

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



جامعة بجاية
Tasdawit n'Bgayet
Université de Béjaïa

Université A. MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle
En vue de l'obtention du diplôme Master
Filière : Génie des Procédés
Option : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

Elaboration et caractérisation de biocomposites à base de polyhydroxy(butyrate-co-valérate) (PHBV) et de la lignine extraite à partir du grignon d'olive

Présenté par :
MESSAOUDI Amina.
RAHMANI KARIM.

Soutenu le 02/07/2023

Devant le jury composé de :

/	Nom et prénom	Grade	Université
Président	ZEMBOUAI IDRIS	MCA	Université de Bejaia
Examineur	ZAIDI LYNDA	MCB	Université de Bejaia
Encadrant	TOUATI NAIMA	MCB	Université de Bejaia
Co-encadrante	IGGUI Kahina	MCA	Université de Bouira

Année universitaire : 2022/2023

REMERCIEMENTS

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des matériaux polymères avancé (LMPA) de l'Université de Béjaia, sous la direction du professeur **KACI Mustapha**, nous lui adressons nos remerciements.*

*Nos sincères remerciements sont adressés à notre encadrante **Madame TOUATI Naima**, pour avoir dirigée ce travail, et tout particulièrement pour la confiance qu'elle nous a accordée et la qualité d'accueil qu'elle nous a réservé au sein de son équipe. Nous tenons à lui exprimer notre profonde gratitude pour sa disponibilité, son aide précieuse et son soutien tout au long de ce travail.*

*Nos remerciements pour notre co-encadrante **IGGUI Kahina** pour nous avoir aidés et soutenus tout au long de ce travail.*

*Nous remercions les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail avec bienveillance : **Mr ZEMBOUI Idris** pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury, et **Madame ZAIDI Lynda** qui a très aimablement accepté de faire partie du jury en qualité d'examineurs.*

*Je tiens aussi à remercier l'ingénieur du laboratoire (LMPA) **ALOUI Katia**. Pour sa disponibilité et son aide précieuse. On n'oubliera pas la sympathie et le soutien de toutes les personnes du laboratoire qu'on a côtoyé au cours de ces trois mois*

*Un grand merci va à l'ensemble des doctorants du laboratoire en particulier **REMILA Brahim**, **ALANE Arezki** et **BERRABAH Smail** pour leurs disponibilités à tout moment, leurs soutiens moraux et leurs encouragements, on leurs exprime notre entière reconnaissance et nos profonds respects.*

*Nous remercions également Madame **SIFAOUI Nadia** technicienne au laboratoire de chimie, Faculté sciences exactes, **Madame SOUFI Ouahiba** membre du laboratoire de biochimie appliquée, Faculté SNV, **Monsieur CHENNIT Boualem**, directeur du centre de recherche CRAPC- Béjaia et toutes personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

On adresse en fin nos plus sincères remerciements à nos parents, nos frères, nos sœurs et tous les amis qui nous ont encouragé et soutenu tout au long de la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces -1-

Avec joie, plaisir, fierté et gratitude, je dédie ce mémoire :

A mes parents Fatsah et Hayatz pour leurs amours et soutiens chaleureux dont ils m'ont entouré, leurs sacrifice, l'éducation qu'ils m'ont donnée et surtout leurs encouragements dont ils m'ont comblé durant mes études, que dieu les bénisse et qu'ils trouveront en ce travail l'accomplissement de leurs vœux et l'expression de ma profonde gratitude.

A ma grande sœur Tinhinane, pour son soutien moral que dieu la bénie.

A tout les membres de ma famille, grand et petit pour leur sourire et amour je suis heureux d'avoir une grande famille comme eux.

A toute la promotion 'GENIE DES PROCEDES DES MATERIAUX 2023 ', en particulier mon amie BETTAR Mira et à toutes ces personnes et bien d'autres je leurs dédie ce travail.

(Karim)

Dédicaces -2-

C'est avec une immense joie que je dédie ce mémoire de fin d'étude à mes chers parents en signe de reconnaissance pour leur soutien, que dieu leur préserve bonne santé et longue vie.

A mes deux frères Brahim et Amine et surtout à ma chère sœur Fatima qui m'ont aidé durant tout mon parcours et m'ont soutenu à réaliser le projet malgré tous les obstacles.

A mon binôme karim. A mes collègues de laboratoire Asma, Mira, Tawas, Lydia.

(Amina)

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

Figure I.1 : Structure d'un matériau composite.....	01
Figure I.2 : Aperçu des applications des composites de fibres naturelles dans le domaine de l'automobile.....	03
Figure I.3 : Applications des composites de fibres naturelles dans les produits de construction.....	04
Figure I.4 : Différentes familles de la matrice.....	04
Figure I.5 : Matrice des bioplastiques.....	06
Figure I.6 : Structure chimique de PHBV.....	08
Figure I.7 : Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'alcaligenes eutrophus.....	09
Figure I.8 : Différentes familles de renforts.....	10
Figure I.9 : Structure de la cellulose.....	11
Figure I.10 : Unités les plus représentées dans les hémicelluloses.....	12
Figure I.11 : Distribution des lignines et des hémicelluloses autour de la cellulose.....	13
Figure I.12 : Structure chimique des monolignols comme précurseurs de lignine; alcool p-coumarylique (à gauche), alcool coniférylique (au milieu) et alcool sinapylique (à droite) ...	14
Figure I.13 : Formation de radical phénoxy et de son structure de résonance à partir d'un monolignol (alcool de coniféryle) comme première étape de la formation de lignine.....	15
Figure I.14 : Couplage radicalaire du radical phénoxy et de ses espèces de résonance pour former une liaison interunitaire de la lignine.....	15
Figure I.15 : Structure proposée de la macromolécule de lignine.....	16
Figure I.16 : Olivers.....	20
Figure I.17 : Grignon d'olive.....	21
Figure I.18 : Coupe transversale et longitudinale d'olives.....	22
Chapitre II	
Figure II.1 : a) Lavage du grignon, b) Séchés a l'air libre.....	29
Figure II.2 : a) Broyeur à épices, b) Tamis 100 mm, c) Particules de granulométrie supérieure à 100 micromètre.....	30

Figure II.3: Cuisson du grignon d'olive.....	30
Figure II.4: Filtration de la liqueur.....	31
Figure II.5 : Précipitation de la lignine.....	31
Figure II.6 : a)Lignine filtrée sur un papier filtre, b) Lignine Séché a l'air libre, c) Lignine après étuvage.....	32
Figure II.7 : a)- Lignine broyée, b)- Lignine tamisée	32
Figure II.8 : Plastographe brabender 30EHT.....	34
Figure II.9 : Préparation des éprouvettes à l'aide d'une presse hydraulique.....	34
Figure II.10 : Appareil de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	37
Figure II.11 : Appareille de spectrophotométrie UV-visible.....	38
Figure II.12 : Diffractomètre de type Empréan.....	39
Figure II.13 : Représentation schématique d'une sphérolite.....	40
Figure II.14 : Appareil de la thermogravimétrie (ATG)	40
Figure II.15 : Appareil de choc.....	41
Figure .II.16 : Appareil de dureté (Shore D)	41
 Chapitre III	
Figure III.1 : Spectres UV de la liqueur noir et de la solution après extraction.....	47
Figure III.2 : Spectres ATR-IR de la farine de grignons d'olive et de la lignine.....	48
Figure III.3 : Spectre UV de la lignine alcaline extraite du grignon d'olive.....	49
Figure III.4.a : Thermogrammes ATG-DTG de la lignine extraite à partir des grignons d'olive.....	50
Figure III.4.b : Thermogramme DSC de la lignine extraite à partir des grignons d'olive.....	52
Figure III.5 : Pourcentage d'inhibition des radicaux DPPH en fonction de la concentration en lignine.....	54
Figure III.6 : Les spectres ATR-IR du PHBV et les biocomposites PHBV/Lignine.....	55
Figure III.7 : Les Diagrammes de diffraction des rayons X du PHBV et de ses biocomposites	56
Figure III .8 : Résistance à l'impact Charpy pour le PHBV vierge et de ses biocomposite...58	58

Figure III. 9 : Evaluation Dureté du PHBV et des biocomposites PHBV/Lignine.....59

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Quelques avantages et inconvénient des Biocomposites.....	02
Tableau I.2 : Classe de trois groupes de biopolymères.....	06
Tableau I.3 : Quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des biopolymères et les applications potentielles.....	07
Tableau I.4 : Différents organismes intervenant dans la dégradation de la lignine.....	17
Tableau I.5 : Propriétés des lignines selon leur mode d'extraction.....	19
Tableau I.6 : Composition physique des différents types de grignon.....	25
Tableau I.7 : Composition chimique indicative des différents types de grignons.....	26

Chapitre II

Tableau II.1 : Produits chimiques utilisés.....	29
Tableau II.2 : Composition des formulations élaborées en pourcentage massique.....	39

Chapitre III

Tableau. III. 1 : Composition chimique du grignon d'olive.....	45
Tableau III.2 : Quelques travaux sur l'extraction par le procédé alcalin de la lignine.....	46
Tableau. III. 3 : Pourcentage d'activité antioxydante de la lignine.....	51

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ATG : Analyse thermogravimétrique.

UV : Spectroscopie UV-Visible

DTG : Analyse thermogravimétrique différentielle.

DSC : Analyse calorimétrique différentielle

DRX : Diffraction des rayons X.

Ic % : Indice de cristallinité.

IRTF : Infrarouge a transformé fourrier.

Lig : Lignine

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

PHA: Polyhydroxyalkanoate.

PHB: Polyhydroxybutyrate.

PCL: Poly (ε - caprolactone).

PLA : Polyacide lactique.

DPPH : 2,2-DiPhenyl-1-PicrylHydrazyl

Résumé

L'objectif de notre étude est d'utiliser la lignine extraite à partir du grignon d'olive comme renfort pour le PHBV (Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)). Les biocomposites (PHBV/Lignine) à différents pourcentages en poids de lignine (1%, 2,5%, 5%) ont été élaborés par voie fondu et caractérisés. L'analyse de la structure chimique par spectroscopie (ATR-IR) et (UV) ainsi que les résultats (DSC) et l'activité antioxydante de la lignine extraite indique la réussite du protocole d'extraction. L'analyse thermogravimétrique (ATG) de la lignine a révélé sa bonne stabilité thermique. L'incorporation de la lignine dans la matrice PHBV n'a pas affecté la structure chimique du PHBV, comme l'a montré l'analyse spectroscopique infrarouge (ATR-IR). L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) a montré que la lignine a un effet nucléique sur la cristallisation du PHBV, avec des cristallites plus parfaites dans le biocomposite comparé à la matrice vierge. Une augmentation du taux de cristallinité a été observée dans les biocomposites, cette augmentation est plus prononcée en présence du compatibilisant, le test de choc indiquent que le PHBV-g-AM a amélioré la résilience des biocomposites (PHBV/Lignine).

ABSTRACT

The objective of our study is to use lignin extracted from olive pomace as a reinforcement for PHBV (Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)), to see the effect of lignin on PHBV. The results of the characterizations made on lignin and biocomposites (PHBV/Lignin) have different percentages by weight of lignin (1%, 2.5%, 5%). The analysis of the chemical structure by spectroscopy (ATR-IR) and (UV) as well as the results (DSC) and antioxidant activity of the extracted lignin indicates the success of the extraction protocol, the thermogravimetric analysis (ATG) of the lignin revealed its good thermal stability, the incorporation of lignin in the PHBV matrix did not affect the chemical structure of PHBV, as demonstrated by infrared spectroscopic analysis (ATR-IR), X-ray diffraction analysis (DRX) showed that the incorporation of lignin improves the crystalline structure of PHBV, with more perfect crystals in the biocomposite compared to the virgin matrix. An increase in crystallinity was observed in biocomposites, this increase is more pronounced in the presence of the compatibilizing agent, the shock test indicate that PHBV-g-AM improved the resilience of biocomposites (PHBV/Lignin).

ملخص

الهدف من دراستنا هو استخدام اللجنين المستخرج من ثفل الزيتون على النحو التالي تعزيز ل فبف(بولي (3-هيدروكسي بوتيرات-كو-3-هيدروكسياليرات). المركبات الحيوية (فبف/اللجنين) بنسب مختلفة من وزن اللجنين (1% , 2,5% , 5%) تم أعدت من قبل الطريق الكيميائي وتتميز. تحليل التركيب الكيميائي بواسطة تنظير الفضاء (أتر-إر) و (أوف) وكذلك النتائج (دسك) والنشاط المضاد للأكسدة من اللجنين المستخرج يشير إلى نجاح بروتوكول الاستخراج. التحليل الحراري (تغا) من كشف اللجنين عن ثباته الحراري الجيد. دمج اللجنين في المصفوفة لم يؤثر فيروس التهاب الكبد الوبائي على التركيب الكيميائي لفيروس التهاب الكبد الوبائي ، كما هو موضح في التحليل رقم 39 ؛ 39 الأشعة تحت الحمراء الطيفية (أتر-إر). أظهر تحليل حيود الأشعة السينية أن اللجنين له تأثير نووي على تبلور فبف ، مع بلورات أكثر مثالي في المركب الحيوي مقارنة بمصفوفة العذراء. زيادة في معدل وقد لوحظ التبلور في المركبات الحيوية ، وهذه الزيادة أكثر وضوحا في (وجود كومباتيبيليزر ، اختبار الصدمة تشير إلى أن فبف-ز-أم قد تحسنت مرونة المركبات الحيوية (فبف/اللجنين).

REMÉRCIMENT.

D ÉDICACE.

LISTE DES FIGURES.

LISTE DES TABLEAUX.

LISTE DES ABRÉVIATIONS.

INTRODUCTION.....01

Chapitre I : Etude bibliographique.

I.1. Matériaux biocomposites.....03

I.2. Avantages et inconvénient des biocomposites.....04

I.3. Applications des composites à base des fibres végétales.....04

I.4. Différents constituants d'un matériau biocomposite.....06

I.4.1. Matrice.....06

I.4.1.1.a. Définition d'un Biopolymère.....06

I.4.1.1.b Classification des biopolymères.....07

I.4.1.1.c. Propriétés des biopolymères et leurs applications.....08

I.4.1.2.a. Poly (hydroxyalcanoate) (PHA)09

I.4.1.2.b. Poly (3-hydroxybutyrate) PHB.....09

I.4.1.2.c Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)09

I.4.1.2.d. Biosynthèse de PHBV.....10

I.4.1.2.e. Propriétés de PHBV et leurs applications.....11

I.4.2 Renfort.....12

I.4.2.1. Définition de fibres végétales.....12

a. Cellulose.....12

b. Hémicelluloses.....13

I.4.2.c Lignine.....	14
I.4.2.c.1. Biosynthèse et structure chimique.....	15
I.4.2.c.2. Dégradation biochimique de la lignine.....	17
I.4.2.c.3. Propriétés et avantages de la lignine.....	18
I.4.2.c.4. Procédés d'extraction.....	19
I.4.2.c.5. Applications de la lignine.....	21
I.4.2.2. Grignon d'olive.....	21
a. Définition.....	21
b. Composition de grignon d'olive.....	23
 Chapitre II : Matériaux et Techniques expérimentales.	
II.1. Matériaux utilisés.....	27
II.1.1. Matrice.....	27
II.1.2. Charge.....	27
II.1.3. Produits chimiques.....	28
II.2 Extraction de la lignine à partir du grignon d'olive.....	28
II.2.1. Préparation du Grignon d'olive.....	28
II.2.2. Extraction alcaline de la lignine.....	30
II.3. Mise en œuvre des biocomposites PHBV /Lignine.....	33
II.3.1. Plastographe (Mesure du couple de malaxage)	33
II.4. Techniques de caractérisation.....	35
II.4.1. Détermination de la Composition chimique du grignon.....	35
II.4.2. Spectroscopie Infrarouge (ATR-IR)	37
II.4.3. Spectroscopie UV-visible.....	37

II.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)	39
II.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	40
II.4.6. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	41
II.4.7. Essai de choc (Izod)	41
II.4.8. Test de Dureté.....	42
II.4.9. Activité antioxydante.....	42

Chapitre III : Résultats et discussions.

III.1. Extraction de la lignine.....	45
III.1.1. Composition chimique de grignon d'olive.....	45
III.1.2. Rendement de l'extraction.....	46
III.2. Caractérisation de la lignine.....	48
III.2.1 Analyse par (ATR-IR).....	48
III.2.2 Ultra-violet (UV)	49
III.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)	50
III.2.4 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	52
III.2.5. Activité antioxydante de la lignine.....	53
Caractérisation du PHBV et de ses biocomposites.....	55
III.1. Réflectance totale atténuée-spectroscopie infrarouge (ATR-IR)	55
III. 2. Diffraction des rayons X (DRX)	56
III. 3. Essai de choc.....	58
III.3. Test Dureté (Shore D)	59
Conclusion.....	61

Références bibliographiques

Introduction

Depuis plusieurs décennies, les polymères ont joué un rôle essentiel dans de nombreux secteurs d'activités. Les principaux avantages des polymères sont la facilité de traitement, la productivité et la réduction des coûts. Dans de nombreuses applications, les propriétés des polymères sont modifiées par des renforts pour optimiser les propriétés mécaniques. Les matériaux polymères renforcés de fibres synthétiques telles que les fibres d'aramide, les fibres de carbone ou les fibres de verre sont largement utilisés dans divers domaines d'application tels que l'industrie automobile, la construction, l'aviation et le sport. Les fibres de verre sont le plus souvent utilisées en raison de leur faible coût, de leur facilité d'utilisation et de leurs importantes propriétés mécaniques particulières. Cependant, le problème avec l'utilisation de ces matériaux est dû à leur impact négatif sur l'humanité et l'environnement (allergies cutanées, cancer du poumon, etc) [1].

Les matériaux composites renforcés de fibres naturelles ont donc attiré de plus en plus l'attention des chercheurs en raison de leur faible coût, de leur faible densité, de leur biodégradabilité et de leur disponibilité (par exemple, le grignon d'olive en grande quantité en Algérie et dans d'autres pays), de leur facilité d'utilisation et de leur module spécifique élevé, et leur recyclabilité, etc. [2]. Ces avantages sont intéressants dans des applications dans des domaines variés, par exemple dans la vie quotidienne (mobilier, sols, chaudières, l'industrie automobile...), qui exigent des matériaux légers à haute performance, des possibilités de recyclage, le minimum d'impact sur l'environnement, et une réduction du coût de la matière, comme le PHBV (Poly(3-hydroxybutyrate- co-3-hydroxyvalerate) qui est biodégradable et peut être composté dans des conditions appropriées, ce qui en fait un matériau intéressant pour les applications durables.

Les fibres naturelles sont hydrophiles car elles sont composées de lignocellulose, qui contient des groupes hydroxyles. Comme Les lignines qui sont des polymères polyphénoliques, de masse moléculaire élevée, de composition très complexe, à structure réticulée, présents dans les parois cellulaires de certains tissus de plantes vasculaires ou trachéophytes (appelés communément plantes ligneuses). Ces fibres sont donc incompatibles avec les thermoplastiques hydrophobes, tels que les polyoléfines et ont une faible résistance à l'humidité. Ces deux caractéristiques sont des points faibles pour l'utilisation des fibres végétales comme renfort de polymère. Il est alors nécessaire de les améliorer de façon à ne pas pénaliser les propriétés mécaniques. Un autre facteur important pour l'obtention de propriétés

mécaniques élevées est la dispersion des fibres. Une mauvaise dispersion des fibres dans le matériau conduit à la formation d'amas de fibres ayant un potentiel de renforcement plus faible qu'une fibre seule. [3]

Notre travail est une étude exploratoire qui s'inscrit dans le cadre d'un domaine de recherche, l'élaboration et la caractérisation de biocomposite à matrice PHBV (Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) renforcés de particules de lignine extraite du grignon d'olive.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

- Le premier chapitre est une recherche bibliographique consacré aux matériaux composites plus précisément sur les biocomposites, Dans ce chapitre seront présentés les composites à base de fibre naturels (animales, végétales, minérales) et les constituants d'un composite (matrice et renfort).

- Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des produits utilisés et techniques de caractérisation. La méthode de l'extraction de la lignine à partir du grignon d'olives ainsi que le protocole d'élaboration des biocomposites seront également détaillés dans ce chapitre.

- Le troisième chapitre divisé en deux parties est axé sur les résultats obtenus et leur discussion. Dans la première partie, seront présentés les résultats de la caractérisation structurale, des propriétés thermiques et de l'activité antioxydante de la lignine par ATR-IR, UV et ATG/DTG, respectivement. Dans la deuxième partie, l'ensemble des résultats de la caractérisation de la structure chimique, de la cristallinité ainsi que les propriétés mécaniques en termes de résilience et de dureté Shore D des biocomposites PHBV/ lignine à différents taux de charge seront discutés. L'effet du compatibilisant PHBV-g-AM sur les propriétés des biocomposites PHBV/lignine sera également évalué.

Chapitre I :
Etude bibliographique.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Matériaux biocomposites

Un matériau composite est un matériau hétérogène formé d'au moins deux matériaux non miscibles et de nature différente. En général, c'est un matériau composé d'une ou plusieurs phases discontinues dans une phase continue. La phase continue est appelée matrice et les phases discontinues renforts (figure I.1). Lorsque l'on combine deux matériaux ou plus, on obtient un matériau plus performant car ce dernier possède les propriétés de l'ensemble des matériaux utilisés [1].

Par ailleurs Les matériaux biocomposites sont constitués de matrice bio-sourcée ou pétro-sourcée avec des fibres naturelles d'origine animale ou végétale. Il suffit que l'un des composants principaux du matériau composite soit de ressource renouvelable pour que le matériau soit un biocomposite [2].

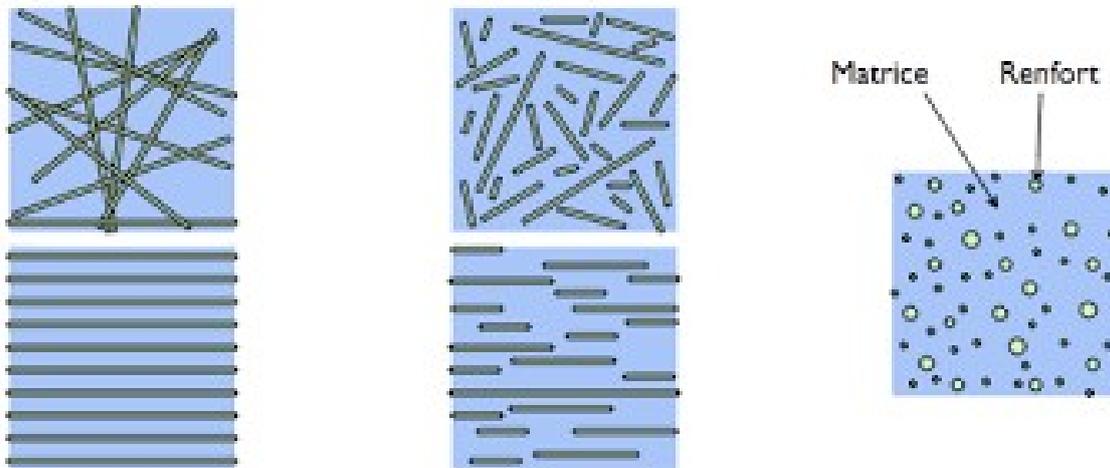


Figure I.1 : Structure d'un matériau composite.

I.2. Avantages et inconvénient des Biocomposites

Tableau I.1 : Quelques avantages et inconvénients des composites [3].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> - Gain de masse - Grande résistance à la fatigue - Mise en forme de pièces complexes (principe du moulage) et réduction du nombre d'interfaces (boulonnage, rivetage et soudure sur structures métalliques). -les matériaux composites ont un excellent comportement vis-à-vis de la corrosion. -ont un très bon comportement aux chocs. -conception du composite en fonction du type d'application et du chargement a l'inverse des matériaux classiques ou on adapte la conception en fonction du matériau. 	<ul style="list-style-type: none"> - Vieillessement sous l'action de l'eau et de la température - Attention aux décapants de peinture qui attaquent les résines époxydes - Tenue à l'impact moyenne par rapport aux métalliques - Meilleure tenue au feu que les alliages légers mais émission de fumées parfois toxiques pour certaines matrices. -coût parfois élevé.

I.3. Applications des composites à base des fibres végétales

Le développement des composites renforcés de fibres naturelles a été l'une des réalisations remarquables dans le domaine de la science des matériaux au cours du siècle dernier.

Plusieurs investigations ont été menées pour renforcer différents types de plastiques tels que les thermodurcissables et les thermoplastiques [4-5]. L'idée principale derrière l'introduction des fibres naturelles dans les plastiques était de réduire le coût des matières premières et les problèmes environnementaux, tout en produisant des matériaux avec des propriétés acceptables [6-7].

➤ En automobile

Les panneaux de portes, tablettes arrière, tableaux de bord, panneaux de sécurité, panneaux acoustiques etc... (figure I.2).



Figure I.2 Aperçu des applications des composites de fibres naturelles dans le domaine de l'automobile [6].

➤ En construction

Ces matériaux sont de plus en plus utilisés comme nouvelles compositions et des procédés ont été intensivement étudiés, développés et appliqués [8]. En outre, ils sont de plus en plus acceptés dans des applications intérieures et structurelles (figure I.3) telles que les clôtures, terrasses, toitures, balustrades, gainages et revêtements, bancs de parcs, et dans divers domaines, principalement celui de la construction.



Figure I.3 Applications des composites de fibres naturelles dans les produits de construction [6].

➤ Autres applications

- Articles de sport (par exemple canoës, clubs de golf, chaussures de sport).
- Textile (par exemple boutons, clips, agrafes et fixations).
- Articles grand public (par exemple boîtiers électriques, connecteurs, instruments de musique).

- Jardinage et aménagements paysagers (par exemple pots de fleurs, soucoupes, urnes).

I.4. Différents constituants d'un matériau biocomposite

I.4.1. Matrice

La matrice est un matériau qui permet d'assurer la tenue chimique et la cohésion du matériau tout en donnant la forme souhaitée au produit final. La matrice entoure et protège le renfort. Selon le type de matrice on distingue trois catégories de matériaux composites :

- Composites à matrices organiques (CMO) ;
- Composites à matrices céramiques (CMC) ;
- Composites à matrices métalliques (CMM).

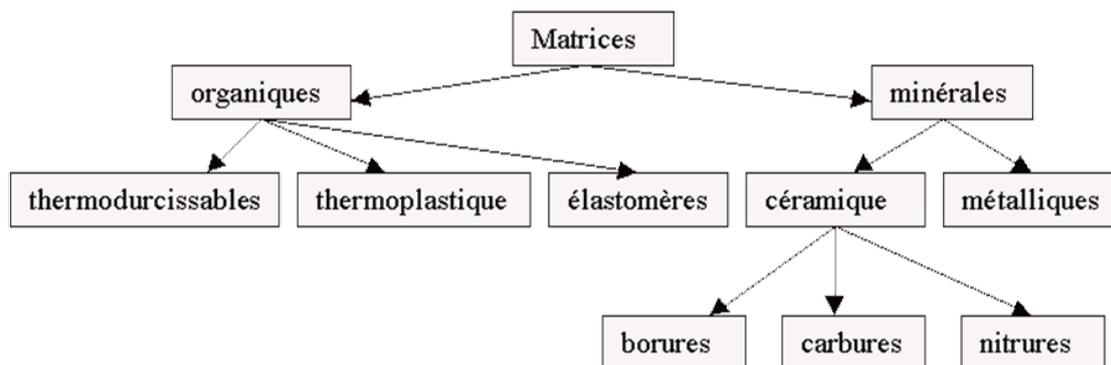


Figure I.4 : Différentes familles de la matrice.

I.4.1.1.a. Définition d'un biopolymère

Le nouvel intérêt du secteur plastique pour les matières premières renouvelables s'inscrit dans une perspective de respect de l'environnement et de gestion des ressources fossiles épuisables. Ces matières premières végétales, essentiellement des polymères, possèdent des propriétés particulièrement attrayantes en industrie plastique telles que la biodégradabilité, la biocompatibilité, la perméabilité sélective ou encore les propriétés physico-mécaniques modifiables. Ces propriétés trouvent des applications ciblées dans des domaines très variés notamment dans les secteurs de l'emballage, du textile, de l'agriculture, de la pharmacie, de l'électronique ou de la médecine [9].

Un biopolymère est une macromolécule biologique qui résulte de la polymérisation de molécules plus simples ou monomères. Il est un polymère qui est synthétisé dans la cellule d'un être vivant comme les végétaux, les algues, les animaux ou les moisissures. Le terme est

souvent utilisé pour différencier les matériaux issus de la biomasse. Par exemple, la chrysolaminarine est un des biopolymères les plus courants sur Terre [10].

Cette partie consiste à étudier cette nouvelle classe de matériaux et à traiter ses différentes familles, leurs propriétés et leurs applications, en particulier le poly (3-hydroxybutyrate-co-3 hydroxyvalerate) (PHBV).

I.4.1.1.b Classification des biopolymères [11]

« Biopolymères » est un terme générique qui regroupe trois grandes catégories sur la base des matières premières d'origine et des caractéristiques de dégradation biologique. On différencie ainsi :

- Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables et biodégradables.
- Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables non biodégradables.
- Les biopolymères provenant de matières premières fossiles et biodégradables.

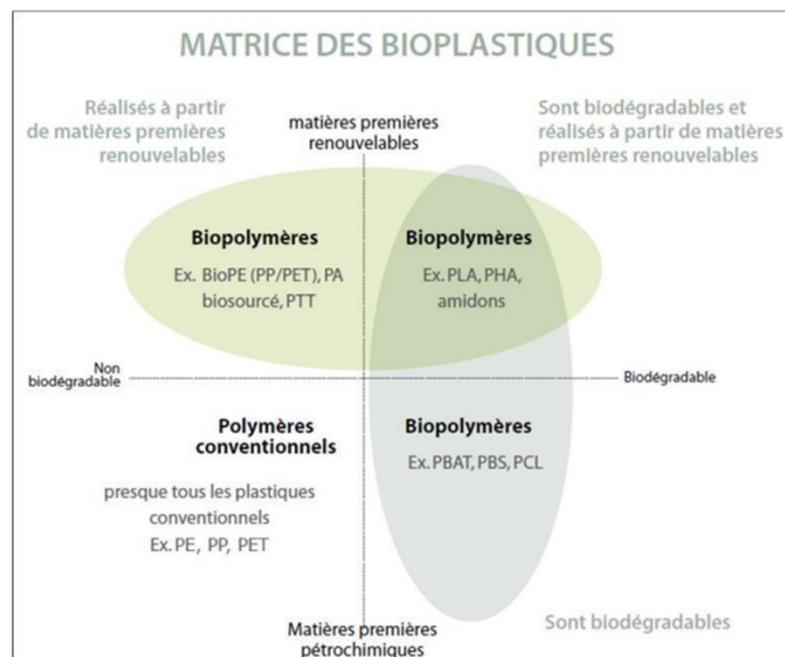


Figure I.5 : Matrice des bioplastiques.

Chacune de ces catégories se divise elle-même en plusieurs classes. La catégorie la plus intéressante et par conséquent la plus importante, est celle des plastiques biodégradables provenant de matières premières renouvelables. Du fait qu'ils ne présentent aucune réaction impliquant le CO₂ et qu'ils peuvent être compostés, les produits de cette catégorie sont des « plastiques biologiques » authentiques. On distingue plusieurs groupes à l'intérieur de cette catégorie (tableau I.2).

Tableau I.2 : Classes de trois groupes de biopolymères.

Les biopolymères provenant de matières premières renouvelables, biodégradables, s’yntnésées par les micro-organismes.	Les biopolymères biodégradables provenant de matières végétales.	Les biopolymères biodégradables d’origine animale.
<ul style="list-style-type: none"> - Acide poly lactique (PLA). - Polyhydroxyalcanoate (PHB). - Les autres poly hydroxydes d’acides gras (PHF). 	<ul style="list-style-type: none"> - Dérivés de l’amidon - Mélanges de cellulose (CA). - Base lignine. 	<ul style="list-style-type: none"> - Chitine et chitosane - Polyester. - Ethanol (PVA).

I.4.1.1.c. Propriétés des biopolymères et leurs applications

Les propriétés des biopolymères sont très différentes de celles des polymères synthétiques, ce qui les rend très utiles pour de nombreuses applications.

Tableau I.3 : Quelques propriétés physico-chimiques intéressantes des biopolymères et leurs applications potentielles [12].

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d’amidon	Antistatiques ; anti condensation ; toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences ; antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles ; grandes diversités chimiques des acides amines ; perméabilités sélective aux gaz	Galénique ; emballage alimentaire
Polymères à base d’huile	Siccativités	Peinture ; vernis
Polymères de synthèse a base diacide lactique	Anti condensation ; brillances ; anti bactériens	Emballages ; textiles
Polyesters bactérien (polyhydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques ; anti oxydants Insolubilité dans l’eau	Médical ; matériau Osteosynthétique

I.4.1.2.a. Poly (hydroxyalcanoate) (PHA)

Poly (hydroxyalcanoates) sont des polymères naturels produits par des micro-organismes tels que les bactéries sous forme de réserves de carbone et d'énergie. [13] Ils sont produits à partir de matières premières renouvelables telles que les huiles végétales, [14] les déchets industriels et agricoles et les déchets alimentaires et peuvent être dégradés naturellement par des agents biologiques, tels que les micro-organismes, sous certaines conditions environnementales. Les PHA sont considérés comme potentiellement plus durables que les plastiques traditionnels à base de pétrole et sont étudiés pour leur application dans des domaines tels que l'emballage, l'agriculture et la médecine. La famille des PHAs est composée de nombreux matériaux à la structure chimique proche, les plus utilisés étant les PHB et PHBV.

I.4.1.2.b. Poly (3-hydroxybutyrate) PHB

Le polyhydroxybutyrate (PHB) est un thermoplastique polyester de la famille des polyhydroxyalcanoates (PHA)s. est le premier membre de la famille des PHAs qui a été découvert par Lemoigne en 1927, et même si de nos jours il existe plus d'une centaine de PHAs différents, le PHB suscite toujours autant d'intérêt, notamment pour ses nombreux avantages : haute hydrophobie, biocompatibilité, propriétés thermiques et mécaniques intéressantes, compostabilité [15].

I.4.1.2.c Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV)

Le Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) est un polymère bioplastique thermoplastique [16]. Il est composé de deux types de monomères, L'acide 3-hydroxybutanoïque fournit la rigidité tandis que l'acide 3-hydroxypentanoïque favorise la souplesse. L'augmentation du rapport entre l'acide 3-hydroxybutanoïque et l'acide 3-hydroxypentanoïque engendre une augmentation de la cristallinité qui se traduit par : une augmentation de la température de fusion, de la perméabilité à l'eau, et de la résistance à la traction. Cependant la résistance au choc est réduite [17]. Le PHBV est biodégradable et peut être composté dans des conditions appropriées, ce qui en fait un matériau intéressant pour les applications durables.

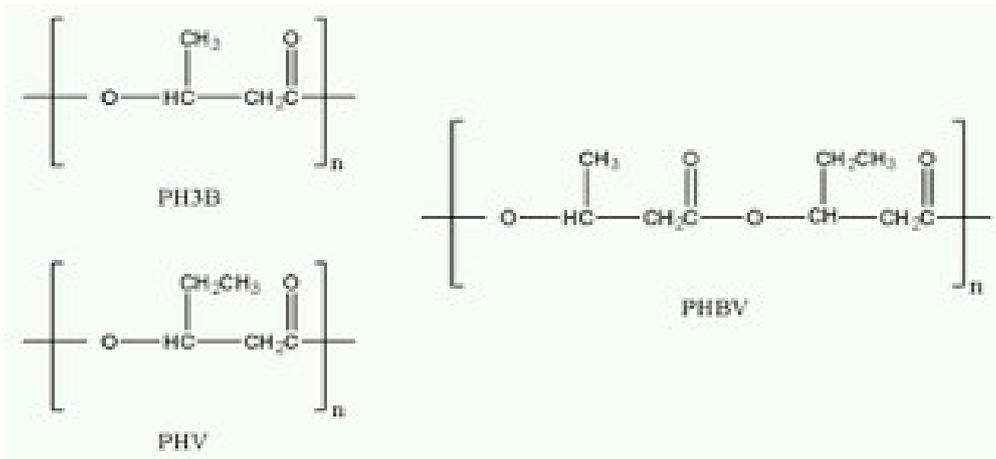


Figure I.6 : Structure chimique de PHBV.

I.4.1.2.d. Biosynthèse de PHBV

La biosynthèse du poly3-hydroxybutyrate (PHB) et du poly3-hydroxybutyrate-3-hydroxyvalérate (PHBV) commence par l'union de deux molécules d'acétyl-CoA et d'acétoacétyl-CoA grâce à l'enzyme 3-cétothiolase. Ensuite, l'enzyme réductase de l'acétoacétyl-CoA abaisse l'acétoacétyl-CoA à R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA. La PHA-synthase s'occupe ensuite de produire le PHB ou le PHBV en polymérisant respectivement le R (-)-3-hydroxybutyryl-CoA ou le R (-)-3-hydroxyvaleryl-CoA. Ce processus a été proposé par différents scientifiques tels que Doi et Steinbüchel en 1990, ainsi que Lee en 1996. [19].

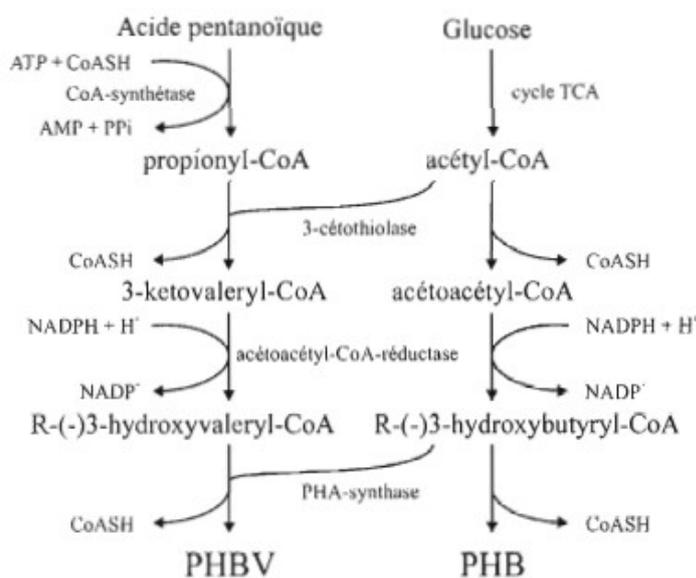


Figure I.7: Biosynthèse du PHB et du PHBV dans l'alcaligènes eutrophus

I.4.1.2.e. Propriétés de PHBV et ses applications

Le point de fusion des PHBV varie de 135 à 180 °C et leur température de transition vitreuse est de l'ordre de 5 °C. [19]

Le PHBV peut être extrudé thermoformé et moulé selon l'application qu'on veut lui donner. Il suscite beaucoup d'attention dans le domaine biomédical car il possède la propriété de biocompatibilité qui lui permet d'être introduit dans le corps humain sans causer de phénomène de rejet. Il possède également une structure chimique permettant sa fonctionnalisation. De ce fait, il est possible de greffer des principes actifs sur le biopolymère pour produire des médicaments à libération contrôlée. En plus des nombreuses caractéristiques énumérées précédemment, le PHBV possède une importante stabilité en émulsion, il procure une excellente pénétration sur l'épiderme et est inodore. Ces trois caractéristiques font de ce biopolymère un ingrédient de premier choix pour des applications cosmétiques. Toutefois, le PHBV reste peu compétitif par rapport aux thermoplastiques conventionnels à cause de sa structure fortement cristalline qui le rend rigide et cassant [20]. De plus, durant sa transformation, le PHBV est sensible à la dégradation thermique induisant une diminution de sa masse molaire et de sa viscosité, ces phénomènes étant conditionnés particulièrement par le niveau de cisaillement, la température et/ou le temps de séjour [21].

I.4.2 Renfort

Les renforts représentent la phase discontinue d'un matériau composite, il contribue à améliorer la résistance mécanique et la rigidité. Il se présente souvent sous forme filamentaire, allant de la particule de forme allongée à la fibre continue qui donne au matériau un effet directif.

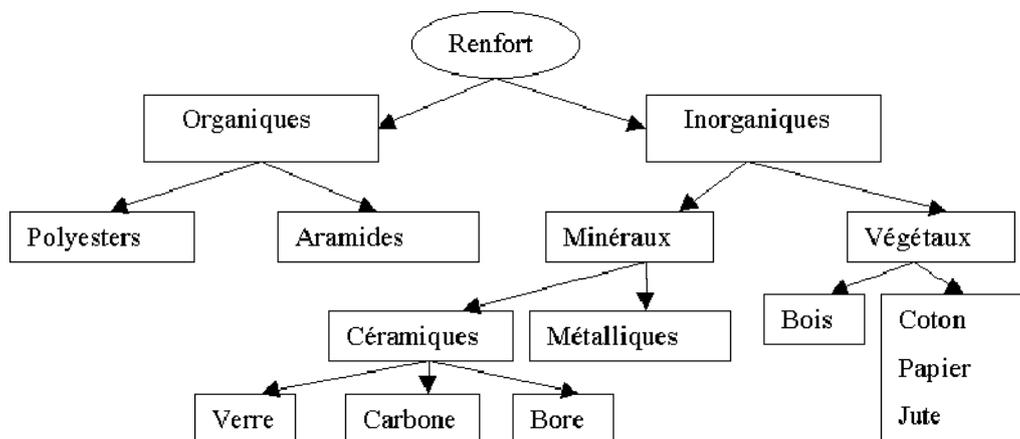


Figure I.8 : Différentes familles de renforts.

I.4.2.1. Définition de fibres végétales

Les fibres végétales sont des structures biologiques principalement composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine. Dans une proportion beaucoup plus faible elles contiennent aussi des extractibles, des protéines et certains composés inorganiques. Chaque fibre se présente sous la forme d'un composite multicouches dans lequel la lignine joue le rôle d'une matrice enrobant un élément structurant très rigide qui est la cellulose [22].

I.4.2.2. Composition chimique des fibres végétales

Les constituants des fibres végétales peuvent être divisés en deux parties, les composants de la paroi cellulaire qui déterminent les propriétés physiques des fibres végétales, et les substances extractives qui se trouvent avec une faible quantité et affectent la densité et le taux d'humidité des fibres végétales. La paroi cellulaire est considérée comme étant un matériau composite dont le renfort est constitué de fibres de celluloses, et la matrice par l'hémicellulose et la lignine.

a. La cellulose

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur terre. Elle est le constituant principal de la paroi cellulaire des végétaux à qui elle confère sa structure. La cellulose est un polysaccharide linéaire dont le motif répétitif est la cellobiose, constituée de deux D-anhydroglucose liés en β -1,4 par liaison osidique. La cellulose est sous forme cristalline ; elle est amorphe dans les parties où les liaisons hydrogènes sont moins nombreuses. Le taux de cristallinité de la cellulose varie entre 50 et 70 % (figure I.9) [23].

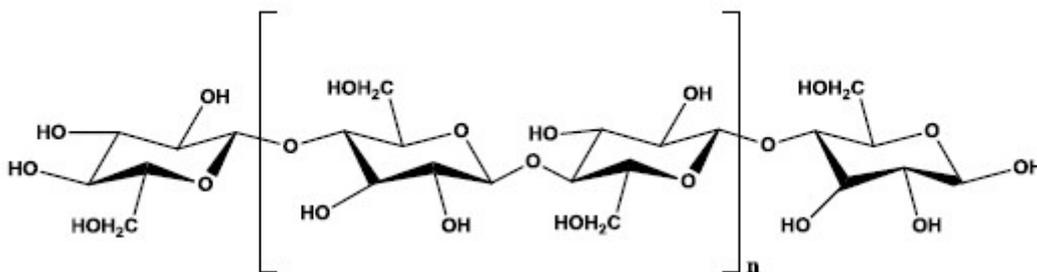


Figure I.9 : Structure de la cellulose.

b. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses représentent 15 à 35% du bois. Principalement situées dans les parois primaires et secondaires de la cellule végétale, elles forment une famille de polysaccharides

amorphes, souvent ramifiés et de plus faible masse molaire que la cellulose (DP inférieur à 200). (figure I.10) [24].

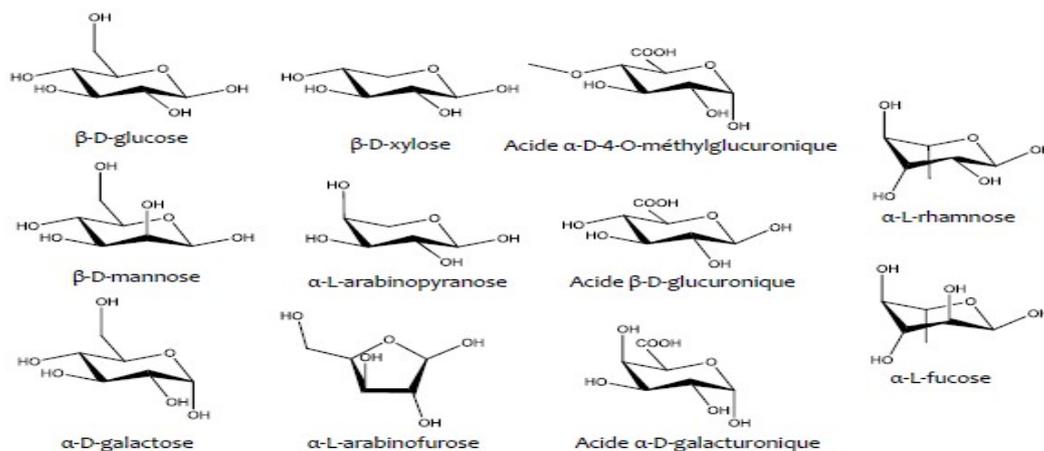


Figure I.10 : Unités les plus représentées dans les hémicelluloses.

I.4.2.c La lignine

C'est en 1856 que le terme lignine (du latin lignum, bois) fait son apparition pour la première fois en littérature scientifique dans une publication du chimiste. Franz Ferdinand Schulze (1815–1873). Par contre, dès 1839, le chimiste français Anselme Payen parlait d'une "matière incrustante" qui avait un lien exclusivement mécanique avec la cellulose.

Le caractère aromatique de la lignine a été mis en évidence pour la première fois en 1868 et en 1897, un scientifique suédois, P. Klasen décrira la lignine comme non cellulosique et confirmera sa nature aromatique. Après la Première Guerre mondiale, plusieurs travaux permettront d'attester le phénol comme étant un constituant de la lignine, mais il faudra attendre jusqu'en 1927 avant que sa structure phénylpropane et ses dérivés soient clairement établis.

Les lignines sont des polymères polyphénoliques, de masse moléculaire élevée, de composition très complexe, à structure réticulée, présents dans les parois cellulaires de certains tissus de plantes vasculaires ou trachéophytes (appelés communément plantes ligneuses). On les trouve essentiellement dans les parois secondaires des tissus de soutien et de conduction leur conférant une grande résistance mécanique exploitée par l'homme (bois, papier, etc.). [25] (figure I.11).

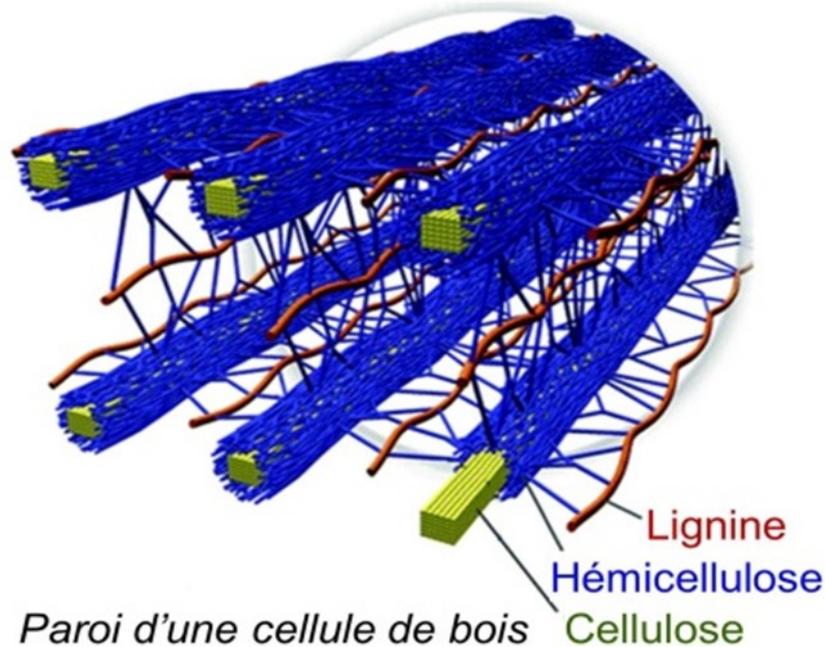


Figure I.11 : Distribution des lignines et des hémicelluloses autour de la cellulose.

De par cette structure, les lignines vont grandement contribuer au maintien structural de la plante en apportant de la rigidité aux parois cellulaires. Elles vont également avoir un rôle de barrière physique contre l'humidité et les différents pathogènes. De plus, elles vont permettre la circulation d'eau et de nutriments à travers l'organisme en apportant de la rigidité au système vasculaire de la plante. [26] Enfin, le polymère va protéger la paroi cellulaire de la dégradation en protégeant les polysaccharides de l'hydrolyse enzymatique [27].

I.4.2.c.1. Biosynthèse et structure chimique

Une matière première et de départ pour la biosynthèse de la lignine est le glucose, et les précurseurs de la lignine sont appelés monolignols, qui sont des monomères pour polymérisation. Le glucose est converti en monolignols par deux voies. L'une est le shikimate voie, où le glucose est converti en L-phénylalanine et L-tyrosine comme aromatiques acides aminés à travers l'acide shikimique. L'autre est voie cinnamate, où les acides aminés sont convertis en monolignols sous forme d'alcool cinnamique analogue. Les structures chimiques de monolignols, alcool coniférylique, alcool sinapylique, et l'alcool p-coumarylique sont représentés sur la (Fig.I.12). La lignine résineuse est biosynthétisée presque exclusivement de l'alcool de coniféryle avec une trace de alcool p-coumarylique (<5%) [28]. Lignine de feuillus dérive de l'alcool de coniféryle et de l'alcool sinapylique, dont le rapport (alcool sinapylique /

coniféryle alcool) est 1-4, en plus de l'alcool p-coumarylique (<8 %). Dans les graminées, y compris les graminées, la lignine est composée d'alcool p-coumarylique (5-33 %), alcool de coniféryle (33-80 %) et alcool sinapylique (20-54 %). Ainsi, la composition de les monolignols varient généralement en fonction de la famille.

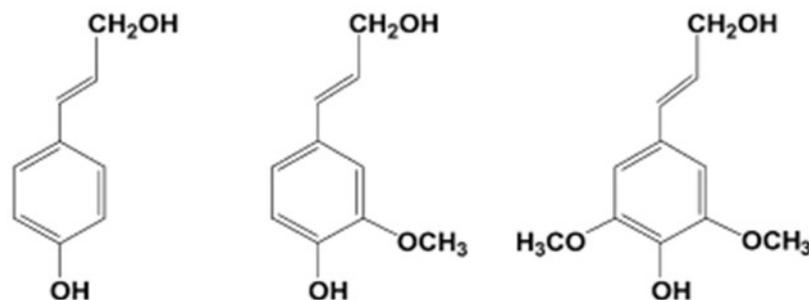


Figure I.12 : Structure chimique des monolignols comme précurseurs de lignine; alcool p-coumarylique (à gauche), alcool coniférylique (au milieu) et alcool sinapylique (à droite)

La première étape de la formation de lignine est l'hydrogène abstraction du groupe hydroxy phénolique de monolignols par déshydrogénation enzymatique avec de la peroxydase et du peroxyde d'hydrogène et/ou l'oxydase et l'oxygène, comme le montre la (Fig.13) En tant que résultat, le radical phénoxy est généré et stabilisé par résonance radicalaire. La structure de résonance I est couplée à III pour donner b-O-4 liaison interunitaire, qui est une liaison majeure entre les monolignols, et représente 50-60 % de toutes les liaisons interunitaires de la lignine. Après le couplage radicalaire, la formation de liaison est complété par l'ajout d'eau à un intermédiaire structure appelée méthide de quinone, comme indiqué dans la deuxième étape de la figure I.14. Le radical suivant le couplage est également initié par l'hydrogène enzymatique abstraction du groupe hydroxy phénolique.

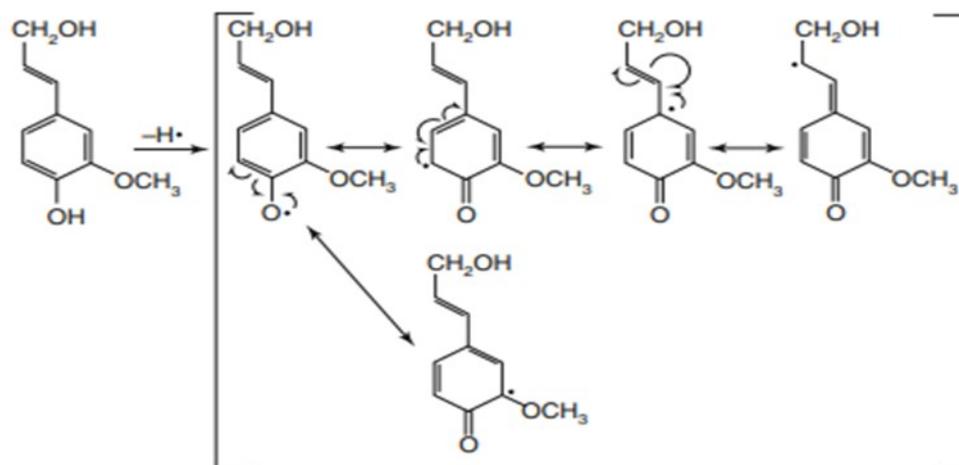


Figure I.13 : Formation de radical phénoxy et de son structure de résonance à partir d'un monolignol (alcool de coniféryle) comme première étape de la formation de lignine.

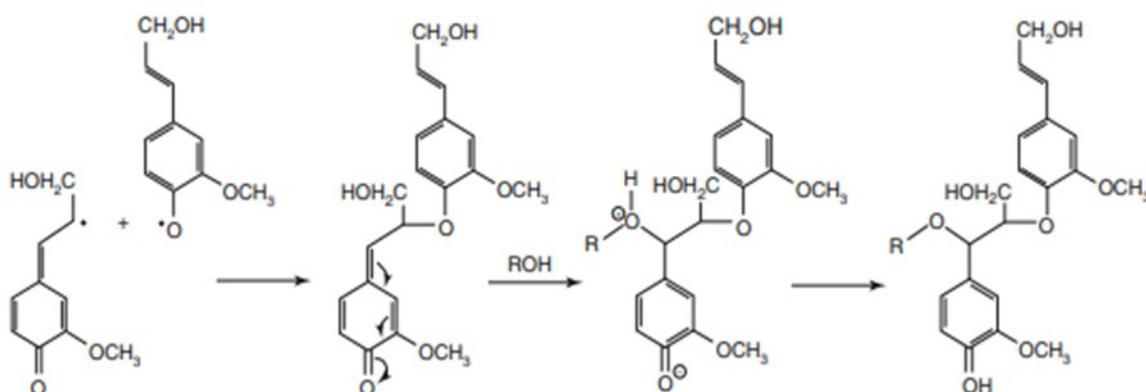


Figure I.14 : Couplage radicalaire du radical phénoxy et de ses espèces de résonance pour former une liaison interunitaire de la lignine.

Ainsi, la polymérisation des monolignols à la lignine n'est pas une polymérisation en chaîne du vinyle, monomères porteurs de carbone-carbone double liaison, mais un couplage radical par étapes de radicaux orientés radicaux phénoxy, bien que les monolignols sont classés en a, b-insaturés phénylpropanoïdes. La figure I.14 montre une structure de lignine proposée [29], dans lequel des liaisons interunitaires typiques sont formées par couplage radicalaire suivi de nucléophile ajout d'eau ou de groupes hydroxy de monolignols en méthure de quinone.

Comme on le voit dans (figure I.15) la lignine se compose de plusieurs liaisons en plus liaison b-O-4, et a une structure très compliquée. Par addition nucléophile, des groupements hydroxy de les polysaccharides, principalement l'hémicellulose, participent à la réaction pour donner de la lignine-glucide complexe (LCC) [30].

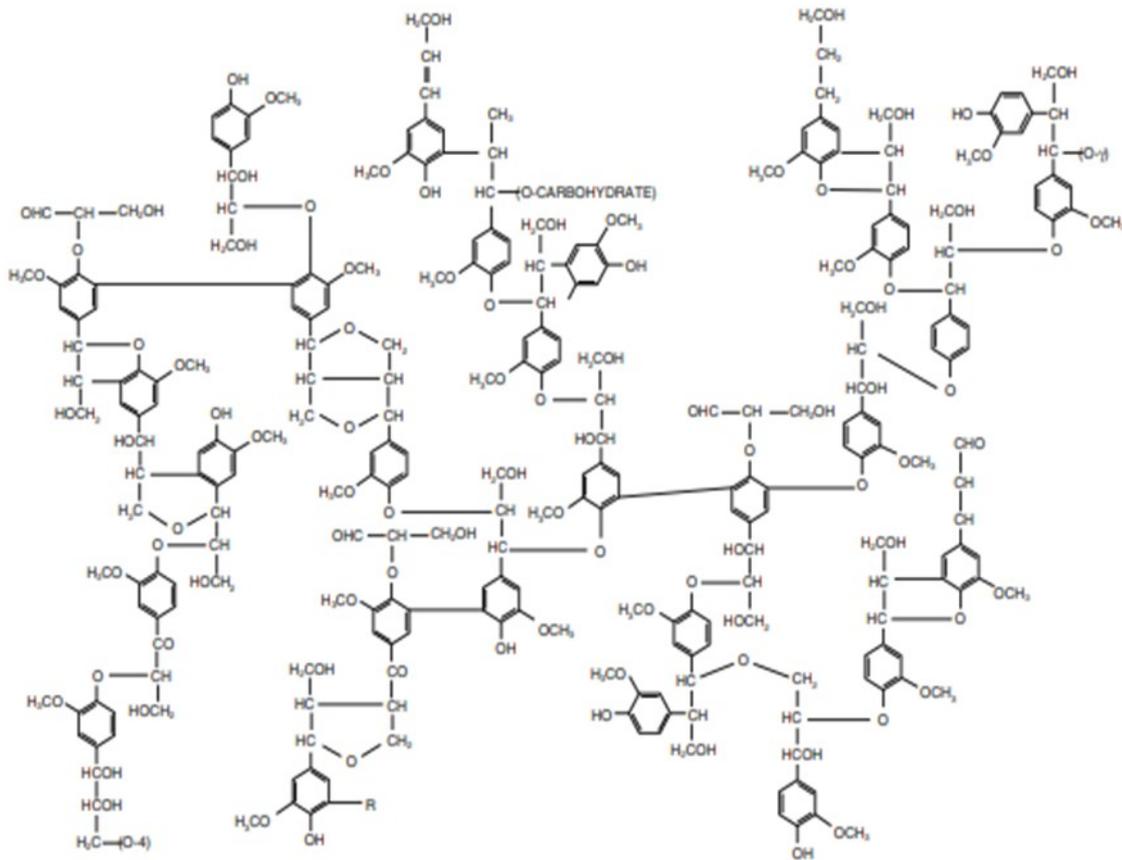


Figure I.15 : Structure proposée de la macromolécule de lignine.

I.4.2.c.2. Dégradation biochimique de la lignine

La dégradation des lignines dans les sols est un phénomène qui n'est pas clairement défini. La complexité et la diversité de la molécule, de même que le nombre et la diversité des organismes impliqués, font des mécanismes qui régissent sa dégradation un système très complexe. L'étude de la dégradation de la lignine doit tenir compte du fait que les acteurs et les modes d'actions qui leurs sont propres sont nombreux, font partie d'un ensemble et que la dynamique de cet ensemble est influencée par les conditions du milieu. En effet, plusieurs facteurs influencent le taux et le degré de décomposition de la lignine [31] : température, pH, teneur en eau, disponibilité de l'azote, anaérobiose, présence d'autres constituants provenant de résidus végétaux, etc.

La littérature nous permet de faire ressortir certains grands axes à partir desquels nous pouvons essayer de mieux caractériser et comprendre les voies biochimiques de la dégradation de la lignine. Le tableau I.4 nous montre les principaux organismes et leurs interventions dans la dégradation de la lignine ainsi que les caractéristiques des différents environnements dans lesquels ils évoluent.

Tableau I.4 : Les différents organismes intervenant dans la dégradation de la lignine

<u>Organisme (Classification)</u>	<u>Influence sur la lignine</u>	<u>Environnement</u>
Pourritures blanches (basidiomycètes)	Minéralisation sélective et non sélective, délignification	Principalement dans le bois dur (feuillus)
Pourritures brunes (basidiomycètes)	Modification	Principalement dans le bois mou (résineux)
Pourritures molles (Ascomycètes, Deutéromycètes)	Dégradation limitée	Milieus aquatiques, bois traité, litière de plantes
Bactéries (Actinomycètes, Myxobactéries)	Dégradation limitée	Bois saturé d'eau, bois à un stade avancé de décomposition, litière de plantes

I.4.2.c.4. Procédés d'extraction

Comme évoqué précédemment, la lignine est intimement liée aux hémicelluloses et à la cellulose dans la paroi cellulaire des végétaux. Sa forte masse molaire et son caractère tridimensionnel la rendent insoluble dans la plupart des solvants usuels. Aussi, l'isolation de la lignine nécessite des traitements visant à rompre les liaisons entre les différents constituants lignocellulosiques et à fonctionnaliser et dépolymériser la lignine afin d'améliorer sa solubilité.

➤ La lignine kraft

Le procédé Kraft provient de deux brevets US érigés par Easton en 1870 et 1871 pour la délignification du bois par un mélange d'hydroxyde de sodium et de sulfure de sodium (Eaton, 1870; Eaton, 1871). La première application industrielle pour ce procédé a été possible en 1879 (Kleppe, 1970) [32].

Le nom de ce procédé vient du fait que Kraft signifie en allemand « fort », ce qui est en concordance avec les bonnes propriétés mécaniques obtenues pour la pâte Kraft.

Lors de ce procédé, la liqueur blanche est utilisée. Celle-ci est composée d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S). Elle réagit pendant deux heures avec des copeaux de bois à une température pouvant atteindre 170°C. À cause de la présence très importante de l'hydroxyde de sodium, le mélange a un pH compris entre 13 et 14. Cependant, tout au long de la réaction, des acides organiques sont libérés. Ceci est dû

entre autres à des réactions de « peeling » des hémicelluloses qui a pour effet de légèrement diminuer le pH à 13. Lors de ce processus, des réactions de dégradation et de dissolution ont lieu dans la liqueur blanche. Ces réactions permettent de séparer la lignine ainsi qu'une partie des hémicelluloses, de la cellulose. D'une part, la cellulose est récupérée et d'autre part, la liqueur dite « noire » est majoritairement utilisée comme combustible du procédé [33].

➤ Les lignosulfonates

Les lignines de type lignosulfonate sont issues du procédé bisulfite développé par l'industrie papetière, comme le procédé kraft. Lors de ce procédé, la biomasse est traitée à pH acide à des températures de l'ordre de 120 à 140°C en présence d'ions HSO_3^- et SO_3^{2-} . Ce traitement entraîne principalement la rupture des liaisons α -O-4 de la lignine. Les lignosulfonates sont rendues hautement solubles dans l'eau à tous pH par l'addition de groupements sulfonates en position α ou β . Cette grande solubilité des lignines issues du procédé bisulfite permet d'isoler des fragments de fortes masses molaires, généralement entre 10 000 et 20 000 g/mol [34].

➤ Les lignines organosolv

Elles sont extrait à partir de la biomasse, le bois est préalablement préparé sous forme de copeaux (fibres) ou en poudre. Il est mélangé à une solution de solvant organique et d'une phase aqueuse acide et porté à de fortes températures (180 – 200°C). Le but fondamental de cette extraction est de séparer les liaisons éthers des cycles aromatiques des phénylpropanes. Les lignines sont ainsi obtenues par précipitation [34].

Les propriétés des lignines sont variées et diffèrent selon leur mode d'extraction (tableau I.5).

Tableau I.5 : Propriétés des lignines selon leur mode d'extraction [35].

Propriété	Lignines kraft	Lignosulfonates	Lignines organosolv
Masse molaire (g/mol)	2 000 – 3 000	20 000 – 50 000	< 2 000
Mw monomère (g/mol)	180	215 – 254	188
Dispersité	2 – 4	6 – 8	2,4 – 6,4
Taux de soufre (%)	1 – 1,5	4 - 8	0
Solubilité	Soluble dans l'eau alcaline (pH > 10)	Soluble dans l'eau (tous pH)	Soluble dans l'eau alcaline et plusieurs solvants organiques

➤ Le procédé Soude

Les américains Hugh Burgess et Charles Watt sont les premiers à mettre au point une technique d'obtention de pâte à papier chimique, en 1851. Ce procédé est très proche du procédé Kraft, à ceci près que seule la soude est utilisée au cours de la réaction. On ne retrouve donc aucune trace de dérivés soufrés dans les lignines obtenues après cuisson. Pour l'obtention de papier, la biomasse est traitée par une solution de NaOH à des températures supérieures à 150°C, Des catalyseurs redox comme l'anthraquinone peuvent être également utilisés pendant la cuisson⁴⁸. Ce procédé avec catalyse a été présenté la première fois par Holton⁴⁹ en 1977 et permet d'accélérer la délignification de la biomasse et de stabiliser les carbohydrates⁵⁰ [35].

I.4.2.c.3. Propriétés et avantages de la lignine

La lignine offre un certain nombre d'avantages tels qu'être antioxydant, antimicrobien, disponibilité fréquente en grande quantité en tant que sous-produit des déchets industriels, biodégradable; être neutre en CO₂, etc.

La lignine fournit la résistance aux parois cellulaires des matières cellulosiques et protège la paroi cellulaire des stress biochimiques en inhibant la dégradation enzymatique d'autres composants [36].

I.4.2.c.5. Applications de la lignine

Actuellement, la lignine est principalement utilisée comme source d'énergie dans l'industrie papetière. Toutefois, d'autres applications commerciales exploitant les propriétés tensioactives de la lignine dans les bétons sont en place depuis plusieurs années. Ces approches de valorisation utilisent la lignine en tant que polymère à faible valeur ajoutée. Cependant, d'autres stratégies présentent un potentiel plus élevé et font l'objet de nombreuses études. Elles explorent la possibilité d'utiliser la lignine comme source de molécules plateformes pour l'industrie chimique. Ces molécules à faible poids moléculaire pourraient servir d'alternative d'origine naturelle aux molécules dérivées de la pétrochimie, et elles pourraient jouer un rôle clé dans les futures bio raffineries.

I.4.2.2. Grignon d'olive

a. Définition

La culture de l'olivier (qui est l'un des arbres fruitiers méditerranéens qui occupe une place importante dans l'économie agricole) joue un rôle essentiel dans son économie rurale, son patrimoine local et la protection de l'environnement [37].



Figure I.16 : Olivers.

L'industrie oléicole, en plus de sa production principale qui est l'huile (huile d'olive vierge et huile de grignons) laisse deux résidus : l'un liquide (les margines) et l'autre solide (les grignons). Le grignon d'olive est un résidu solide, de couleur brune, issu de l'extraction totale de l'huile des olives par broyage et sans aucun traitement chimique. Le procédé d'extraction est réalisé par une succession d'opérations : lavage, broyage, malaxage de la pâte obtenue, puis l'extraction proprement dite.



Figure I.17: Grignon d'olive.

Il existe plusieurs types de grignon d'olive classés comme suit :

- ✓ Grignon brut : c'est le résidu de la première extraction de l'huile d'olive.
- ✓ Grignon épuisé : produit après une seconde extraction avec un solvant chimique tel que l'hexane. Il est caractérisé par une faible teneur en huile et une teneur en eau réduite du fait qu'il a été déshydraté pour permettre le processus de l'extraction.
- ✓ Grignon d'olive partiellement dénoyauté : produit après dénoyautage du grignon brut.
- ✓ Grignon épuisé et partiellement dénoyauté : constitués essentiellement par la pulpe et contiennent encore une petite proportion de coques qui ne peuvent pas être séparées complètement par les procédés de tamisage ou de ventilation.

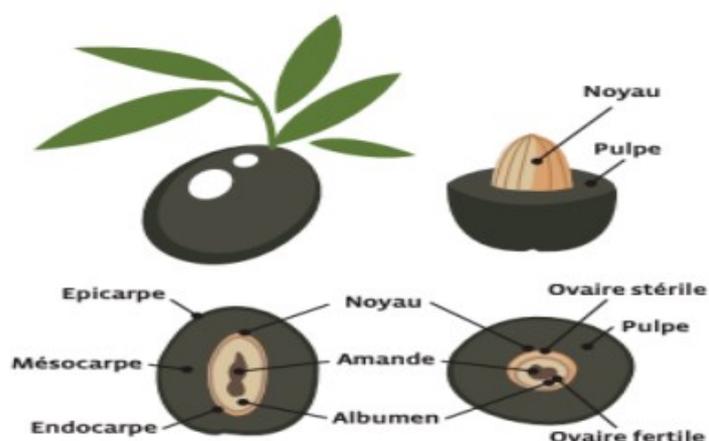


Figure I.18 : Coupe transversale et longitudinale d'olives [39].

b. Composition de grignon d'olive

- **Caractéristiques physiques**

Ce résidu représente environ 25 % des olives traitées, il est constitué par des agrégats

Tableau I.6 : Composition physique des différents types de grignon [38].

Produit	Composition	M.S (%)	Pourcentage (%) en matière sèche			
			Matière grasse	Noyau sec	Amandon sec	Mésocarpe +épicarpe
Olive		51,4	27	14.1	1.3	9
Grignon brut		75.9	9.1	42.1	3	21.2
Grignon épuisé		72.3	4.2	-	5.6	39.3
Grignon tamisé		95.5	18.6	-	11.1	80.2

La composition physique de grignon d'olive diffère selon les méthodes d'extraction utilisées (tableau I.6).

- **Caractéristiques chimiques**

La composition chimique de grignon varie selon le stade de maturité des olives, le procédé d'extraction et l'épuisement par solvants. La composition chimique des différents types des grignons d'olive est donnée par le tableau I.7.

Tableau I.7 : Composition chimique indicative des différents types de grignons.

Type de grignon	Matière sèche(%)	Matières minérales(%)	Matière Azotées Totales (%)	Cellulose Brute (%)	Matières Grasses (%)
Grignon brut	75-80	3-5	5-10	35-50	8-15
Grignon gras partiellement dénoyauté	80-95	6-7	9-12	20-30	15-30
Grignon épuisé	85-90	7-10	8-10	35-40	4-6
Grignon épuisé partiellement dénoyauté	85-90	6-8	9-14	15-35	4-6

I.5. Quelques rappels bibliographiques

El Moussaoui et al ont développé une méthode d'extraction de la lignine à partir de la biomasse de grignon d'olive. La méthode accordée un prétraitement alcalin suivi d'une extraction acide. La lignine brute obtenue était purifiée par dialyse et ultrafiltration pour obtenir de la lignine pure. Les propriétés chimiques et physiques de la lignine extraite ont été analysées. La lignine pure a été utilisée comme renfort pour des résines, qui ont montré des propriétés mécaniques et une adhésivité satisfaisante. L'étude démontre ainsi le potentiel de la lignine extraite du grignon d'olive dans la fabrication d'adhésifs durables [62].

Patricia Feijoo et al ont étudié les propriétés thermiques et rhéologiques de mélanges de poly (hydroxybutyrate) (PHB) et de lignine. Les résultats ont montré que l'ajout de lignine réduisait la stabilité thermique du PHB, comme en témoigne une diminution de l'énergie apparente d'activation de la décomposition. Les données rhéologiques ont indiqué que jusqu'à 30 % en poids de lignine, elle agissait comme un plastifiant, formant une seule phase avec le PHB et réduisant l'élasticité et la viscosité par rapport au PHB pur. Cependant, une teneur plus élevée en lignine (par exemple, 60% en poids) a entraîné une séparation de phases, une capacité de dissipation d'énergie réduite et une augmentation des viscosités des mélanges.

Cette recherche met en évidence l'impact de la lignine sur le comportement thermique et rhéologique des mélanges PHB-lignine [63].

Payam Mousavioun et al ont examiné les propriétés thermiques et la miscibilité des mélanges de poly (hydroxybutyrate) (PHB) et de lignine de soude en utilisant des techniques telles que l'analyse thermogravimétrique (TGA) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) sur toute la plage de composition. Malgré la réduction de la température de décomposition initiale du PHB par l'ajout de lignine de soude, les mélanges PHB/lignine sont plus thermiquement stables que le PHB sur une plage de température plus large. Les résultats de la TGA suggèrent une compatibilité des mélanges contenant jusqu'à 40 % en poids de lignine de soude. Ces résultats sont corroborés par les données de température de transition vitreuse (T_g) qui montrent une seule T_g pour ces mélanges. À des ratios de lignine plus élevés par rapport au PHB, deux T_g indiquant une immiscibilité ont été observées. Les données infrarouges révèlent que la miscibilité des mélanges contenant jusqu'à 40 % en poids de lignine de soude est due à des interactions spécifiques de liaison hydrogène entre les groupes fonctionnels réactifs de la lignine et les groupes carbonyle du PHB [64].

Mualla Öner et al leur recherche vise à améliorer les propriétés barrières du poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate) (PHBV) en incorporant des particules de nitrure de

bore (BNP) par le mélange fondu. Des échantillons nanocomposites de PHBV contenant différentes charges de BNP et modificateurs de surface de silane ont été préparés, et les effets sur les propriétés barrières ont été étudiés. Les résultats montrent que la présence de particules de BNP et une plus grande cristallinité réduisent la perméabilité des nanocomposites par rapport au PHBV pur. Les meilleures propriétés barrières ont été obtenues avec les nanocomposites contenant du BNP traité au silane, montrant une réduction de la perméabilité à l'oxygène allant jusqu'à 36% par rapport au PHBV pur. Les études au microscope électronique à balayage confirment une dispersion fine des particules de BNP dans la matrice. Des modèles phénoménologiques de perméation gazeuse ont été utilisés pour évaluer l'effet des particules de BNP sur les propriétés de transfert d'oxygène, et les modèles Cussler et Lape ont donné les meilleurs résultats pour la perméation relative [65].

Chapitre II : Matériaux et **Techniques expérimentales**

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Dans ce chapitre, nous allons faire une description sommaire des matériaux utilisés, des différents protocoles expérimentaux suivis ainsi que les différentes techniques de caractérisation adoptées dans les parties étudiées, ont été présentées.

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. Matrice

➤ **Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)**

Le PHBV, fourni par NaturePlast (France), est commercialisé sous le nom PHI 002® et contient 7 % en poids d'hydroxyvalérate (HV). Ce polymère est nucléé avec du nitrure de bore et utilisé tel quel sans modification. Il présente une structure semi-cristalline et possède une température de transition vitreuse d'environ 5°C, ainsi qu'une température de fusion d'environ 155 °C.

➤ **Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate-graft-maleic anhydride) (PHBV-GMA)**

Le PHBV-GMA est obtenu en greffant des groupes anhydride maléique (GMA) sur la chaîne du poly (3-hydroxybutyrate-co-3- hydroxyvalérate) (PHBV) par extrusion réactive. Le taux de greffage de l'anhydride maléique est de 0,45. Il présente des propriétés améliorées en termes de compatibilité avec d'autres polymères et de réactivité chimique.

II.1.2. Charge

➤ **Grignon d'olive**

Les grignons d'olive ont été collectés à partir d'une huilerie traditionnelle située dans la région d'Amizour, pendant la saison de la récolte des olives.

II.1.3. Produits chimiques

Le tableau II.1 donne les principales caractéristiques des produits chimiques utilisés dans notre travail.

Tableau II.1 : Principales caractéristiques des produits chimiques utilisés.

Produit	Formule	Pureté (%)	Masse molaire (g /mo)	Densité (g /cm ³)	Société
<u>Acide</u>					
Acide chlorhydrique	HCL	36	36,46	1,18	BIOCHEM
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	96	98,08	1,840	HONWELL
<u>Base</u>					
Hydroxyde de sodium	NaOH	98	40	2,13	HONYWELL
<u>Solvant</u>					
Ethanol	C ₂ H ₆ O	96	46,07	/	BIOCHEM
Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	99,5	92,14	/	/
Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	99		1,03 à 1,04	/
Acétone	C ₃ H ₆ O	99,5	58,08	/	/

II.2. Techniques expérimentales

II.2. Extraction de la lignine à partir du grignon d'olive

Pour obtenir de la lignine à partir des grignons d'olive, l'extraction a été réalisée en utilisant la méthode alcaline. Cette méthode a été choisie en raison de son efficacité reconnue dans l'isolement de la lignine à partir de différentes sources végétales. Dans cette méthode, les matières premières végétales telles que les grignons d'olives sont traitées avec des solutions alcalines, telles que l'hydroxyde de sodium (NaOH) à des conditions spécifiques de température et de pH. Ce traitement alcalin permet de dissoudre les composés solubles, tels que les hémicelluloses et certains polysaccharides, tout en favorisant la solubilisation de la lignine.

II.2.1. Préparation du Grignon d'olive

Collecte et préparation de grignons d'olive : Les grignons d'olive ont été collectés à partir d'une huilerie, nettoyés à l'eau chaude, séchés à l'air libre puis à l'étuve (105°C pendant 24h) pour éliminer les impuretés et l'humidité (figure II.1).

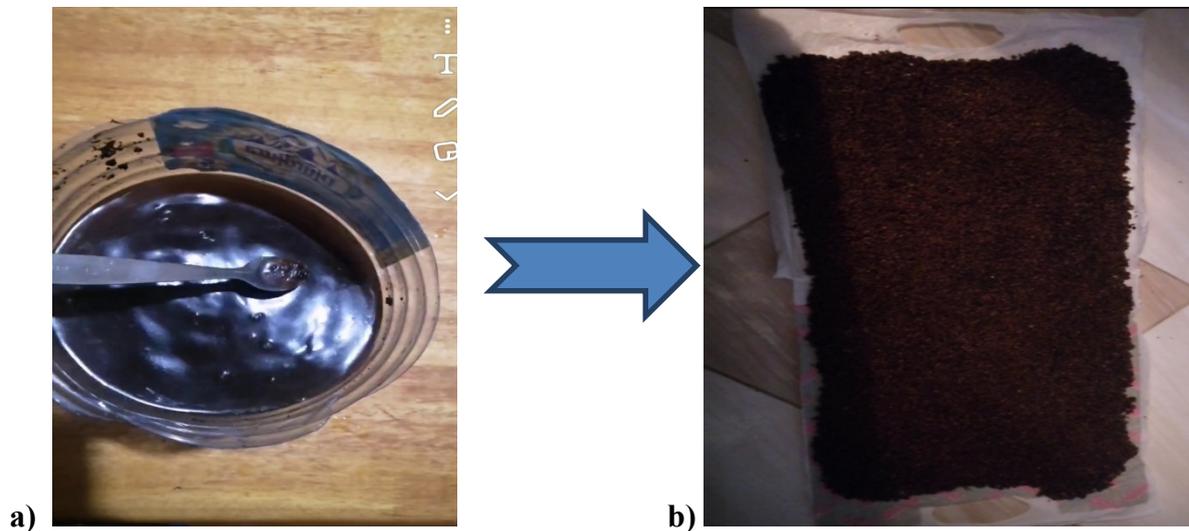


Figure II.1 : a) Lavage du grignon d'olive. b) Grignons d'olive séchés à l'air libre.

Prétraitement des grignons d'olive : Le grignon d'olive est broyé à l'aide d'un broyeur d'épices puis tamisé manuellement avec un tamis de 100 μm (figure II.2). Pour le procédé d'extraction, nous avons sélectionné les particules de grignons d'olive de granulométrie supérieure à 100 micromètres.

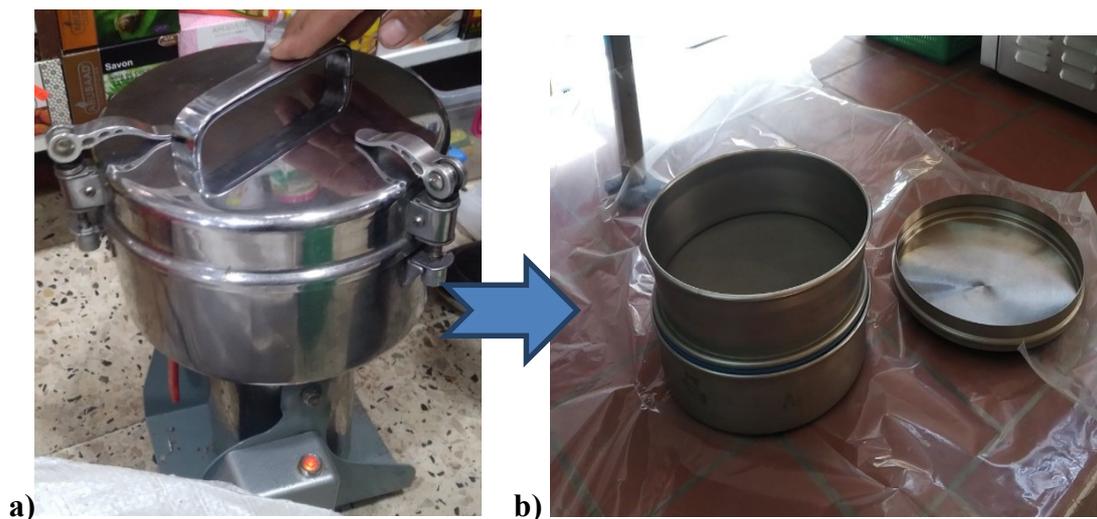




Figure II.2 : a) Broyeur à épices, b) Tamis 100 mm, c) Particules de grignons d'olive de granulométrie supérieure à 100 micromètre.

➤ **Etapes d'extraction de la lignine à partir du grignon d'olive pour un traitement alcalin.**

II.2.2. Extraction alcaline de la lignine

Les particules de grignons d'olive prétraitées ont été soumises à une réaction alcaline. Pour cela, Les grignons d'olive (25 g) ont été mélangés avec 500 ml de solution de NaOH 5M, l'ensemble est chauffé à une température de 70°C pendant 4 heures. Le pH de la solution à la fin de la réaction est de 14. Cette réaction nous a permis de faire dissoudre les composants solubles dans la solution alcaline, tout en favorisant la solubilisation de la lignine (figure II.2).



Figure II.3: Cuisson du grignon d'olive.

Après la réaction alcaline, la solution obtenue composée de liqueur noire et composant insoluble est filtrée pour récupérer le filtrat (liqueur noire), voir la figure II.4.



Figure II.4: Filtration de la liqueur noire.

La liqueur noire contient de la lignine et d'autres composants comme l'hémicellulose. Pour faire précipiter la lignine dissoute, Une solution de HCl à 5N est ajoutée progressivement à la liqueur noire jusqu'à pH compris entre 1,5-2. La précipitation de la lignine est observée visuellement comme le montre la figure II.5.



Figure II.5 : Précipitation de la lignine.

Cette solution acide est laissée pour décantation pendant 24 h, la solution est ensuite filtrée sur du papier filtre. Le résidu de la filtration, qui est de la lignine, est récupéré puis lavé avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre (6 ou 7). La lignine est séchée à l'air libre puis étuvée à 60°C pendant 24 heures.

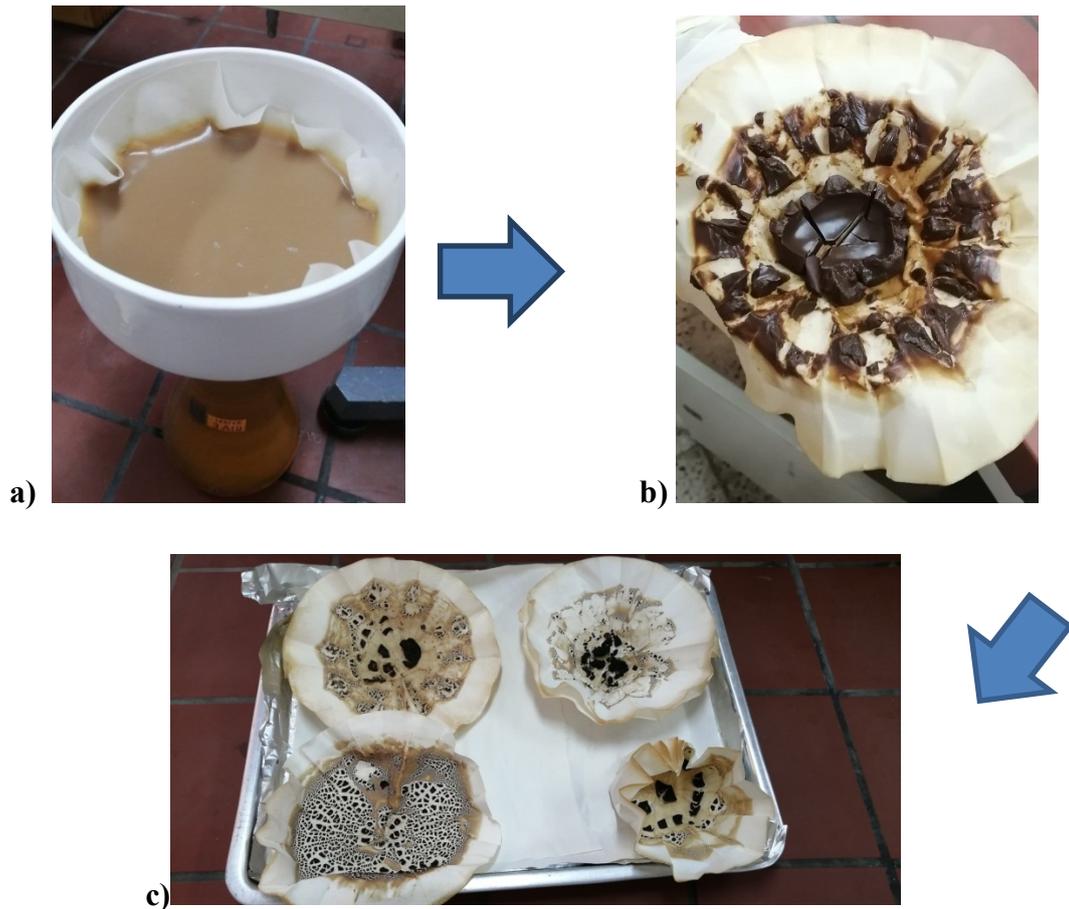


Figure II.6 : a) Lignine filtrée sur un papier filtre, b) Lignine séchée a l'air libre, c) Lignine étuvée.

La lignine est broyée manuellement dans un mortier en particule très fines puis tamisée avec un tamis de 100 micromètres (figures II.7).

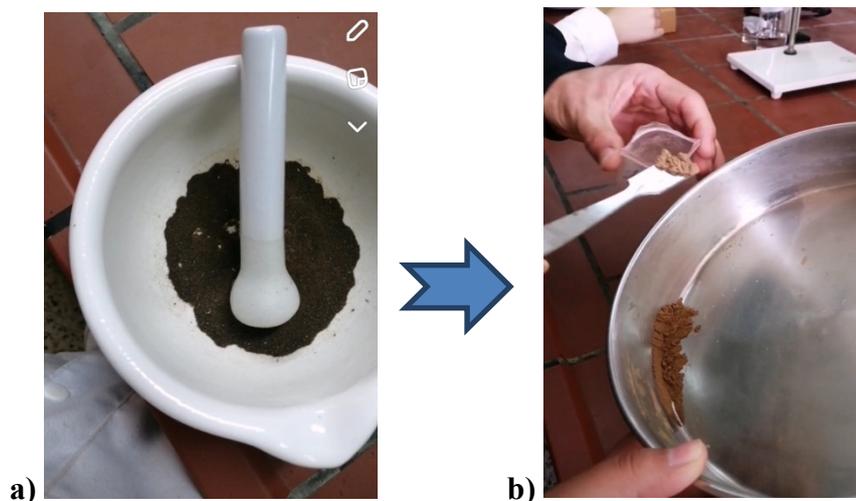


Figure II.7 : a) Lignine broyée, b) Lignine tamisée.

II.3. Mise en œuvre des biocomposites PHBV / lignine

Le PHBV et la lignine ont été préalablement séchés à 70 °C pendant 24 heures. Les formulations préparées sont présentées dans le tableau II.2 ci-dessous :

Tableau II.2 : Composition des formulations élaborées en pourcentage massique.

Formulations	PHBV	LIGNINE	PHBVgAM
PHBV	100	0	0
PHBV/Lig (1%)	99	1	0
PHBV/Lig(2.5%)	97.5	2.5	0
PHBV/Lig (5%)	97.5	5	0
PHBV/ PHBVgAM /Lig (2.5%)	92.5	2.5	5

II.3.1. Plastographe

Le travail a été réalisé sur plastographe de type Brabender 30EHT (figure II.8) au sein du laboratoire des matériaux polymères avancé (LMPA), les granulés de PHBV et la lignine ont été étuvé à 70°C pendant 24h avant la mise en œuvre, les formulations ont été malaxées à 180 °C, avec une vitesse de rotation de 50 tr/min pendant 8 min.



Figure II.8 : Plastographe brabender 30EHT

Les extrudés obtenus ont subi un découpage manuel après refroidissement, puis une mise à moule pour être introduits dans une presse hydraulique à plateaux chauffants de marque CARVER press (figure II.9) à température égale à 180°C avec un temps de préchauffage de 3 minutes, compression de 4 minutes avec dégazage. Les éprouvettes nécessaires pour les tests mécaniques sont enlevées du moule (figure II.10) après refroidissement pendant 5 à 10 minutes.



Figure II.9 : Presse hydraulique à plateaux chauffants de marque CARVER press.

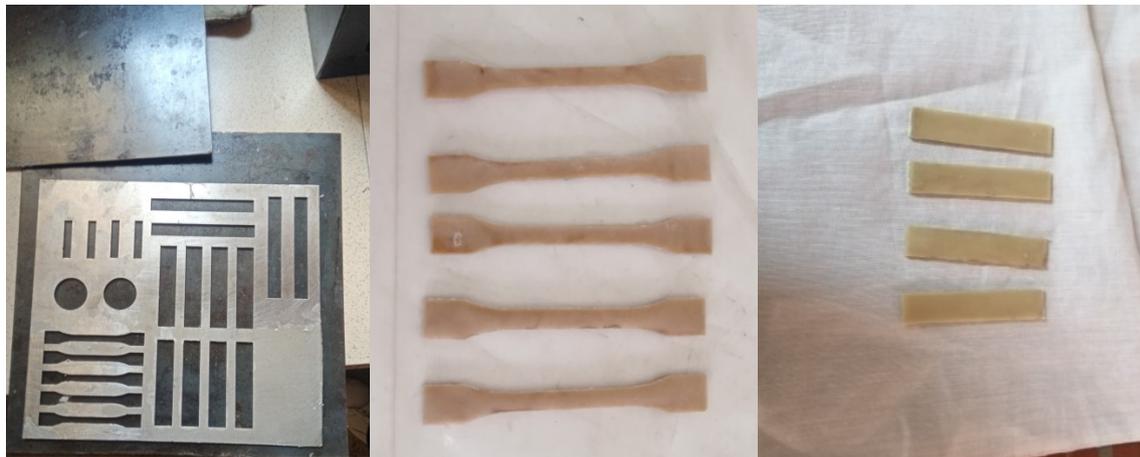


Figure II.10 : Préparation des éprouvettes à l'aide d'une presse hydraulique de marque CARVER press.

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Détermination de la composition chimique du grignon d'olive

On a suivi le protocole proposé par A. K.VARMA et P. MONDAL [40] pour déterminer la composition chimique du grignon d'olive, dont la procédure détaillée est comme suit :

a) Détermination du taux des extractibles

Un échantillon séché de la fibre de grignon d'olive de masse G_0 a été introduite dans un bécher avec un mélange de toluène/éthanol. Ce dernier a été porté à une température de 60°C pendant 3h. Les échantillons ont ensuite été filtrés et séchés à 105°C afin d'obtenir une masse constante. Après, le résidu (G_1) est pesé. Le taux d'extractibles est calculé suivant la relation II.1

$$W1(\%) = ((G_0 - G_1) / G_0) \times 100 \dots \dots \dots \text{II.1}$$

b). Détermination du taux d'hémicellulose

Le résidu G_1 est mis dans une solution de NaOH (2 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 (II.2) :

$$W2(\%) = ((G_1 - G_2) / G_0) \times 100 \dots \dots \dots \text{II.2}$$

c). Détermination du taux de la lignine

Un échantillon d'environ 1g est pris du résidu G_1 . Il est mis dans un bécher de 50ml ,15ml d'acide sulfurique à 72% sont ajoutés, Puis le tout est mis dans un bain de glaçon (entre 8°C et 15°C) pendant 2h sous agitation, Le contenu du bécher est ensuite dilué avec 560ml d'eau distillé et porté à ébullition pendant 4 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 (II.3) :

$$W3 = (G_3 / G_1) \times 100 \dots \dots \dots \text{II.3}$$

d). Détermination du taux de cellulose

Par d'éduction le taux de cellulose est donné comme suit (II.4):

$$W4 (\%) = 100 - (W1 + W2 + W3) \dots \dots \dots \text{II.4}$$

E). Taux de cendre [41]

Après la détermination de sa teneur en matière sèche l'échantillon de masse m_0 est mis dans un four à moufle à une température égale à 600°C pendant 5 heures. Nous laissons les creusets refroidir à l'intérieur du four un certain temps avant de les mettre dans le dessiccateur, puis on les pèse pour avoir un nouveau poids (m). La teneur en cendres est calculée par cette formule II.5:

$$\% \text{ Cendres} = \left(1 - \frac{m_0 - m}{m_0}\right) 100 \dots \dots \dots \text{II.5}$$

II.4.2. Spectroscopie Infrarouge (ATR-IR)

La spectroscopie vibrationnelle infrarouge permet d'obtenir le spectre d'absorption d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. D'un caractère non destructeur, les analyses chimiques par (ATR-IR) mesurent la quantité de lumière absorbée par un échantillon. Et ce en fonction de la longueur d'ondes émises par un faisceau infrarouge.

Les échantillons à analyser sont directement déposés sur le cristal de réflexion de l'accessoire ATR. Les spectres ont été enregistrés entre 4000 et 500 cm^{-1} sur l'appareillage FTIR spectrometer (NICOLET IS50 FT-IR).



Figure II.10 : Appareil de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

II.4.3. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique d'analyse qui permet de mesurer l'absorbance d'un milieu en fonction de la longueur d'onde et d'en étudier l'évolution. Le domaine des longueurs d'onde utilisé est celui qui s'étend dans le domaine du proche UV au proche IR (utilisant des longueurs d'onde comprises entre 180nm et 1100 nm). En appliquant la loi de Beer-Lambert on peut analyser quantitativement l'absorbance du matériau étudié.



Figure II.11 : Appareil de spectrophotométrie UV-visible (UV 1800).

L'analyse de la spectroscopie UV-Visible utilisée dans notre travail est réalisée sur un spectrophotomètre UV-visible (marque UV 1800). du laboratoire de chimie .

La loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [42]. La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, L'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit : $\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l$II.6

Ou bien sous sa forme actuelle est : $A = \epsilon \cdot C \cdot l$II.7

Avec:

A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$) ;

C : Concentration (mol/L) ;

l : Epaisseur de la cuve (cm) ;

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente) ;

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

II.4.4. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'obtenir des informations quantitatives que l'on retrouve dans l'arrangement même des éléments d'un matériau. On retrouve également des informations qualitatives qui permettent d'identifier les différents composés cristallins d'un matériau et leurs formes cristallographiques.

Les analyses de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été effectuées sur un diffractomètre de type PANalytical EMPYREAN (EA Almelo) du centre de recherche CRAPC- Béjaia .Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie $K\alpha_1$ du cuivre (longueur d'onde du rayonnement incident $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). L'intensité présente est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction 2θ compris entre 5 et 60° .



Figure II.12 : Illustration d’un diffractomètre de type Empyrean.

Le taux de cristallinité est calculé selon la formule suivante :

$$IC (\%) = \frac{\text{air (phase cristalline)}}{\text{air total}} \cdot 100 \dots \text{II.8}$$

La distance inter-lamellaire est déterminée à partir de la loi de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \dots \text{II.9}$$

d_{hkl} : distance inter-lamellaire (nm)

θ : Angle de diffraction (°)

λ : Longueur d’onde du rayonnement incident $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$

La formule de Scherrer permet de déterminer la taille des cristallites :

$$H_{hkl} = \frac{K \lambda}{F_{WHM} \frac{\pi}{180} \cos \theta} \dots \text{II.10}$$

H_{hkl} : taille moyenne des cristallites,

F_{WHM} est la largeur à mi- hauteur du pic,

k : constante de correction égale à 0,89

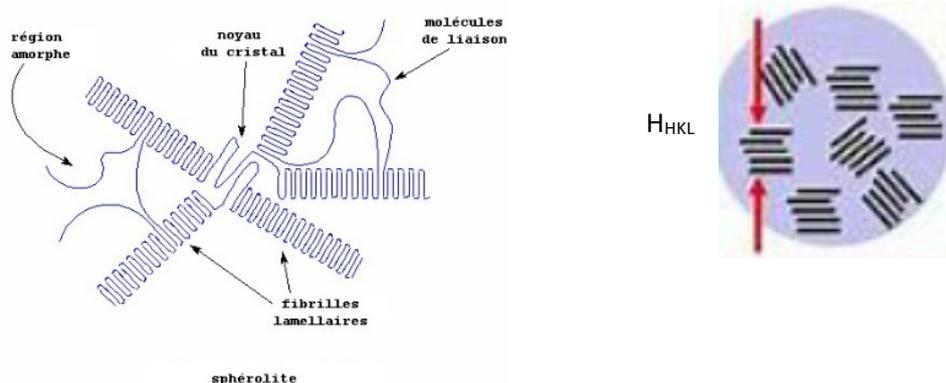


Figure II.13 : Représentation schématique d'une sphérolite

II.4.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie permet d'enregistrer les variations de masse d'un échantillon en fonction d'un programme de température qui lui est appliqué, et de déterminer la stabilité thermique des lignines et d'étudier l'impact des modifications sur celles-ci.

Dans notre travail, nous utiliserons les courbes de variation de masse (ATG) mais aussi les dérivés des courbes de variation de masse (DTG) pour une meilleure interprétation.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil de marque Perkin Elmer, Waltham au niveau du centre de recherche CRAPC- Béjaia, pour un intervalle de température compris entre 25 et 800°C et une vitesse de chauffe de 10°C/min.



Figure II.14 : Appareil de l'analyse thermogravimétrique (ATG) de marque Perkin Elmer, Waltham.

II.4.6. Analyse calorimétrique différentielle DSC

Les analyses ont été effectuées sur un appareil de marque (Perkin Elmer, Waltham), pour un intervalle de température compris entre 25 et 180 °C et une vitesse de chauffe de 10°C/min.

II.4.7. Essai de choc (Izod)

Ce test consiste à calculer l'énergie perdue lors de l'impact, pour en déduire après calcul la résistance au choc.

Pour l'essai Izod, on doit respecter la norme EN ISO 180 :2000. L'appareil est de marque Jinan Testing (figure II.15) au sein du laboratoire des matériaux polymères avancé (LMPA) Equipment, avec un marteau de 7,5 Kg. Les dimensions des éprouvettes devront être comme suit (63*12.7*2) mm³ Pour valider les résultats, chaque essai doit être répété au moins cinq fois.



Figure II.15 : Appareil de choc (type Izod) JINAN TESTING

II.4.8. Mesure de la dureté (Shore D)

Chaque éprouvette a été placée sur une surface rigide, horizontale et plane au dessous de l'appareil de dureté de marque MITOTOYO HARDMATIC type D au niveau du laboratoire des matériaux polymères avancé (LMPA) . On a tenu le d'uroètre en position verticale, la pointe étant à au mois de 10 mm du bord de l'éprouvette. On a appliqué le pied presseur sur l'éprouvette aussi rapidement que possible, sans choc. Le pied restant parallèle à la surface de l'éprouvette. Une pression juste suffisante a été appliquée pour

obtenir un contact étroit entre le pied presseur et l'éprouvette. Les mesures de dureté ont été effectuées en 10 essais différents de l'éprouvette, on calculant la valeur moyenne.



Figure .II.16 : Appareil de dureté (Shore D) MITOTOYO HARDMATIC

II.4.9. Activité antioxydante

Une solution de DPPH• à 6.10^{-3} M (25 mg DPPH dans 100 ml de méthanol 90% de sorte que l'absorbance initiale A_0 se situe entre 0.7 et 0.9 à 515 nm) est préparée à l'avance (au moins 1-2 heures) car la solubilisation est difficile, et elle ne se conserve pas plus de 4-5 jours à -5°C et à l'obscurité. La lignine a été dissoute dans une solution de dioxane-eau (90/10) à une concentration de 2 mg/ml. Cette solution est diluée en rajoutant des volumes de dioxane –eau afin de préparer des solutions de concentration 1.8-1.6-1.2-0.8 et 0.4mg/ml. Un volume de 100 μl de chaque solution à tester a été mélangé avec la solution du DPPH• (400 μl). Le mélange réactionnel est agité vigoureusement pendant 10 secondes. Le contenu est ensuite transféré dans un micro-tube de 4 ml et puis mis à l'obscurité pendant 30min. les absorbances A à 515 nm ont été enregistrées (contre le méthanol) sur un spectrophotomètre UV-VIS UVLINE 9400 [43].

Le pourcentage d'inhibition du DPPH est calculé selon la relation suivante II.11 :

$$\% \text{ inhibition} = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100 \dots \dots \dots \text{II.11}$$

IC_{50%} est également déterminé et correspond à la concentration en lignine requise pour une inhibition de 50 % des radicaux DPPH initialement présent en solution. Cet indice est tiré graphiquement à partir de la courbe % inhibition = f (Concentration de la lignine).

Chapitre III :

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

Les résultats obtenus des différents tests effectués, sont présentés et discutés dans ce chapitre. Dans la première partie, nous avons étudié les caractéristiques structurales et les propriétés thermiques de grignons d'olive et la lignine par ATR-IR, UV et ATG/DTG, respectivement. La deuxième partie, la structure chimique du PHBV a été étudiée avant et après l'incorporation de la lignine par ATR-IR et DRX, ainsi que leurs propriétés mécaniques en termes de résilience et de dureté Shore D.

III.1. Extraction de la lignine

III.1.1. Composition chimique de grignon d'olive

Le tableau III.1 regroupe les résultats de la composition chimique du grignon d'olive. La teneur typique en lignine des résineux, des feuillus et des graminées est de 24 - 33 %, de 19 - 28 % et de 15 - 25 %, respectivement. Pour les graines le taux de lignine est généralement plus élevé. Dans des études précédentes, par exemple les graines de déchets de cactus contient 27,20 % 37,25 % de lignine, 3,28 % de cendres et 0,01 % d'hémicellulose [44], [45], alors que Le café arabica usé contient 12–13 % de cellulose, 23,90–40 % de lignine ; 1,30–1,62 % de cendres et 39–42 % d'hémicellulose [46, 47, 48].

Dans cette étude, on constate à partir de ces résultats que le grignon d'olive utilisé comporte un pourcentage de lignine important de près de 39%. Ce résultat proche de celui rapporté en littérature par Enrique Cequier et al [49], Par contre le taux d'extractibles est très faible et ne représente que 5.06% car la composition du grignon d'olive est réalisée après lavage à l'eau chaude ce qui a permis de réduire considérablement le taux d'extractibles généralement composé de d'huiles, cires, sucres, pigments, protéines et humidité résiduelle.

Tableau. III. 1 : Composition chimique du grignon d'olive.

Composition chimique	Hémicellulose	Lignine	Cellulose	Cendre	Extractibles
(%) en poids	27.6%	39.7%	26.94%	0,8%	5.06%

III.1.2 Rendement de l'extraction

La détermination du taux de lignine nous a permis de calculer le taux de rendement de l'extraction selon la relation suivante :

$$R = \frac{\text{masse de lignine extraite}}{\text{masse du grignon d'olive} \cdot 0.397} * 100$$

Le rendement de l'extraction alcaline de la lignine à partir du grignon d'olive est seulement de 11 %. Il n'est pas aisé de comparer ce rendement d'extraction alcaline à d'autres rendements car les conditions opératoires sont généralement différentes. Le tableau III.2 ci-dessous regroupe quelques travaux sur l'extraction par le procédé alcalin de la lignine.

Tableau III.2 : Quelques travaux [49] sur l'extraction par le traitement alcalin de la lignine.

Biomasse	Rendement de l'extraction	Condition
Bagasse de canne à sucre	7,5%	0,5 M NaOH, autoclave à 120 °C, 1 h
Graines de déchets de cactus	8,08 %	5 % KOH, 98 °C pendant 90 min
	6,51 %	5 % NaOH, 98 °C pendant 90 min
Café usé	10,46 %	5 % KOH, 98 °C pendant 90 min
	12,88 %	5 % NaOH, 98 °C pendant 90 min
Bégasse de canne à sucre	9,72 %	5 % KOH, 98 °C pendant 90 min
	4,98 %	5 % NaOH, 98 °C pendant 90 min

On constate que le rendement d'après la littérature se situe dans l'intervalle 5-13% pour une concentration en NaOH de 5% [49].

Le rendement de l'extraction de notre étude est également faible et se situe dans cet intervalle. Par contre, certaine étude révèle que l'augmentation de la concentration de la base jusqu'à 15 % permettrait d'améliorer considérablement le rendement de l'extraction.

III.2. Caractérisation de la lignine

III.2. 1. Analyse UV de la liqueur noire et du filtrat

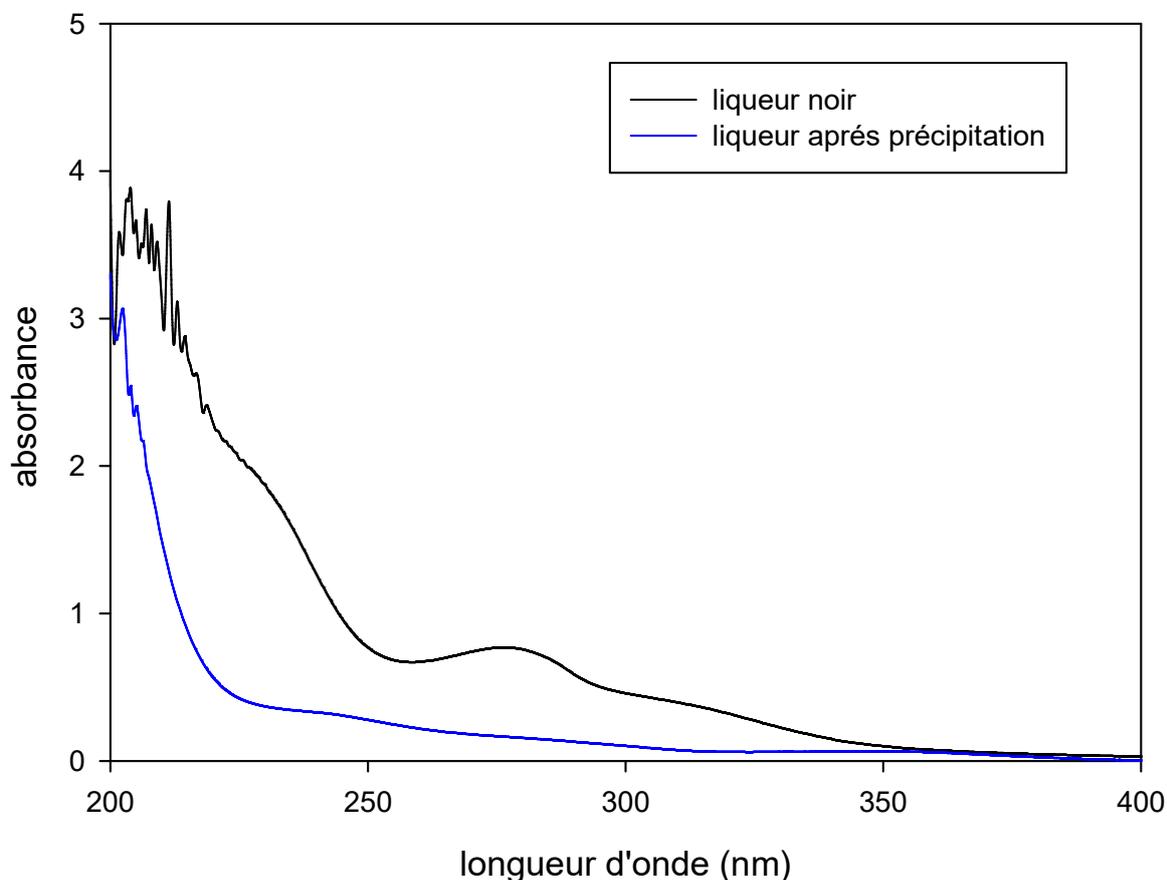


Figure III.1 : Spectres UV de la liqueur noire et de la solution après extraction

Afin de confirmer la délignification du grignon d'olive ainsi que la récupération de la lignine dissoute par précipitation les deux solutions, liqueur noire et la solution dépourvue de lignine ont été analysées par spectroscopie UV.

On remarque que la liqueur noire absorbe aux longueurs d'onde 235, 277 et 320 nm attribuées aux groupes phénoliques non conjugués dans la lignine [50] et aux acides p-coumarique et férulique. Ce résultat confirme que la liqueur noire contient de la lignine. La teneur en lignine calculée à partir de loi de Beer Lambert est de 0.66 g/l de liqueur.

Après précipitation acide, l'analyse UV réalisée sur le filtrat révèle la disparition des bandes d'absorption relatives à la lignine.

III .2.2 Résultats de l'analyse ATR-IR grignon d'olive et Lignine

Les spectres ATR-IR de la farine de grignon d'olive et de la lignine extraite sont présentés dans la figure 1.

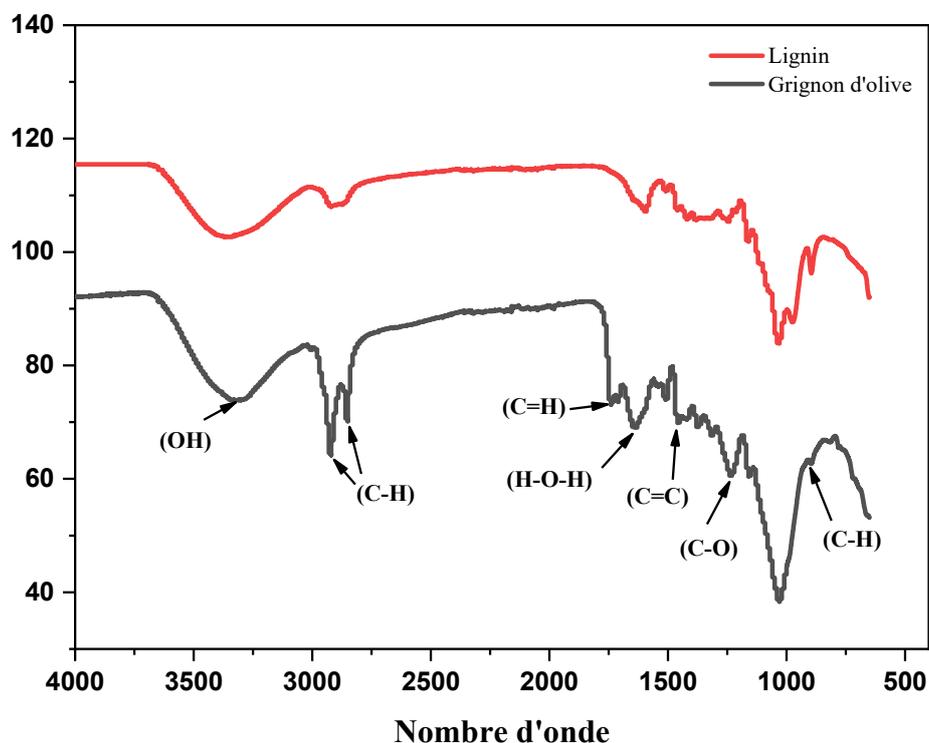


Figure III.2 : Spectres ATR-IR de la farine de grignons d'olive et de la lignine.

On constate sur le spectre IR du grignon d'olive plusieurs bandes d'absorption, une bande d'absorption large observée à 3313 cm^{-1} est liée aux vibrations d'étirement des groupes hydroxyle (OH) impliqués dans la cellulose et dans l'eau absorbée sur la farine du grignon d'olive. Les vibrations d'étirement symétriques et asymétriques des liaisons C-H des segments de cellulose, de lignine et de l'hémicellulose se reflètent dans les pics d'intensité moyenne à 2920 cm^{-1} et 2851 cm^{-1} , respectivement. La bande à 1734 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement C=O des groupes acétyles dans l'hémicellulose. La bande autour de 1642 cm^{-1} est liée à la vibration de flexion du groupe (H-O-H) de l'eau absorbée dans la fibre de cellulose, tandis que celle observée à environ 1451 cm^{-1} est associée aux vibrations des C=C aromatiques présents dans la structure de la lignine. Les pics dus aux groupes alcooliques de la cellulose étaient situés à 1370 et 1318 cm^{-1} . La bande située à 1250 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement des C-O du groupe aryle contenus dans l'hémicellulose. La bande à 896 cm^{-1} est associée à la vibration de groupe C-H de l'hydrogène aromatique d'un composé de lignine. Le spectre ATR-IR de la lignine est analysé pour confirmer la réussite de l'extraction de la lignine ainsi que de caractériser ses différents groupes fonctionnels. En outre, on peut

également constater plusieurs pics caractéristiques correspondant à la structure de la lignine. Une large bande à $3375\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ peut être liée à la présence de groupes vibratoires d'étirement phénoliques et aliphatiques OH dans la lignine et les glucides. Les pics à 2920 et 2850 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'étirement C-H des groupes méthyle, méthylène et méthoxyle des molécules de lignine. Les bandes apparaissant à 1650 , 1510 , 1460 cm^{-1} et 1595 , 1420 cm^{-1} sont assignées à des vibrations des cycles aromatiques (C=C, C=O, C-O et C-H) de la lignine. Une légère bande à 1325 cm^{-1} et 1242 cm^{-1} est associée au cycle syringyle avec étirement C-O. La bande de signal à 1157 est attribuée à l'étirement C-O dans le groupe ester des lignines. Les légères bandes à 1270 et 1032 cm^{-1} sont associés à l'étirement C=O et C-H aromatique de l'unité guaiacycle de la lignine. On observe également une bande relative aux groupes esters du groupement p-coumaryle à 1162 cm^{-1} .

La comparaison des spectres de la lignine et du grignon d'olive révèle une réduction de l'intensité de la bande d'absorption à 3313 cm^{-1} . Ce qui signifie une réduction de la quantité des groupements OH. La disparition des bandes situées aux alentours 2857 cm^{-1} et 1734 cm^{-1} , attribué à l'élimination des composants organiques contenus sur la fibre (la cellulose et l'hémicellulose). [51]

III.2.3. Résultats de l'analyse UV de la lignine extraite du grignon d'olive

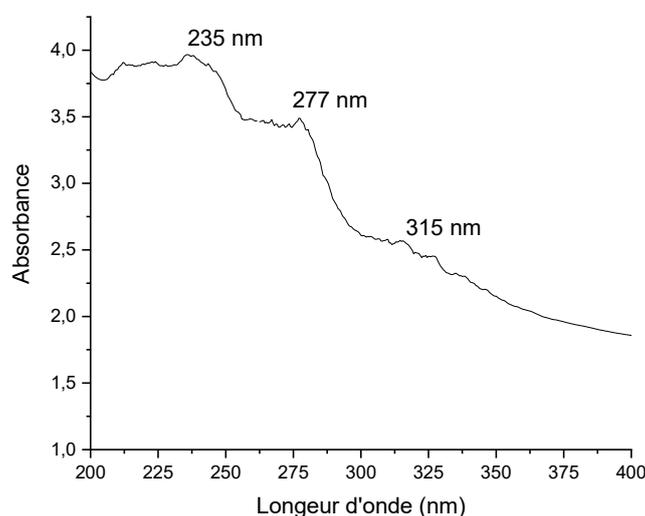


Figure III.3 : Spectre UV de la lignine alcaline extraite du grignon d'olive

La figure III.3 montre le spectre UV de la lignine dissoute dans le dioxane. Trois bandes d'absorption sont constatées :

La bande d'absorption à 315 nm est attribuée aux transitions $n-\pi^*$ et $\pi-\pi^*$ des groupements C=O et C=C dans les cycles aromatiques type coumarique et férulique. La bande d'absorption à 280 nm est attribuée aux cycles aromatiques substitués des groupement hydroxyles et méthoxyles. Cette absorption est caractéristique des unités guaïacyles retrouvées dans les fragments de lignine de conifère. Une bande d'absorption large entre 200- 235 nm. Cette bande d'absorption a également été observée par Katayama, T. et Sogo, M.,(1986), pour l'épinette blanche, les maxima d'absorption se situés à 205,240 et 262 nm.

Ces résultats déjà rapportés par d'autres travaux confirment la réussite du protocole d'extraction de la lignine.

III.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

La stabilité thermique de la lignine extraite à partir des grignons d'olive a été étudiée par analyse thermogravimétrique. La figure. III. 4 présente le thermogramme ATG et DTG de la lignine.

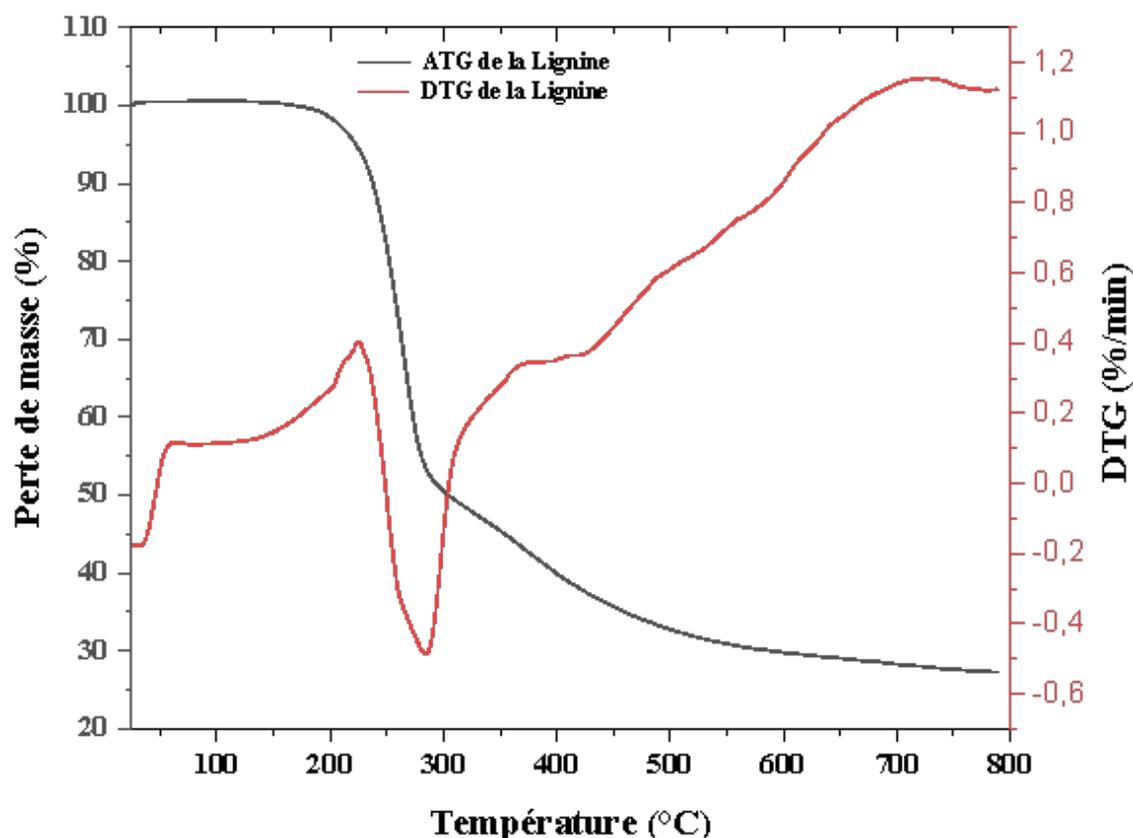


Figure III.4 : Thermogrammes ATG-DTG de la lignine extraite à partir des grignons d'olive.

La structure moléculaire de la lignine est composée principalement de cycles aromatiques ayant diverses ramifications, ces liaisons chimiques conduisent à une large gamme de température de dégradation allant de 100 à 800 °C. 25 à 30 % en poids de la

lignine est resté non volatilisé à 800 °C en raison de la formation de structures aromatiques hautement condensées qui ont la capacité de former du charbon, comme le montrent la figure II.4 et le tableau II.2. La lignine présente une seule étape de dégradation qui se produit entre 170 et 800 °C. Une petite perte de poids observée à des températures allant de 30 à 175 °C (0,40 % en poids) correspond à l'élimination de l'eau adsorbée et des volatiles légers. Cependant, cette petite perte de poids n'a pas été considérée comme un événement thermique. La température de début de dégradation correspondant à 5% de perte de masse est de 222 °C. La valeur de $T_{5\%}$ est très importante dans la mise en œuvre des biocomposites car elle nous renseigne sur la stabilité thermique de ce constituant lors de la transformation. On peut conclure que la lignine extraite est stable thermiquement lors de la préparation des biocomposites. La DTG est apparue entre 270 et 290 °C. Dans cette région, c'est la dégradation pyrolytique qui se produit. Ce processus de dégradation implique la fragmentation des liaisons inter-unités, la libération des monomères et des dérivés du phénol dans la phase vapeur. Enfin, à des températures supérieures à 500 °C, le processus est associé à la décomposition des noyaux aromatiques. Il convient de noter que les propriétés thermiques de la lignine dépendent de sa source et de sa masse moléculaire. [52].

Les paramètres thermiques obtenus sont en bonne conformité avec les travaux antérieurs. Les résultats ont montré que la lignine extraite présentait une assez bonne stabilité thermique par rapport à d'autres types de lignines, ce qui peut probablement s'expliquer par la présence de nombreuses liaisons β -O-4 dans la structure qui la rend plus résistante à la dégradation thermique [53]. De plus, ce résultat est aussi corroboré par un taux résidu de 29 % à 800 °C.

Tableau. III. 2 : Valeurs de la température maximale de décomposition thermique (DTG max) et de la fraction de poids non volatilisée à 800 °C (résidu) de la lignine.

Paramètres thermiques	$T_{5\%}$ (°C)	DTG (°C)	Résidus (%) à 800 °C
Valeur	222	285 ± 0,70	29 ± 0,60

III.2.5. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

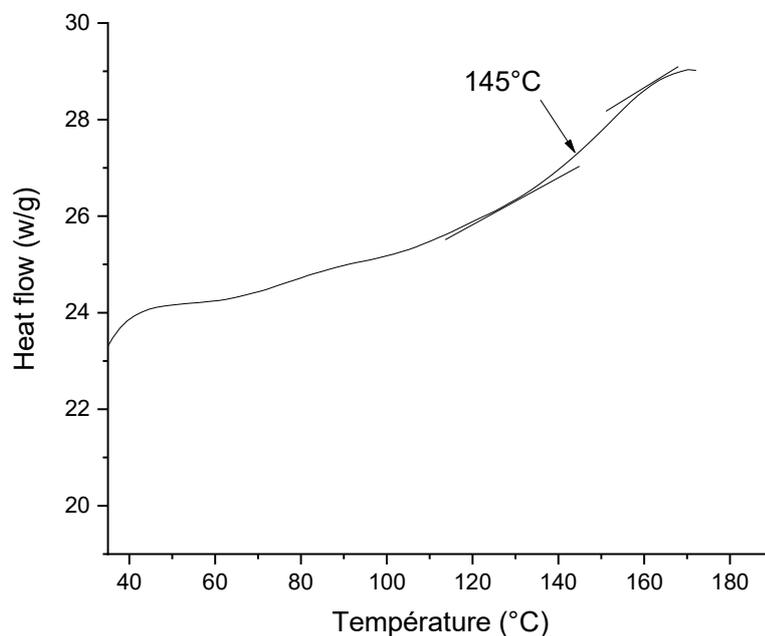


Figure III.4 : Thermogramme DSC de la lignine extraite à partir des grignons d'olive.

La température de transition vitreuse (T_g) des lignines est un paramètre important lors des étapes de mise en œuvre et pour le choix des applications visées. Leur structure complexe rend difficile la mesure de la T_g , avec une mobilité des chaînes parfois réduite [54]. Des valeurs très différentes, le plus souvent entre 90 et 180 °C, ont été reportées dans la littérature. Cette hétérogénéité des T_g publiées est due notamment aux différents degrés de condensation et à la proportion variable de -OH / -OCH₃ aromatiques. La température de transition vitreuse de la lignine alcaline extraite du grignon d'olive est de 145°C et se situe dans l'intervalle des T_g des lignines Kraft (124-174 °C).

III.2.6. Activité antioxydante de la lignine

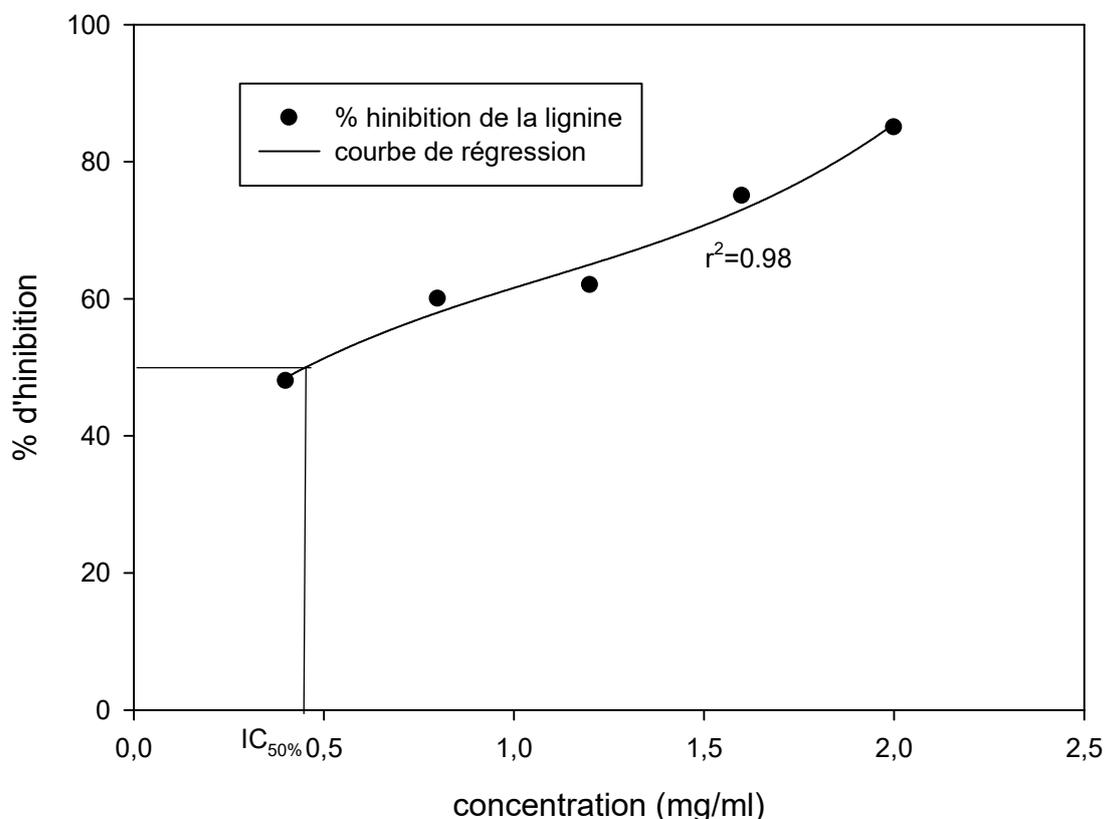


Figure III.5 : Pourcentage d'inhibition des radicaux DPPH en fonction de la concentration en lignine.

Le test de piégeage des radicaux DPPH est une méthode largement utilisée pour évaluer la capacité d'un antioxydant à piéger les radicaux libres générés par le réactif DPPH. Ce test est basé sur la capacité de DPPH, un radical libre stable, à être piégé par une molécule antioxydante et ainsi à se décolorer en présence de ce dernier entraînant une réduction de l'absorbance à 515 nm.[55]. L'activité antioxydante d'un composé correspond à sa capacité à résister à l'oxydation. Les antioxydants les plus connus sont le β -carotène (provitamine A), l'acide ascorbique (vitamine C), le tocophérol (vitamine E) ainsi que les composés phénoliques. En effet, la plupart des antioxydants de synthèse ou d'origine naturelle possèdent des groupes hydroxy phénoliques dans leurs structures et les propriétés antioxydantes sont attribuées en partie, à la capacité de ces composés naturels à piéger les radicaux libres. Les résultats de l'activité antioxydante en terme du pourcentage d'inhibition des radicaux DPPH° en fonction de la concentration de la lignine sont présentés sur le tableau III.3 et la figure III.4.

Comme on peut le constater le pourcentage d'inhibition est d'autant plus important que la concentration de la lignine est élevée. A partir de la figure III.4 il est possible de déterminer l'EC50% (concentration de la lignine nécessaire à l'inhibition de 50% des radicaux initialement présents) correspondant à notre lignine. Cette valeur est de 0.45 mg/ml.

Tableau III. 3 : Absorbance des échantillons et pourcentage d'activité antioxydante de la lignine

Echantillon	Absorbance	Pourcentage D'inhibition
DPPH+Méthanol	0,728	
0.4 mg/ml	0,3715	48%
0.8 mg/ml	0,2855	60%
1.4 mg/ml	0,2695	62%
1.8 mg/ml	0,182	75%
2 mg/ml	0,107	85%

l'EC_{50%} nous permet de comparer l'activité antioxydant de cette lignine par rapport à d'autres antioxydants ainsi qu'à d'autres lignines. C'est également un indicateur des taux de groupements phénoliques dans la lignine. La comparaison par rapport à d'autres lignines est comme suit : Bagasse lignin 0.38, lignine Bagasse de canne à sucre 0,17 [56].

Les résultats de l'activité antioxydant de la lignine extraite du grignon d'olive démontrent que cette dernière comporte des groupements phénoliques et confirme la réussite du procédé d'extraction.

III.3. Caractérisation du PHBV et biocomposite PHBV /Lignine

III.3.1. Réflectance totale atténuée-spectroscopie infrarouge (ATR-IR)

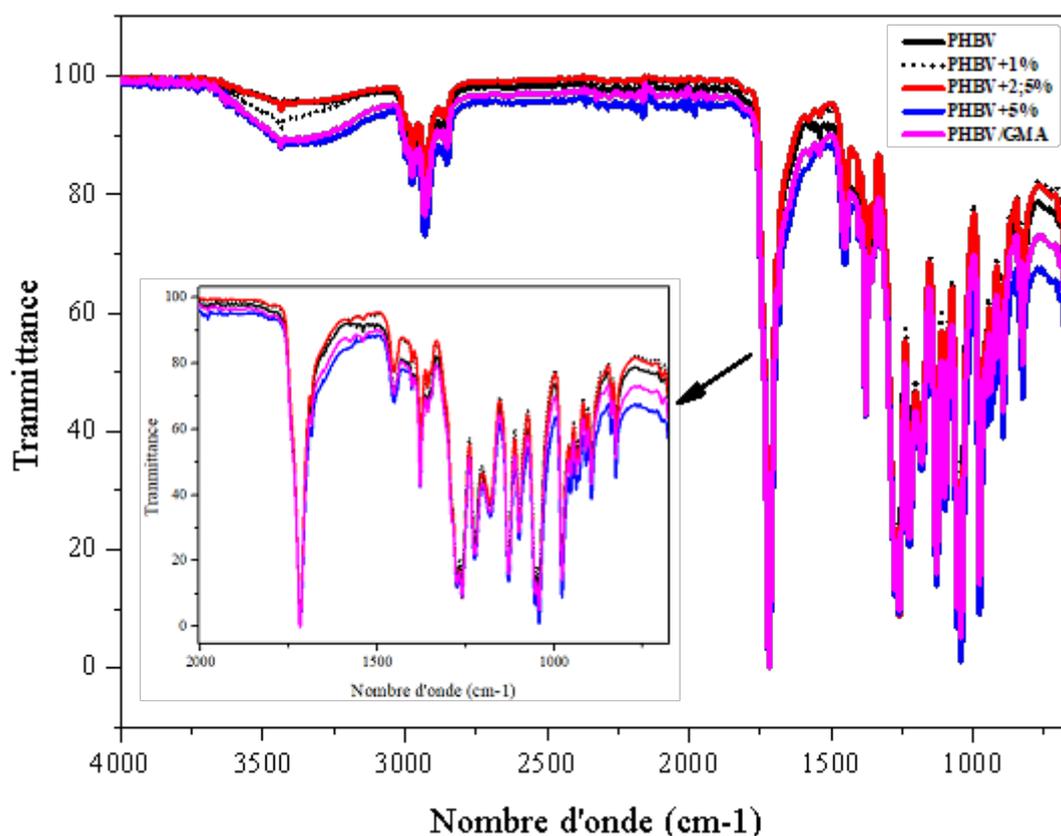


Figure. III. 5 : Spectres ATR-IR du PHBV et les biocomposites PHBV/Lignine avec et sans compatibilisant.

La figure. III. 5 montre les spectres ATR-IR du PHBV et des biocomposites PHBV/lignine. La bande à 3435 cm^{-1} correspond aux groupes OH présents dans la structure chimique du PHBV. Le pic doublet observé les alentours 2977 cm^{-1} et 2851 cm^{-1} correspond à la vibration asymétrique du groupe CH_3 , ainsi, une large bande située à 1721 cm^{-1} , qui correspond à l'absorption des groupes carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) des esters. Une très large bande avec des pics à 1454 , 1370 et 1261 cm^{-1} correspondants aux vibrations d'élongation du groupement C-O, du groupe méthyle (CH_3) et de l'élongation carbone-oxygène (C-O-C), respectivement. Une plage des pics entre 1112 cm^{-1} et 668 cm^{-1} caractéristiques des vibrations d'élongation des liaisons C-C et C-H et de la bande cristalline C-O-C.

L'ajout de la lignine à la matrice PHBV n'a pas affecté la structure chimique du PHBV. On remarque cependant, l'augmentation de l'intensité de la bande située à 3435 cm^{-1} attribué aux groupements OH de la lignine. Ce résultat est en accord avec la littérature [57]. On remarque aussi en présence de la lignine a une augmentation de l'intensité de la bande d'absorption située à 1721 cm^{-1} plus visible dans le biocomposite PHBV/lignine5%.

III.3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour étudier l'effet de l'incorporation de la lignine sur la structure cristalline du biopolymère PHBV.

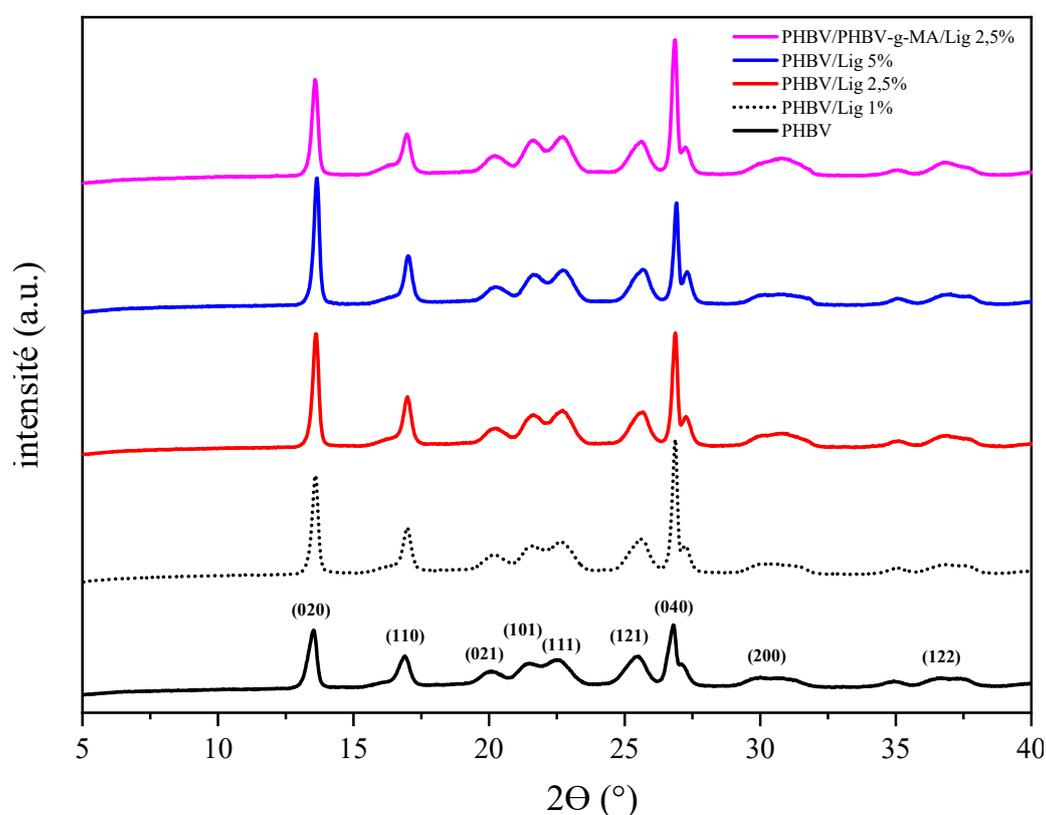


Figure III. 6 : Diagrammes de diffraction des rayons X du PHBV et les biocomposites avec et sans compatibilisant.

Les diagrammes de diffraction des rayons X du PHBV et des biocomposites PHBV/Lig (1%), PHBV/Lig (2,5), PHBV/Lig (5%), et PHBV/PHBV-g-MA/Lig (2,5%) sont présentés sur la figure. III. 6. Les spectres DRX montrent clairement deux pics de diffraction significatifs à des angles $2\theta = 13.5^\circ$ et 16.9° correspondant aux plans cristallins (020) et (110). Les autres pics de réflexion situés à des angles $2\theta = 20.07^\circ$, 21.5° , 22.5° , 25.5° , 27.1° , 30° et 37.2° , correspondant aux plans cristallins (021), (101), (111), (121) et (040), (200) et (122).

Les résultats du calcul de la distance inter-lamellaire, du taux de cristallinité et de la taille des cristallites sont présentés dans le tableau III.4. L'ajout de la lignine n'affecte pas la distance interlamellaire relative au plan (020). Toutefois, les pics de diffractions deviennent plus intenses et plus étroits. Selon la littérature, ceci indique que les cristallites sont plus parfaites. La diminution de la largeur à mi-hauteur des pics traduit une augmentation de la taille des cristallites en présence de la lignine. Ceci est d'autant plus prononcé que le taux de charge augmente. L'effet de nucléation est parfois estompé à des taux de charge élevés expliqué par la formation d'agglomérat. Dans notre cas, ceci n'a pas été observé, la taille moyenne des cristallites est plus importante à 5% qu'à 1%. L'effet nucléant est également visible en présence du compatibilisant avec une taille moyenne de 30.43 nm supérieure à celle du PHBV qui est de 21.38 nm.

L'augmentation du taux de cristallinité est également observée avec l'ajout de la lignine. Ceci est expliqué par la modification des paramètres de réseau de la phase orthorhombique de la matrice et l'effet de nucléation par la lignine. En outre, ceci peut être attribué à de fortes interactions entre le PHBV et la lignine, qui provient de la forte liaison hydrogène entre le groupe carboxyle du PHBV et le groupe hydroxyle dans la lignine. En effet, Il a été prouvé que les particules ayant des structures chimiques aromatiques sont capables d'agir comme agent de nucléation pour les polymères semi-cristallins contenant un cycle aromatique dans leurs structures par des interactions π - π . [58]. Les biocomposites renforcés de lignine à 5 % ont montré une intensité de pic de diffraction et un taux de cristallinité plus élevés par rapport aux autres biocomposites. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature [59].

L'incorporation du compatibilisant a aussi contribué dans l'effet nucléique de la lignine, probablement par l'amélioration de la dispersion ou par de meilleures interactions entre la matrice et le renfort.

Tableau III.4 : Paramètres de cristallinité (d, H et X) des différentes formulations

Formulations	2Θ (°)	d (nm)	H_{hkl} (nm)	X (%)
PHBV	13,52	0,654	21.38	72
PHBV/Lig (1%)	13,57	0,652	30.43	74
PHBV/Lig (2,5%)	13,57	0,652	30.43	75
PHBV/Lig (5%)	13,62	0,649	33.81	79
PHBV/PHBV-g-MA/Lig (2.5%)	13,62	0,649	30.43	78

III. 3.3. Essai de choc

Les différents résultats de la résistance à l'impact Charpy non entaillé du PHBV et les biocomposites PHBV/lignine sont illustrés dans la figure.III.7.

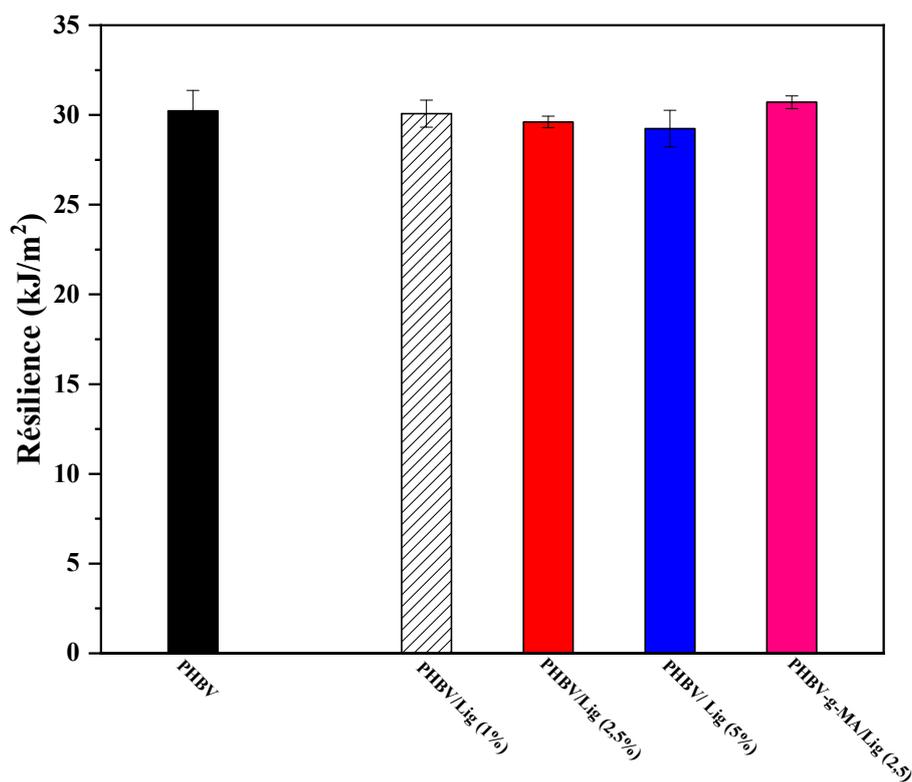


Figure. III .7 : Résistance à l'impact Charpy pour le PHBV vierge et les biocomposites.

Le PHBV initialement, présente une résilience d'environ 30.2 KJ/m² qui diminue brusquement suite à l'incorporation de la lignine. Plus la teneur en lignine est élevée, plus la

résistance à l'impact du biocomposites est faible. Ces résultats sont en accord avec les résultats de la DRX. En effet, la résilience tend à diminuer avec l'augmentation de la cristallinité. Cependant, une mauvaise adhésion interfaciale et la formation d'agrégats peuvent également contribuer à une baisse de la résilience par la formation des microfissures à l'interface. À ces endroits, le transfert de contrainte est inexistant, ce qui conduit à la rupture ultime des biocomposites. L'incorporation de PHBV-g-MA dans les biocomposites PHBV/lignine a amélioré la résistance à l'impact, cela peut être due au rôle de l'agent de pontage que PHBV-g-MA a pu jouer entre les deux constituants au sein de la région interraciale grâce aux interactions intermoléculaires entre le PHBV-g-MA et la lignine. [60]

III.3.4. Dureté (Shore D)

La figure III. 8 montre la variation de la dureté Shore D du PHBV et de ses biocomposites.

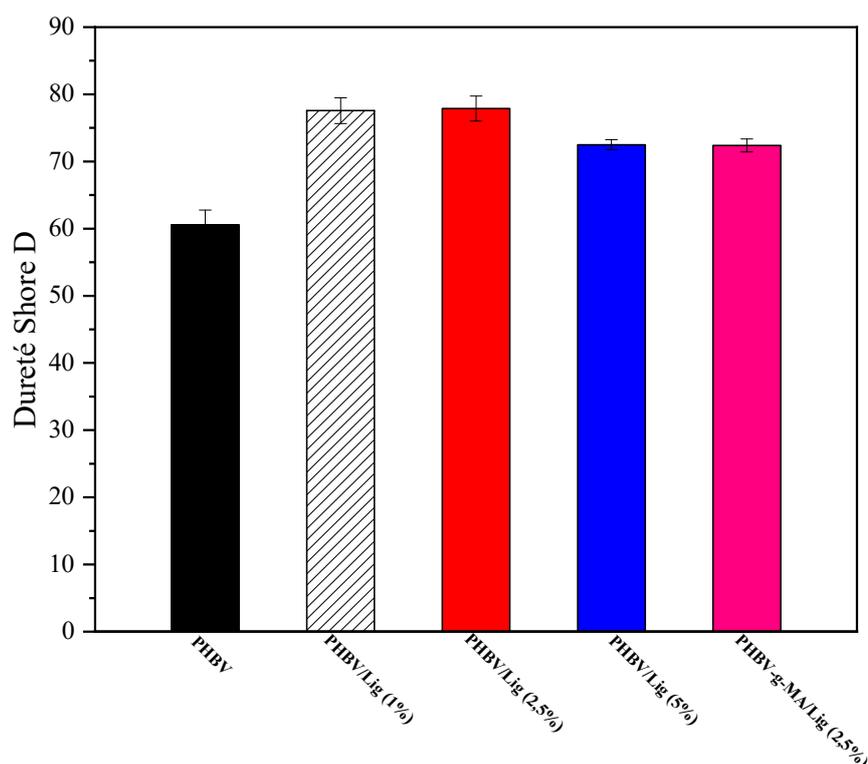


Figure III. 8 : Evaluation de la Dureté du PHBV et ses biocomposites PHBV/Lignine

Les histogrammes mettent en évidence une augmentation relative de la dureté avec l'incorporation de la Lignine dans le PHBV. Ceci est logique compte tenu que la dureté est une caractéristique qui dépend beaucoup du module d'élasticité. On observe que le taux de charge et la comptabilisation du PHBV n'ont pas une influence significative sur les variations de la dureté. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les biocomposites PHBV/Lig 2,5%

et PHBV/ PHBV-gMA/Lig 2.5%, avec une augmentation de 6.75 et 8.82% par rapport aux biocomposites PHBV/Lig 5% et PHBV-g-MA/Lig 2.5%. Cette amélioration pourrait être la conséquence, d'une part la présence de fortes interactions entre les deux phases des biocomposites (PHBV et la lignine), et d'autre part d'une meilleure dispersion des particules de la charge dans la matrice. Donc, nous pouvons remarquer que l'ajout de la lignine augmente la rigidité des biocomposites et par conséquent les valeurs de la dureté Shore D, et que le taux de charge de 2,5 % de la lignine a un effet plus prononcé sur la valeur de la dureté.

[61]

Conclusion

Conclusion

Au cours de ce travail nous avons réalisé une étude sur la l'élaboration et la caractérisation de biocomposites à base de PHBV renforcés par de la lignine extraite du grignon d'olive. La lignine extraite est caractérisée par différentes techniques IRTF, ATG, DSC, UV et par Test DPPH. Les biocomposites PHBV/lignine à différents taux de charges ont été élaborés et caractérisés. L'effet de l'agent compatibilisant PHBVgAM sur la structure chimique, la cristallinité et les propriétés mécaniques a également été évalué.

- L'analyse spectroscopique infrarouge a permis de distinguer les principales fonctions chimiques présentes dans le grignon d'olive et la lignine extraite, révélant l'élimination de la majeure partie de l'hémicellulose et de la cellulose au cours du traitement chimique.
- L'analyse thermogravimétrique de la lignine a révélé sa bonne stabilité thermique, probablement due à la présence de liaisons β -O-4 dans sa structure.
- L'analyse de la structure chimique par spectroscopie IRTF et UV ainsi que les résultats ATG, DSC et l'activité antioxydante de la lignine extraite indique la réussite du protocole d'extraction.
- L'incorporation de la lignine dans la matrice PHBV n'a pas affecté la structure chimique du PHBV, comme l'a montré l'analyse spectroscopique infrarouge. Cependant, l'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption à 1722 cm^{-1} dans le biocomposite PHBV/lignine5% a été observée.
- L'analyse de diffraction des rayons X a montré que l'incorporation de la lignine améliore la structure cristalline du PHBV, avec des cristallites plus parfaites dans le biocomposite comparé à la matrice vierge. Une augmentation du taux de cristallinité a été observée dans les biocomposites. Cette augmentation est plus prononcée en présence du compatibilisant.
- Les résultats du test de choc indiquent que le PHBVgAM a amélioré la résilience des biocomposites.

Ces résultats suggèrent que l'incorporation de la lignine dans le PHBV peut améliorer sa propriété thermique est mécanique, ouvrant ainsi la voie à de potentielles applications des biocomposites PHBV/lignine dans divers domaines.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] : BERTHELOT J.-M. :(1999). Matériaux Composites : Comportement mécanique et analyse des structures, volume 3. Lavoisier, 6, 7.
- [2] : Błędzki A. K, Jaszkiwicz A, Urbaniak M, Stankowska-Walczak D, Biocomposites in the Past and in the Future ,FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe; 20, 6B (96): (2012). 15,22.
- [3] : H.Boudjema, (2016), Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables, Thèse de doctorat. UNIVERSITÉ D'ORAN 2.
- [4] :Kokta BV, Chen R, Daneault C, Valade JL. (1983). Use of wood fibers in thermoplastic composites. Polym Compos.4(4):229,232.
- [5] : Kazemi Y, Cloutier A, Rodrigue D. (2013). Mechanical and morphological properties of wood plastic composites based on municipal plastic waste. Polym Compos. 34(4):487– 493.
- [6] : Farsi M. (2012). Thermoplastic matrix reinforced with natural fibers: a study on interfacial behavior. In: Wang J, editor. Some critical issues for injection molding. Rijeka, Croatia: InTech; . p. 225–250.
- [7] : Kakroodi AR, Kazemi Y, Rodrigue D. (2013). Mechanical, rheological, morphological and water absorption properties of maleated polyethylene/hemp composites: effect of ground tire rubber addition. Compos Part B – Eng. 51(0):337–344.
- [8] : Faruk O, Bledzki AK, Fink H-P, Sain M.(2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Progress Polym Sci. 37(11):1552–1596.
- [9] : Chandra, Rustgi, 1998 ; Lorcks, 1998 ; Scott, 2000 ; Gross, Kalra, 2002 ; Tharanathan, 2003 ; Auras et al. 2004.
- [10] : H.Boudjema, (2016), Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables, Thèse de doctorat. UNIVERSITÉ D'ORAN 2.
- [11] : Richard Lapointe, septembre (2012), Essais « Bioplastiques biodégradables, composables et biosourcés pour les emballages alimentaires, distinctions subtiles mais Significatives ».
- [12] : Holy Nadia Rabetafika, Michel Paquot & Philippe Dubois ; (2006); Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique ;(volume 10 — numéro 3).https://popups.uliege.be/1780_4507/index.php?id=1035.
- [13] : Sudesh K., Abe H., Doi Y., (2000), Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters, Prog. Polym. Sci., 25(10), p. 1503.
- [14] : Pollet E., Avérous L., Biopolymers – New Materials for Sustainable Films and Coatings, D. Plackett (ed), John Wiley & Sons, 2011, p. 65-86.

- [15] : Lenz RW, Marchessault RH (2005) Bacterial polyesters: Biosynthesis, biodegradable plastics and biotechnology. *Biomacromolecules* 6:1–8. doi: 10.1021/bm049700c.
- [16] : Y.M. Corre, S. Bruzaud, J.L. Audic, Y. Grohens, (2012), Morphology and functional properties of Commercial polyhydroxyalkanoates: a comprehensive and comparative study, *Polym. Test.* 31, 226-235, <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.11.002>.
- [17] : M. Deroine, G. Cesar, A. Le Duigou, P. Davies, S. Bruzaud, Natural degradation and biodegradation of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) in liquid and solid marine environments, *J. Polym. Environ.* 23 (2015) 493-505, <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-015-0736-5>.
- [18] : Mémoire Vieillissement d'un blend à base d'un biopolymère en milieu marin (PHBV/PP).
- [19] : Van Tuil R., Fowler P., Lawther M., Weber C.J. (2000). Properties of biobased packaging materials, dans "Biobased packaging materials for the food industry: status and perspectives". Eds C.J. Weber, Frederiksberg (Denmark).
- [20] : L.N. Carli, J.S. Crespo, R.S. Mauler, (2011), PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42 ,1601–1608.
- [21] : M. Avella, E. Martuscelli, M. Raimo, (2000), Properties of blends and composites based on poly (3-hydroxy)butyrate (PHB) and poly(3-hydroxybutyrate-hydroxyvalerate) (PHBV) copolymers, *J. Mater. Sci.* 35, 523–545.
- [22] Yahiaoui Lamia, (2011), « caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales DISS », option mécanique appliquée, université de Sétif.
- [23] : Alex Rakotoveloa. (2016). Fragmentation enzymatique de la lignine pour l'obtention de synthons phénoliques. *Polymères*. Université de Bordeaux. Français.
- [24] : Isikgor, F. H. & Becer, C. R. (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym Chem* 6, 4497–4559 .
- [25] : Abderrazak Marouf et Gérard Tremblin ; Abrégé de biochimie appliquée (les lignines page 163) ; les PAP-EBOOKS de GRENOBLE SCIENCES.
- [26] : Liu C-J. (2012). Deciphering the enigma of lignification: Precursor transport, oxidation, and the topochemistry of lignin assembly. *Molecular Plant.*; 5 : 304-317.
- [27] : Grabber J H. (2005) How do Lignin composition, structure, and cross-linking affect degradability? A review of cell wall model studies. *Crop Science.*; 45 : 820-831.
- [28] : Sarkanen KV, Hergert HL (1971) Classification and distribution, Chapter 3. In: Sarkanen KV, Ludwig CH (eds) *Lignin. Occurrence, formation, structure and reactions*. Wiley-Interscience, New York, pp 43–94.

- [29] : Sakakibara A (1980) Structure of softwood lignin Wood Sci Technol 14(2):89–100.
- [30] : Goldstein IS (1981) Composition of biomass, Chapter 2. In: Goldstein IS (ed) Organic chemicals from biomass. CRC Press, Boca Raton, pp 9–18.
- [31] : Antoun, H. (2001). Notes de cours. SLS-17453 Microbiologie et biochimie du sol. Département des sols et de génie agroalimentaire. F.S.A.A. Université Laval. Pagination multiple.
- [32] : Kleppe P J. (1970). Kraft pulping. Tappi Journal ; 53 : 35-47.
- [33] : Chakar F S, Ragauskas A J. (2004) Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. Industrial Crops and Products.; 20 : 131-141.
- [34] : Guillaume Marchand. Synthèse et caractérisations de matériaux photo sensibles à partir de lignines Vers une utilisation en Traitement Photo dynamique Anti microbien appliqué à l'agronomie. Chimie organique. Université de Limoges, 2018.Français.
- [35] : Calvo-Flores F G, Dobado J A. Lignin as renewable raw material. ChemSusChem. 2010; 3 : 1227-1235.
- [36] : S. Laurichesse, L. (2013).Avérous, Prog. Polym. Sci.
- [37] : Boskou, D. (2006). Olive oil chemistry and technology. (2e edn). AOCS Press.
- [38] : Nefzaoui, A. (1987). Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous-produits. Séminaire sur l'économie de l'Olivier, Tunisie.
- [39] : AFIDOL, (2019). Carnet de route : A la découverte de l'olivier. Les olives, 12.
- [40] : A.K. Varma, P. Mondal, (2016). Physicochemical characterization and pyrolysis kinetic study of sugarcane bagasse using thermogravimetric analysis, J. Energy Resour. Technol. 138, 052205.
- [41] : NM ISO 749-(2007), Tourteaux de graines oléagineuses - Détermination des cendres totales ; (IC 08.5.066) 5p.
- [42] : N.Yahiaoui , Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés.
- [43] : Cristina Popovici, (2009), Evaluation de l'activité antioxydant des composés phénoliques par la réactivité avec le radical libre DPPH, Revue de génie industriel, 4, 25-39.
- [44] : Hult, EL, Koivu, K., Asikkala, J., Ropponen, J., Wrigstedt, P., Sipilä, J. et Poppius-Levlin, K. (2013). Revêtement de lignine estérifiée comme barrière à la vapeur d'eau et à L'oxygène pour les emballages à base de fibres. Holzforschung , 67 (8), 899-905.

Références bibliographiques

- [45] : Aguilera, J. F., Eduarda Molina, Encarnación Colmenero, Francisca Gil, and Dolores Rodriguez. "(1986) ; Valorisation nutritive d'un grignon d'olive traite a la soude." In Annales de zootechnie, vol. 35, no. 3, pp. 205-218.
- [46] : Nefzaoui A. Valeur nutritive des ensilages combinés de fientes de volailles et de grignons d'olives. I. Influence de la durée d'accumulation des fientes et des proportions respectives de fientes et de grignons sur la composition chimique et les caractéristiques fermentaires des ensilages. InAnnales de Zootechnie 1991 (Vol. 40, No. 2, pp. 105-111). EDP Sciences.
- [47] : Konstas, A. S. "(1986) ; Les grignons d'olive et leurs carbonisations." Revue Oléagineux 41, no.1: 31-33.
- [48] : Djadouf, S., Tahakourt, A., Chelouah, N. and Merabet, D., 2011. Étude de l'influence des ajouts (grignon d'olive et foin) sur les caractéristiques physico-mécaniques de la brique de terre cuite. Communication Science & technologie, (9), pp.3-7.
- [49] : [Mehdi Mennani , Anass AitBenhamou , Meriem Kasbaji , Abdelghani Boussetta , El-Houssaine Ablouh , Zineb Kassab , Mounir ElAchaby ? Nadia Boussetta , Nabil Grimi , Amine Moubarik ; 30 November 2022, Insights on the physico-chemical properties of alkali lignins from different agro-industrial residues and their use in phenol-formaldehyde wood adhesive formulation ; International Journal of Biological Macromolecules ; Volume 221, Pages 149-162]
- [50] : El Hage, R., Navarette, P., Pizzi, T., & Brosse, N. (2011). Extraction de la lignine de Miscanthus x Giganteus pour la production d'adhésifs pour le matériau bois. Matériaux & Techniques, 99(4), 463-469.
- [51] : Hult, E.-L., Koivu, K., Asikkala, J., Ropponen, J., Wrigstedt, P., Sipilä, J., Poppius-Levlin, K., 2013. Esterified lignin coating as water vapor and oxygen barrier for fiber-based packaging. Holzforschung 67, 899–905
- [52] : Albano, C., Gonzalez, J., Ichazo, M. et Kaiser, D., 1999. Stabilité thermique des mélanges de polyoléfines et de fibres de sisal. Dégradation et stabilité des polymères , 66 (2), pp.179-190
- [53] : TOUNSI Djoumana, ZK, Effet des agents oxydants sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites de polypropylène renforcés par des fibres de palmier.
- [54] : Gordobil, O., Moriana, R., Zhang, L., Labidi, J. et Sevastyanova, O. (2016). Évaluation des lignines techniques pour des utilisations dans les biocarburants et les biomatériaux : propriétés liées à la structure, analyse immédiate et modification chimique. Cultures et produits industriels , 83 , 155-165.
- [55] : Enayat, S., & Banerjee, S. (2009). Activité antioxydante comparée d'extraits de feuilles, D'écorce et de chatons de Salix aegyptiaca sp. Chimie alimentaire , 116 (1), 23-28.
- [56] : Biochemical Engineering Journal 180 (2022) 108335; lignine

- [57] : [Yan, S., & Wu, G. (2015). Biodegradable Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Blends: Enhanced Thermal Stability and Toughness. *Polymers*, 7(11), 2321-2334.]
- [58] : Jacquet, N., Vanderghem, C., Blecker, C. and Paquot, M., 2010. La steam explosion: application en tant que prétraitement de la matière lignocellulosique. BASE.
- [59] : W. Zhou, J. Zuo, X. Zhang, a. Zhou, J, (2014), *Compos. Mater.*, 48, 257.
- [60] : Gérard, T., 2013. Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA) (Doctoral dissertation, Paris, ENMP).
- [61] : Turki, I. Z. (2016). Valorisation des sédiments marins dans une matrice agrosourcée: caractérisation expérimentale des biocomposites et modélisation du comportement mécanique (Doctoral dissertation, Université de Picardie Jules Verne; Université de Sfax (Tunisie)).
- [62] : El Moussaouiti et al. (2021) .c ca reference ; Mousavioun, Payam, William OS Doherty et Graeme George. (2010), "Stabilité thermique et miscibilité des mélanges de poly (hydroxybutyrate) et de lignine de soude." *Cultures et produits industriels* 32, no. 3 : 656-661.
- [63] : Patricia Feijoo et al. 2013 Feijoo, Patricia, Amar K. Mohanty, Arturo Rodriguez-Uribe, José Gámez-Pérez, Luis Cabedo et Manjusri Misra. "Mélanges biodégradables à base de biopolyester bactérien PHBV et PBSA biosourcé : Etude de l'effet de l'allongeur de chaîne sur les propriétés thermiques, mécaniques et morphologiques." *Journal international des macromolécules biologiques* 225 (2023): 1291-1305.
- [64] : Payam Mousavioun et al (2010), Mousavioun, Payam, William OS Doherty et Graeme George. "Stabilité thermique et miscibilité des mélanges de poly (hydroxybutyrate) et de lignine de soude." *Cultures et produits industriels* 32, no. 3: 656-661.
- [65] : Mualla Öner et al (2021).Kirboga, Semra, Mualla Öner et Süleyman Deveci. "Préparation et caractérisation de biocomposites renforcés de carbonate de calcium poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)." *Actuel Nanoscience* 17, no. 2 : 266-278.

