *Un grand merci aux ingénieurs et techniciens de notre département.*

## ***Dédicaces***

***Je dédie ce travail :***

***A mes très chers parents***

***A mon frère (rayane)***

***A ma seoure (asma)***

***A mes chères amis (kamilia, mustapha, zindine, salim, smail, nassim, waccim, samir, massi et youva)***

***A toute la famille aitbraham***

***A tous ceux qui me sont chers***

***A mon binôme nabil et sa famille***

***A toutes la promotion Polymère 2022***

***Amine***

***Dédicaces***

***Je dédie ce travail :***

***A mes très chers parents***

***A mes frères***

***A mes sœurs***

***A mes chères amis***

***A toute la famille hamache***

***A tous ceux qui me sont chers***

***A mon binôme amine et sa famille***

***A toutes la promotion Polymère***

***Nabil***

## Abréviations

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

**FC** : Farine de caroube.

**F0** : PLA vierge.

**F10** : PLA non traitée à 10 %.

**F20** : PLA non traitée à 20%.

**F30** : PLA non traitée à 30 %.

**F10T** : PLA traitée à 10 %.

**F20T** : PLA traitée à 20 %.

**F30T** : PLA non traitée à 30 %.

**PLLA** : Polymère contenant exclusivement soit l'acide (L)-lactique.

**PDLA**: L'acide (D)-lactique (PDLA)

**PLA-g-MA** : poly (acide lactique) greffé sur l'anhydride maléique.

**CMO** : Composite à matrice organique.

**MA** : Anhydride maléique.

**IRTF** : Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier.

**DSC** : Analyse enthalpique différentielle.

**DTG** : Dérivé perte de masse.

**ATG** : Analyse thermogravimétrique.

**PS** : Polystyrène.

**PET** : Polyéthylène téréphtalate.

**PE** : Polyéthylène.

**PP** : Polypropylène.

**TD** : Thermodurcissable.

**TP** : Thermoplastique.

**T<sub>F</sub>** : Température de fusion.

**T<sub>g</sub>** : Température de transition vitreuse.

**T<sub>c</sub>** : Température de cristallinité.

**ΔH<sub>f</sub>** : Enthalpie de fusion.

**ΔH<sub>c</sub>** : Enthalpie de cristallinité.

**X(%)** : Taux de cristallinité.

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau II.1</b> : Caractéristiques physico-chimiques de PLA .....	<b>14</b>
<b>Tableau II.2</b> : Quelques propriétés du PLA selon la chiralité.....	<b>15</b>
<b>Tableau II.3</b> : Comparaison des propriétés mécaniques du PLA, du PS et du PET .....	<b>15</b>
<b>Tableau II.4</b> : Principales caractéristique physico-chimiques du PLA.....	<b>22</b>
<b>Tableau II.5</b> : Compositions des différentes formulations.....	<b>23</b>
<b>Tableau III.6</b> : Résultats thermiques de l'ATG /DTG du PLA et PLA/FC .....	<b>33</b>
<b>Tableau III.7</b> : Résultats de la DSC pour les formulations PLA/ FC .....	<b>34</b>

## *Liste des figures*

<b>Figure I.1</b> : Constituant d'un matériau composite.....	<b>3</b>
<b>Figure I.2</b> : Différents types de renfort .....	<b>6</b>
<b>Figure I.3</b> : Classification des fibres naturelles.....	<b>7</b>
<b>Figure I. 4</b> : Exemples de charges utilisées dans les CMO : (a) microbilles de verre, (b) noir de carbone, (c) silice.....	<b>8</b>
<b>Figure I.5</b> : Structure moléculaire du Poly (acide lactique) PLA.....	<b>10</b>
<b>Figure I.6</b> : Cycle de vie du PLA .....	<b>11</b>
<b>Figure I.7</b> : Stéréo-isomères de l'acide lactique.....	<b>11</b>
<b>Figure I.8</b> : Les trois isomères du lactide .....	<b>12</b>
<b>Figure I.9</b> : Différentes voies de synthèse du PLA .....	<b>12</b>
<b>Figure I.10</b> : Synthèse du PLA.....	<b>14</b>
<b>Figures I.11</b> : L'arbre du caroubier. ....	<b>19</b>
<b>Figure I .12</b> : Les gousses de caroubier. ....	<b>19</b>
<b>Figure I .13</b> : Farine de la caroube .....	<b>21</b>
<b>Figure II .14</b> : Poudre de caroube .....	<b>22</b>
<b>Figure II .15</b> : a) Photos de la mini extrudeuse, b) Chambre à four de l'extrudeuse.....	<b>24</b>
<b>Figure II.16</b> : Photo d'une presse hydraulique utilisée pour la préparation des plaques.....	<b>24</b>
<b>Figure II.17</b> : Machine d'analyse thermogravimétrique .....	<b>25</b>
<b>Figure III.18</b> : Spectres IRTF du PLA et des composites chargés à 20 et 30 % de la farine de caroube .....	<b>27</b>
<b>Figure III.19</b> : Spectres IRTF des composites F10, F20 et F30 non traités et traités .....	<b>29</b>
<b>Figure III.20</b> : Thermogrammes TG du PLA et des Composites F20, F30 non traités .....	<b>30</b>
<b>Figure III.21</b> : Thermogrammes DTG du PLA et des Composites F20, F30 non traités .....	<b>30</b>
<b>Figure III.22</b> : Thermogrammes TG et DTG des composite F20 .....	<b>32</b>
<b>Figure III.23</b> : Thermogrammes TG et DTG des composite F30 .....	<b>32</b>
<b>Figure III.24</b> : Thermogrammes DSC du PLA et du composite chargé à 20 % de charge non traités et traités.....	<b>33</b>

**Figure III.25** : Evolution du taux de cristallinité du PLA et du composite F20 non traité et traité..... **35**

## SOMMAIRE

Remerciements .....	i
Liste des tableaux .....	ix
Liste des figures.....	x
Liste des d'abréviations.....	xii
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>I. 1.Biocomposites.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.1. Introduction.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2. Définition d'un composite .....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.3. Historique .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.4. Principaux constituants .....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.4.1. Matrice.....</b>	<b>4</b>
<b>I.1.4.1.1. Matrices minérales.....</b>	<b>4</b>
<b>a. Céramiques .....</b>	<b>4</b>
<b>b. Métalliques .....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.4.1.2. Matrice organiques .....</b>	<b>5</b>
<b>a. Thermoplastiques .....</b>	<b>5</b>
<b>b. Thermodurcissables.....</b>	<b>5</b>
<b>c. Elastomères .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.4.2. Renforts .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.4.2.1. Fibres naturelles.....</b>	<b>7</b>
<b>I.1.4.3. Charges et Additifs .....</b>	<b>7</b>
<b>a. Charges .....</b>	<b>7</b>
<b>b. Additifs.....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.5. Rôle de l'architecture du renfort.....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.6. Interface fibre/ matrice .....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.6.1. Modifications Physiques .....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.6.2. Modifications chimiques.....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.6.2.1 Exemple, traitement par agent de couplage .....</b>	<b>9</b>
<b>I.2. Poly (acide lactique) PLA.....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.1. Définition .....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.2. Structure chimique .....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.3. Synthèse du PLA.....</b>	<b>11</b>

<b>I.2.3.1.</b>	La polycondensation directe de l'acide lactique .....	<b>12</b>
<b>I.2.3.2.</b>	Polycondensation azéotropique.....	<b>12</b>
<b>I.2.3.3.</b>	Polymérisation à l'état solide.....	<b>12</b>
<b>I.2.3.4.</b>	La polymérisation par ouverture du cycle.....	<b>12</b>
<b>I.2.4.</b>	<b>Propriétés du PLA .....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.4.1.</b>	Propriétés physico-chimiques .....	<b>13</b>
<b>I.2.4.2.</b>	Propriétés Thermiques .....	<b>14</b>
<b>I.2.4.3.</b>	Propriétés mécaniques.....	<b>14</b>
<b>I.2.4.4.</b>	Propriétés rhéologique .....	<b>15</b>
<b>I.2.5.</b>	<b>Application de PLA .....</b>	<b>15</b>
<b>I.2.5.1.</b>	En biomédical .....	<b>15</b>
<b>I.2.5.2.</b>	En emballage.....	<b>15</b>
<b>I.2.5.3.</b>	En automobile .....	<b>15</b>
<b>I.2.5.4.</b>	En électronique .....	<b>16</b>
<b>I.2.5.5.</b>	En construction .....	<b>16</b>
<b>I.3.</b>	<b>Farine de la caroube .....</b>	<b>16</b>
<b>I.3.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>16</b>
<b>I.3.2.</b>	<b>Historique .....</b>	<b>16</b>
<b>I.3.3.</b>	<b>Caroubier.....</b>	<b>17</b>
<b>I.3.4.</b>	<b>Les gousses.....</b>	<b>18</b>
<b>I.3.5.</b>	<b>Applications.....</b>	<b>19</b>
<b>I.3.5.1.</b>	Domaine alimentaire.....	<b>19</b>
<b>I.3.5.2.</b>	Domaine médicale.....	<b>19</b>
<b>I.3.5.3.</b>	Domaine cosmétique.....	<b>19</b>
<b>I.3.5.4.</b>	Domaine Chimique .....	<b>19</b>
<b>I.3.6.</b>	<b>Obtention de la farine de caroube .....</b>	<b>19</b>
<b>I.3.7</b>	<b>Composition chimique de la caroube .....</b>	<b>20</b>

## **Chapitre II : Matériaux utilisés et Techniques de caractérisation**

<b>II.1.</b>	<b>Matériaux utilisés .....</b>	<b>21</b>
<b>II.1.1.</b>	Poly (acide lactique) (PLA) .....	<b>21</b>
<b>II.1.2.</b>	Farine de caroube.....	<b>21</b>
<b>II.1.3.</b>	Agent compatibilisant (PLA-g-MA).....	<b>22</b>

<b>II.2. Techniques expérimentales.....</b>	<b>22</b>
<b>II.2. Elaboration des biocomposites PLA /farine de caroube.....</b>	<b>22</b>
II.2.1. Formulations.....	22
II.2.2. Extrusion.....	22
II.2.3. Moulage par compression.....	23
<b>II.3. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>24</b>
II.3.1. Analyse structurale par IRTF .....	24
II.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) .....	25
II.3.3. Analyse enthalpique différentiel (DSC) .....	25

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

<b>III.1. Analyse spectroscopique par Infrarouge à Transformée de Fourier.....</b>	<b>26</b>
III.1.1. Effet de la charge.....	27
III.1.2. Effet du traitement.....	27
<b>III.2. Analyses thermogravimétrique .....</b>	<b>29</b>
III.2.1. L'effet de charge .....	29
III.2.1. L'effet du traitement.....	31
<b>III.3. Analyse enthalpique différentielle (DSC) .....</b>	<b>32</b>
III.3.1. Taux de cristallinité .....	33
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>35</b>
Références bibliographiques	
Résumé	

# INTRODUCTION GENERALE

---

## INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, les plastiques sont dans la vie de chacun et ils sont utilisés dans plusieurs domaines, il sera difficile de s'en passer. Mais au-delà de leur de nombreux avantages, ils créent une énorme quantité de déchets et causent d'énormes problèmes liées à leur traitement de fin de vie [1]. En raison de ces préoccupations environnementales, les autorités encouragent fortement le développement de nouveaux concepts Dit "écologique" ou "durable", incluant le développement de matériaux issus de sources renouvelables à partir de la biomasse pour une meilleure gestion des ressources naturelles. Ainsi, de nouveaux matériaux appelés matériaux biocomposites ont vu le jour [1]. Dans le cadre de ces biomatériaux, bioplastiques les produits biodégradables sont une solution en eux-mêmes et peuvent résoudre les problèmes de déchets de plastiques surtout en raison de leur capacité à se dégrader naturelle par des micro-organismes, de leurs faibles taux d'émission et de gaz à effet de serre, qui offrent des avantages distincts par rapport aux plastiques conventionnels [1].

Le PLA est l'un des bioplastiques, de la famille des polyesters aliphatiques, qui est obtenu par fermentation de sucre ou d'amidon car il est largement utilisé dans des applications biomédicales, en particulier pour sa biocompatibilité, biodégradabilité et non-Toxicité pour les humains et l'environnement. Mais en raison de certaines de ses propriétés telles que sa rigidité, sa capacité à s'hydrolyser rapidement et son coût estimé souvent trop élevés constituent des serrures et un freine à son développement et considérées comme encore faibles pour pouvoir remplacer les polymères synthétique dans leur totalité. Pour pallier ces lacunes, les différentes propriétés de ce biopolymère sont améliorées, soit en le mélange avec d'autres polymères, soit en incorporant un renforcement naturel, permettant ainsi le développement des biocomposites [1].

Les biocomposites sont des composites dont au moins l'un de ses constituant est issue de la biomasse ou les deux à la fois. L'utilisation des fibres végétales ont reçu une attention croissante, tant auprès du monde universitaire que de diverses industries. Elles contribuent à améliorer la résistance mécanique des matériaux polymères certes, mais là aussi les recherches scientifiques sont indéniables, sur le fait que ces charges végétales conduisent à une faible adhésion interfaciale fibres-matrice, causé principalement par une faible stabilité dimensionnelle, leur forte hygroscopie, leur dégradation thermique limitée à 200°C et leur caractère antagoniste [2]. Dès lors, des traitements physicochimiques s'imposent dans le but

## INTRODUCTION GENERALE

---

d'améliorer l'adhésion fibre/matrice par la création de liaisons qui n'existaient pas jusqu'alors et abaisser le caractère hydrophile des charges naturelles.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre étude qui consiste à l'élaboration d'un matériau biocomposite à matrice biodégradable qui est le polyacide lactique (PLA) qui sera renforcé par la farine de caroube (FC). Et pour mettre en évidence l'incompatibilité entre le PLA et la farine de caroube un agent compatibilisant « PLA-g-MA » a été utilisé.

Le choix de la farine de caroube a été fait, en raison de l'abondance de cette matière qui est issue du caroubier, arbre emblématique méditerranéen, originaire des zones côtières. Riche en glucides et en composés bioactifs, la farine de caroube est très utilisée dans le domaine alimentaires, ce qui rend nécessaire la promotion de son utilisation [3].

Ce travail est subdivisé en trois chapitres, le premier est consacré à la synthèse bibliographique sur les matériaux composites (définition, constituants, classification, propriétés, applications,...). Dans le deuxième chapitre nous avons développé différents matériaux utilisés, les modes opératoires suivis et les techniques de caractérisation effectuées. Le chapitre trois a été réservé aux résultats et discussions. Une conclusion générale et quelques perspectives viendront clôturer ce travail.

# CHAPITRE I

---

## Chapitre I : Etat d'art sur les biocomposites.

### I. 1. Biocomposites

#### I.1.1. Introduction

Le développement de nouveaux matériaux dépend des besoins de l'utilisateur car ils veulent toujours plus de matériaux performants, plus économiques et avec une durée de vie plus longue ainsi, les chercheurs sont souvent amenés à optimiser des solutions déjà utilisées, mais dans certains cas ils doivent repenser le problème et envisager de « nouveaux matériaux ». En effet, on ne découvre plus de nouvelles matières, on a créé de nouvelles combinaisons de matières. L'un des résultats de cette association est le résultat dans les composites, qui font l'objet de notre étude.

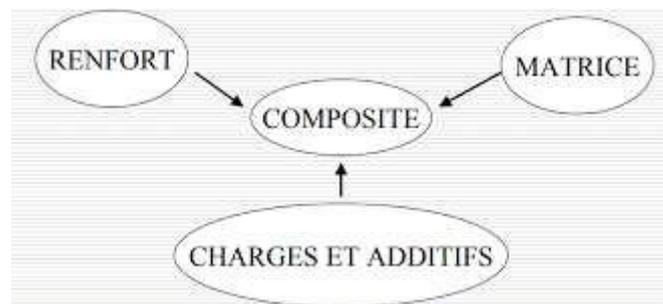
#### I.1.2. Définition d'un composite

Les composites sont généralement constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de natures différentes réalisé en permettant de finir dans un matériau aux propriétés qu'aucun de ces composants ne peut prendre seul.

Ces matériaux sont constitués d'une ou plusieurs phases discontinues appelées renfort réparties dans une phase continue nommée matrice [4]

Un biocomposite est un matériau composite dont l'une des parties au moins, renfort ou matrice, est issue de ressources renouvelables. Les biocomposites sont caractérisés par :

- La matrice pétrochimique est remplacée par une matrice biodégradable végétale ou animale.
- les renforts synthétiques (fibres de verre, fibres de carbone, ...) sont remplacés par des charges naturelles (chanvre, lin, sisal, jute, etc.) [5]



**Figure I.1 :** Constituant d'un matériau composite.

## **I.1.3. Historique**

Par rapport à l'histoire humaine, l'appellation « matériau composite » est très récente. Pourtant, ces types de matériaux semblent exister depuis longtemps, bien que sous une forme différente de celle connue depuis le 20<sup>ème</sup> siècle [6]. Les matériaux composites les plus primitives sont les briques, constitués de paille et de boue combinés ensemble.

À travers les époques, les sociétés ont souvent utilisé des mélanges qui se confondent avec des matériaux composites. Il y a par exemple le bitume renforcé par de la paille hachée en Mésopotamie (au 3<sup>ème</sup> millénaire) utilisé pour entre autres imperméabiliser les sols et pour étancher les coques des bateaux. Il y a également du mortier romain, un mélange de chaux éteinte, d'eau et de sable avec des renforts en tuileaux pliés ou cailloux. Le but de ces mélanges est la création d'un matériau avec de meilleures propriétés [7].

## **I.1.4. Principaux constituants**

### **I.1.4.1. Matrice**

La matrice est l'un des deux composants principaux avec l'armature d'un matériau composite. C'est le terme pour désigner une résine polymérique dont le rôle est d'entretenir les renforts et assurer leur cohésion et leur protection. Elle permet également la transmission des efforts mécaniques au renfort. Les matrices sont généralement uniformes et isotropes ; on distingue les matrices : Minérales et organiques [9].

#### **I.1.4.1.1. Matrices minérales**

##### **a. Céramiques**

Les matériaux composites à matrice céramique ont été développés pour une utilisation dans des conditions extrêmes : haute température, environnement oxydant, sous contraintes mécaniques et même radiations. Ils sont actuellement à l'étude pour de futures applications dans l'industrie nucléaire. [10]

Avec les céramiques composites, on dispose d'un matériau qui ne possède plus d'importants inconvénients de la céramique technique conventionnelle, c'est-à-dire sa faible résistance à la rupture et sa grande sensibilité aux chocs thermiques. Les développements d'applications se sont par suite concentrés sur des domaines nécessitant la fiabilité : aux hautes températures, inaccessibles aux métaux, et dans des conditions abrasives. Les centres d'intérêt principaux suivants se sont révélés dans les recherches et applications [10] :

- Systèmes de protection thermique pour les véhicules spatiaux, qui à la rentrée dans l'atmosphère, sont soumis à de hautes tensions thermiques et vibrations.

# CHAPITRE I

---

- Composants de turbines à gaz dans les chambres de combustion.
- Disques de freins pour freins à disque, très sollicités, et soumis sur leur surface de frottement à des conditions de choc thermique extrêmes.
- Composants pour paliers une forte corrosion et abrasion.

## **b. Métalliques**

Pour gagner une certaine rentabilité technique (et économique), les matériaux composites doivent rester suffisamment légers, ce qui conduit à utiliser des métaux légers comme matrice. L'aluminium et ses alliages sont donc de bons candidats, suivis du magnésium et du titane et de leurs alliages respectifs. Les composites à matrice métallique se sont développés rapidement depuis leur introduction dans les années 1960, et leurs prix relativement élevés ont limité leurs principales applications dans l'aérospatiale. Il a fallu attendre les années 1980 pour permettre d'envisager d'autres domaines d'application. Aujourd'hui, les concepteurs des secteurs de l'automobile, de l'électronique et des loisirs, en raison de leur capacité à répondre à des exigences mécaniques spécifiques doivent fabriquer des composites dans la mesure où ils doivent assurer une bonne cohésion matrice/renfort et avoir simultanément une fluidité suffisante pendant l'imprégnation des renforts et une température de fusion de la matrice peu élevée, pour ne pas détériorer les renforts. Les composites à matrices métalliques sont souvent mis en forme par moulage sous pression [11].

### **I.1.4.1.2. Matrice organiques**

#### **a. Thermoplastiques**

Les thermoplastiques (TP) sont des macromolécules généralement solubles, linéaires ou légèrement ramifiées, amorphes ou semi cristallins, recyclables et fusibles à haute température. Les thermoplastiques présentent le plus grand tonnage en termes de production à cause de leur facilité de mise en œuvre et des faibles coûts. Les résines thermoplastiques les plus courantes sont : le polystyrène (PS), le polyéthylène (PE), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polypropylène (pp)) Leur recyclabilité et leur thermo-réversibilité constituent l'un des grands avantages qui prend de plus en plus d'importance de nos jours [12].

#### **b. Thermodurcissables**

Les thermodurcissables (TD) sont des polymères qui ont la grandeur d'un nœud tridimensionnel et qui ne peuvent être mis en dimension qu'une singulière fois intégralement, ils sont infusible et non recyclable, leur transformation est irréversible [13]. Leur polymérisation se fait par l'ajout d'un durcisseur, ce qui entraîne une réticulation des chaînes.

# CHAPITRE I

Les plus connus sous les polyesters insaturés, les résines époxydes, les résines phénoliques, les aminoplastes,...etc.) [14].

## c. Elastomères

Les élastomères sont des polymères de haute masse moléculaire et à chaînes quasiment linéaires qui forment occasionnellement des ponts entre elles. Le nombre de ponts doit rester faible pour leur donner la caractéristique d'élasticité qui leurs permettra de supporter de très grandes déformations (100%), totalement réversibles [15]. Le terme élastomère désigne ainsi tous les caoutchoucs synthétiques [16].

En effet, le caoutchouc naturel a été le premier élastomère connu, il est obtenu à partir du latex, un liquide blanc ou jaune sécrété par certains végétaux dont le *l'hevea brasiliensis*. La solution de latex donne environ 36 à 40 % d'extrait sec dont 92 % de caoutchouc [17].

## I.1.4.2. Renforts

Les renforts sont des armatures, des squelettes qui supportent les efforts mécaniques, ce qui permet d'améliorer la résistance et la rigidité des matériaux composites, Ils se présentent sous différentes formes : Filamenteux, des particules courtes ou longues, fibres continues qui fournissent au matériau un effet de traînée directionnelle [18]. Les caractéristiques recherchées par les renforts sont : propriétés mécaniques élevées, faible densité, bonne compatibilité avec la résine polymérique, facile à mettre en œuvre et à faible coût. Selon leur utilisation, les renforts peuvent provenir de différentes sources [19].

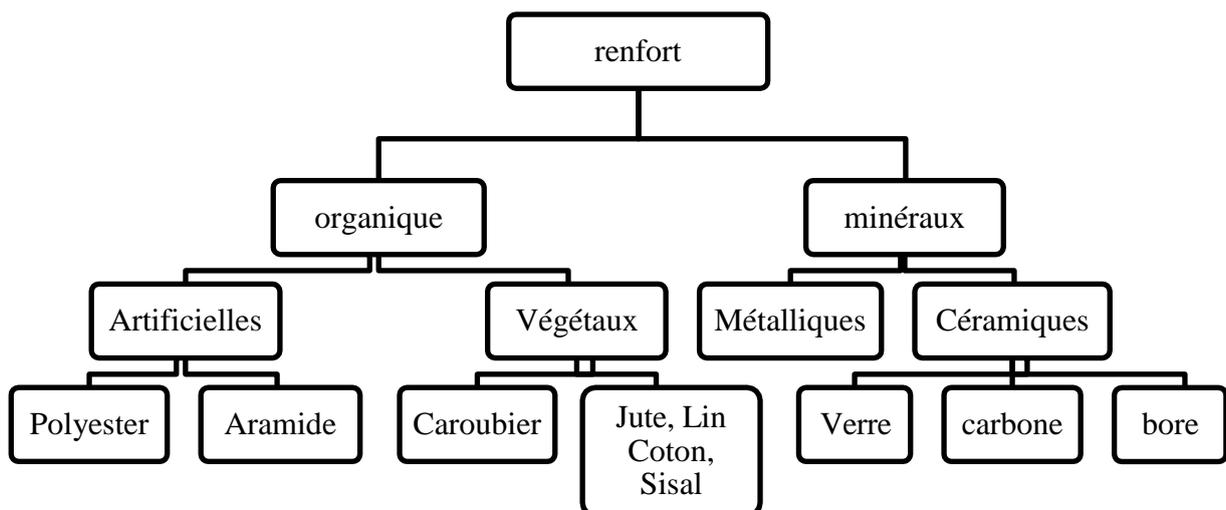
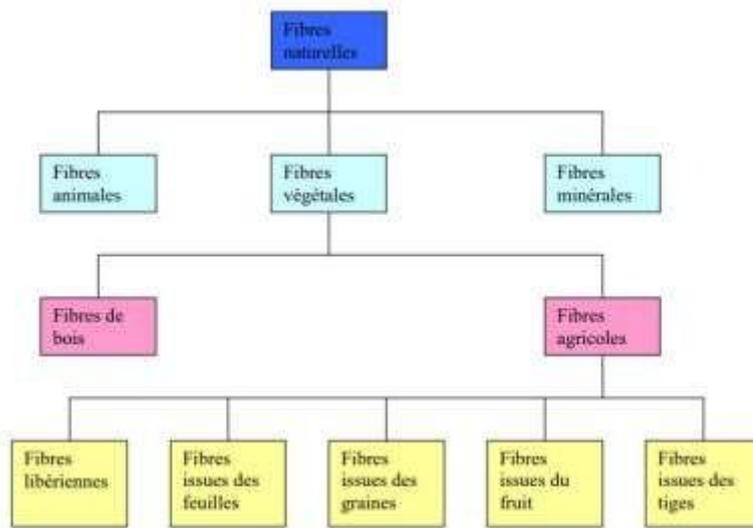


Figure I.2 : Différents types de renfort.

# CHAPITRE I

## I.1.4.2.1. Fibres naturelles

Les fibres naturelles sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et d'argile étaient mélangés pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les composites renforcés de fibres naturelles ont reçu une attention croissante. Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement ou comme charges [20].



**Figure I.3 :** Classification des fibres naturelles.

Les fibres naturelles possèdent principalement de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine; il y'a aussi, en faible proportion, des constituants extractibles comme les protéines ou encore des composés inorganiques. La proportion d'holocellulose (comprenant la cellulose et l'hémicellulose) et de lignine varie selon l'âge du végétal, des conditions climatiques et bien sûr de la nature des fibres [21].

## I.1.4.3. Charges et Additifs

Des charges et additifs sont ajoutés au composite afin de lui conférer de nouvelles propriétés et, ainsi, de lui permettre de remplir davantage de fonctions techniques. De manière générale, les charges et additifs jouent un rôle essentiel dans l'obtention des propriétés des polymères, qu'ils soient utilisés seuls ou comme matrices de composites ; il en existe de très nombreux types.

### a. Charges

Les charges sont des particules solides que l'on disperse au sein de la matrice. Elles peuvent être minérales, organiques (végétales ou synthétiques) ou métalliques [22]. On peut citer :

# CHAPITRE I

---

- Microbilles de verre, améliorent la tenue en compression tout en allégeant la matrice.
- Noir de carbone utilisé comme pigment noir, comme barrière anti-UV et antioxydant.
- Particules de silice pour un isolantement thermiquement, électriquement et acoustiquement, et diminuer son retrait au moulage... .
- Poudres ou paillettes métalliques pour augmenter la conductivité électrique et thermique et améliorer son usinabilité, sa résistance aux chocs ou à l'abrasion... .
- Billes thermoplastiques ajoutées dans les matrices thermodurcissables, pour améliorer leur ductilité et donc leur résistance à la fissuration.



**Figure I. 4 :** Exemples de charges utilisées dans les CMO : (a) microbilles de verre, (b) noir de carbone, (c) silice.

## **b. Additifs**

Les additifs possibles sont encore plus nombreux. Une classe d'additifs que l'on rencontre systématiquement est celle des agents d'interface, que l'on dépose sur les fibres pour les faire adhérer à la matrice. On rencontre également :

- Des stabilisants, qui retardent les dégradations dues à l'oxygène, aux UV ou encore à l'ozone.
- Des ignifugeants ou retardateurs de flamme (la plupart des polymères sont inflammables !).
- Des agents de démoulage.

Il est ainsi possible de conférer de nombreuses fonctions techniques au composite, et d'adapter finement ses propriétés aux besoins du concepteur [23].

### **I.1.5. Rôle de l'architecture du renfort**

Les renforts contribuent fondamentalement à la rigidité du composite. Ces renforts doivent donc, idéalement et en l'absence d'autres contraintes, être placés dans les directions des sollicitations extérieures que rencontrera la structure. L'orientation des renforts dans des

directions privilégiées peut être réalisée à partir de différentes architectures de renforts, allant des renforts placés dans une seule direction, dite unidirectionnels, à des bidirectionnels (tissés, tressés, ...) et enfin des renforts multiaxiaux. Tous ces renforts sont commercialisés sous forme de nappes et l'orientation des fibres est obtenue lors de l'élaboration de la structure [24,25].

## **I.1.6. Interface fibre/ matrice**

Les connaissances sur le comportement mécanique de l'interface fibre/matrice restent limitées. De plus, la différence de propriété entre la fibre hydrophile et la matrice hydrophobe peut causer des défauts au niveau de l'interface. Il est donc important de caractériser finement la décohésion à l'interface au cours d'une sollicitation. Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature, elles sont généralement très complexes à mettre en œuvre et sont coûteuses. Donc il est essentiel de traiter la fibre ou la matrice par différents traitements pouvant être classés en deux catégories physiques et chimiques et le but de ces méthodes est de conférer au renfort et à la matrice des fonctions hydrophobes et hydrophiles respectivement afin d'obtenir un biocomposite avec de bonnes performances [25].

### **I.1.6.1. Modifications Physiques**

Ces dernières ne contribuent pas aux changements de la composition chimique mais, modifient l'énergie de surface des fibres comme : le traitement Corona, les traitements par plasma froid, et traitement sous rayons gamma [26].

### **I.1.6.2. Modifications chimiques**

Ici le traitement modifie la composition chimique et la surface des fibres pour améliorer le mouillage des fibres par la matrice par création des liaisons chimiques. Le but de ces liaisons chimiques est de former une interface durable qui résisterait aux agressions de l'environnement. Le choix du traitement se fait en fonction de la nature des fibres, et ils sont divers [26].

#### **I.1.6.2.1 Exemple, traitement par agent de couplage**

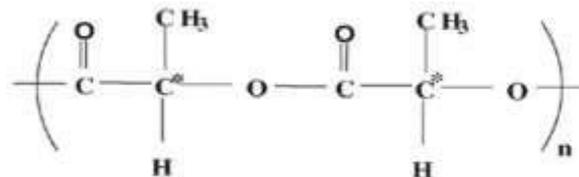
La surface de la fibre est traitée avec des composés qui forment des ponts de liaison chimique entre la fibre et la matrice. Les agents de couplage sont divisés en trois groupes : organiques, inorganiques et organiques-inorganiques. Les plus populaires sont les isocyanates et les copolymères d'anhydride modifiés tels que le polypropylène greffé à l'anhydride maléique (PP-g-AM) et l'anhydride acétique [27].

# CHAPITRE I

## I.2. Poly (acide lactique) PLA

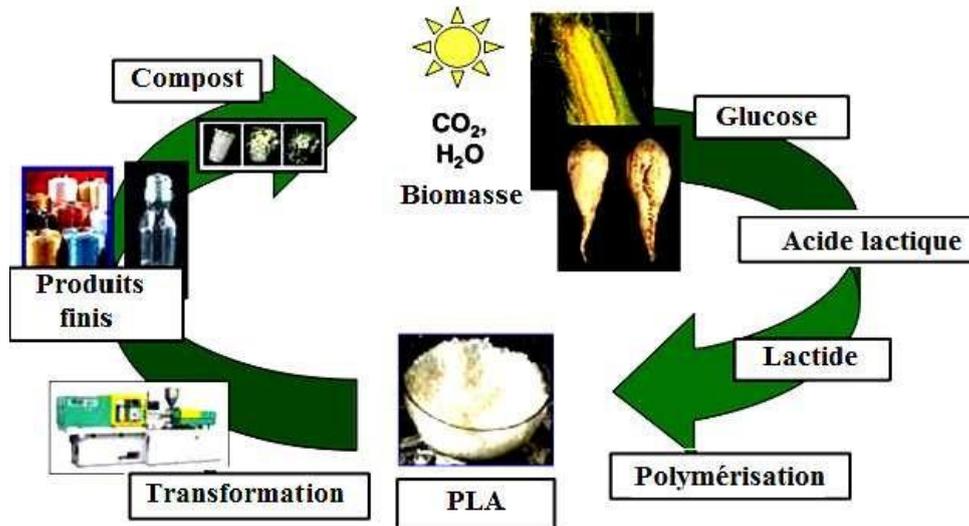
### I.2.1. Définition

L'acide polylactique, ou polylactide, appartient à la famille des polyesters aliphatiques synthétisés habituellement à partir d'acide 2-hydroxypropanoïque. C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné [28]. La structure moléculaire du PLA est présentée schématiquement en la figure I.5.



**Figure I.5 :** Structure moléculaire du Poly (acide lactique) PLA.

L'acide lactique, ou acide 2-hydroxypropanoïque, est issu de la fermentation des sucres ou de l'amidon provenant d'agro-ressources telles que le maïs, la canne à sucre, la pomme de terre ou la betterave. Il s'agit d'une molécule chirale. La figure II.1.2 montre le cycle de vie de PLA dans la nature [28].



**Figure I.6 :** Cycle de vie du PLA.

### I.2.2. Structure chimique

L'acide lactique, monomère du PLA, est un acide carboxylique hydroxylé de formule ( $C_3H_6O_3$ ). L'atome de carbone 2 portant le groupe hydroxyle est asymétrique rendant la molécule d'acide lactique chirale. Il se présente donc sous forme de deux énantiomères [29].

# CHAPITRE I

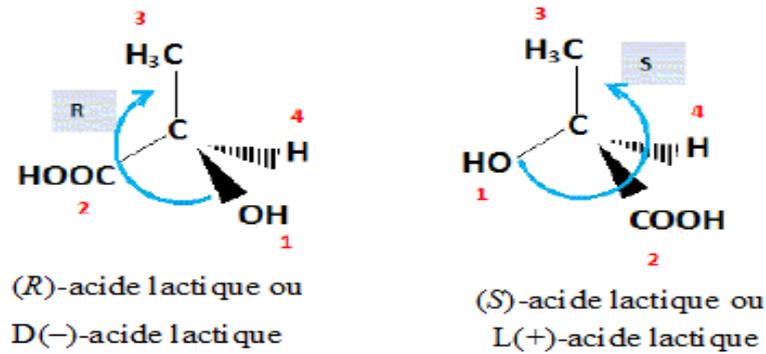


Figure I.7: Stéréo-isomères de l'acide lactique.

Selon la dimérisation (condensation de deux unités monomères), trois configurations différentes peuvent être observées : LL (L-lactide), DD (D-lactide) ou LD (mésolactide) qui est sans activité optique, voir la figure I.8 [30].

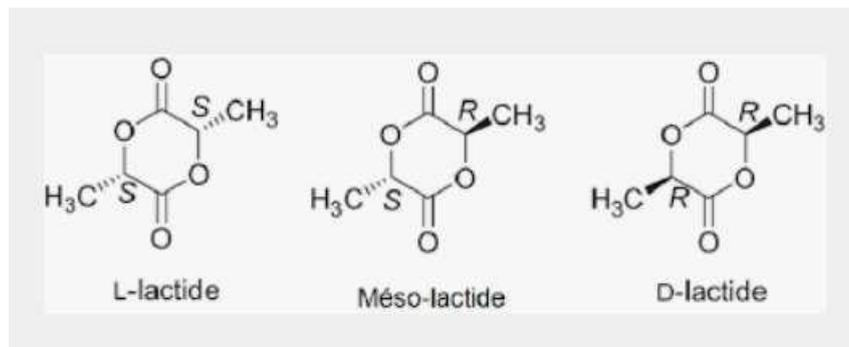


Figure I.8 : Les trois isomères du lactide.

## I.2.3. Synthèse du PLA

La synthèse du PLA peut se faire selon l'organigramme suivant :

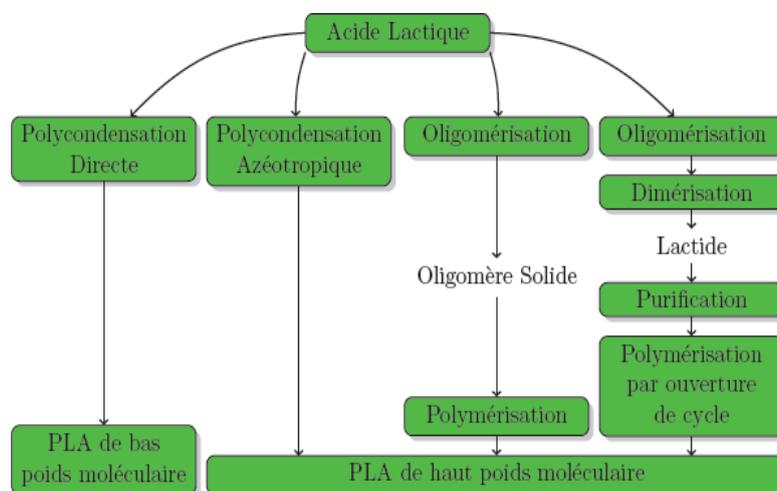


Figure I.9 : Différentes voies de synthèse du PLA.

## **I.2.3.1. La polycondensation directe de l'acide lactique**

A été révélée par Carothers lors de la toute première synthèse du PLA. Elle fait intervenir une réaction d'estérification nécessitant un solvant, un système sous haute pression et des monomères d'une très grande pureté, afin d'éviter la formation de produits secondaires. Cependant, comme toute polymérisation par étape, la polycondensation de l'acide lactique nécessite du temps en raison de la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur. Dès lors, il est nécessaire d'avoir recours à des agents de couplage ou des additifs favorisant l'estérification, ce qui entraîne un coût important [31].

## **I.2.3.2. Polycondensation azéotropique**

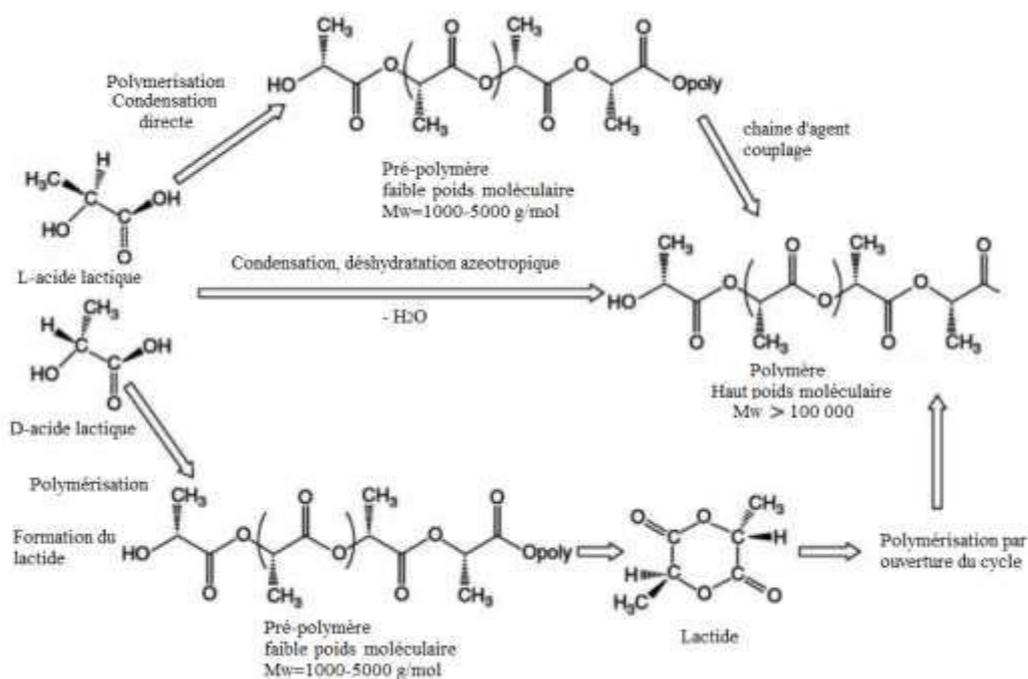
Dans cette méthode, l'acide lactique est directement condensé en un polymère de haute masse moléculaire (plusieurs centaines de milliers de g/mol) grâce à l'équilibre entre le monomère et le polymère qui est géré au sein d'un solvant organique. Le principal avantage est d'éviter les phénomènes de dépolymérisation et de racémisation (transformation d'un énantiomère en mélange racémique correspondant) en travaillant à une température de réaction inférieure à la température de fusion [32].

## **I.2.3.3. Polymérisation à l'état solide**

Un pré-polymère de faible masse molaire est produit par polycondensation de l'acide lactique, ensuite ce dernier est chauffé. La réaction de polymérisation a alors lieu essentiellement dans les zones amorphes du PLA. La température étant inférieure à la température de fusion du polymère, les réactions parasites et la dégradation sont fortement réduites. Enfin la réaction ne nécessitant aucun solvant, cette méthode possède comme principal atout d'avoir une très faible empreinte environnementale [32].

## **I.2.3.4. La polymérisation par ouverture du cycle**

C'est la méthode la plus utilisée par les grands producteurs de PLA, car elle permet de produire industriellement des PLA de masses moléculaires élevées et à moindre coût. Dans un premier temps, un prépolymère est produit par polycondensation de l'acide lactique sous vide à haute température ; puis le lactide est obtenu par dépolymérisation catalytique de ces chaînes courtes de PLA sous pression réduite [31]. On obtient alors un mélange de différents dimères cycliques : le L-lactide, le D-lactide et le méso-lactide. Les différents pourcentages des isomères de lactide formés dépendent de l'isomère d'acide lactique, de la température et du catalyseur utilisé [33].



**Figure I.10 : Synthèse du PLA.**

## I.2.4. Propriétés du PLA

Le PLA est un thermoplastique biodégradable appartenant à la famille des polyesters aliphatiques. Il possède des propriétés particulières qui font de lui un candidat idéal. Il se transforme suivant toutes les techniques disponibles en plasturgie [29].

### I.2.4.1. Propriétés physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques du PLA sont les suivantes :

- ✓ Bonnes propriétés optiques en termes de transparence et de brillance.
- ✓ Bonnes propriétés barrières aux graisses et aux huiles.
- ✓ Une perméabilité modérée à la vapeur d'eau.
- ✓ Propriétés barrière aux gaz ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ).

Le tableau ci-dessous montre quelques caractéristiques physico-chimiques de PLA

**Tableau I.1:** Caractéristiques physico-chimiques de PLA [34].

Caractéristiques	PLA
Clarté	Transparent
Densité	1.25
Température de fusion °C	160-180
Température de transition vitreuse °C	55-60
Indice de fluidité (MFI) (190 °C ; 2.16kg) (g/10min)	10 à 30

## I.2.4.2. Propriétés Thermiques

Le PLA a une température de transition vitreuse comprise entre 55°C et 59°C et un point de fusion qui varie entre 159°C et 182°C. Ces paramètres dépendent de la masse molaire, de la pureté optique et de la cristallinité du PLA, qui elle-même dépend du rapport de mélange des énantiomères L et D [33,35].

Par exemple, le PLLA a une température de fusion entre 170 et 183°C et une température de transition vitreuse entre 55 et 65°C, tandis que celle du PDLLA est de 59°C. ont montré que la température de transition vitreuse du PLA augmentait avec l'augmentation de la masse molaire et de la teneur en isomères L [28,36].

**Tableau I.2 :** Quelques propriétés du PLA selon la chiralité.

Propriétés	P(L)LA	P(D)LA
Cristallinité	jusqu' à 40%	Négligeable
Transition vitreuse [°C]	55-65	59
Température de fusion [°C]	170-183	175 -180
Vitesse de dégradation	Faible	Elevée

## I.2.4.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de base du PLA sont similaires à celles du polystyrène et du PET. C'est un matériau dur et cassant qui nécessite un renforcement pour une utilisation généralisée. Son énorme fragilité a poussé certains chercheurs à améliorer sa résistance mécanique et sa souplesse en y ajoutant plusieurs plastifiants [37]. Il a un comportement assez fragile : son module d'Young est relativement élevé et son allongement à la rupture est assez faible.

**Tableau I.3:** Comparaison des propriétés mécaniques du PLA, du PS et du PET (d'après Anderson et al.2008).

	PLA	PS	PET
Résistance à la traction (MPa)	59	45	57
Module élastique (MPa)	3.8	3.2	2.8-4.1
Allongement à la rupture (%)	4-7	3	300
Choc Izod entaillé (J/m)	26	21	59

La résistance aux chocs Izod entaillée du PLA s'est avérée proche de celle du PS, et le PLA avait une résistance à la traction et un module d'élasticité comparable au PET [38].

Cependant, ses propriétés mécaniques peuvent varier considérablement selon le type de PLA, il peut passer d'un comportement dur et cassant à un matériau souple et malléable. Encore une fois, ces propriétés dépendent fortement du rapport des énantiomères dans la macromolécule, qui déterminera la vitesse de cristallisation du matériau [33].

#### **I.2.4.4. Propriétés rhéologique**

Pour un procédé de fabrication et une application donnés, comprendre les propriétés rhéologiques du PLA à l'état fondu est particulièrement intéressant. Ils stipulent comment le polymère s'écoule pendant le processus de conversion. Ils dépendent fortement de la température, la masse molaire et le taux de cisaillement. Le PLA semi-cristallin a une viscosité de cisaillement plus élevée que le PLA amorphe [39,40].

#### **I.2.5. Application de PLA**

Ce type de produits a été surtout destiné à des applications à haute valeur ajoutée à cause du prix élevé de la matière première. De nos jours, on continue avec ce type d'applications mais à cause de la diminution remarquable du prix, le PLA est envisagé pour la fabrication d'autres produits d'une valeur ajoutée plus basse [41].

##### **I.2.5.1. En biomédical**

Les PLA sont bien adaptés à une utilisation comme matériel orthopédique à cause de leur biodégradabilité, biocompatibilité et thermo-plasticité. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des prothèses pour le remplacement des os, des pièces plates d'acier, des broches, ou d'autres objets. Une des performances les plus intéressantes est la possibilité de contrôler la vitesse de dégradation de façon à ajuster la diminution de résistance du matériel polymère de support en même temps que se produit la réparation de l'os fracturé. On peut de cette façon éviter la nécessité de retirer la pièce après réparation par rapport à l'utilisation d'une pièce de métal [42].

##### **I.2.5.2. En emballage**

Le PLA est utilisé dans le secteur de l'emballage alimentaire (films, contenants thermoformés, bouteilles) en raison de sa résistance aux graisses et de ses propriétés barrières contre les odeurs et les arômes [43].

##### **I.2.5.3. En automobile**

Le matériau composite à base de PLA mélangé à des fibres de kéraf a été développé par Toyota pour remplacer les panneaux de porte et de tableau de bord en acrylonitrile butadiène

# CHAPITRE I

---

styrène (ABS). L'avantage de ce matériau est qu'il est plus léger, plus résistant et plus insonorisant que les polymères conventionnels.

## **I.2.5.4. En électronique**

La société "FUJITSU" a lancé le premier prototype de boîtier PC portable PLA ; ceci afin d'éviter les coûts d'élimination et l'impact environnemental des déchets électroniques. Pioneer et Sanyo Group vendent également des disques à base de PLA. Fujitsu propose des rouleaux de film PLA pour remplacer le polystyrène afin d'éviter les charges électrostatiques.

## **I.2.5.5. En construction**

Les fibres PLA sont utilisées dans les tissus d'ameublement et les dalles de moquette. Par rapport aux fibres synthétiques traditionnelles, sa faible inflammabilité offre une sécurité accrue pour les bâtiments et le personnel en cas d'incendie. Ses propriétés antibactériennes et antifongiques préviennent les problèmes d'allergies. Les fibres sont également résistantes aux rayons UV, ce qui empêche également le vieillissement et le jaunissement des tissus d'ameublement tels que les stores.

## **I.3. Farine de la caroube**

### **I.3.1. Introduction**

La caroube est un fruit originaire des zones méditerranéennes, On le trouve également sous formes de culture, en Afrique du sud, aux Etats-Unis, et en Australie. Les gousses de caroube, sont riches en sucre plus que la canne à sucre et la betterave sucrière, elles sont utilisées en industrie agroalimentaire comme aliment de bétail, la préparation de jus de fruits, de biscuit et de chocolat ..... Leur richesse en fibre leur confère des vertus hypocholestérolémiantes et hypoglycémiantes, les composés phénoliques qu'elles contiennent sont à l'origine de leur propriété antioxydant. Dans un souci de valorisation de ce produit de terroir qui est la caroube, et afin de profiter de sa richesse en sucre et de ces bonnes propriétés bienfaites, nous nous sommes intéressés à ce produit en tant que farine dans l'élaboration d'un biocomposite.

### **I.3.2. Historique**

Le mot « caroubier » vient du berbère "Akharruv" via l'arabe (الخروب /*xarūb*). Son nom générique "Ceratonia" vient du grec ancien signifiant « petite corne » (en référence à ses caroubes, gousses en forme de cornes à maturité). Le nom d'espèce est « *siliqua* », désigne en latin une silique ou une gousse.

Le caroubier « *Ceratonia* » est arbre du sud de la Péninsule arabique (Oman, Yémen) et de d'Afrique de l'Est (Somalie).

### I.3.3. Caroubier

Le caroubier est un arbre au feuillage abondant, persistant et très dense. Il peut atteindre dans des conditions propices une hauteur de 7 à 10 m, voire 15 à 20 m et enregistrer une circonférence au niveau de la base du tronc de 2 à 3 m. C'est un arbre avec une longévité considérable, jusqu'à 200 ans [44].

- La racine du caroubier est très ramifiée en surface, avec des formations épaisses dans sa partie supérieure qui en se séparant du tronc [45].
- Le tronc du caroubier est épais, robuste avec de clairs canaux de circulation de la sève associés aux racines les plus épaisses, ce qui leur donne un aspect tortueux, particulièrement marqué chez certaines variétés (Melgarejo et Salazar, 2003) [46].
- Concernant ses branches, il existe trois types [45] : Les branches principales d'âge avancé sont généralement épaisses, tortueuses. Les branches secondaires sont de taille moyenne avec une tendance à être plus au moins érigées selon leur âge en particulier dans la partie supérieure de la couronne. Les jeunes branches ou rameaux, de taille plus petite, sont situées dans la partie externe de la couronne ou zone de croissance. Elles sont flexibles et ont une écorce lisse recouverte de lenticelles qui permettent les échanges gazeux avec l'atmosphère.
- Les feuilles de *Ceratonia siliqua* sont persistantes, composées paripennées, comportant quatre à dix folioles ovales de 3 à 7 cm, d'une couleur verte luisante au-dessus, plus clair au-dessous [47,48].
- Les fleurs du caroubier sont regroupées en grappes latérales, habituellement dressées ou ascendantes. Initialement, les fleurs sont bisexuelles; il y a suppression d'un axe durant le développement et le fonctionnement des cellules pour aboutir à des fleurs mâles ou femelles [45].



**Figures I.11** : L'arbre du caroubier.

### **I.3.4. Les gousses**

Les gousses sont allongées, comprimée, droites ou courbes, épaissies à des structures de 10 à 30 cm de long, 1,5 à 3,5 cm de large, et environ 1cm d'épaisseur. Elles sont d'une couleur verte avant maturation et brune avec une surface ridée et coriaces à maturité, la pulpe comporte une couche extérieure coriaces (péricarpe) et une région intérieure plus souple (mésocarpe), les graines se produisent dans la nacelle transversalement, séparés par un mésocarpe, elles sont très dures et nombreuses [49,50].



**Figure I .12** : Les gousses de caroubier.

## **I.3.5. Applications**

Le caroubier est cultivé depuis longtemps pour divers usages, il est considéré comme l'un des arbres fruitiers et forestiers le plus performant, puisque toutes ses parties (feuilles, fleurs, fruits, bois, écorces et racines) sont utiles et ont des valeurs dans plusieurs domaines [51]. Une gamme de produits est dérivée de la caroube à partir des graines et des gousses [52].

### **I.3.5.1. Domaine alimentaire**

La poudre de caroube tirée des gousses est un édulcorant naturel, qui a la saveur et l'apparence semblable du chocolat. C'est pourquoi il est souvent utilisé comme substitut du cacao. L'avantage d'utiliser la caroube réside dans le fait que contrairement au chocolat, il ne contient pas de stimulants puisque il est dépourvu de caféine et de théobromine [53].

### **I.3.5.2. Domaine médicale**

Actuellement, la caroube est considérée comme une plante d'investigation de nouveaux antioxydants naturels contenus dans l'enveloppe de la graine et la pulpe du fruit. Cette activité antioxydante est attribuée à la présence de composés phénoliques et fibres [54].

### **I.3.5.3. Domaine cosmétique**

Dans l'une des applications industrielles, la gomme de caroube est utilisée en cosmétique pour sa capacité à former une solution très visqueuse, à une faible concentration en raison de ses propriétés épaississantes, émulsifiantes et stabilisantes [55].

### **I.3.5.4. Domaine Chimique**

Certains travaux ont déjà montré l'application de la farine de caroube (gousses broyées) pour l'extraction du sucre, la fermentation de l'éthanol, et la production d'acide citrique. De même, le bois du caroubier est très apprécié en ébénisterie et pour la fabrication du charbon et l'écorce et les racines sont employées dans le tannage [55].

## **I.3.6. Obtention de la farine de caroube**

La farine de caroube est obtenue en séchant, torréfiant les gousses après les avoir débarrassées de leurs graines, ensuite broyer à l'aide d'un broyeur électrique. Cette farine est principalement utilisée dans l'alimentation diététique humaine [56], ou comme ingrédient potentiel dans les aliments dérivés des céréales [57]. Elle est également employée pour la production industrielle de bioéthanol et d'acide citrique mais surtout en agroalimentaire comme antioxydant grâce à sa composition riche en polyphénols. En effet, la caroube contient

2 à 20% de composés phénoliques, 24 différentes structures principales ont déjà été identifiées et leur teneur déterminées par [58].



**Figure I.13** : Farine de la caroube.

### **I.3.7 Composition chimique de la caroube**

Les recherches scientifiques ont démontré que cette plante est riche en sucres (40-60%) en particulier, saccharose (27-40%), fructose (3-8%) et glucose (3-5%) qui sont considérés comme étant les sucres majeurs qui contribuent à la flaveur des fruits (Shaw 1988) ; mais pauvre en lipides (0,4-0,6%) et protéines (2-6% ) [59].

A partir d'extrait de gousses, cinq acides aminés ont été isolés, en l'occurrence, alanine, glycine, leucine , proline et valine et deux autres composés , tyrosine et phénylamine, ont été rapportés par Charalambous et Paconstantinou (1996). Les minéraux abondants dans cette partie sont le potassium et le calcium, ainsi que les éléments traces sont de quantité significative d'ions, manganèse, zinc et le cuivre. Par ailleurs, elle présente également une teneur très élevée en fibres (27-50%) et une quantité non négligeable de tanins et des antioxydants en générale (flavonoïdes, isoflavonoïdes, composés phénoliques) [60].

## CHAPITRE II

---

### Chapitre II : Matériaux utilisés et Techniques de caractérisation

#### II.1. Matériaux utilisés

##### II.1.1. Poly (acide lactique) (PLA)

La matrice utilisée est le Poly (acide lactique) (PLA) fournie par *Nature Works* sous l'appellation commerciale PLI005 sous forme de granulé. Les caractéristiques de ce biopolymère sont présentées dans le tableau II.4.

**Tableau II. 4:** Principales caractéristique physico-chimiques du PLA [61].

Propriétés	Unité
Apparence	Transparent
Indice de fluidité (210 °C, 2,16 Kg)	6 g/10 min
Température de fusion	145-160 °C
Température de transition vitreuse	55-60 °C
Taux d'humidité	0,375 g /m <sup>2</sup> en 24h
Quantité d'isomère D	4,4 %

##### II.1.2. Farine de caroube

Des gosses de caroube ont été récupérées au niveau de la région « Imezayene » wilaya de Bejaia, pendant la période de juillet.

Avant leurs utilisations, ces gosses ont subi plusieurs prétraitements à savoir :

- **Tri :** Manuellement pour choisir juste les gosses de bonne qualité
- **Lavage :** à l'eau du robinet puis à l'eau distillée afin de les débarrasser de toutes impuretés (poussière).
- **Séchage :** Les gosses ont subi un séchage préliminaire a l'air libre pendant trois jours puis dans une étuve à 80°C pendant 24h afin d'évaporer l'eau.
- **Broyage et tamisage :** Les gosses sec ont été broyées dans un broyeur de laboratoire et calibrée à travers un tamis de 120 µm. Puis conservés dans des sachets en plastique hermétiquement fermés.



**Figure II .14** : Poudre de caroube.

### II.1.3. Agent compatibilisant (PLA-g-MA)

L'agent comptabilisant utilisé est de type anhydride maléique greffé sur le polyacide lactique (PLA-g-MA).

## II.2. Elaboration des biocomposites PLA /farine de caroube

### II.2.1. Formulations

Tous d'abord les différents constituants (PLA, farine de caroube) sont préalablement séchés dans une étuve à 60°C pendant 24 heures, afin d'éliminer la teneur en eau. Ensuite différentes formulations à base du PLA et de la farine de caroube ont été élaborées selon les proportions indiquées dans le tableau II.5.

**Tableau II.5** : Compositions des différentes formulations.

Formulations	Notation	PLA (% massique)	Farine de caroube (% massique)	PLA-g-MA (% massique)
PLA	F0	100	0	0
PLA /10% FC	F10	90	10	0
PLA /20% FC	F20	80	20	0
PLA /30% FC	F30	70	30	0
PLA /10% FC /5% PLA-g MA	F10g	85	10	5
PLA /20% FC /5% PLA-g MA	F20g	75	20	5
PLA /30% FC /5% PLA-g MA	F30g	65	30	5

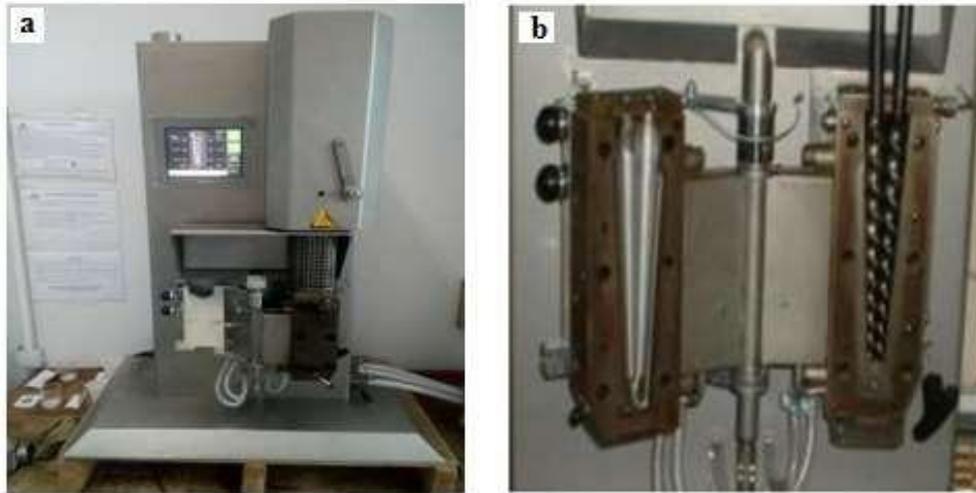
### II.2.2. Extrusion

Les formulations (PLA, PLA/FC), sont introduits dans la trémie d'alimentation de la mini extrudeuse « *Microcompounder DSM Xplore modèle 2005* » présenté dans la figure II.15. Constitué d'une chambre de capacité de 15 ml au sein de laquelle se trouvent deux vis corotatives coniques. La température de travail a été fixée à 180°C avec une vitesse de rotation de 50 tours/minutes et un temps de séjour de 6 minutes. A la sortie de filière la matière est

## CHAPITRE II

---

recupérée sous forme de joncs, refroidis puis découpé en petit morceaux (granulés) pour être utilisés dans le moulage par compression.



**Figure II .15 :** a) Photos de la mini extrudeuse, b) Chambre à four de l'extrudeuse.

### II.2.3. Moulage par compression

Le mélange obtenu par extrusion est introduit dans le moule carré entre deux feuilles de Téflon est compressé à l'aide d'une presse de marque « *CARVER* » au niveau de l'université de Sétif, à une température de 170°C, sous une pression de 80 KN et pendant un temps de séjour de 5 min. Un préchauffage de 3 minutes est réalisé jusqu'à une fusion préliminaire du mélange, afin d'éviter la présence des bulles d'air. Des plaques d'épaisseur de 2 mm sont obtenues.



**Figure II.16:** Photo d'une presse hydraulique utilisée pour la préparation des plaques.

### II.3. Techniques de caractérisation

#### II.3.1. Analyse structurale par IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral [62].

Les spectres infrarouges des différents échantillons, ont été enregistré à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transforme de fourrier (IRTF) de modèle *SHIMADZU FTIR-8400S* avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  et dans la région  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  sur des films.

#### II.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné [63]. Un appareil se compose typiquement d'une enceinte étanche permettant de maîtriser l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), d'un thermocouple pour mesurer la température et d'un ordinateur permettant de piloter l'ensemble et d'enregistrer les données [64].

L'appareillage utilisé est de marque *STA PT 1600 « LINSEIS »*, constitué d'une ATG/DTG/ATD couplé et piloté par un micro-ordinateur. Les expériences ont été menées sur des échantillons de masse allant de 10 à 20 mg, lesquels sont mis dans un creuset en platine et chauffés dans un milieu inerte d'azote avec une vitesse de chauffe de l'ordre de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et dans une gamme de température allant de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $600^{\circ}\text{C}$ .



**Figure II.17:** Machine d'analyse thermogravimétrique.

### II.3.3. Analyse enthalpique différentiel (DSC)

La DSC est aussi une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon à analyser et une référence. Elle permet de déterminer :

- Les transitions de phase
- La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des matériaux ;
- Les températures de fusion et de cristallisation ;
- Les enthalpies de réaction ;

Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (l'azote ou l'argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four [65]. Le principe repose sur le fait que lors des transformations physiques, telles que les transitions de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour le maintenir à la même température que celle de référence. Le sens de cet échange thermique entre l'échantillon et le dispositif dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transformation, ainsi, par exemple, un solide fondu absorbera plus de chaleur afin de pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion (du solide au liquide) est en effet un changement de phase endothermique car elle absorbe de la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, car il transfère de la chaleur au système. En mesurant la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence, les calorimètres à balayage différentiel peuvent mesurer la chaleur absorbée ou libérée pendant la transition [66].

L'appareillage utilisé est de type *STA PT 1600 « LINSEIS »*. Les expériences ont été menées sur des échantillons de masse allant de 5 à 10 mg, placés dans un creuset en aluminium et chauffés dans un milieu inerte d'azote avec une vitesse de chauffe de l'ordre de 10°C/min et dans une gamme de température allant de 20°C à 250°C.

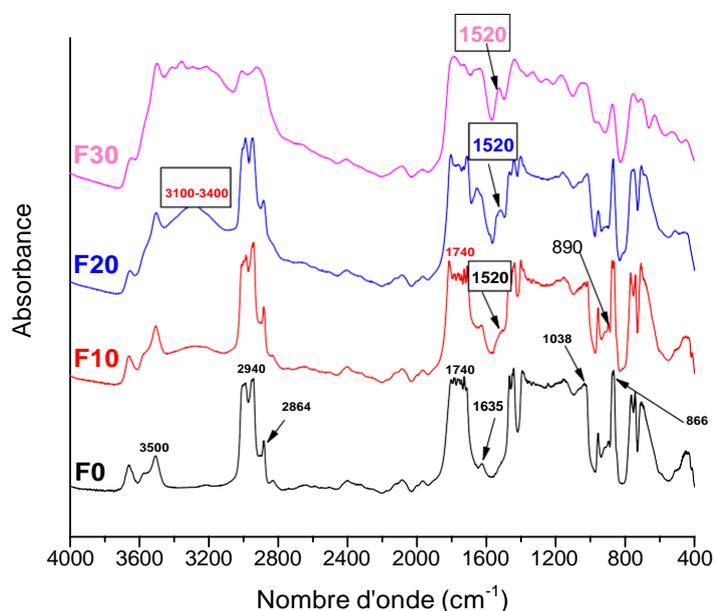
## Chapitre III : Résultats et discussions

Les résultats obtenus des différentes analyses effectuées à savoir l'analyse spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) et l'analyse enthalpique différentielle (DCS) sont présentés et discutés dans ce chapitre.

### III.1. Analyse spectroscopique par Infrarouge à Transformée de Fourier

#### III.1.1. Effet de la charge

La figure III.1 représente les spectres IRTF du PLA vierge et des composites chargés à 10, 20 et 30 % de la farine de caroube.



**Figure III.18 :** Spectres IRTF du PLA et des composites chargés à 20 et 30 % de la farine de caroube.

Le spectre du PLA révèle la présence de plusieurs bandes d'absorption telles que [67]:

- Une faible bande d'absorption aux environs  $3500\text{ cm}^{-1}$  qui est typique de la présence de groupements hydroxyles -OH, dans notre cas ce sont les bouts de chaînes du PLA, ou les OH de l'eau résiduelle contenue dans ces derniers.
- Deux pics à  $2970$  et  $2864\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations d'élongation symétrique et asymétriques des groupements C-H aliphatiques.
- Une série de bandes d'absorption centrée à  $1740\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'absorption des groupements carbonyles C=O des esters présents dans le PLA.

- Un pic vers  $1653\text{ cm}^{-1}$  correspondante à l'eau liée.
- Une bande forte vers  $1038\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des groupements C-C.

Pour les composites chargés à 10, 20 et 30 % de la farine de caroube on peut voir clairement l'apparition des mêmes pics enregistrés pour PLA vierge, mais à l'exception de quelques différences telles que :

- L'apparition d'une nouvelle bande d'absorption qui est située dans la région  $3400$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$ , et qui correspond aux vibrations d'élongations des groupements hydroxyles (-OH) du polysaccharide contenu dans la farine de caroube, pour laquelle on enregistre une augmentation de son intensité en fonction du taux de charge.
- Une nouvelle bande à  $1520\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux vibrations de déformation des groupements -COO des acides uroniques.
- La bande à  $890$  et  $866\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des unités  $\beta$ -D-mannopyranose et  $\alpha$ -D-galactopyranose présentes dans le polysaccharide [68].

### III.1.2. Effet du traitement

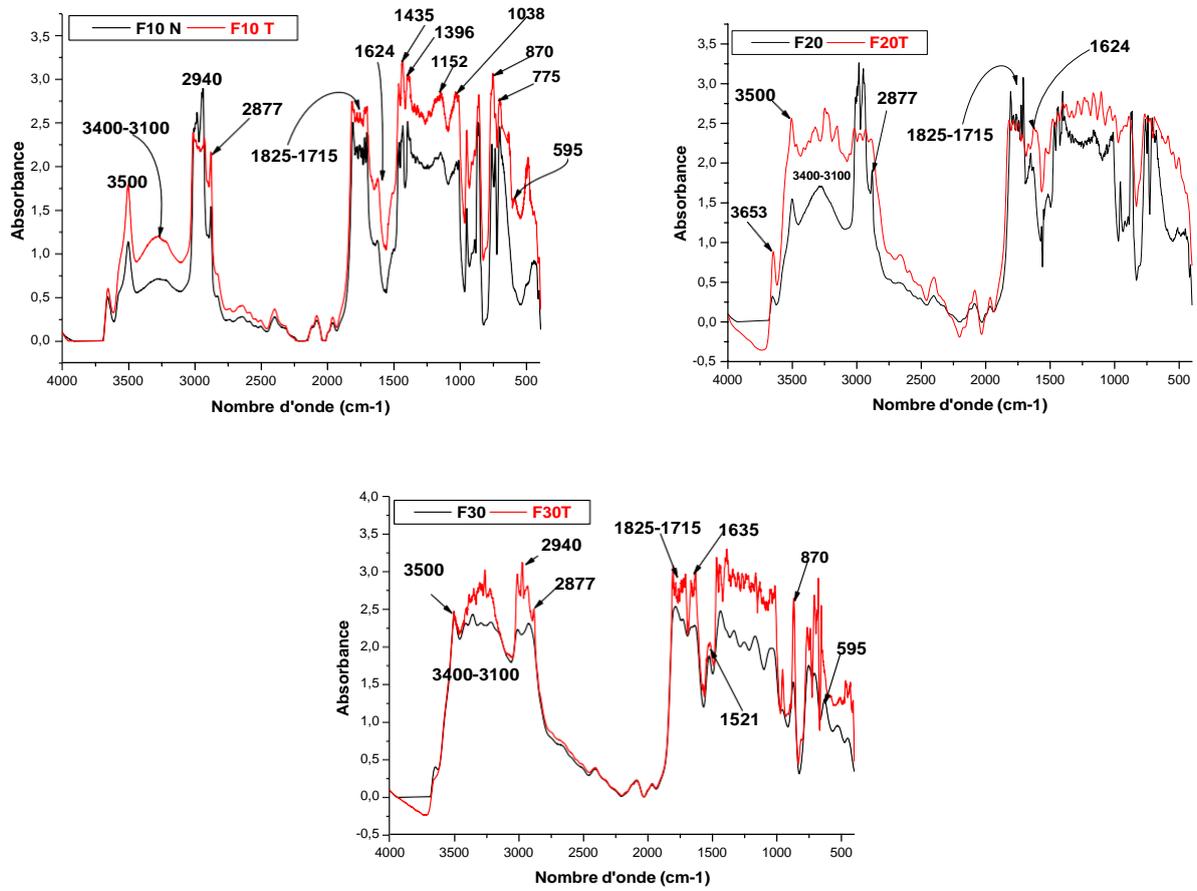
La figure III.2 représente les spectres IRTF des composites F10, F20 et F0 non traités et traités.

On remarque qu'en fonction du traitement les trois formulations (F10, F20 et F30) font apparaître les mêmes pics cités auparavant sauf qu'ils diffèrent en termes d'intensité qui a tendance à augmenter après le traitement dans les régions suivantes [69,70] :

- $3600-3100\text{cm}^{-1}$  : Région des hydroperoxydes, caractéristiques des vibrations d'élongation des groupements -OH incluant les liaisons d'hydrogènes [68].
- $1800-1600\text{cm}^{-1}$  : Région des carbonyles, caractéristiques des correspond au groupement de C=O [71].
- $1500-800\text{ cm}^{-1}$  : Qui correspond aux vibrations d'élongation des groupements C-O et C-O-H [69,70].

Le déplacement de la position des pics enregistrés après traitement est un indicateur de l'interaction chimique au niveau moléculaire entre les molécules de saccharide de la charge et la matrice polymère.

## CHAPITRE III



**Figure III.19 :** Spectres IRTF des composites F10, F20 et F30 non traités et traités.

## III.2. Analyses thermogravimétrique

Afin d'étudier la stabilité thermique de la matrice PLA et des composites PLA/FC traités et non traités une analyse thermogravimétrique a été utilisée.

### III.2.1. L'effet de charge

Les figures III.20 et III.21 représentent les thermogrammes TG et DTG de la matrice PLA et des composites PLA/FC à différents teneurs en charge 10, 20% et 30% massique.

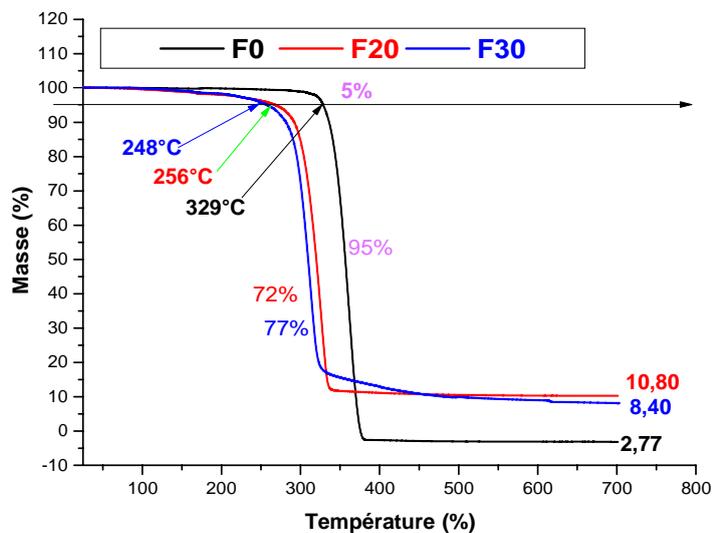


Figure III.20 : Thermogrammes TG du PLA et des Composites F20, F30 non traités.

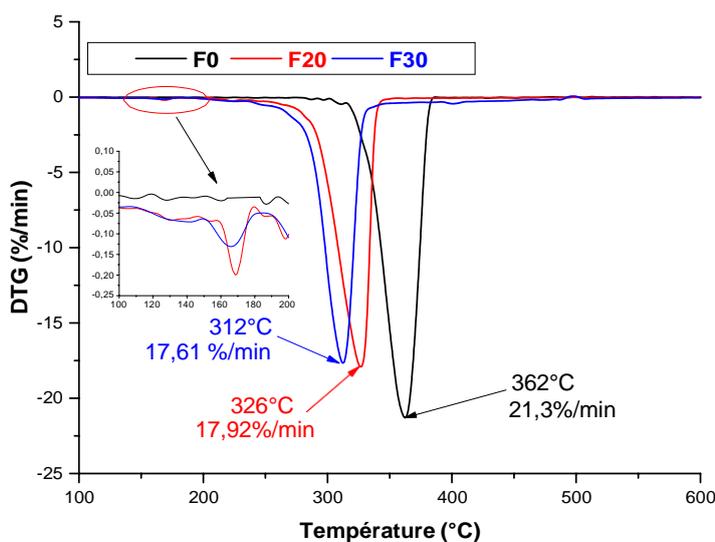


Figure III.21 : Thermogrammes DTG du PLA et des Composites F20, F30 non traités.

## CHAPITRE III

---

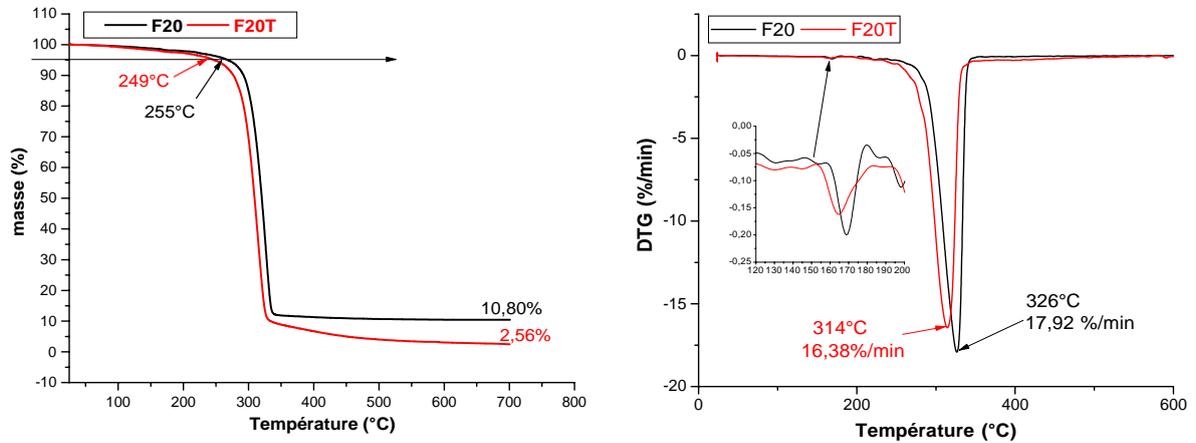
Sur les thermogrammes TG, on remarque que tous les échantillons ont le même profil de dégradation, cela dénote la nature chimique identique (même mécanisme de dégradation thermique) de nos échantillons. La dégradation est caractérisée par la présence de trois paliers :

- Un palier de stabilité entre 25 à 200°C, où les échantillons sont stable thermiquement.
- Le deuxième palier entre 200 à 400°C, correspond à une perte de masse très importante et qui est estimée à 95% pour la matrice PLA et pour les formulations F20 et F30, on enregistre 72 et 77% de perte de masse respectivement, correspondant à la destruction thermique des liaisons glycosidiques présentes dans la farine de caroube. Pour ce qui est de la température de début de décomposition, cette dernière diminue par rapport à la matrice PLA et en fonction du taux de la farine de caroube, car elle est estimée à 329, 255 et 248 °C pour les formulations PLA, F20 et F30 respectivement [72].
- Le dernier palier à partir de 400°C pour le PLA et de 350°C pour F20 et F30 de stabilité, correspond à la formation du résidu qui varie en fonction du type d'échantillon, [73]. A titre d'exemple on enregistre 2.77% pour le PLA, 8.40 et 10.80% pour F20 et F30 respectivement. On constate que le taux de résidu est proportionnel au taux de charge, ce qui est tout à fait logique, sachant que la farine de caroube est riche en minéraux.

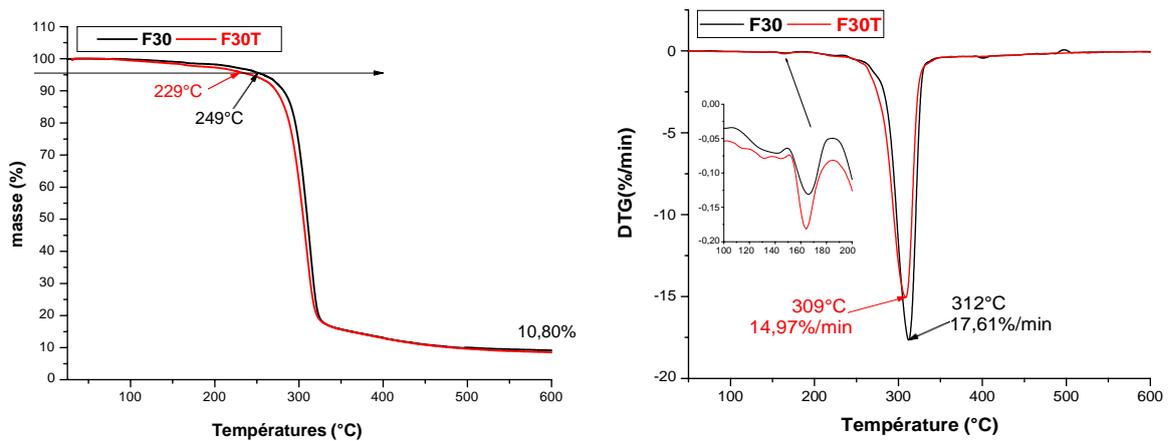
On peut voir clairement que les thermogrammes DTG suivent la même tendance des thermogrammes TG. Pour le PLA la dégradation se fait par dépolymérisation avec une température maximale de 362°C qui correspond à, une vitesse maximale de 21.3%/min. L'introduction de la farine de caroube dans la matrice PLA induit une diminution dans la température et la vitesse maximale de décomposition estimée à 326°C (17.92%/min) et 312°C (17.61%/min). Cette diminution est attribuée à la présence des sucres (très sensible à la température) dans la composition de la farine de caroube, qui en plus contient de faible fraction de cellulose et d'hémicellulose. Dans la gamme 100-200°C qui correspond à la partie zoomée, on remarque que les composites montrent un pic de très faible intensité enregistré vers 160-170°C. Ces pics peuvent être attribués à la dégradation des premières fractions des sucres tels que le mannose et le galactose et aussi probablement aux protéines qui sont les plus sensibles à la dégradation.

## III.2.1.L'effet du traitement

Les figures III.22 et III.23 représentent les thermogrammes TG et DTG des composites F20 et F30 respectivement.



**Figure III.22 :** Thermogrammes TG et DTG des composite F20.



**Figure III.23 :** Thermogrammes TG et DTG des composite F30.

Pour l'effet du traitement, on remarque que l'ajout de l'agent compatibilisant PLA-g-MA n'a pas eu d'effet positif sur la stabilité thermique pour les deux formulations F20 et F30, bien au contraire on a enregistrés des températures de début de décomposition mais aussi des températures et des vitesses maximales de décomposition inférieures.

## CHAPITRE III

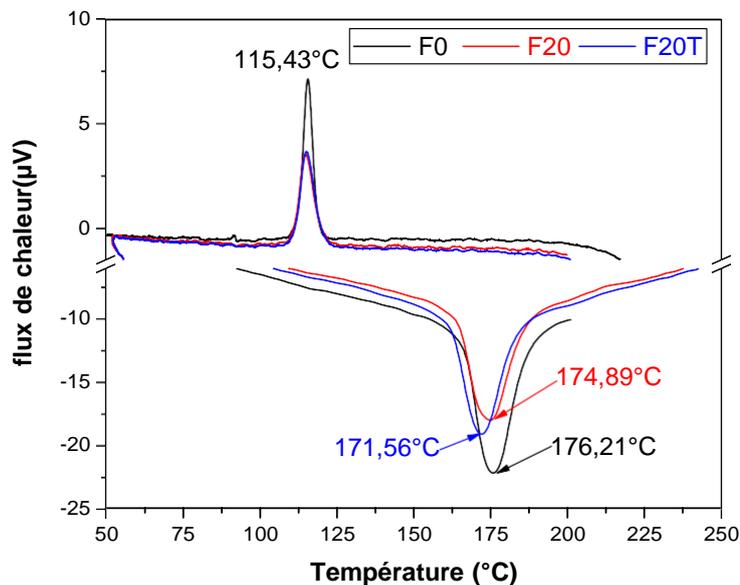
L'exploitation des différents thermogrammes TG et DTG des différents échantillons, nous ont permis de déduire les paramètres énumérés sur le tableau III.6.

**Tableau III.6** : Résultats thermiques de l'ATG /DTG du PLA et PLA/FC.

composition	T <sub>d</sub> (°C) à 5%	T <sub>d</sub> (C°) à 50%	T <sub>max</sub> (°C)	V <sub>max</sub> (%/min)	Résidus %
PLA	329	357	362	21.3	2.77
F20	255	320	326	17.92	8.40
F30	248	310	312	17.61	10.80
F20T	249	308	314	16.38	5.56
F30T	229	304	309	14.97	10.80

### III.3. Analyse enthalpique différentielle (DSC)

Les thermogrammes DSC du PLA et du composite chargé à 20 % de charge non traités et traités sont illustrés sur la figure III.24.



**Figure III.24** : Thermogrammes DSC du PLA et du composite chargé à 20 % de charge non traités et traités.

## CHAPITRE III

D'après la figure III.24, on remarque que la température de cristallisation n'est pratiquement pas influencée avec l'ajout de la charge, et du compatibilisant, car elle est restée constante 115,43°C pour le PLA, F20 et F20T. Par contre la température de fusion a diminué avec l'ajout de la farine de caroube et du compatibilisant PLA-g-MA. Elle passe de 176.21°C pour le PLA à 174.89°C pour F20 non traité et à 171.56 °C pour F20 traité. Cette diminution est attribuée principalement à la présence des sucres : mannose ( $T_f=133^\circ\text{C}$ ) et le galactose ( $T_f=167^\circ\text{C}$ ) qui sont très sensibles à la température.

A partir de ces thermogrammes DSC enregistré au cours du deuxième chauffage et à l'aide d'un logiciel adéquat on a pu calculer les enthalpies de fusion, qui ont servi au calcul du taux de cristallinité qui est rapporté dans le tableau III.7.

**Tableau III.7** : Résultats de la DSC pour les formulations PLA/ FC.

	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	X(%)
<b>F0</b>	176.21	38.17	117.9	47.77	51.25
<b>F20</b>	174.89	42.76	117.1	38.56	57.41
<b>F20T</b>	171.56	39.75	117.5	42.03	53.37

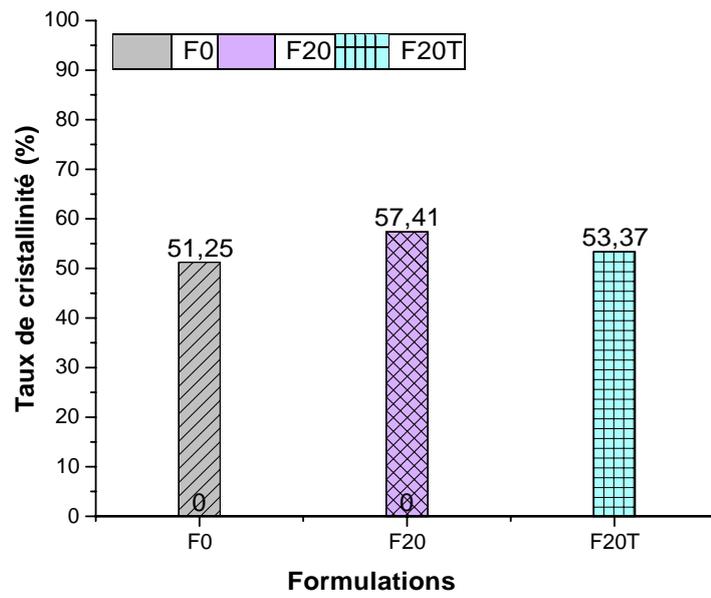
### III.3.1. Taux de cristallinité

L'exploitation des valeurs du taux de cristallinité du tableau III.7, nous a permis de tracer l'évolution de ce dernier en fonction des formulations étudiées, et qui est représenté sur la figure III.25.

On remarque que l'introduction de la farine de caroube non traitée dans la matrice PLA fait augmenter le taux de cristallinité. Il passe de 51.25% pour le PLA vierge à 57.41 %. Des résultats similaires ont été trouvés dans la bibliographie [73], et cette augmentation a été attribuée à la charge qui a joué le rôle d'un agent de nucléation qui accélère le processus de cristallisation.

Avec le traitement, le taux de cristallinité a diminué, car l'agent compatibilisant réagit d'abord dans les régions amorphes, meilleure accessibilité. À l'inverse, les difficultés seront plus importantes pour les régions cristallines de structure compacte et ordonnée, ensuite il réagit en bout des chaînes ou en surface des cristallites. Cela entraîne l'ouverture de quelques chaînes de cellulose liées par liaisons hydrogènes, conduisant ainsi à la formation de cellulose amorphe.

$$X_c(\%) = \frac{\text{enthalpie (H)}}{\text{(H)ref}}$$



**Figure III.25 :** Evolution du taux de cristallinité du PLA et du composite F20 non traité et traité.

# CONCLUSION GENERALE

---

## Conclusion générale

L'étude réalisée dans ce travail avait pour objectif d'élaboration et caractérisation d'un nouveau matériau biocomposite à base de poly acide lactique PLA renforcé avec des fibres végétales farine de caroube non traitées et traitées avec l'agent compatibilisant anhydride maléique greffé sur le poly(acide lactique) (PLA-g-MA).

Nous avons déterminé les propriétés structurales IRTF, étudié la thermogravimétrie (ATG/DTG) et suivie par une analyse enthalpique différentielle (DSC) de la matrice PLA et des composites PLA/FC traitée non traitée avec différents pourcentages de la composition de Farine de caroube.

A partir des résultats obtenus on a peut tirer les conclusions suivantes :

- ✚ L'analyse IRTF a révélé l'apparition des groupements hydroxyles (-OH) du polysaccharide contenu dans la farine de caroube entre  $3400$  et  $3100\text{ cm}^{-1}$ , pour laquelle l'intensité augmentation en fonction du taux de charge. de nouvelles bandes d'absorption et aussi la présence des groupements -COO de l'acides uroniques à  $1520\text{ cm}^{-1}$ . Le traitement a induit des augmentations d'intensité dans les régions des hydroperoxydes, et des carbonyles,
- ✚ Concernant la stabilité thermique, la température de début de décomposition des composites PLA/FC a diminué en fonction de la charge et du traitement.
- ✚ L'analyse enthalpique différentielle (DSC) a montré que le taux de cristallinité augmente avec le taux de la charge, mais il diminue avec le traitement.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

### Références bibliographiques

- [1]: **J. Haufe, Hen, M. Patel**, Product overview and market projection of emerging biobased plastics; PRO-BIP 2009, Utrecht University, 2009.
- [2]: **S. Chanprateep**, Current trends in biodegradable polyhydroxyalcanoates, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 110, 621-632, 2010.
- [3 ] : **D. Rutot, P. Dubois**, Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain ?, *Chimie nouvelle*, 86, 66-75, 2004.
- [4]: **R. J. Müller**, Chapitre 12-Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing, General aspects and special applications, *Biopolymers*; 10, Editor: Alexander Steinbüchel, Wiley-VCH, (USA), 365-374, 2004., properties, *Polymer*, 37, 5849-5857, 1996.
- [5] : **S. W. Lin, Y. Y. Cheng**, Miscibility, thermal and mechanical properties of melt-mixed poly (lactic acid)/poly (trimethylene terephthalate) blends, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49, 1001-1009, 2010.
- [6] : **M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lips, K. Ruffieux, E. Wintermantel**. Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid), *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1731-1738, 2003
- [7] : **B. Bensaude-Vincent et Pierre Laszlo**, *Éloge du mixte : Matériaux nouveaux et philosophie ancienne*, Hachette Littératures, mars 1998
- [8] : **E. A. J. Al-Mulla, M. Wan, Z. W. Yunus, N. A. Bt Ibrahim, M. Z. A. Rahman** Properties of epoxidized palm oil plasticized polylactic acid, *Journal of Materials Science*, 45, 1942-1946, 2010.
- [9] : **H. Tsuji, Y. Ikada**. Blends of aliphatic polyesters. II. Hydrolysis of solution-cast blends from poly (L-lactide) and poly ( $\epsilon$ -caprolactone) in phosphate-buffered solution. *Journal of Applied Polymer and Science*, vol 67, 405 – 415, 1998.
- [10] : **A. Mühlratzer, M. Leuchs**, « Applications of Non-Oxide composites », dans W. Krenkel et coll., *High Temperature Ceramic Matrix Composites*, Weinheim, Wiley-VCH, (ISBN 3-527-30320-0), p. 288, 2001
- [11] : **M. Dupeux**, « Aide-mémoire de science des matériaux », Dunod, 2005.
- [12] : **L. Shen, E. Worrell, M. Patel**, Present and future development in plastics from biomass, *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 4, 25-40, 2010.
- [13] : **A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed**. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances*, 26, 246-65, 2008.
-

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [14] : **European Bioplastics**, Institute for Bioplastics and Biocomposites, en.europeanbioplastics.org, 2012.
- [15] : **MF. Ashby, Jones DRH**. Matériaux. Tome 1 : Microstructure et mise en œuvre. Tome 2 : Propriétés et applications, Paris: Ed. Dunod, 1998.
- [16] : **Trotignon JP, Verdu J, Dobraczynski A, Pieraud M**. Précis de matières plastiques. Structures, propriétés, mise en œuvre, normalisation. Paris: Nathan, 1991.
- [17] : **J.Mousseau**. À propos des forces élastiques en orthodontie, thèse Doct Etat. Nantes: Université de Nantes, 1996.
- [18] : **JM. Berthelot**. Matériaux composites / comportement mécanique et analyse des structures. 4<sup>ème</sup> édition. Paris : Lavoisier ; 2005.
- [19] : **A. P. Gupta and V. Kumar**, “New emerging trends in synthetic biodegradable polymers– Polylactide: A critique,” European Polymer Journal, 43, 4053–4074, 2007
- [20] : **M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne**,; Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading; Composites Science and Technology 67, 1627-1639, 2007.
- [21] : **S.Ramarad**; Preparation and properties of kenaf bast fiber filled (plasticized) poly(lactic acid) composites; Master, 2008.
- [22] : **J. F. Zhang, X. Sun**. Poly (lactic acid)-based bioplastics. Ed. Woodhead Publishing Limited. Kansas State University, USA, 2005.
- [23] : **R. Auras, Ph. D. Thesis**, Michigan State University, East Lansing, 268, 2004.
- [24] : **W. J. Groot, T. Borén**. Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. The International Journal of Life Cycle Assessment, 15, 970-984, 2010.
- [25] : **D. E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, J. Randall**. Polylactic acid technology. In: Mohanty AK, Misra M, Drzal LT, editors. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 527–77, 2005.
- [26] : **M. C. Gupta, V. G. Deshmukh**, Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid Part II: Molecular weight and electronic spectra during isothermal heating. Colloid and Polymer Science, 260, 514-517, 1982
- [27] : **R. Auras, Ph. D. Thesis**, Michigan State University, East Lansing, 268, 2004.
- [28] : **T.Gérard**, Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxy alcanates (PHA), Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris octobre 2013.
-

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [29] : **J.L. Wertz**, L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché, Note de synthèse 28 janvier ,2011.
- [30] : **L. Sambha**, Contribution à l'étude de la structure et de la texture du PLA : Effet de la dégradation hydrothermale, Université de Haute Alsace-Mulhouse, France, 2011.
- [31] :**N. Medjdoub**, Etude des mélanges et des composites à base du système PLA (PEBDPEBD-L): caractérisation morphologique et thermo-rhéologique et étude de la biodégradation. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif -1- Algérie. 2017.
- [32] : **M.Ajioka , K.Enomoto ,K. Suzuki , et al.** Basic properties of polylactic acid produced by the direct condensation polymerization of lactic acid. Bull Chem Soc Jpn.1995.
- [33] : **R.Arnaud** , Contribution a l'étude du vieillissement couple thermo-hydro-mécanique de biocomposites PLA/lin ,Thèse de doctorat ,Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris,12/12/2013.
- [34] : **Z.Idris**, Etude de melange biopolymères à base de poly hydroxy alcanates (PHA) et de polylacide (PLA), Thèse de doctorat, Université de Béjaia, 2014.
- [35] : **B.D.,Ulery, Nair, L. S., Laurencien, C.T**, Biomedical applications of biodegradable polymers. Journal of polymer science part B: Polymer Physics, (2011).
- [36] : **D.Souad**, Elaboration caractérisation et biodégradabilités des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA, Thèse de doctorat, Université de Lille 1,2012.
- [37] : **Hao,Y.P., Ge, H.H., Ham, L. J., Dong,L.S, Sun, S.L**,Thermal and mechanical properties of polylactide toughened with a butyl acrylate-ethyl acrylate –glycidyl mechacrylate copolymer. Chinese Journal of polymer Science, (2013).
- [38] :**J.M.Julien**, Développement de polymère et composites alvéolaire bio-sourcés à base de poly(acide lactique), Thèse de doctorat , Université de Lille , 2012.
- [39] : **M.Maiza**, Formulation et caractérisation des matériaux biodégradables à base de l'acide polylactique-Plastifiants, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Sétif 1, Algérie, 09 /04/2016.
- [40] : **A. Schindler, D. Harper**, Polylactide. II. Viscosity–molecular weight relationships and unperturbed chain dimensions, Journal Polymer Science, Polymer Chemistry, Vol 17,1979.
- [41] : **C. Melha, N. Lamia**, Élaboration d'un composite à base de chitosane, Le poly acide lactique et Cloisite 30B par voie fondue, mémoire, Université A. MIRA – Bejaia ,2015.
- [42] : **S.Dimitriu** , Polysaccharides. Structural diversity and functional versatility, Marcel Dekker, Sherbrooke, Canada, (1998).
- [43] : **K. S. Anderson, K. M. Schreck, M. A. Hillmyer**, Toughening polylactide, Polymer Reviews, 2008.
-

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [44]: **R.Avallone** , **M. Plessi**, **M.Baraldi** , **A.Monzan**, Determination of chemical composition of carob (*Ceratonia siliqua*): protein, fat, carbohydrates, and tannins. *J. Food Comp. Anal.*, 10 (2): 166-172. (1997).
- [45]: **F.A.Ayaz**, **H.Torun**, **S.Ayaz**, **P.J. Correia**, **M. Alaiz**, **C. Sanz**, **J.I Gruz**. and **M.Strand**, Determination of Chemical Composition of Anatolian Carob Pod (*Ceratonia siliqua* L.): Sugars, Amino and Organic Acids, Minerals and Phenolic Compounds, *Food Qual.* 30, 1040-1055. (2007).
- [46]: **P. Melgarejo**, **Salazar D.M**, Tratado de fruticultura para zonas áridas y semiáridas. Vol. II. Mundi-Prensa. España, pp. 19-162,(2003).
- [47] : **M.Ait Chitt**, **A. Lazrek**, Traduction des plantes sélectionnées et gréffées du caroubier. Transfert de technologie en Agriculture :1-4, N° 153, IAV Rabat, (2007).
- [48] : **M.N. Rejeb**; (1995), Le caroubier en tunisie: situations et perspectives d'amélioration, in quell avenir pour l'amélioration des plantes ? Edit. AUPELF-UREF. John libbeyeurotext, paris. 79-85.
- [50]: **O.Zouhair**, Le caroubier : situation actuelle et perspectives d'avenir, Document• interne, Eaux et forêts, Maroc, pp 22. (1996).
- [51]: **N.I. Vavilov**, The Origin, Variation, Immunity, and Breeding of cultivated plants [ translated from the Russian by K.S Chester]. The Ronald Press Co., New York , 1951.
- [52] : **M.Santos**, **A .Rodrigues**, **J.Teixeira** , Production of dextran and fructose from carob pod extract and cheese whey by *Leuconostoc mesenteroides* NRRL B512(f), *Biochemical Engineering Journal*, (2005).
- [53]: **C.Bengoechea** , **A.Romero**, **A.Villanueva**, **G.Moreno**, **M.Alaiz**, **F.Milla**, **A.Guerrero**, **M.C .Puppo**, Composition and structure of carob (*Ceratonia siliqua* L) germ proteins. *Food Chemistry* , (2008).
- [54] : **L.Custódio**, **A.L. Escapa**, **E. Fernandes**, **A. Fajardo**, **A. Rosa**, **F. Albericio**, **N. Neng**, **J.M.F. Nogueira**, **A. Romano**, Phytochemical profile antioxidant cytotoxic activities of the carob tree (*Ceratonia siliqua* L.) germ flour extracts, *Plant Foods Human Nutrition* (2011).
- [55]: **A.K. Youssif** et **H.M .Alghzawi**, Processing and characterization of carob powder,• *Food chemistry*, Vol.69, N°3. 283-287, (2000).
- [56]: **P. A.Dakia**, **B. Wathelet**, et **M. Paquot**, Isolation and chemical evaluation of carob (*Ceratonia siliqua* L.) seed germ. *Food Chemistry*, (2007).
-

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [57] : **P.Feillet, et T. M. Roulland**, Caroubin: A gluten-like protein isolate from carob bean germ. *Cereal Chemistry*, (1998).
- [58] : **R. W.Owen, R. W.Haubner, E.Hull , G. Erben, B. Spiegelhalder, H.Bartsch , B.Haber**, Isolation and structure elucidation of the major individual polyphenols in carobfibr. Vol. 41, (2003).
- [59] : **A. Leroy**, Élevage rationnel des animaux domestiques, (1929).
- [60] **F.S. Calixto , J. Canellas**, Components of nutritional interest in carob pods *Ceratonia siliqua*. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 33, 1319–1323, (1982).
- [61] : **M. Arnoult, E. Dargent et J. F. Mano**, « Mobile amorphous phase fragility in semi-crystalline polymers: Comparison of PET and PLLA », *Polymer*, vol. 48, 9 février 1012–1019, 2007.
- [62] : **P. Griffiths et J.A. de Hasseth**, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley-Blackwell, 2007.
- [63] : **X.; Liu, Yu, W.** "Evaluating the Thermal Stability of High Performance Fibers by TGA". *Journal of Applied Polymer Science*, 2006.
- [64] : **J. Connes**, « Near-Infrared Planetary Spectra by Fourier Spectroscopy. I. Instruments and Results », *Journal of the Optical Society of America*, vol. 56, no 7, 910–p. 896 ,1966
- [65]: **A. John A. Dean**, *The Analytical Chemistry Handbook*, New York, McGraw-Hill, 1995
- [66]: **A. Skoog, Douglass, F. James Holler et Timothy A. Nieman**, *Principles of instrumental analysis*, Philadelphia Orlando, Fla, Saunders College Pub. Harcourt Brace College Publishers, coll. « Saunders golden sunburst series », 905p, 1998.
- [67] : **J. Coates**, "Interpretation of infrared spectra, a practical approach", *Encyclopedia of analytical chemistry*, edited by John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
- [68] : **F.C.A. Buriti, K.M.O dos Santos, V.G. Sombra, , J.S. Maciel, , D.M.A. Teixeira, H.O. Salles, G. Oliveira, de R.C.M Paula, J.P.A., Feitosa, A.C.O.MonteiroMoreira , R.A.Moreira, et A.S. Egito**, Characterization of partially hydrolysed galactomannan from *Caesalpinia pulcherrima* seeds as a potential dietary fibre. *Food Hydrocolloids*, 35, 512–521. (2014).
- [69] : **G. Socrates**, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts", *Journal Wiley and Sons*, 2004.
- [70] : **P. J. Launer**, "Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations", *Silicone compounds register and review*, p. 100, 1987.
- [71] : **A. Ballara J Verdu**, Physical Aspects of the Hydrolysis of Polyethylene Terephthalate; *Polymer Degradation and Stability* 26, 361-374, (1989).
-

[72]: **J. Finter, G. Wegner. M. Chem** , 182,1859, (1981).

[73]: **P. Avenas, LE RÔLE DE LA CRISTALLINITÉ DANS LA MISE EN FORME DES POLYMÈRES.** Journal de Physique Colloques, 1978.

## **Résumé**

L'une des meilleures options pour réduire les déchets plastique à l'heure actuelle est d'utiliser des polymères et composites biodégradables. C'est dans cette option que notre étude se repose, élaboré un biocomposite à base de poly (acide lactique) autrement dit le PLA, et la farine de caroube. Notre étude concerne à étudier les caractéristique thermique du PLA/FC traitée et non traitée par l'anhydride maléique greffé sur le PLA (PLA-gMA) à différent taux de charge 10, 20 et 30% en poids, les biocomposites élaboré par voie fondu (extrusion-compression) ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses (IRTF, ATG /DTG et DSC) les résultats obtenus confirment que l'incorporation de la farine de caroube dans la matrice améliore la cristallinité des composites biodégradable la stabilité thermique n'a pas été affectée avec le traitement.

**Mots clés :** biocomposites, poly (acide lactique), PLA, farine de caroube, PLA-g-MA.

## **Abstract**

One of the best options for reducing plastic waste right now is to use biodegradable polymers and composites. It is on this option that our study is based, looking for a biocomposite based on poly (lactic acid) PLA, and carob bean flour. Our study aims to study the thermal characteristics of PLA/FC treated and untreated with maleic anhydride grafted onto PLA (PLA-g-MA) at different loading rates of 10, 20 and 30% by weight, the biocomposites developed by molten process (extrusion-compression) were characterized by different analytical techniques (IRTF, ATG/DTG and DSC) the results obtained confirm that the incorporation of carob flour in the matrix improves the crystallization of biodegradable composites thermal stability was not affected with treatment.

**Keywords:** biocomposites, poly (lactic acid), PLA, carob bean flour, PLA-g-MA.