



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE  
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم  
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2../GC/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES  
DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie chimique

Thème

Élaboration d'un bio-composite à base d'amidon et de fibre  
de Abies Alba (sapin blanc)

Présenté par :

- 1- OSMANE Imene
- 2- OSMANE Radia

Soutenu le 26/09/ 2021 devant le jury composé de :

Président :	Mr AZIZ Abdellah	Pr	UMAB-Mostaganem
Examineur :	Mme ZARHOUNI Anissa	M.A.A	UMAB-Mostaganem
	Mr TERMOUL Mourad	M.A.A	UMAB-Mostaganem
Rapporteur :	M <sup>r</sup> . A. DAHMANE	M.A.A	UMAB-Mostaganem
Co-rapporteur :	M <sup>me</sup> A. DRIOUCH	M.C.A	UMAB-Mostaganem
Invitée :	Mme BELHOUARIA Houria	M.A.A	UMAB-Mostaganem

Année Universitaire : 2020/2021

## REMERCIEMENTS :

On remercie le bon Dieu de nous avoir donné le savoir et la faculté de pouvoir poursuivre nos études.

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de valorisation des matériaux LVM, au Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université AbdelHamid IBN BADIS – MOSTAGANEM.

Nous tenons à remercier son Directeur, le Professeur **Mr. A.BETOUAMI**, pour nous avoir accueillie dans son laboratoire.

Nos remerciements les plus sincères s'adressent aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont accordé en acceptant de juger ce travail.

Nous tenons également à remercier **Mr. A.DAHMAINE** pour le formidable encadrement qu'il nous a accordé tout au long de ce travail.

Nous remercions, **Mme A.DRIOUCH** pour tous ses efforts, son aide et ses précieux conseils et pour ses encouragements dans les moments de doute, son dynamisme et sa rigueur. **Mme Y.BENMARZOUKA** pour son aide durant l'élaboration des composites,

On s'adresse plus particulièrement à la technicienne du laboratoire de valorisation des matériaux de l'Université ABD ELHAMID IBN BADIS de Mostaganem qui nous a toujours mis à l'aise dans le laboratoire.

Un gros merci pour les ingénieurs et les techniciens des laboratoires de Génie Civil au niveau de l'Université ABD ELHAMID IBN BADIS de Mostaganem. Qui ce nous a permis d'enrichir notre travail.

On tient à remercier aussi tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de cette étude.

## DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A Dieu le tout puissant et le très miséricordieux pour ses bienfaits.

A ma mère, pour son amour, ses encouragements et ses sacrifices

A mon père pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé.

A mon cher frère et chère sœur.

A tous les membres de ma famille.

A ma chère collègue, **OSMANERADIA** qui a partagé ce travail avec moi.

Et tous ceux qui m'aiment.

**OSMANEIMENE.**

## DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs

prières tout au long de mes études,

A ma très chère sœur pour son encouragement permanent, et son soutien moral,

A mon très cher frère pour son appui et son encouragement,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire

A ma chère binôme **OSMANEIMENE** pour sa compréhension et sa sympathie

Puisse Dieu vous donner santé, bonheur, courage et surtout réussite

**OSMANERADIA.**

## Sommaire :

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>Chapitre 01</b> .....	3
I. Généralités sur les matériaux composites.....	4
I.1. Définition d'un composite.....	4
II. Les bio-composites.....	4
II.1. Les performances des bio-composites.....	5
III. Matrices : Biopolymères issus de la biomasse.....	6
IV. Amidon.....	6
IV.1. Structure et morphologie de l'amidon.....	7
IV.2. L'amylose.....	7
IV.3. L'amylopectine.....	8
V. Les renforts : Les fibres naturelles végétales.....	8
V.1. La cellulose... ..	9
V.2. Les hémicelluloses.....	10
V.3. La lignine.....	10
VI. Concept d'hydrophobie – oléophobie.....	11
VII. Modification chimique des fibres végétales .....	11
VII.1. Traitement alcalin à la soude (mercerisation).....	11
VII.2. Modification chimique de la surface de la fibre par l'oxydation .....	11
VII.3. Oxydation par le système hypochlorite/Chlorure de Nickel.....	12
VIII. Préparation de film (biocomposite).....	12
<b>Partie expérimentale</b> .....	14
I. Introduction.....	15

II. Objectif du travail.....	15
III. Matériaux utilisés.....	15
III.1. La matrice .....	15
III.2. Les renforts fibreux .....	16
III.3. Broyage .....	16
III.4. Tamisage.....	16
IV. Fiche technique des fibres de bois :.....	17
a. Taux d'humidité et matière sèche.....	17
b. Teneur en matières minérales et organiques.....	18
V. Détermination de la composition chimique du Abies Alba (Abies Alba).....	18
a. Les graisses et les cires.....	18
b. La pectine .....	18
c. Lignine .....	19
d. Holocellulose.....	19
e. Cellulose.....	19
VI. Traitement alcalin (Mercerisation).....	20
VII. Dosage de l'hypochlorite de sodium dans l'eau de javel.....	20
VIII. Oxydation des alcools primaires.....	21
VIII.1. Méthodologie.....	21
IX. Dosage des groupements carboxyliques.....	22
X. Caractérisation des fibres de Abies Alba.....	23
X.1. Spectroscopie infrarouge.....	23
XI. Méthodes d'élaboration de composites.....	23
XI.1. Plastification d'amidon.....	23
XI. 2.Fabrication des films d'amidon thermoplastiques renforcés par les fibres.....	23
XII. Résultats et discussions.....	24
XII.1. Fiche technique et composition chimique du Abies Alba.....	24
XII.2. Spectroscopie infra-rouge.....	25
XII.3. Dosage du groupement carboxylique d'Abies Alba.....	27

XII.4. Elaboration des films bio-composites.....	30
Conclusion générale.....	33

## Liste des tableaux :

<b>Tableau 1</b> : proportions des composés chimiques pour la préparation des films.....	23
<b>Tableau 2</b> : Résultats de l'humidité, et de la matière sèche, minérale et organique.....	24
<b>Tableau 3</b> : Composition chimiques de Abies Alba.....	24
<b>Tableau 4</b> : Attribution des principales bandes d'absorptions d'Abies Alba.....	25
<b>Tableau 5</b> : Le taux de carboxylate en ( $\mu\text{mol/g}$ ) pour l'Abies Alba.....	29



## Liste des figures :

<b>Figure 1 :</b> Matériau composite.....	4
<b>Figure 2 :</b> biocomposites.....	5
<b>Figure 3 :</b> Formule chimique du glucose.....	7
<b>Figure 4 :</b> Structure de l'amylose.....	7
<b>Figure 5 :</b> Structure de l'amylopectine.....	8
<b>Figure 6 :</b> Origines des fibres végétales.....	9
<b>Figure 7 :</b> Structure de cellulose.....	9
<b>Figure 8 :</b> Structure moléculaire de l'hémicellulose.....	10
<b>Figure 9 :</b> Structure d'une lignine.....	10
<b>Figure 10 :</b> Oxydation des alcools primaires et secondaires.....	12
<b>Figure 11 :</b> l'amidon de maïs.....	15
<b>Figure 12-a :</b> arbre d'Abies Alba.....	16
<b>Figure 12-b :</b> Abies Alba en petit morceau .....	16
<b>Figure 13-a:</b> tamisage de la farine de l'Abies Alba.....	17
<b>Figure 13-b:</b> Fibre brute 500 et 200 $\mu\text{m}$ .....	17
<b>Figure 14 :</b> schéma de l'oxydation des alcools primaires de la cellulose.....	21
<b>Figure 15 :</b> Organigramme d'oxydation.....	22
<b>Figure 16:</b> spectre IR-TF de Abies Alba brute.....	26
<b>Figure 17 :</b> Spectre IRTF de Abies Alba avant et après traitement.....	27
<b>Figure 18 :</b> Spectre IRTF de Abies Alba avant et après traitement.....	28
<b>Figure 19 :</b> courbe conductimétrique du dosage des groupements carboxyliques.....	29
<b>Figure 20 :</b> photos de film cassant et gluant.....	30

**Figure 21** : film homogène et transparent.....31

## ABREVIATIONS

IR : Infrarouge

MM : Matière Minérale

H : Humidité

MS : Matière sèche

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

MC : Masse de cendre

LVM : Laboratoire de Valorisation des Matériaux

ASTM: American Society for Testing and Materials

ASAM : Sulfite alcalin Anthraquinone Méthanol

NAClO<sub>2</sub> : Hypochlorite de sodium

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Acide sulfurique

# INTRODUCTION GENERALE



## **Introduction :**

De nos jours les plastiques sont présents dans la vie de chaque individu, ils sont utilisés dans plusieurs applications qu'il serait très difficile de s'en passer. Mais au delà de leurs nombreux atouts, ils génèrent des déchets volumineux qui posent d'énormes problématiques liées à leur traitement en fin de vie.

Une tendance actuelle de la science et de la technologie consiste à s'intéresser particulièrement au développement durable à travers la production de matériaux écologiques, respectueux de l'environnement mais qui doivent présenter des caractéristiques équivalentes et même parfois supérieures aux matériaux traditionnels : les composites et les bio-composites.

Les renforts les plus utilisés aujourd'hui dans l'industrie des composites sont les fibres synthétiques telles que les fibres de carbone, les fibres de verre, etc. Ces matériaux composites renforcés présentent de bonnes propriétés physico-chimiques et mécaniques. Cependant, ces fibres ont un impact négatif sur l'environnement et posent de sérieux problèmes lors de la gestion de leur fin de vie. Les fibres naturelles sont désormais considérées comme des alternatives biosourcées crédibles aux fibres de verre et fibres de carbone pour des applications composites. Elles permettent de plus d'alléger les structures, leur densité. Elles présentent aussi de bonnes propriétés mécaniques (bonne ténacité, module spécifique élevé), un impact environnemental a priori faible (a priori, car seule une analyse de cycle de vie (ACV) permet d'évaluer rigoureusement cet impact). Cependant, les performances de composites fibres naturelles restent encore très en-deçà de celles des composites fibres de verre. Donc, la modification des renforts en fibres naturelles est nécessaire pour leur conférer des propriétés spécifiques (ignifugation, hygroscopie, affinité avec la matrice...) et viser les performances des composites fibres de verre.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de matériaux composites à base d'amidon renforcé par des fibres de bois (fibres de *Abies Alba*) modifiées qui apporteraient un gain environnemental conséquent à deux niveaux :

- en remplaçant, en partie, une matière issue de ressources fossiles par une matière renouvelable,
- en prolongeant la durée de vie utile du bois qui participe au stockage de carbone.

Les matériaux composites plastiques/bois permettent d'associer les avantages du plastique à ceux du bois :

- ils présentent une rigidité supérieure par rapport à celle du plastique,
- il existe des possibilités de mise en forme plus nombreuses que pour le bois,
- les traitements de surface peuvent ne plus être nécessaires,
- le matériau composite peut être conçu pour être potentiellement recyclable.

Le mémoire est divisé en deux chapitres :

- Le premier chapitre porte sur la connaissance des bio-composites, de la matière lignocellulosiques et de l'amidon.
- Le deuxième est dédié à la description des matériels et des protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail, notamment la méthode d'oxydation des alcools des fibres de Abies Alba.

# **CHAPITRE I**

## **PARTIE THEORIQUE**

---



## I. Généralités sur les matériaux composites

Les matériaux composites à matrice polymère thermoplastique de synthèse renforcée par des fibres de bois sont internationalement connus sous le sigle WPC de Wood Plastic Composites. Il faut noter que cette dénomination englobe de façon très générale les composites réalisés avec tous les types de polymères et tous les types de fibres végétales. Plusieurs fabricants de composites thermoplastiques/fibres de verre ou de carbone se sont tournés vers les fibres végétales pour plusieurs raisons : ces fibres permettent de réduire l'usure des machines de mise en forme et de diminuer le poids du composite tout en étant une ressource renouvelable, biodégradable et économique [1].

### I.1. Définition d'un composite

Dans un sens très large, le mot « composite » signifie « constituer de deux ou plusieurs parties différentes ». Par ailleurs on définit un composite comme un assemblage d'au moins deux composants non miscibles (mais ayant une forte capacité de pénétration), L'association de ces éléments conduit à un matériau dont les propriétés sont supérieures aux propriétés des éléments pris séparément [2].

Un matériau composite structural est généralement constitué d'un renfort et d'une matrice [3].

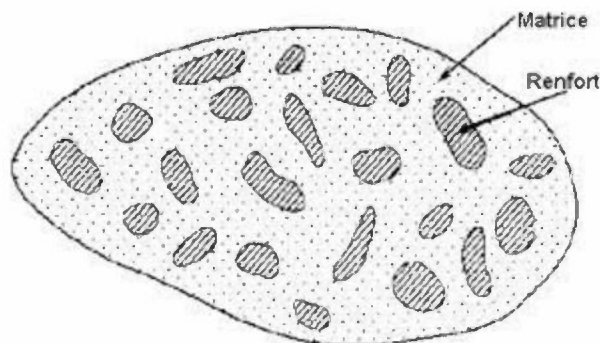


Figure 1 : Matériau composite

## II. Les bio-composites

Les biocomposites (composites biodégradables) sont une catégorie particulière de matériaux composites. Ils sont obtenus par mélange de polymères biodégradables (matrices) avec des renforts aussi biodégradables (par exemple des fibres naturelles). Comme les



- **Produits d'hygiène et cosmétiques** : des bioplastiques peuvent être incorporés dans des produits variés : cotons-tiges, couches et produits d'hygiène.
- **Applications agricoles** : utilisés comme de films de paillage biodégradables, pots de culture, agrafes pour les plantes et comme sacs à compost.
- **Secteur automobile** : les bioplastiques peuvent aussi servir de composant pour des pneumatiques de véhicules ou entrer dans la fabrication de pièces automobiles.
- **Applications diverses** : des applications à durées de vie variables, sont également disponibles, comme des liens de parachutes, des manches de couteaux suisses, des coques de téléphone [4].

### III. Matrices : Biopolymères issus de la biomasse

Ce sont des matériaux extraits de la biomasse (végétaux, animaux et microorganismes). Les polysaccharides tels que l'amidon (manioc, maïs, pomme de terre, ...), la cellulose, la lignine, le chitosan (chitine des crustacées) en constituent la famille la plus importante. Une autre famille est constituée de protéines et de lipides issus des animaux (caséine, collagène, gélatine), et de plantes (colza, tournesol, soja, gluten, zéine).

### IV. Amidon

Parmi les biopolymères naturels, l'amidon est considéré comme la matière première la plus prometteuse pour l'élaboration de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement à cause de sa faible densité, de son caractère renouvelable et de sa biodégradabilité, de sa disponibilité à travers le monde sous différentes formes et à des faibles coûts. Cependant, les propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau relativement pauvres des films biopolymères sont à l'origine d'une limitation majeure à leur utilisation industrielle.

Il peut être extrait du blé, de la pomme de terre, de l'orge, du manioc, du riz, etc. Les amidons de céréales représentent la source d'amidon la plus importante. Selon son origine botanique, l'amidon natif se présente sous forme de grains, se caractérisant par leurs formes (sphères, ellipsoïdes, polygones, plaquettes, tubules), leurs dimensions (diamètres de 0,1 à 200  $\mu\text{m}$ ) [5].

#### IV.1. Structure et morphologie de l'amidon

L'hydrolyse acide complète de l'amidon libère 98 à 99% de D-glucose figure II.1 qui est le monomère de l'amidon. Les unités monomères de D-glucose sont liées majoritairement par des liaisons de type  $\alpha$ -(1-4) (95-96 %) et dans une moindre mesure par des liaisons de type  $\alpha$ -(1-6) (4-5 %). Chaque molécule possède, à son extrémité C1, une fonction pseudo-aldéhyde réductrice. Par fractionnement moléculaire de l'amidon, Schoh a montré que la fraction glucidique est un mélange de deux polymères : l'amylose, molécule essentiellement linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée. [6]

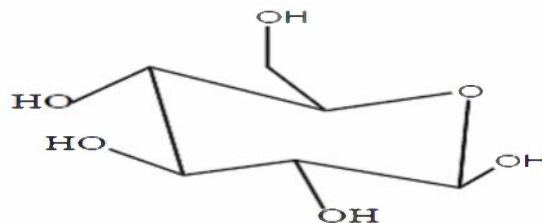


Figure 3 : Formule chimique du glucose [6]

#### IV.2. L'amylose

L'amylose représente 20 à 30 % de l'amidon. Il s'agit d'une macromolécule, de structure principalement linéaire, formée de résidus glucopyranoses reliés entre eux par des liaisons  $\alpha$ -(1-4). Sa masse molaire moyenne en masse est de  $10^5$  à  $10^6$  g/mol. Du fait de son caractère essentiellement linéaire, lié à la présence quasi-exclusive de liaisons  $\alpha$ -(1-4), l'amylose est susceptible de complexer les molécules hydrophobes (iode, acides gras, chaînes hydrocarbonées) .

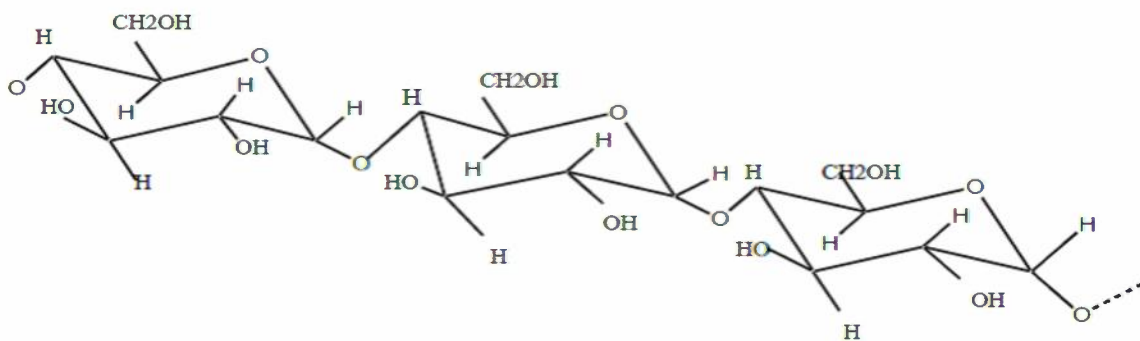


Figure 4 : Structure de l'amylose

### IV.3. L'amylopectine

L'amylopectine constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon. Il s'agit d'une macromolécule dont la masse molaire est comprise entre  $10^7$  et  $10^8$  g/mol. Celle-ci dépend de son origine botanique, de sa variété et des conditions physiologiques lors de sa biosynthèse [7]. Elle est formée par l'association de résidus glucopyranoses, principalement reliés entre eux par des liaisons  $\alpha$ -(1-4) et par 5 à 6 % de liaisons  $\alpha$ -(1-6), qui lui donnent sa structure ramifiée [8].

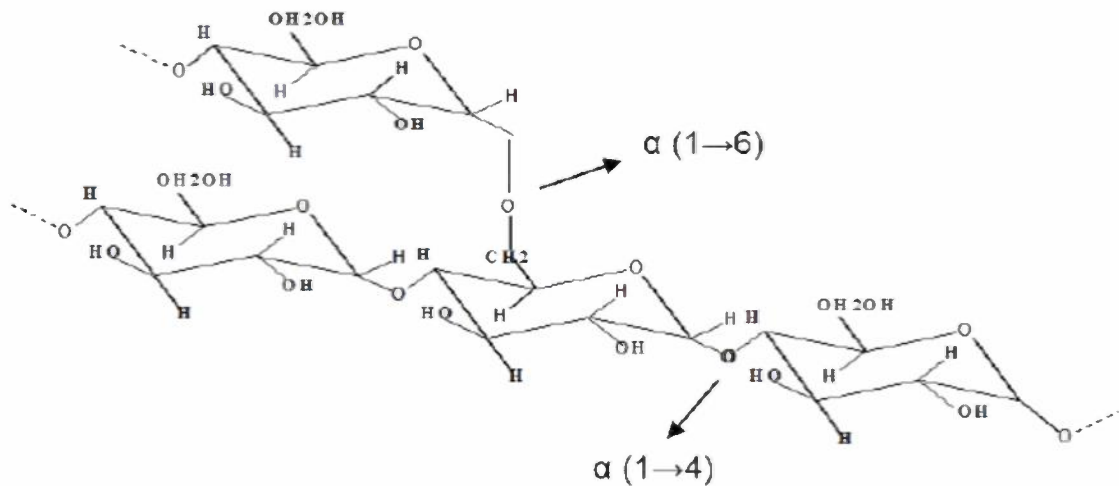
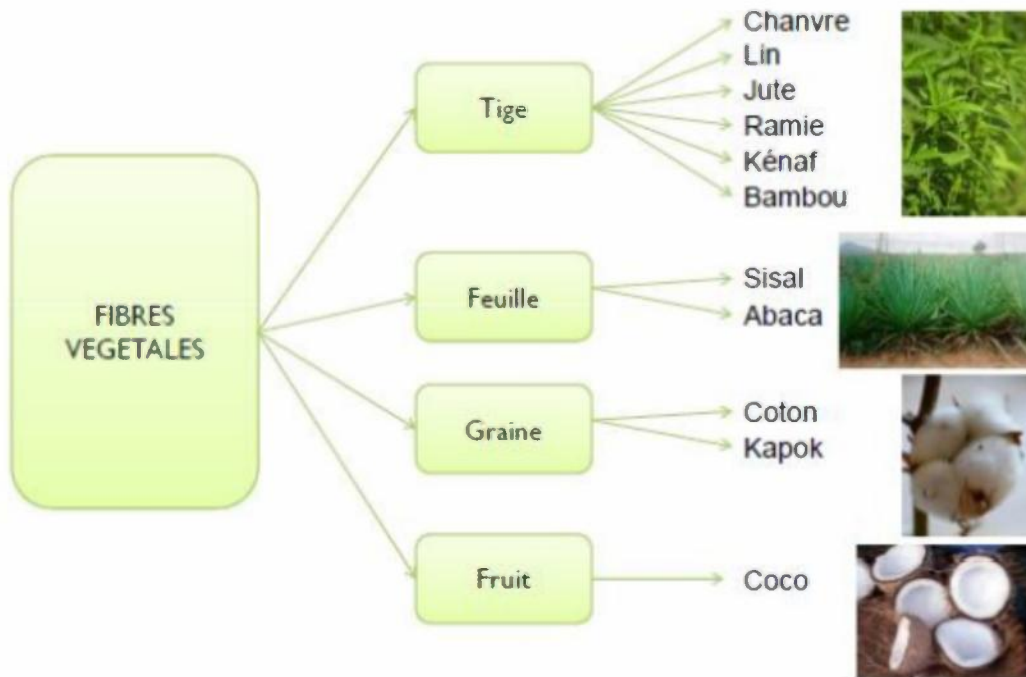


Figure5 : Structure de l'amylopectine

A ces deux macromolécules s'ajoutent d'autres composés tels que les lipides, les protéines et les matières minérales, dont les teneurs et les localisations par rapport au grain, dépendent de l'origine botanique, des conditions de biosynthèse et de son histoire technologique (séparation, séchage).

### V. Les renforts : Les fibres naturelles végétales

Les fibres naturelles sont généralement classées en fonction de leur origine : animale, minérale et végétale. Les fibres végétales sont essentiellement représentées par les fibres lignocellulosiques qui proviennent habituellement du bois (de résineux ou de feuillus). D'autres fibres peuvent être utilisées comme des fibres de tige ou de feuilles comme les pailles de céréales, les cannes ou les roseaux, des fibres prélibériennes comme le lin, le chanvre ou le kenaf, des fibres de feuillus comme l'abaca ou le sisal ou des fibres de grains comme le coton ou les noix de coco.

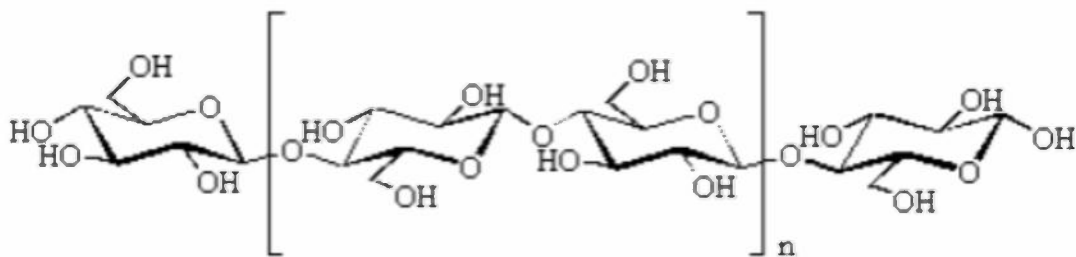


**Figure 6 :** Origines des fibres végétales [9]

Les composants des fibres naturelles sont: la cellulose, les héli-celluloses, les lignines, les pectines, les cires et les substances solubles dans l'eau [10]

### V.1.La cellulose

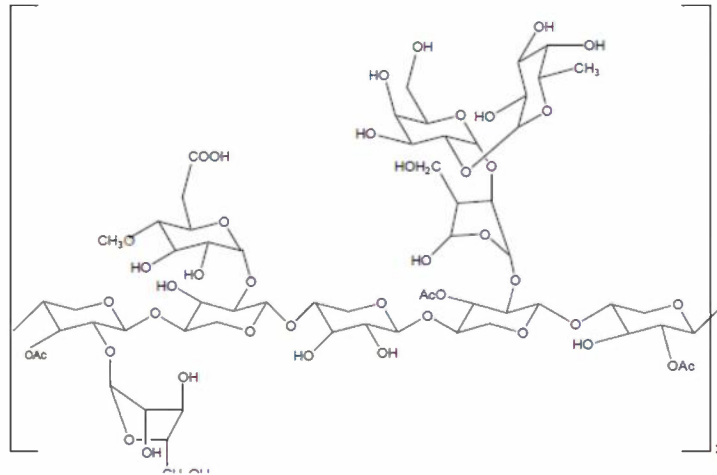
La cellulose est le composant majoritaire des fibres naturelles, elle est un des constituants polysaccharidiques de la paroi des cellules des plantes de formule empirique  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Elle joue un rôle structural à la base de l'architecture de la paroi des plantes, C'est un polymère linéaire constitué par un enchaînement du dimère cellobiose formé de deux molécules de  $\beta$ -glucose, C'est la substance organique la plus abondante dans la nature.



**Figure 7 :** Structure de cellulose.

## V.2. Les hémicelluloses

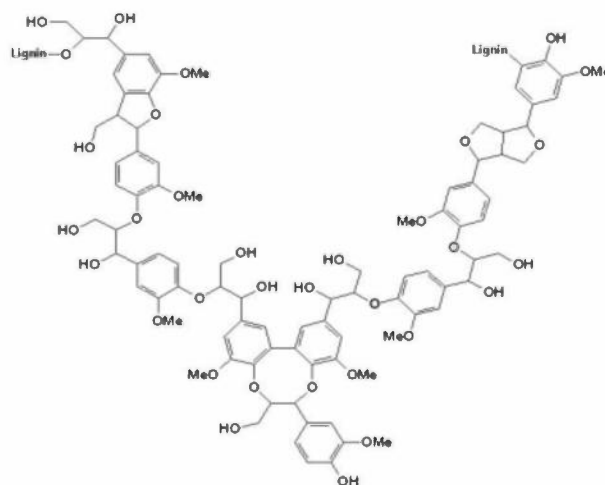
Les hémicelluloses constituent une classe de polymères amorphes présentant une grande diversité de structure. Elles sont des polysaccharides complexes de faible poids moléculaire. Elles jouent un rôle fondamental dans le maintien d'une architecture pariétale organisée, liant les fibrilles de cellulose entre elles.



**Figure 8 :** Structure moléculaire de l'hémicellulose [11].

## V.3. La lignine

La lignine est une macromolécule extrêmement hétérogène composée de polymères aromatiques. Elle représente les seconds agro-matériaux les plus abondants sur la planète, après les polysaccharides. Avec la cellulose et les hémicelluloses, la lignine représenterait la matrice. Elle sert d'agent complexant pour les minéraux et aide à la conservation de l'humidité dans les plantes. La lignine est responsable de la rigidité et de la dureté des bois et plantes, peu sensible à la dégradation biologique.



**Figure 9 :** Structure d'une lignine.

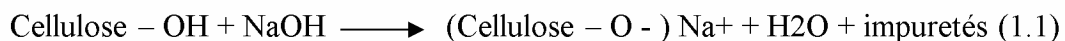
## **VI. Concept d'hydrophobie – oléophobie**

La composition chimique des fibres naturelles riches en groupement hydroxyles –OH leur confère un caractère hydrophile [12], [109]. Un des problèmes rencontrés dans la conception des composites est lié à la nature hydrophile des fibres naturelles qui crée une faible interface avec la matrice polymérique plus hydrophobe [12], [109]. La modification du caractère hydrophile des fibres naturelles est donc nécessaire pour diverses applications (composites, textiles, etc.). Les différents traitements qui peuvent être appliqués sont généralement classés en deux catégories : chimiques et physiques. On s'intéresse dans cette partie plutôt au traitement chimique qui permet de nettoyer la surface de la fibre, de modifier sa composition chimique, d'abaisser la rétention de l'humidité, d'augmenter sa rugosité, de modifier les propriétés mécaniques et d'améliorer sa stabilité thermique.

## **VII. Modification chimique des fibres végétales**

### **VII.1. Traitement alcalin à la soude (mercerisation)**

C'est une méthode ancienne largement utilisée dans le domaine du textile. Il est aussi considérablement utilisé avec les fibres végétales lorsqu'elles sont destinées au renforcement des thermodurcissables et des thermoplastiques (Ray et al., 2001 ; Mwaikambo et Ansell, 1999 ; Sreekala et al., 1997). Le schéma de la réaction de l'hydroxyde de sodium avec la cellulose est le suivant:



Ce traitement permet d'éliminer les composants indésirables de la fibre, telles que l'hémicellulose, la lignine, la pectine et les huiles (Le Troedec et al., 2008 ; Zafeiropoulos et al., 2001) ; ce qui entraîne des modifications dimensionnelles, morphologiques et mécaniques des fibres (Alvarez et Vazquez, 2006 ; Arrakhiz et al., 2012 ; Qin et al., 2008). La texturation de surface par apparition des microfibrilles provoque une rugosité. Ceci peut faciliter l'accrochage physique et générer une meilleure imprégnation de la matrice. Après traitement alcalin, le taux de cristallinité de la fibre augmente à cause de l'élimination des parties amorphes (Le Troedec et al., 2008 ; Jayaramudu et al., 2011).

### **VII.2. Modification chimique de la surface de la fibre par l'oxydation :**

L'oxydation est un autre moyen qui permet de modifier chimiquement la surface de la fibre. Il existe des moyens ; plus ou moins sélectifs d'oxyder les fibres lignocellulosiques ; qui permettent d'oxyder uniquement les groupements hydroxyles de la cellulose tout en conservant



le caractère fibreux. L'oxydation contrôlée de la cellulose conduit à la formation de groupes fonctionnels typealdéhydes, cétones et acides carboxyliques[13].

### VII.3. Oxydation par le système hypochlorite/Chlorure de Nickel:

Dans le cadre de notre projet, nous étudions le système catalytique d'oxydation hypochlorite/Chlorure de Nickel. Ce système permet d'oxyder les alcools primaires en acides carboxyliques et les alcools secondaires en cétones

La présence d'hypochlorite de sodium avec le chlorure de nickel permet de former un catalyseur dont les particules sont de dimension nanoscopique, soit environ 4 nm, de couleur noire, insolubles dans l'eau, mais solubles en milieu acide [13]

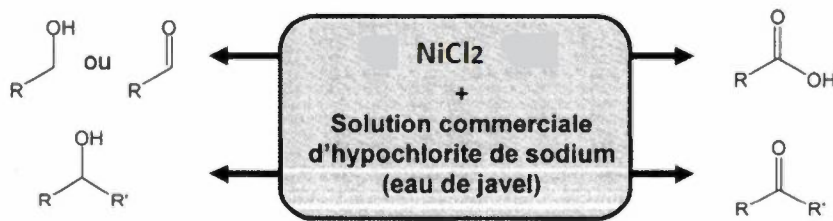


Figure 10 : Oxydation des alcools primaires et secondaires.

### VIII. Préparation de film (biocomposite)

Pour former des films minces, le « **casting** » ou coulage est l'une des méthodes les plus utilisées. Elle consiste à étaler sur un support une solution ou un gel de polymère. Elle permet de produire de manière simple et peu coûteuse, à l'échelle du laboratoire, des films dont la mise en œuvre et les propriétés sont assimilables à ceux produits par d'autres méthodes de voie humide, telles que le moulage par trempage ou le « spraying ». Dans le spraying, une solution de polymères est pulvérisée sous forme de fines gouttelettes sur une surface et permet d'obtenir des films très fins. Dans le moulage par trempage, le moule est trempé dans la solution de la matière gélifiée à mettre en forme et se recouvre d'une couche homogène de gel de polymère. La durée du trempage détermine l'épaisseur du film. C'est la méthode du casting qui a été retenue dans le présent travail en raison de sa simplicité de mise en œuvre.



# **CHAPITRE II**

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

---

## **I. Introduction**

Dans ce chapitre nous sommes intéressés à l'étude de l'oxydation des fonctions hydroxyles primaires situées sur les carbones C6 des cycles glycosidiques des fibres extraites du *Abies Alba*. Notre attention s'est portée sur la mise au point d'un protocole expérimental permettant de préparer des fibres modifiées ayant un degré d'oxydation connu et qui pourront être aisément dispersées dans une matrice polymérique afin de former des bio-composites stables.

## **II. Objectif du travail**

Ce chapitre a pour objectif de présenter les matériaux et les différentes formulations, ainsi que les diverses techniques utilisées pour suivre le procédé d'élaboration et la caractérisation de notre matériau composite à base d'une matrice « l'amidon de maïs » et de fibre naturelle « *Abies Alba* ». Nous avons commencé le travail par la préparation de la pâte cellulosique blanchie. Ensuite, nous avons réalisé des réactions d'oxydation de cellulose en utilisant comme oxydant l'hypochlorite de sodium en présence du chlorure du Nickel. Afin d'optimiser les paramètres d'oxydation, nous avons varié le temps d'oxydation. Les dérivés cellulosiques ainsi obtenus sont analysés par conductimétrie afin de déterminer leur degré d'oxydation.

## **III. Matériaux utilisés :**

### **III.1. La matrice :**

La matrice biopolymère choisie dans cette étude est l'amidon. Il est utilisé pour la préparation des différents films.



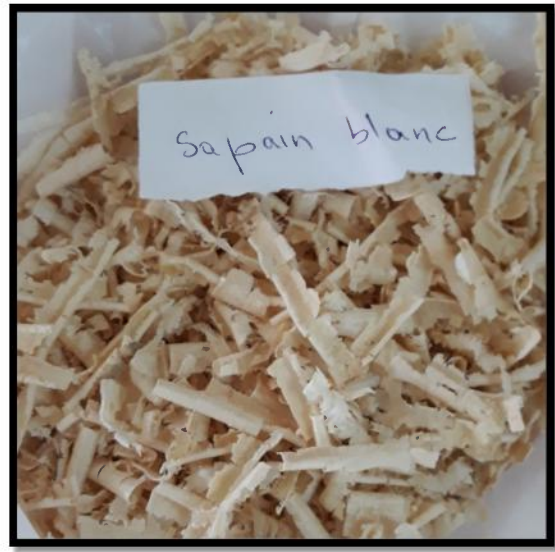
**Figure 11 :** l'amidon de maïs.

### III.2. Les renforts fibreux :

Dans cette étude, les fibres naturelles est issue de l'arbre de Abies Alba ou Abies alba d'originaire européenne. Les fibres de bois sont récupérées d'une chaîne de transformation de bois en petit morceau. A la sortie en laissées séchées pour quelques jours afin de réduire leurs taux d'humidité en excès.



**Figure 12-a** : arbre d'Abies Alba



**Figure 12-b** : sapin en petit morceau

### III.3. Broyage :

Après le séchage, les fibres sont broyées en utilisant un Moulin METAL8 de la marque SDI. A la sortie de ce broyeur, une farine fine est récupérée.

### III.4. Tamisage :

Les fibres ainsi broyées ont été tamisées par l'appareil de tamisage (figure 13 a) dans des tamis de différents diamètres (850 ;500 ;400 ;350 ;300 ;250 ; 200  $\mu\text{m}$ ) afin d'obtenir une farine très fine ayant un diamètre compris entre 500 et 200  $\mu\text{m}$  (figure 13 b). Ce tamisage a été réalisé au laboratoire de béton du département génie civil au niveau de l'Université Abdelhamid Ibn Badis (Mostaganem).



**Figure 13-a:** tamisage de la farine de Abies Alba **Figure 13-b:** Fibre brute 500 et 200  $\mu\text{m}$

#### IV. Fiche technique des fibres de bois :

##### a. Taux d'humidité et matière sèche

L'échantillon (Abies Alba) ont été séchée dans une étuve à 100°C jusqu'à poids constant. Cette opération (étuvage) a pour but d'éliminer l'eau résiduelle adsorbée par ces matières. Le taux d'humidité (notée H) est exprimé par :

$$H = \frac{w_1 - w_2}{w_1 - w_0} \quad \text{Equation 1}$$

$w_0(\text{g})$  : masse de creuset.

$w_1(\text{g})$  : masse du creuset et de la prise d'essai avant chauffage.

$w_2(\text{g})$  : masse (creuset + résidu) après chauffage jusqu'à poids constants.

Après avoir obtenu le taux d'humidité, on détermine la teneur en matière sèche  $M_s$ . elle se déduit de :

$$M_s = 100 - H \quad \text{Equation 2}$$

Les deux teneurs sont exprimées en pourcentage massique.

### **b. Teneur en matières minérales et organiques**

Ensuite, la fibre subit une calcination à 550°C pendant 6heures, Cette étape est pour déterminer la teneur en matières minérales  $M_M$  et organiques  $M_{organique}$ .

$$M_M = \frac{w_3 - w_0}{w_1 - w_0} \times 100 \quad \text{Equation 3}$$

$w_0$  : creuset vide.

$w_1$  : creuset + échantillon avant calcination.

$w_3$  : creuset + échantillon après calcination.

$$M_{organique} = M_{sèche} - M_{minérale} \quad \text{Equation 4}$$

## **V. Détermination de la composition chimique du Abies Alba (Abies Alba) :**

Cette partie est exécutée selon les procédures décrites dans la littérature [80,15] qui reprennent les normes de l'American Society for Testing and Materials (ASTM). Toutes les expériences ont été répété trois fois.

### **a. Les graisses et les cires**

On prend 4g de fibres qui été déjà séchées avec 400ml d'un mélange éthanol –toluène « en proportion volumique 1 : 2 » le tout est mis dans un soxhlet pendent 8h à raison d'environ six siphonage par heure, après le résidu est séché à 100°C jusqu'à poids constant. Ce traitement sert à retirer les graisses et les cires.

$$\% \text{ des graisses et les cires} = \frac{(w_1 - w_2)}{w_1} \times 100 \quad \text{Equation 5}$$

$w_1$  et  $w_2$  étant les masses des fibres avant et après traitement.

### **b. La pectine**

Dans un ballon à reflux à 85°C on met 2g de fibre séchée et 100ml d'eau pendant 3h, cette expérience et refaite 2 fois. Puis, le résidu est filtré et lavé par l'eau. Le séchage se fait dans une étuve à 100°C. Ce traitement est utilisé pour enlever la pectine et quelques autres substances inorganiques.

$$\% \text{ de pectine} = \frac{(w_1 - w_2)}{w_1} \times 100 \quad \text{Equation 6}$$

w1 et w2 étant les masses des fibres avant et après traitement.

### c. Lignine

Pour déduire la teneur en lignine on prend 1g de fibre qui été déjà traité par le mélange éthanol-toluène avec 15ml de la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 75% sous agitation pendant 2h, puis on ajoute 560ml d'eau pour réduire la teneur en acide à 3%, ensuite on chauffe le mélange à reflux pendant 4h à température d'ébullition. Enfin on filtre le résidu et on le lave avec 500ml d'eau et on le laisse sécher à 100°C. « le résidu récupéré est constitué essentiellement de lignine ; ce dernier étant insoluble dans l'acide sulfurique à 75% ».

$$\% \text{ Lignine} = \frac{w_1}{w_2} \times (100 - w_3) \quad \text{Equation 7}$$

w1 et w2 étant les masses des fibres de bois avant et après traitement, w3 étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol- toluène (%).

### d. Holocellulose

Dans un ballon tricol on mélange 3g de fibre « récupérées après traitement par le mélange éthanol-toluène » avec 150ml d'eau, 0,2ml d'acide glacial et 1g de hypochlorure de sodium (NaClO<sub>2</sub>). La température de mélange est maintenue à 70°-80°C pendant 5h sous agitation continu, chaque heure on ajoute 0,2ml d'acide acétique glacial et 1g de NaClO<sub>2</sub>. Au bout de cinq heures, le ballon est placé dans un bain d'eau glacée jusqu'à ce que la température de la solution ait atteint 10°C. On filtre le contenu du ballon et on lave avec 500ml d'eau distillée et on laisse le résidu séché à 100°C jusqu'à poids constant. Ce traitement a pour but de calculer la teneur en holocellulose.

$$\% \text{ Holocellulose} = \frac{w_2}{w_1} \times (100 - w_3) \quad \text{Equation 8}$$

w1 et w2 étant les masses des fibres avant et après traitement.

w3 étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol-toluène (%).

### e. Cellulose

Enfin, pour calculer la teneur en cellulose on prend 2g d'holocellulose séchée, obtenue à l'issu du test précédent. Ils sont traités par une solution de soude à 17,5% massique, pendant 30



min. 50 ml d'eau distillée sont ensuite ajoutés et le mélange est agité pendant 5 min. Puis, le résidu est filtré et lavé par une solution de soude à 8,3% puis par 40 ml d'acide acétique à 10%, enfin le résidu est lavé par 1000 ml d'eau et séché à 100°C jusqu'à poids constant.

$$\% \text{ Cellulose} = \frac{w_2}{w_1} \times w_3 \quad \text{Equation 9}$$

w1 et w2 étant les masses des fibres avant et après traitement.  
w3 étant le pourcentage d'holocellulose obtenu à l'issue du test précédent.

## VI. Traitement alcalin (Mercerisation) :

Le traitement à la soude est l'un des traitements chimiques les plus utilisés. La modification importante apportée par un traitement alcalin est la diminution des liaisons hydrogène entre la cellulose et les deux autres principaux constituants : Hémicellulose et lignine [23,24,28].

Le mercerisage est réalisé selon la norme ASTM D1965. La fibre obtenue a été immergée dans une solution de NaOH à une concentration de 5 (%m) pendant 2 heures à la température ambiante. Après le traitement, un lavage de la fibre par l'eau distillée a été effectué plusieurs fois. Les traces de NaOH sont neutralisées par une solution aqueuse à 2% d'acide acétique, ensuite la fibre est rincée plusieurs fois par de l'eau distillée. Enfin les fibres sont séchées à la température ambiante 48h et étuvées à 100°C pendant 3 heures, Nous avons noté les échantillons AINT200 (Alba sans traitement de dimension 200 µm).

## VII. Dosage de l'hypochlorite de sodium dans l'eau de javel :

Ce dosage sert à connaître la concentration d'eau javel commerciale. Dans fiole jaugée de 100 ml, on a introduit 10ml d'eau javel commerciale et on a complété avec l'eau distillée (solution 1).

Dans un erlenmeyer de 250 ml, on a introduit 50 ml d'eau, 10 ml de la solution 1 contenant l'échantillon préparé, on a ajouté 1, 25 ml de KI à 10 %, 25 ml de H2SO4 2M. On a ajouté également deux gouttes de solution d'empois d'amidon. La solution préparée a été titré avec le thiosulfate 0,1N jusqu'à ce que le mélange de l'erlenmeyer devienne transparent. On prend le volume de thiosulfate utilisé.

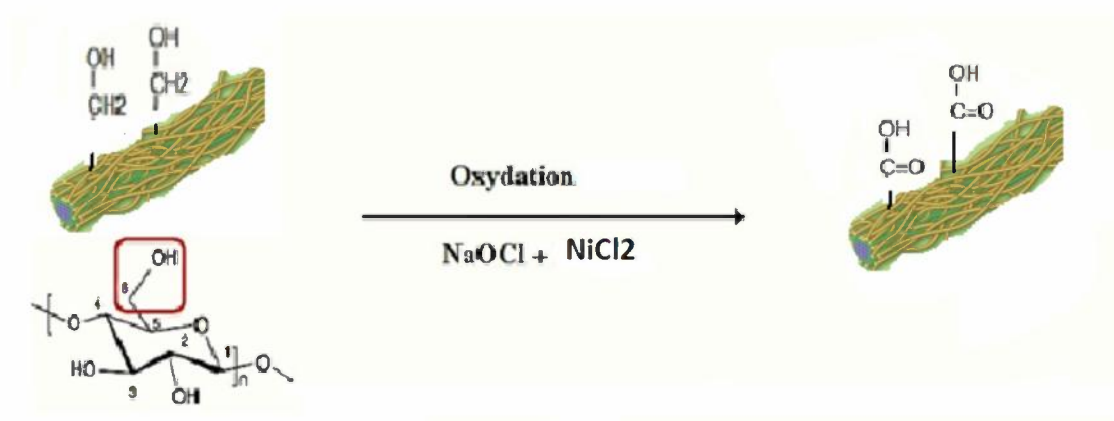
Pour calculer la concentration de NaOCl dans l'eau de javel en utilisant la formule suivante :

$$C_{\text{OCl}} \text{ (mmol / L)} = [(C_{\text{thio}} * V_{\text{titrage}}) / (2 * V_{\text{éch}})] * 1000 \text{ mmol/mol} * 10 \text{ (dilution)} \dots \text{Equation 10}$$

## VIII. Oxydation des alcools primaires

### VIII.1.Méthodologie

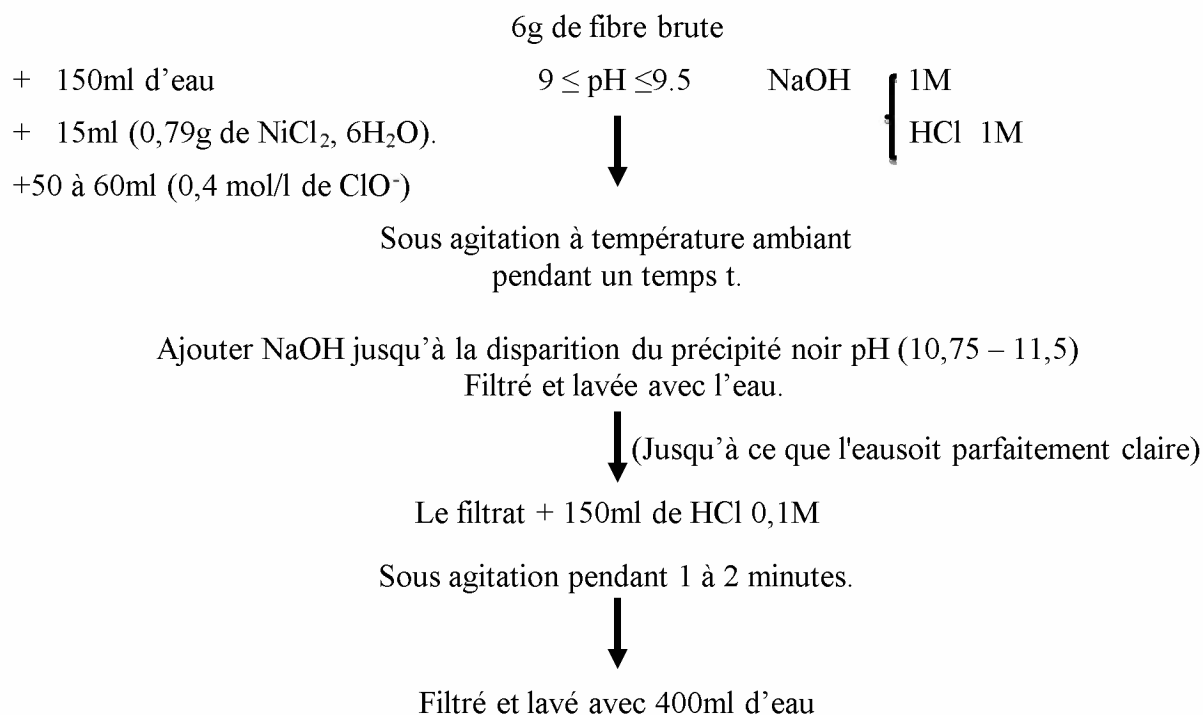
La réaction d'oxydation des hydroxyles primaires a été effectuée sur la sciure de Abies Alba. Cette oxydation se fait avec l'hypochlorite de sodium en présence du chlorure de Nickel (schéma de la Figure 14). La réaction d'oxydation a été réalisée à température ambiante. La durée de la réaction varie de 5 min à 2h et en gardant toujours les mêmes quantités en réactifs utilisés.



**Figure 14** : schéma de l'oxydation des alcools primaires de la cellulose

Dans un réacteur de 400ml maintenu à la température ambiante, sont introduits 6 grammes secs d'Abies Alba avec 150 ml d'eau. Une agitation mécanique de la suspension fibreuse est maintenue tout au long de l'expérimentation. Une solution de 150 ml contenant 0,76 gde  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  est ajoutée au mélange. Une solution d'eau de javel d'une concentration de 0,4 mol/l de  $\text{ClO}^-$  (de 50ml à 60ml) est ensuite ajoutée à la suspension. Un précipité noir très fin est rapidement formé, rendant la suspension entièrement noire.

Le temps de réaction est calculé à partir du moment où l'eau de javel a entièrement été ajoutée. A la fin de la réaction, du NaOH est ajouté jusqu'à la disparition du précipité noir (pH entre 10,75 et 11,5). L'agitation est arrêtée et le réacteur retiré du montage contrôlant le pH. La suspension est filtrée et lavée avec de l'eau jusqu'à ce que l'eau s'écoulant soit parfaitement claire. La fibre est ensuite retournée au réacteur pour être lavée avec 150ml de HCl 0,1 M, avec une agitation mécanique douce pendant environ 1 à 2 minutes. La fibre est de nouveau filtrée et lavée avec 400ml d'eau.



**Figure 15 : Organigramme d'oxydation**

### **IX. Dosage des groupements carboxyliques :**

Pour protoner la fibre, 0,3 grammes secs de Abies Alba sont mis en suspension dans 40ml d'acide chlorhydrique de concentration 0,1M. Le tout est bien mélangé puis laissé au repos 45 minutes, ensuite filtré et lavé avec 50ml d'eau déminéralisée par portions de 10 ml. Le dosage des groupements carboxyliques se fait par un titrage conductimétrique. 0,3 g sec de fibre protonée est mis en suspension dans 45 ml NaCl 0,001 M, avec agitation magnétique. Une fois le mélange homogène, on ajoute 0,5 ml de HCl 0,1 M, on introduit l'électrode. La mesure de conductivité est prise après stabilisation à chaque ajout de 0,5 ml de NaOH 0,1 M.

Le dosage terminé, la fibre est récupérée, filtrée, séchée et pesée.

### **X. Caractérisation des fibres d' Abies Alba**

#### **X.1. Spectroscopie infra rouge**

L'analyse par spectroscopie infrarouge donne des informations sur les liaisons chimiques présentes dans nos échantillons après chaque étape de modification. Pour notre travail, l'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformé de Fourier de marque (IRTF-8900)

SHIMADZU, piloté par un microordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats. Les échantillons ont été broyées avec du KBr à la même proportion (95% KBr + 5% échantillons) et ensuite pressées sous forme de pastille. Les spectres infrarouges ont été réalisés entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ .

## XI. Méthodes d'élaboration de composites :

### XI.1. Plastification d'amidon :

L'amidon de maïs (5g) a été dispersé dans 100 ml d'eau distillée sous agitation magnétique. 1,5 g de glycérol (30% en poids), 3ml d'HCl (0,1M), puis 0,5 d'acide citrique (10%) ont été ajouté successivement. Le mélange a été chauffé à 80°C dans un bain marie pendant environ 45 min jusqu'à ce que le mélange devient translucide. A la fin du chauffage 3 ml de NaOH (0,1M) ont été également ajouté. Une fois, le mélange refroidit, il a été coulé dans des moules rectangulaires en verre et mis à l'étuve à 35°C pendant 48h. Les films ont été démoulés après leur refroidissement à température ambiante.

### XI. 2.Fabrication des films d'amidon thermoplastiques renforcés par les fibres :

Le même protocole que celui de la préparation de la matrice a été suivi. Différents taux de fibres (3%, 6%, 10% et 12%) traité et non traité ont été ajoutés selon les proportions données dans le tableau 1.

**Tableau 1** : proportions des composés chimiques pour la préparation des films

Films	Fibres (%)	Amidon (g)	H <sub>2</sub> O (ml)	Glycérol (g)	HCl (ml)	NaOH (ml)	Acide citrique (g)
F0	0%	5	100	1,5	3	3	0,5
Film par fibre non traitée	3%	4,85	100	1,45	3	3	0,48
	6%	4,70	100	1,41	3	3	0,47
	10%	4,50	100	1,35	3	3	0,45
	12%	4,40	100	1,32	3	3	0,44
Film par fibre traitée	3%	4,85	100	1,45	3	3	0,48
	6%	4,70	100	1,41	3	3	0,47
	10%	4,50	100	1,35	3	3	0,45
	12%	4,40	100	1,32	3	3	0,44

## XII. Résultats et discussions

### XII.1. Fiche technique et composition chimique du Abies Alba

Les résultats montrent que la teneur en matière sèche est de l'ordre de 93%, le Abies Alba est constitué principalement de la matière organique avec un taux de 92.8 %.

D'après les résultats de la composition chimique des fibres de Abies Alba, on note que l'hémicellulose est le constituant majoritaire de fibre, puis la cellulose.

### XII.3. Dosage du groupement carboxylique d'Abies Alba

Pour réaliser le dosage des groupements carboxyliques, nous avons utilisé un conductivimètre OHAUS AC3100. L'allure des courbes de dosages sont similaire à la courbe sur la figure 19. La concentration des groupements carboxyliques est calculé par la formule 2 :

$$[COOH] = \frac{C(NaOH) \times V(NaOH)}{masse_{fibre}} \dots\dots\dots \text{Equation 11}$$

[COOH]: concentration de carboxylates en  $\mu\text{mol/g}$

C (NaOH) : concentration de soude en mol/L

V(NaOH) : volume équivalent en Litre

$m_{fibre}$  : masse de pâte dosée sèche en g

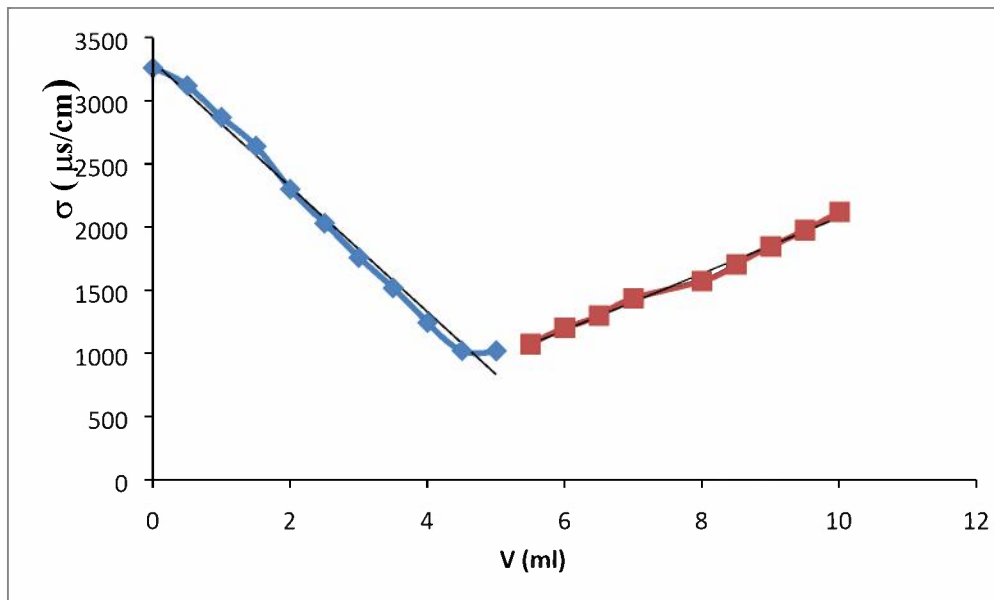


Figure 19 : courbe conductimétrique du dosage des groupements carboxyliques

Le taux des groupement carboxyliques ont été mesuré pour une durée d'oxydation variable allant de 5min à 120min. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5

. Ils montrent une croissance de la quantité de groupements carboxyles formés sur la pâte en fonction de temps de traitement.

**Tableau 5** : Le taux de carboxylate en ( $\mu\text{mol/g}$ ) pour l'Abies Alba

<b>Matériaux</b>	<b>Traitement Ni/CIO</b>	<b>Volume(ml)</b>	<b>Concentration (<math>\mu\text{mol/g}</math>)</b>
Abies Alba 200 $\mu\text{m}$	Sans traitement	4,18	1393
	5 min	4,95	1650
	15min	4,99	1663
	1h	4,44	1480
	2h	4,69	1563
Abies Alba-Na 200 $\mu\text{m}$	Sans traitement	4,97	1656
	2h	4,68	1560
Abies Alba 500 $\mu\text{m}$	Sans traitement	4,77	1590
	2h	5,05	1683
Abies Alba-Na 500 $\mu\text{m}$	Sans traitement	4,59	1496
	2h	4,49	1666
Abies Alba Sans lignine	2h	4,92	1640

Le protocole d'oxydation adopté a été mis au point de telle façon que l'oxydation se fait uniquement sur les groupements OH des alcools primaires et que la structure globale soit conservé, cela été prouvé par analyse IR-TF. D'autres part nous avons opté pour l'optimisation du temps de réaction et nous avons obtenue que bout de 15 min d'oxydation, une concentration maximum de 1663  $\mu\text{mol/g}$ .

Les fibres de Abies Alba préalablement traité avec NaOH sans être oxydé (Abies Alba Na 200  $\mu\text{m}$  et abies Alba 500  $\mu\text{m}$ ) montre beaucoup d'accessibilité aux fonctions carboxyliques que ceux sans traitement, cela est du probablement à l'élimination de la lignine qui enveloppé ces fonctions.

#### **XII.4. Elaboration des films bio-composites**

Des films à base d'amidon de maïs, contenant de glycérol comme plastifiant et avec différents taux de fibres (3%, 6%, 10% et 12%) ont été élaborés.

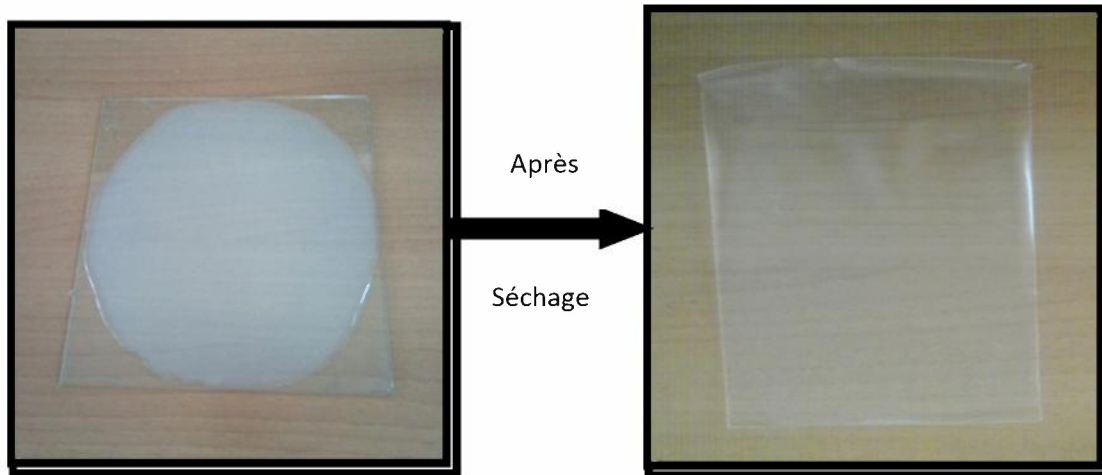
- **Apparence visuelle**

Des études préliminaires ont été réalisées afin de déterminer l'intervalle de concentration du plastifiant pour lequel les films obtenus ne sont ni cassants, ni gluants. À cette fin, des films présentant différentes concentrations de glycérol ont été préparés.



**Figure 20 :** photos de film cassant et gluant

La concentration de 30 % de glycérol est, par rapport à la masse sèche d'amidon a été retenue, Les films obtenus à partir de toutes les formulations sont facilement manipulables, homogènes et transparents. Aucune présence d'agglomérats insolubles n'a été détectée sur les films élaborés comme le montre la figure 21.



**Figure 21** : film homogène et transparent



# CONCLUSION

## Conclusion générale

Dans le domaine des matériaux et ceux spécialement conçus pour la préservation de l'environnement, on trouve les matériaux biosourcés capables de remplacer les matériaux toxiques ou non-biodégradables issus de la pétrochimie. Dans ce cadre, les biopolymères et en particulier les polysaccharides, se présentent comme une source d'innovation à fort potentiel.

Les principales études au cours des dernières décennies ont montré que les fibres de bois pourraient être utilisées comme charges pour améliorer les propriétés mécaniques et barrière des composites. En outre, en raison de leurs propriétés, elles ont trouvé d'autres utilisations et particulièrement utilisées dans des applications à forte valeur ajoutée, tels que les films transparents et aérogels denses poreux. Les fibres peuvent être extraites à partir de divers essors ces végétales par une séparation mécanique ou par de nouveaux procédés basés sur de pré-traitement chimiques.

L'objet de ce travail était de décrire la stratégie utilisée dans la modification des fibres de *Abies Alba* (sapin blanc). Nous avons étudié la méthode d'oxydation par le système  $\text{NiCl}_2/\text{NaOCl}$  à pH 10. La réussite de la réaction a été démontrée par spectroscopies FT-IR. La structure chimique des fibres a été préservée. Le taux de groupements carboxyliques a été calculé par dosage conductimétrique, l'optimum a été trouvé pour un temps de 15 min. Les fibres de *Abies Alba* préalablement traité avec NaOH sans être oxydé (*Abies Alba* Na 200  $\mu\text{m}$  et *abies Alba* 500  $\mu\text{m}$ ) ont montré beaucoup d'accessibilité aux fonctions carboxyliques que ceux sans traitement, cela est dû probablement à l'élimination de la lignine, qui enveloppé ces fonctions.

## Références Bibliographiques

- [1] : Laurent Augier, Etude de l'élaboration de matériaux composites PVC / bois à partir de déchets de menuiserie : formulation, caractérisation, durabilité et recyclabilité, Institut national polytechnique de Toulouse, p10-160, 2007.
- [2] : f, [wikipédia.org/wiki/matériau-composite](http://wikipédia.org/wiki/matériau-composite) .
- [3] : [futura-sciences.com/sciences/définition/physique-matériau-composite-2876](http://futura-sciences.com/sciences/définition/physique-matériau-composite-2876)
- [4] Maghchiche, A., (2013). Characterisation of Esparto Grass Fibers Reinforced Biodegradable Polymer Composites. Biosciences biotechnology research Asia, Vol. 10(2),665-673.
- [5] Agnès Roudier, « Analyse multi-échelle du comportement hygro-mécanique des fibres de lin », thèse doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont II, 2012.
- [6] : Mohamed Ragoubi, Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles / matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy I, 201
- [7] Lakhdari Fatiha, « synthèse de polymères photorésistants », Mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran, 2008
- [8] : Avérous, 2007 ; Terzopoulou et al., 2015
- [9] Sanchez-Garcia, M.D., Gimenez, E., Lagaron, J.M. (2008). Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. Carbohydrate Polymers, 71 235–244.
- [10] : THESE-Andrea\_Stanojlovic-Davidovic .pdf +These-ELFEHRI-KaramaFINALE.pdf
- [11] A. K. Bledzki, J. Gassan-Composites reinforced with cellulose based fibres, Prog. Polym. Sci. 24 (1999), 221-274

[12] Grill, J.M., Ogle, J.W., Miller, S.A., (2006), «An Efficient and Practical System for the Catalytic Oxidation of Alcohols, Aldehydes, and  $\alpha$ - $\beta$ -Unsaturated Carboxylic Acids », J. Org. Chem., Vol.71, No 25,9291-9296.

[13] : Law, K., Daneault, C., Guimond, R., (2007), «Enhancement of TMP long fibres», Journal of Pulp and Paper Science, 33 (3): 138-142.