



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



N° d'ordre : M2../GPE/2019

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option: Génie des procédés de l'environnement**

### Thème

# Élaboration d'un composite biopolymère et fibre naturelle

**Présenté par :**

- 1- BOUDIAF Ibtissem
- 2- BOUHALILI Karima

**Soutenu le 11/07/ 2019 devant le jury composé de :**

Président :	M <sup>r</sup> . D.R. MEROUANI	Pr	UMAB-Mostaganem
Examineur :	M <sup>lle</sup> F. BESSAHA	M.C.A	UMAB-Mostaganem
Rapporteur :	M <sup>r</sup> . A. DAHMANE	M.A.B	UMAB-Mostaganem
Co-rapporteur :	M <sup>me</sup> A. DRIOUCH	M.C.A	UMAB-Mostaganem

**Année Universitaire : 2018/2019**

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux **LVM**, au Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université A.IBN BADIS – MOSTAGANEM.

Nous remercions tout d'abord dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier, le professeur **M<sup>r</sup>. A.BETOUAMI** le directeur du laboratoire **LVM**, pour nous avoir accueillies dans son laboratoire.

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à notre promoteur **M<sup>r</sup>. A.DAHMANE** de nous avoir permis de préparer ce travail dans les meilleures conditions. Nous tenons à le remercier tout particulièrement pour la confiance qu'il nous a accordée. Ses compétences scientifiques nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements à notre Copromotrice **M<sup>me</sup> 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.

Nous remercions vivement le Professeur **M<sup>r</sup>. D.R.MEROUANI** de nous avoir honorés en acceptant de présider le jury et d'avoir pris le temps de lire ce travail.

Nous remercions également **M<sup>elle</sup> F.BESSAHA** pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de juger notre travail.

Nous tenons à remercier tous les enseignants, qui ont assuré notre formation durant notre cycle universitaire.

Finalement, il nous est particulièrement agréable d'exprimer ici notre reconnaissance envers nos familles respectives dont le soutien a été essentiel tout au long de nos études ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

## *Dédicace*

Je dédie ce modeste mémoire

*Tout d'abord, louange à « Allah » qui m'a guidé sur le chemin droit tout au long du travail et m'a inspiré les bons pas et les justes réflexes. Sans sa miséricorde, ce travail n'aura pas abouti.*

- *A mes chers parents, en reconnaissance de tous leurs sacrifices et leur soutien en toutes circonstances,  
Que Dieu vous bénisse, vous protège, et vous accorde santé et longue vie.*

*A mes sœurs et mes chers frères*

*A mes amies, mes copines et mes fidèles compagnes dans les moments les plus délicats.*

*Ibtissem*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste mémoire*

*A mes chers parents; ma mère et mon père*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*A mes frères et mes sœurs,*

*A mes amies et camarades,*

*Sans oublier tout les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

*Karima*

# *Sommaire*

<b>Remerciements</b> .....	<b>i</b>
<b>Dédicace</b> .....	<b>ii</b>
<b>Sommaire</b> .....	<b>iii</b>
<b>Liste des figures</b> .....	<b>ix</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>x</b>
<b>Liste des abréviations</b> .....	<b>xi</b>
<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

I. Matériaux composites.....	03
I.1. Généralités sur les matériaux composites.....	03
I.2. Présentation des fibres naturelles.....	04
I.3. Classification des fibres.....	04
I.3.1. La cellulose.....	05
I.3.2. L'hémicelluloses.....	05
I.3.3. La lignine.....	06
I.3.4. Les pectines.....	07
I.5.5. La cire.....	08
II. Polymères biodégradables (Biopolymères).....	08
II.1. Généralités.....	08
II.2. Classification des polymères biodégradables.....	08
II.2.1. Biopolymères provenant de ressources renouvelables.....	08
II.1.2. Biopolymères issus de ressources fossiles.....	09
II.3. L'Amidon.....	09
II.3.1. Structure et morphologie de l'amidon.....	10
II.3.1.1. L'amylose.....	11

II.3.1.2. L'amylopectine.....	11
II.4. Traitement alcalin.....	12
III. Biodégradation.....	13
III.1. Définition.....	13
III.2. Mécanismes de biodégradation.....	13
III.3. Facteurs de la biodégradation.....	14
III.3.1. Facteurs biologiques.....	14
III.3.2. Facteurs physico chimiques du milieu de la biodégradation.....	15

## **Chapitre II : *Partie expérimentale***

Introduction.....	16
I. Matériaux utilisés.....	16
I.1. Matrice.....	16
I.2. Renforts fibreux.....	16
I.2.2. Fiche technique des fibres de bois.....	17
I.2.2.1. Teneur en eau et matières volatiles.....	17
I.2.2.2. Teneur en matières minérales et organiques.....	17
I.2.3. Caractérisations des fibres.....	18
I.2.3.1. Solubilité des fibres dans un mélange éthanol-toluène.....	19
I.2.3.2. Solubilité des fibres dans l'eau chaude.....	19
I.2.3.3. Teneur en lignine.....	19
I.2.3.4. Teneur en Holocellulose.....	20
I.2.3.5. Teneur en cellulose.....	20
I.2.4. Traitement alcalin (Mercerisation).....	21
I.2.5. Caractérisation des fibres par Spectroscopie infrarouge.....	21
I.2.5.1. Effet de traitement NaOH des fibres.....	21
I.2.5.2. Effet de temps de traitement NaOH sur la fibre.....	23

I.2.6.Mesure du taux d'humidité dans la fibre.....	24
II .Méthodes d'élaboration de composites.....	25
II.1.Composites amidon /fibres.....	25
II.1.1. plastification d'amidon.....	25
II.1. 2 Fabrication des films d'amidon thermoplastiques renforcés par les fibres.....	26
III. Méthodes de caractérisations.....	26
III.1.Caractérisation des matériaux composites.....	26
III.1.1. Adsorption en humidité.....	26
III.1.1.1. Effet de traitement NaOH des fibres.....	27
III.1.1.2. Effet du temps de traitement.....	28
III.1.1.3. Effet du taux de fibre dans les composite.....	29
III.1.1.4. Effet de la taille des fibres.....	19
III.1.2. Essais de biodégradabilité.....	31
III.1.2.1. Enfouissement dans le sol.....	31
III.1.2.2.Enfouissement des films polymères.....	31
III.1.3. Analyse d'images.....	32
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>41</b>

# Liste des figures

## Chapitre I : *Synthèse bibliographique*

<b>Figure I.1</b> Classification des fibres .....	04
<b>Figure I.2</b> Structure de la cellulose.....	05
<b>Figure I.3</b> Principaux glucides constituant les hémicelluloses .....	06
<b>Figure I.4</b> Représentation schématique de la lignine .....	07
<b>Figure I.5</b> Structure des précurseurs de la lignine.....	07
<b>Figure I.6</b> Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique et formation d'un coude par la présence de rhamnose .....	08
<b>Figure I.7</b> Classification des biopolymères basés sur leurs gammes de production .....	09
<b>Figure II.1</b> Formule chimique du glucose.....	10
<b>Figure II.2</b> Structure de l'amylose.....	11
<b>Figure II.3</b> Structure de l'amylopectine.....	11
<b>Figure III.1</b> Deux étapes du processus de la biodégradation .....	14

## Chapitre II : *Partie expérimentale*

<b>Figure I.1</b> la sciure de bois utilisés.....	16
<b>Figure I.2</b> spectre IR-TF de la fibre de bois non traité et traité (fibre 200µm pendant 2h)..	22
<b>Figure I.3</b> spectre IR-TF de l'effet de temps de traitement sur la fibre à 200 µm.....	23
<b>Figure I.4</b> spectre IR-TF de l'effet de temps de traitement sur la fibre à 500 µm.....	24
<b>Figure II.1</b> Film d'amidon coulé.....	25
<b>Figure III.2</b> taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 3%.....	28
<b>Figure III.3</b> taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 6%.....	28
<b>Figure III.4</b> taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 10%.....	28

<b>Figure III.5</b> taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 12%.....	28
<b>Figure III.6</b> taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 12%.....	29
<b>Figure III.7</b> taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 3%.....	29
<b>Figure III.8</b> taux d'humidité du film traité avec la fibre 200µm.....	30
<b>Figure III.9</b> taux d'humidité du film non traité avec la fibre 200µm.....	30
<b>Figure III.10</b> taux d'humidité du film traité avec les fibres 200 µm et 500 µm à 3%.....	30
<b>Figure III.11</b> taux d'humidité du film traité avec les fibres 200 µm et 500 µm à 6%.....	30
<b>Figure III.12</b> taux d'humidité du film traité avec les fibres 200 µm et 500 µm à 10%.....	31
<b>Figure III.13</b> taux d'humidité du film traité avec les fibres 200 µm et 500 µm à 12%.....	31
<b>Figure III.14</b> mise en enfouissement.....	32

# Liste des tableaux

## Chapitre I : *Synthèse bibliographique*

<b>Tableau II.1</b> Caractéristiques de l'amidon provenant de différentes origines botaniques.....	10
<b>Tableau II.2</b> Composition des différents types d'amidon et leurs caractéristiques physico-chimiques .....	12

## Chapitre II : *Partie expérimentale*

<b>Tableau I.1</b> Résultats de l'humidité, et de la matière (sèche, minérale, organique).....	18
<b>Tableau I.2</b> Normes des tests effectués.....	18
<b>Tableau I.3</b> Composition chimiques de sciure de bois.....	21
<b>Tableau I.4</b> : Taux d'humidité des fibres non traitées et traitées.....	25
<b>Tableau II.1</b> : proportions des composés chimiques pour la préparation des films.....	26

# Liste des abréviations

## *Matériaux*

- PLA** : Acide polylactique  
**PHA** : Poly (hydroxyalkanoate)  
**PHB** : Poly (Hydroxy Butyrate)  
**PCL** : Poly (  $\epsilon$  -caprolactone)  
**PBAT** : Poly(butylène adipate-co-téréphtalate)

## *Techniques*

- IRTF** : Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier  
**ASTM** : American Society for Testing and Materials

## *Les paramètres*

- M<sub>s</sub>** : Matières sèches  
**M<sub>M</sub>** : Matières minérales  
**M<sub>org</sub>** : Matières organique  
**T** : Traitée  
**NT** : Non traitée

# Introduction Générale

## **INTRODUCTION GENERALE**

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.

Les solutions proposées jusqu'à maintenant sont souvent coûteuses et nécessitent la mise en place de systèmes de collecte efficaces. Du fait que ces plastiques sont des matières stables qui se décomposent très lentement dans la nature (400 ans environ), le recyclage semble être la méthode la plus adéquate mais la multiplicité des polymères utilisés dans la plasturgie induit de nombreuses difficultés notamment lors du tri sélectif et conduit malheureusement à des matériaux recyclés avec des propriétés dégradées. D'autre part l'incinération de ces plastiques d'origine pétrochimique est très polluante, elle dégage d'énormes quantités de CO<sub>2</sub> et d'autres gaz toxiques nocifs pour l'environnement et la santé humaine.

Ces derniers temps, la prise de conscience des populations et des autorités vis-à-vis de ces problèmes environnementaux a fortement encouragé le développement d'un nouveau concept dit « éco » ou « bio » qui consiste à élaborer des matériaux à partir de ressources renouvelables (provenant de la biomasse) dans un but de préserver l'environnement et de mieux gérer les ressources naturelles. Ainsi de nouveaux matériaux nommés éco-matériaux et biocomposites ont vu le jour. Faisant partie de ces biomatériaux, les bioplastiques ou les plastiques biodégradables se présentent comme une solution qui peut résoudre partiellement les problèmes de déchets plastiques, notamment par leur aptitude à la dégradation naturelle sous l'action des organismes vivants et leurs faibles taux d'émissions de gaz à effet de serre, ce qui leur donne un net avantage sur les plastiques traditionnels.

Le développement de ces bioplastiques repose essentiellement sur l'utilisation de polymères agro-sourcés et qui existent en grande diversité, parmi lesquels on trouve les polysaccharides tels que l'amidon. L'amidon est un polymère naturel, abondant qu'on obtient à partir de plusieurs sources (maïs, blé, pomme de terre, manioc etc.)

Dans ce contexte, notre étude est consacrée à l'élaboration de biocomposites à base de biopolymère tel que l'amidon renforcée par des fibres naturelles. Nous avons opté à l'utilisation des fibres naturelles pour leur faible coût, leur disponibilité et surtout pour conserver les avantages écologiques des biopolymères utilisés. Plusieurs fibres naturelles sont

utilisées comme substituant aux fibres classiques ; le chanvre, le lin, le jute (en Europe), le bambou en (Asie), le palmier dattier et l'alfa (en Afrique) mais dans ce mémoire, l'étude s'est porté sur la Sciure de bois.

Ce travail est divisé de deux grands chapitres, un premier chapitre bibliographique sur les matériaux composites et sur les fibres en générale et le deuxième chapitre expérimental explique les résultats de travaux réalisés.

Enfin, les résultats obtenus feront l'objet d'une conclusion générale qui s'ouvre également sur quelques perspectives.

# Chapitre I : Synthèse bibliographique

## **I. Matériaux composites**

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles, mais ayant chacun une forte capacité d'adaptation. Les qualités respectives des constituants se complètent pour former un matériau aux performances mécaniques, thermiques et/ou physico-chimiques améliorées. [1]

### **I.1. Généralités sur les matériaux composites**

Un matériau composite est constitué d'un renfort et d'un liant, ce dernier étant couramment appelé matrice. Le renfort, comme son nom l'indique, va assurer la tenue mécanique du composite. La matrice pour sa part, assure la cohésion entre les différents éléments et gère les flux d'efforts, tout en garantissant la tenue à l'environnement et à la température. Il existe différents types de matériaux composites en fonction du couple renfort/matrice choisi. Parmi les renforts fibreux couramment utilisés, on peut citer : [1,2]

- les fibres de verre, actuellement les plus utilisées ;
- les fibres de carbone, utilisées pour des applications structurales ;
- les fibres d'aramide, utilisées pour des applications beaucoup plus ciblées, comme la protection balistique ;
- les fibres naturelles, quant à elles sont en pleine émergence du fait de leur faible coût et de leur impact positif sur l'environnement.

Il existe également différents types de matrices et on distingue trois grandes familles : les matrices organiques, les matrices céramiques et les matrices métalliques. Parmi les matrices organiques, trois catégories de polymères peuvent être utilisées :

- les polymères thermoplastiques ;
- les polymères thermodurcissables ;
- les élastomères.

L'importante diversité de renfort et de matrice permet de façonner les matériaux composites en fonction du besoin exprimé. L'amélioration des caractéristiques physico-mécaniques de ces matériaux constitue une des clés de leur développement industriel. [2]

## I.2. Présentation des fibres naturelles

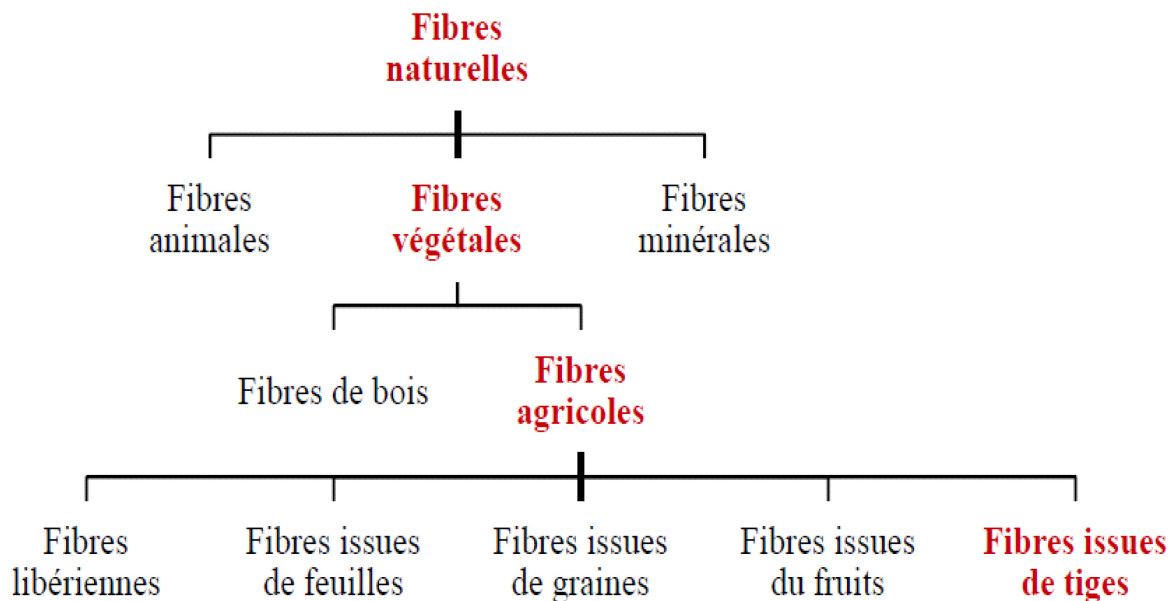
Les fibres naturelles sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et d'argile étaient mélangés pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les composites renforcés de fibres naturelles ont reçu une attention croissante, tant auprès du monde universitaire que de diverses industries. Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement ou comme charges [3].

Les fibres naturelles contiennent principalement de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine; il existe aussi, en faible proportion, des constituants extractibles comme les protéines ou encore des composés inorganiques.

## I.3. Classification de fibres

On peut subdiviser les fibres naturelles en trois grands groupes selon leur origine [4].

- **les fibres végétales** qui comprennent les fibres provenant des différentes parties de la plante ;
- **Les fibres animales** qui proviennent des poils, telle que la toison animale, et des sécrétions telle que la soie ;
- **Les fibres minérales** comme l'amiante.



**Figure I.1** : Classification des fibres [5].

### I.3.1. La cellulose

La cellulose est un polymère naturel dont les molécules, formées de longues chaînes, sont constituées de D-anhydroglucopyranoses liés par des liaisons  $\beta$ -(1,4)-glycosidiques en position C1 et C4 (Figure 1.2). Le degré de polymérisation (DP) est d'environ 10 000, il varie selon l'espèce végétale. Chaque unité de répétition comporte trois groupes hydroxyles. Ces groupes hydroxyles et leur capacité à réaliser des liaisons hydrogène jouent un rôle majeur pour la cristallinité [6].

La cellulose est résistante aux alcalins forts, mais est facilement hydrolysée par les acides.

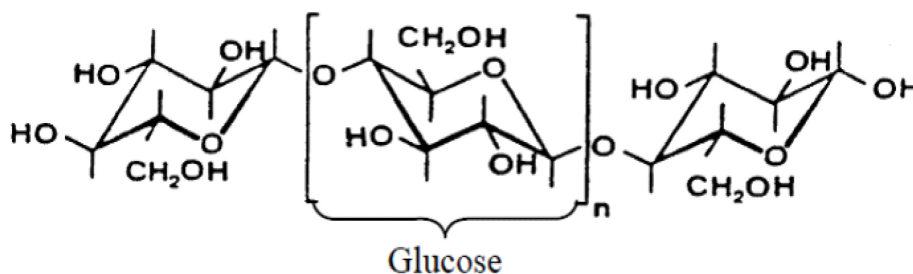
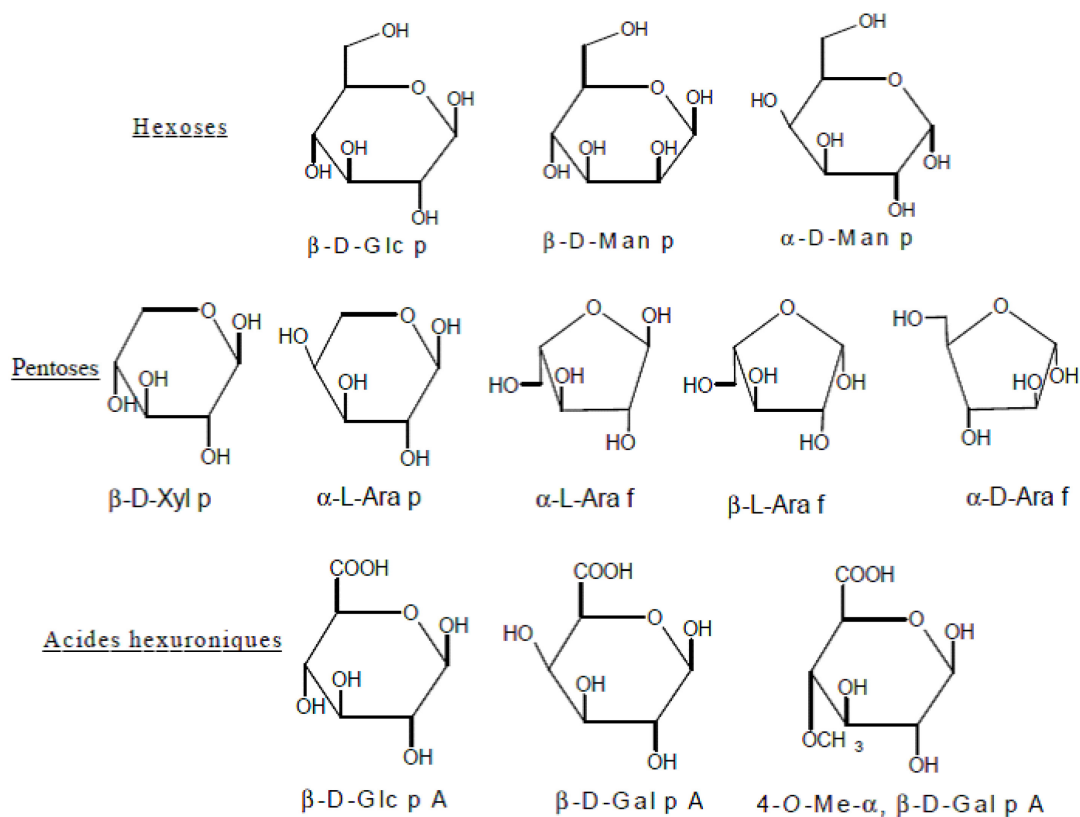


Figure 1.2 : Structure de la cellulose

### I.3.2. L'hémicelluloses

Dans la plupart des fibres naturelles, la cellulose est mélangée à des hémicelluloses qui sont également des polysaccharides. Les hémicelluloses constituent une classe de polymères très variés solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. En plus du glucose, les monomères des hémicelluloses peuvent être de la xylose, du mannose, du galactose, du rhamnose, ou de l'arabinose (Figure I.3). Les hémicelluloses sont composées majoritairement de D-pentoses, parfois de petites quantités d'oses de configuration L. Les hémicelluloses ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure dépend de l'espèce végétale [7].



**Figure I.3** : Principaux glucides constituant les hémicelluloses [7].

### I.3.3. La lignine

La lignine est une macromolécule extrêmement hétérogène composée de polymères aromatiques. Elle représente, après les polysaccharides, le polymère naturel le plus abondant sur terre. Elle participe à la rigidité structurale des parois cellulaires et protège les plantes contre l'attaque des organismes pathogènes. La lignine est une molécule à trois dimensions composée d'unités de phényle propane (Figure 1.4). Les unités primaires (monolignols) constituant la lignine sont l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool *p*-oumarylique (Figure 1.5). Au cours du processus de lignification, des phénoloxydases végétales telles que les laccases interviennent et permettent la polymérisation des différentes unités élémentaires. Une fois synthétisée, la lignine s'associe avec les différents polysaccharides pour former une matrice constitutive de la paroi végétale [8].

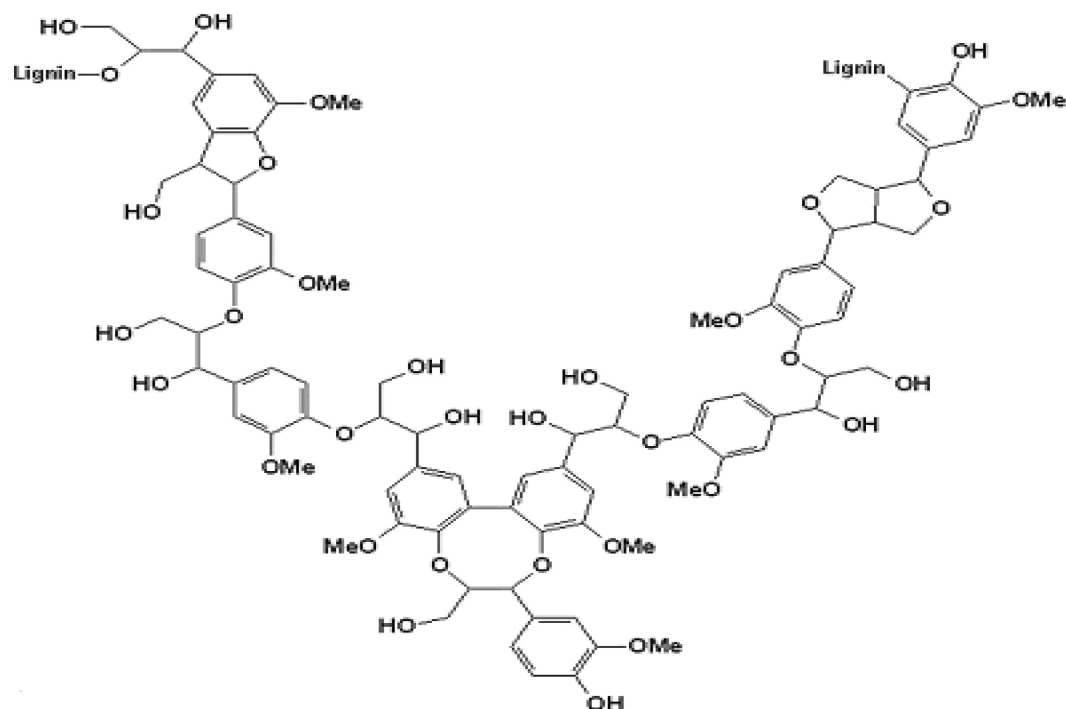


Figure 1.4 : Représentation schématique de la lignine [8].

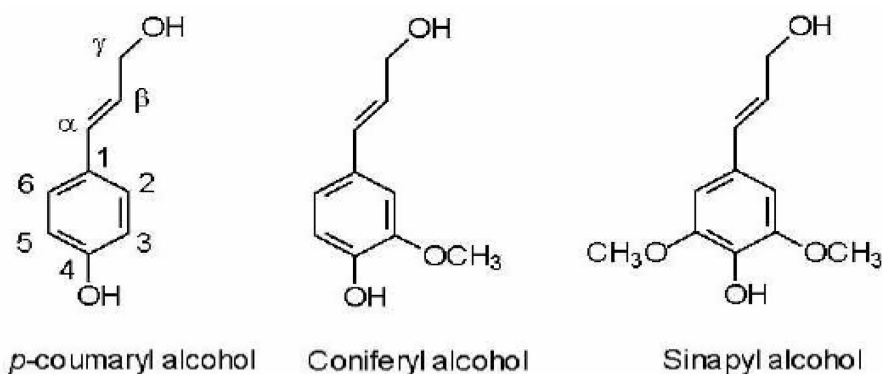


Figure 1.5 : Structure des précurseurs de la lignine.

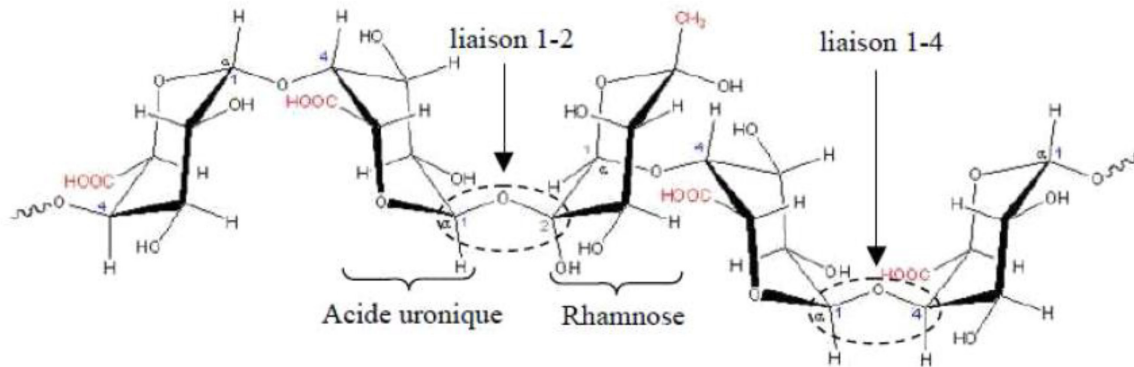
La lignine est totalement amorphe et hydrophobe. Elle n'est pas hydrolysée par les acides, mais soluble à chaud dans la soude, facilement oxydée et facilement condensable avec du phénol.

### I.3.4. Les pectines

Les pectines sont des polysaccharides acides dont la chaîne principale est composée de monomères d'acide uronique liés en 1-4 (Figure 1.6) [7].

Régulièrement, des molécules de rhamnose s'intercalent entre ces monomères par des liaisons 1-2 et 1-4. Certaines de ces unités rhamnose portent des chaînes latérales composées d'oses neutres parmi lesquels le galactose et l'arabinose sont les plus abondants. Ce type de liaison

entre les molécules d'acide uronique et de rhamnose forme des coudes (Figure 1.8). La macromolécule de pectine ressemble à un zig-zag. Cet agencement lui confère des propriétés particulières. Elle procure une certaine flexibilité aux plantes [8].



**Figure 1.6 :** Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique et formation d'un coude par la présence de rhamnose [8].

### I.5.5. La cire

Les cires sont des constituants des fibres naturelles, qui peuvent être extraites avec des solutions organiques. Ces matériaux se composent de différents types d'alcools insolubles dans l'eau et de plusieurs acides tels que l'acide palmitique, l'acide oléagineux et l'acide stéarique.

## II. Polymères biodégradables (Biopolymères)

### II.1. Généralités

Un polymère biodégradable, comme tout polymère, est formé par un ensemble de macromolécules, constituées par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition appelés monomères (motifs) [9,10]. Il existe plusieurs familles de polymères biodégradables qui peuvent être classées selon divers critères. D'une manière générale, les polymères biodégradables peuvent être classés selon deux principales familles : les polymères biodégradables d'origine fossile et les biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables [10].

### II.2. Classification des polymères biodégradables

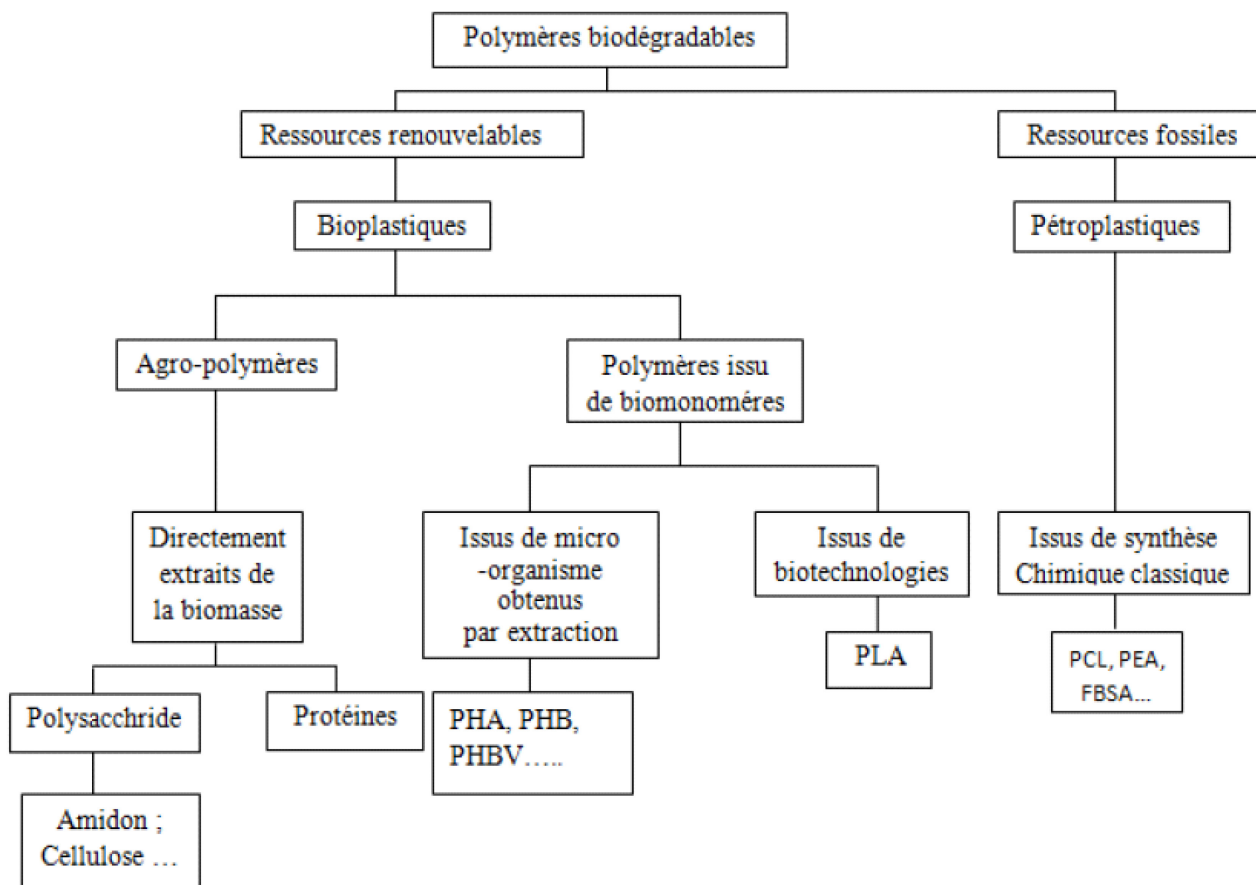
#### II.2.1. Biopolymères provenant de ressources renouvelables

Ces biopolymères sont synthétisés naturellement à partir de sources végétales (plantes) et grâce aux animaux, ou entièrement synthétisés à partir de ressources renouvelables.

Cette classe comprend l'amidon, la cellulose, les protéines, la lignine, le poly acide lactique (PLA), PHA, PHB [10].

### II.1.2. Biopolymères issus de ressources fossiles

Ces polymères sont synthétisés à partir des ressources pétrolières, mais ont la particularité d'être biodégradables à la fin de leur fonctionnalité. Parmi ces polymères, on peut citer la polycaprolactone (PCL), PBAT [11,12].



**Figure II.7 :** Classification des biopolymères basés sur leurs gammes de production [12].

### II.3. L'Amidon

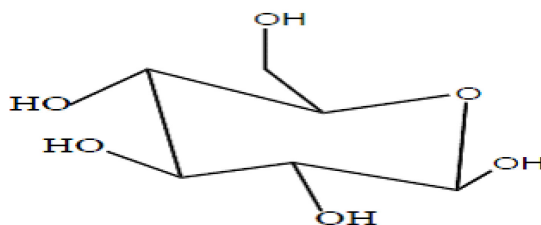
L'amidon est un polysaccharide naturel constitué d'unités glucose, se présentant sous la forme d'entités granulaires. Abondant et peu coûteux, il peut être extrait du blé, de la pomme de terre, de l'orge, du manioc, du riz, etc. Les amidons de céréales représentent la source d'amidon la plus importante. 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  $\mu\text{m}$ ) et l'emplacement du hile[13].

**Tableau II.1** : Caractéristiques de l'amidon provenant de différentes origines botaniques [13]

	Teneur en amidon (%)	Forme des grains d'amidon	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )
Blé	59-75	lenticulaire	2-38
Maïs cireux		polyédrique	
Maïs normal	71-74	polyédrique	5-25
Amylomaïs		filamenteux	
Riz	74-88	polyédrique	3-8
Pomme de terre	65-85	ellipsoïdale	15-100
Pois lisse	43-48	réniforme	17-31
Pois ridé	32-37	rosette	30-40

### II.3.1. 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-aldéhydique 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. [14]

**Figure II.1** : Formule chimique du glucose [14]

### II.3.1.1. 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) [15].

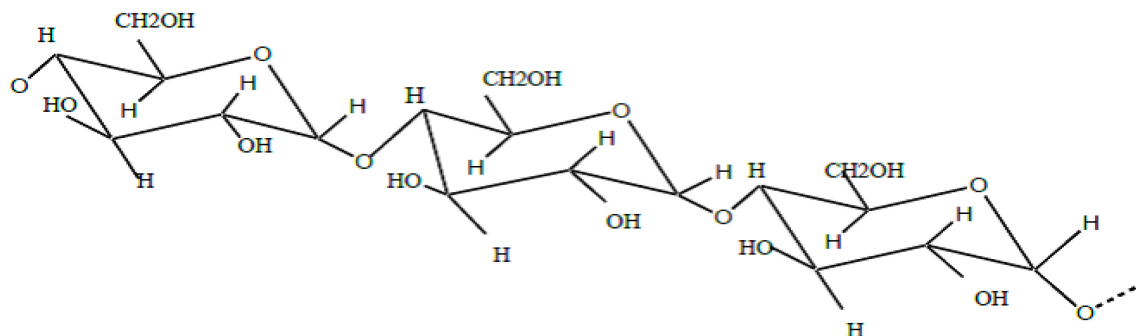


Figure II.2 : Structure de l'amylose

### I.3.1.2. 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 [15]. 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 [16].

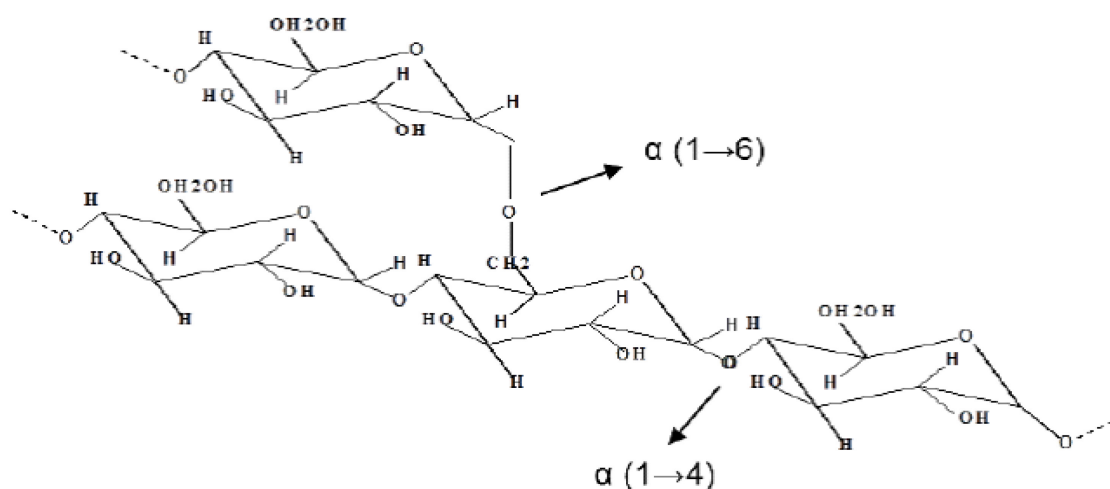


Figure II.4 : Structure de l'amylopectine

A ces deux macromolécules s'ajoutent d'autres composés (tableau 1.2) 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).

**Tableau II.2 :** Composition des différents types d'amidon et leurs caractéristiques physico-chimiques [16]

Amidon	Amylose %	Amylopéctine %	Lipides %	Protéines %	Minéraux %	Teneur en eau %
Blé	26-27	67-68	0,63	0,3	0,1	13
Maïs	26-28	71-74	0,63	0,3	0,1	12-13
Maïs cireaux	<1	99	0,23	0,1	0,1	-
Amylomaïs	52-80	18-46	1,11	0,5	0,2	-
Pomme de terre	20-24	65-85	0,03	0,05	0,3	18-19

#### II.4. Traitement alcalin à la soude

Le traitement des fibres le plus couramment employé est le traitement alcalin appelé aussi la mercerisation. Il s'agit d'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 [17]. 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; ce qui entraîne des modifications dimensionnelles, morphologiques et mécaniques des fibres [18]. Après traitement alcalin, le taux de cristallinité de la fibre augmente à cause de l'élimination des parties amorphes. Néanmoins, la soude à certaines concentrations a tendance à diminuer la cristallinité des fibres. Or, l'amélioration des propriétés mécaniques de ces dernières après traitement alcalin dépend étroitement de la conservation de leur cristallinité [17,18]. En effet, si le traitement est réalisé à haute concentration de soude ou pendant un temps long, il peut y avoir une extraction excessive de l'hémicellulose et de la lignine. Ceci, peut provoquer

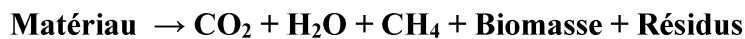
l'endommagement et la dégradation des parois des cellules et par conséquent un abaissement des propriétés mécaniques de la fibre [18].

### **III. BIODEGRADATION**

#### **III.1. Définition**

Aujourd'hui, les définitions concernant la biodégradation sont nombreuses. D'une manière générale, la biodégradation est définie comme la décomposition/dégradation des matériaux organiques par des microorganismes (bactéries enzymes, champignons et algues). Ces matériaux perdent leurs propriétés mécaniques, ils sont modifiés chimiquement et ensuite convertis en H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et/ou CH<sub>4</sub>, une nouvelle biomasse et éventuellement des résidus [19].

Le processus biochimique de la biodégradation en conditions d'aérobie et d'anaérobie est résumé par les équations suivantes :



Les tests de biodégradation peuvent être effectués dans des conditions diverses : en présence ou en absence d'oxygène, en milieu solide ou aqueux.

Un matériau est dit biodégradable lorsqu'il peut subir une biodégradation. Mais il faut être attentif aux multiples définitions de la biodégradabilité et faire une distinction entre la dégradation et la biodégradation. En effet, un matériau peut subir [21] :

- **une photodégradation** : dégradation sous l'effet des rayons ultraviolets.
- **une dégradation chimique** : il s'agit ici d'une hydrolyse, si les matériaux sont hydrosolubles et se désagrègent sous l'effet d'humidité, ou d'une oxydation dans le cas des matériaux oxodégradables qui se fragmentent par oxydation de certaines liaisons.
- **une biofragmentation** dans le cas des plastiques contenant des additifs qui fragmentent le plastique en petits morceaux,
- **ou une biodégradation** en présence de microorganismes.

#### **III.2. Mécanismes de biodégradation**

Les processus mis en jeu lors de la biodégradation sont nombreux et complexes mais on peut tout de même distinguer deux étapes [19]:

- La première étape ou dégradation primaire (ou partielle) correspond à des ruptures de chaînes. Au cours de cette phase, il y a fragmentation du polymère (biofragmentation). En conséquence, la surface de contact entre le polymère et les microorganismes augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu. Cette étape a lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage des liaisons internes des chaînes polymères) ou des exo-enzymes (clivage des unités monomères terminales de la chaîne principale).
- La deuxième étape ou minéralisation correspond à la biodégradation proprement dite. Les fragments oligomères suffisamment petits sont attaqués par des microorganismes qui les transforment en métabolites et les assimilent ensuite. La formation de gaz, d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse a lieu au cours de cette étape.

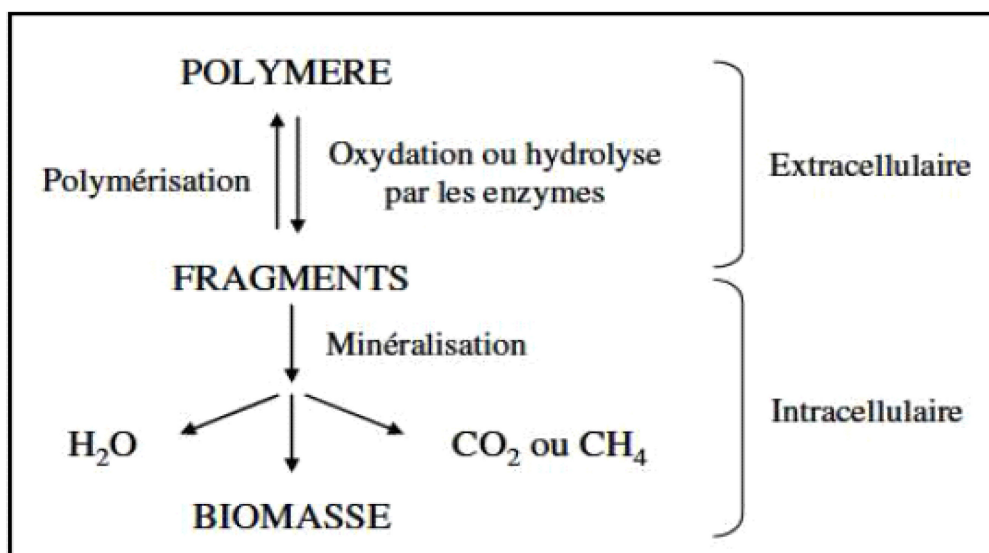


Figure III.1 : Deux étapes du processus de la biodégradation [21].

### III.3. Les facteurs de la biodégradation

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs. Parmi ces facteurs, on peut distinguer les facteurs biologiques de la biodégradation, les facteurs physicochimiques du milieu de la biodégradation, la structure et les propriétés du substrat...

#### III.3.1. Facteurs biologiques

La biodégradation peut avoir lieu dans tous les types de milieux, si des microorganismes ou des enzymes capables de dégrader le matériau sont présents [20,21] :

- **Microorganismes** : sont des êtres vivants unicellulaires ou pluricellulaires, ce terme regroupe des organismes procaryotes (virus, bactéries dont archaebactéries) et eucaryotes (algues, protozoaires et champignons). Ces microorganismes ont développé la capacité à dégrader différents types de composés chimiques.
- **Enzymes** : Les enzymes sont des protéines présentes dans tous les êtres vivants. Elles sont produites par des cellules animales, végétales ou microbiennes. Elles ont pour fonction de faciliter les réactions chimiques et induire des augmentations importantes des vitesses de celles-ci. La fonction des enzymes est liée à la présence dans leur structure d'un site particulier appelé le « site actif ». Les molécules, sur lesquelles agit une enzyme, sont définies comme les substrats de la réaction enzymatique. Les enzymes sont classées en six principaux groupes, en fonction du type de réaction qu'elles catalysent : les oxydoréductases, les transférases, les hydrolases, les liasses, les isomérases et les ligases.

### **III.3.2. Facteurs physico chimiques du milieu de la biodégradation**

Certains facteurs du milieu de dégradation sont indispensables et peuvent conditionner le processus de biodégradation. Les facteurs les plus significatifs sont : la température (qui favorise l'activité microbienne), l'humidité du milieu (qui doit être suffisante pour permettre l'activité des microorganismes), les sels minéraux (pH) et l'oxygène [21].

# Chapitre II : Partie expérimentale

## Introduction

Le but de notre travail la valorisation d'un déchet industrielle qui est la sciure de bois comme renfort dans les polymères. Le travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des composites d'amidon/ fibres de bois (sciure de bois) à différent taux de fibres (3 %,6%, 10% et 12 %). Nous nous sommes intéressés, en premier lieu, au problème d'adhésion à l'interface fibre naturelle/matrice polymérique. Afin d'améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice, les fibres ont été modifiées par l'hydroxyde de sodium (NaOH) à une concentration de 5 (%m). Ensuite l'étude s'est étalé à la biodégradation de ces composites.

Le travail a été divisé en trois grands volets :

- Préparation de la fibre et détermination de sa composition chimique
- Traitement de la fibre par NaOH et caractérisation par spectroscopie infra rouge
- Préparation des composites et études de leur biodégradabilité

Toutes les expériences ont été refaites trois fois par soucis de reproductibilité des résultats

## I. Matériaux utilisés

### I.1. Matrice

Au cours de cette étude, nous avons choisi l'amidon comme matrice, un produit du commerce produit par SARL.CEBON, sous forme de poudre blanche.

### I.2. Renforts fibreux

La sciure de bois utilisé, Considéré comme déchet, a été collectée auprès d'une menuiserie locale. Les fibres sont séchées à 105 °C pendant 2h afin d'éliminer l'humidité en excès. Ensuite, ils ont été broyés et tamisé en utilisant un tamis selon la norme NF.X11.501 de la marque SAULAS. La granulométrie finale de la fibre obtenue est comprise entre 200 et 500µm comme indiquées sur la figure I.1.

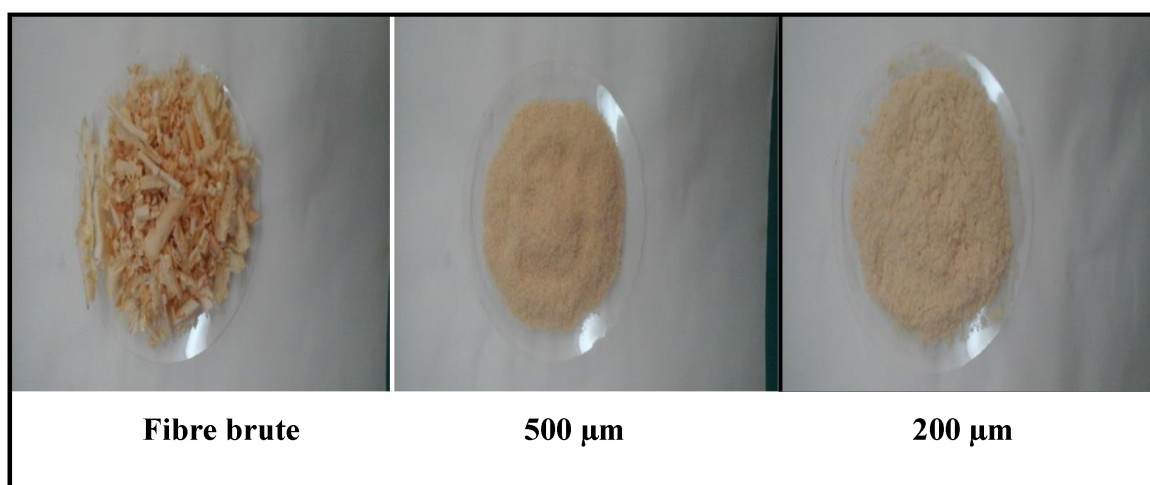


Figure I.1 : la sciure de bois utilisés

## I.2.2. Fiche technique des fibres de bois

### I.2.2.1. Teneur en eau et matières volatiles

La teneur en eau et en matière volatiles est déterminée selon la norme française NFV03903. Elle correspond à la perte de masse subie par l'échantillon après séchage dans une étuve à 100°C jusqu'à poids constant (pendant 3 heures). La teneur en eau et en matières volatiles (notée H) est exprimée par :

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

$w_0$ (g) : masse de creuset.

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

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

La teneur en matières sèches est exprimée aussi en pourcentage en masse, de l'échantillon. Elle est notée  $M_s$  et se déduit de la teneur en eau :

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

### I.2.2.2. Teneur en matières minérales et organiques

L'échantillon doit subir une calcination à 550°C pendant 6 heures, le résidu calciné est pesé.

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

$w_0$  : creuset vide.

$w_1$  : creuset + échantillon avant calcination.

$w_3$  : creuset + échantillon après calcination.

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

Les résultats obtenus de la teneur en humidité et des matières sèches, matières minérales et matières organiques sont regroupés dans le tableau I.1

**Tableau I.1** : Résultats de l'humidité, et de la matière (sèche, minérale, organique)

Paramètres	Humidité	Matière sèche	Matière minérale	Matière organique
La valeur en %	0,08	99,91	0,67	99,24

La teneur en matière sèche dans la plupart des végétaux varie en fonction de l'humidité relative. Les analyses effectuées (tableau I.1) montrent que la teneur en matière sèche est de l'ordre de 99%, la fibre de bois est constituée principalement de la matière organique avec un taux de 99,24 %.

### I.2.3. Caractérisations des fibres

Afin de connaître la composition chimique des fibres de bois, une succession d'extractions a permis d'isoler les différentes substances contenues dans le matériau (graisses et cires, pectines, hémicelluloses et lignines). Les différents pourcentages ont pu être ainsi calculés. Tous les tests ont été effectués selon les procédures décrites dans la littérature [22,23] qui reprennent les normes de l'American Society for Testing and Materials (ASTM). Les références précises des normes suivies pour chaque propriété chimique sont présentées dans le tableau I.2. Chaque protocole est décrit dans cette partie (Toutes les concentrations sont exprimées en % massique).

**Tableau I.2** : Normes des tests effectués.

Propriété	Norme
Solubilité (alcool-toluène)	ASTM D 1107-96
Solubilité (l'eau chaude)	ASTM D1110-84
Lignine	ASTM D 1106-96
Holocellulose	ASTM D 1104-56
Alpha-cellulose	ASTM D 1103-60
Teneur en cendres	ASTM D 1102-84

### I.2.3.1. Solubilité des fibres dans un mélange éthanol-toluène

Ce traitement sert à retirer les graisses et les cires. 4g de fibres séchées sont traitées par 400 ml de mélange éthanol - toluène (en proportion volumique 1:2) dans un soxhlet. L'extraction a été effectuée pendant 08 heures à raison d'environ six siphonages par heure. Puis, le résidu est filtré et séché dans une étuve à 100°C jusqu'à poids constant.

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

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

### I.2.3.2. Solubilité des fibres dans l'eau chaude

Ce traitement est utilisé pour enlever la pectine et quelques autres substances inorganiques. 2 g de fibres séchées sont traitées deux fois par 100 ml d'eau à reflux à 85°C pendant 3h. Puis, le résidu est filtré et lavé à l'eau, séché dans une étuve à 100°C. Après séchage, le résidu est pesé pour déterminer la variation du poids des fibres.

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

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

### I.2.3.3. Teneur en lignine

1 g de fibre de bois récupérées après traitement par le mélange éthanol-toluène sont agitées dans une solution de  $H_2SO_4$  à 75% pendant 2h. Puis 560 ml d'eau sont ajoutés pour réduire la teneur en acide à 3% et la solution est chauffée à ébullition et à reflux pendant 4h. Le résidu est ensuite filtré et lavé avec 500 ml d'eau, séché à 100°C et pesé. La lignine étant insoluble dans l'acide sulfurique à 75%, ce résidu est constitué essentiellement de lignine.

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

$w_1$  et  $w_2$  étant les masses des fibres de bois avant et après traitement,  $w_3$  étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol- toluène (%).

**I.2.3.4. Teneur en Holocellulose** (comprend la cellulose et l'hémicellulose)

3 g de fibres récupérées après traitement par le mélange éthanol-toluène sont mises dans une fiole contenant 150 ml d'eau distillée, 0,2 ml d'acide acétique glacial et 1 g d'hypochlorite de sodium ( $\text{NaClO}_2$ ). Cette fiole est chauffée dans un bain d'eau maintenu à  $70^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$  durant 5 heures sous agitation. Chaque heure, 0,2 ml d'acide acétique glacial et 1 g de  $\text{NaClO}_2$  sont ajoutés. Au bout de cinq heures, la fiole est placée dans un bain d'eau glacée jusqu'à ce que la température de la solution ait atteint  $10^\circ\text{C}$ .

Le contenu de la fiole est ensuite filtré et le résidu est lavé avec 500 ml d'eau distillée (le résidu change de couleur et vire du jaune au blanc). Le résidu est ensuite séché à  $100^\circ\text{C}$  jusqu'à poids constant.

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

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

$w_3$  étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol-toluène (%).

**I.2.3.5. Teneur en cellulose**

2 g d'holocellulose séchée, obtenue à l'issue du test précédent, sont traitées 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%, par 1000 ml d'eau et enfin séché à  $100^\circ\text{C}$  jusqu'à poids constant.

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

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

$w_3$  étant le pourcentage d'holocellulose obtenu à l'issue du test précédent.

Les résultats obtenus de la composition chimique de la sciure de bois sont résumés dans le tableau I.3.

**Tableau I.3 :** Composition chimiques de sciure de bois

<b>Composition</b>	<b>Les graisses et les cires</b>	<b>La pectine</b>	<b>La lignine</b>	<b>Hémicellulose</b>	<b>Cellulose</b>
Valeur (%)	10,25	12,16	15,56	29,06	44,98

D'après les résultats de la composition chimique des fibres de la sciure de bois, on note que la cellulose est le constituant majoritaire de fibre de bois par un taux de l'ordre de (44,98%), puis les hémicelluloses par (29,06%), alors que la teneur en lignine, en cire et en pectine sont de l'ordre de 15,56 ; 10,25 et 12,16 % respectivement.

#### **I.2.4. Traitement alcalin (Mercerisation)**

La fibre obtenue a été immergée dans une solution de NaOH à une concentration de 5 (%m) pendant 2,4, 6, 24, 48 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.

#### **I.2.5. Caractérisation des fibres par Spectroscopie infrarouge**

##### **I.2.5.1. Effet de traitement NaOH des fibres**

Afin d'étudier les changements de la structure de la fibre de bois résultant des traitements effectués, on a réalisé une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les caractérisations par spectrométrie infrarouge (IR) ont été réalisées sur un spectrophotomètre de marque SHIMADZUIR Prestige-21, 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  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres des fibres traitées et non traitées sont représentés sur la figure I.2.

On observe une large bande à  $3317\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux groupements hydroxyles (-OH), pouvant appartenir soit à la cellulose, à l'hémicellulose ou à la lignine. On note également la présence d'une bande vers  $2919\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations d'élongation asymétrique des groupes (C-H) de la cellulose et la lignine. On trouve aussi un pic à  $1737\text{ cm}^{-1}$  qui est associé à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O) des esters ou des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses (notamment les acides hexuroniques), de pectines et des cires. La bande à  $1653\text{ cm}^{-1}$  représente l'eau adsorbée, due au caractère hydrophilique de la fibre cellulosique. Les pics à  $1507\text{ cm}^{-1}$  et  $1456\text{ cm}^{-1}$ , traduisent l'élongation symétrique des liaisons (C=C) du cycle aromatique présent dans la lignine, les pics à  $1316\text{ cm}^{-1}$  et  $1366\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des liaisons (C-H) dans la cellulose et hémicellulose. Alors que le pic à  $1263\text{ cm}^{-1}$  est assigné à l'élongation des groupements éthers (C-O) de la lignine. Finalement, une bande caractéristique à  $1027\text{ cm}^{-1}$  qui traduit les vibrations d'élongation des groupements (C-O) de la cellulose, et des alcools de la lignine et de la cire [24].

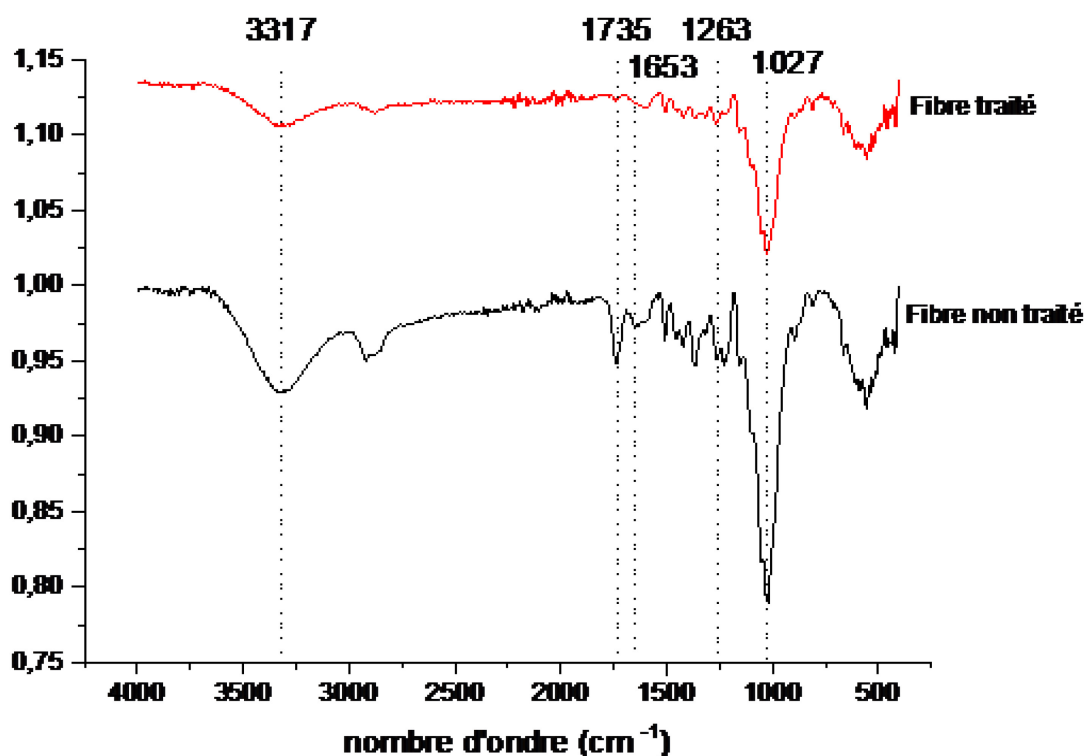


Figure I.2 : spectre IR-TF de la fibre de bois non traité et traité (fibre  $200\mu\text{m}$  pendant 2h)

Après le traitement alcalin, on observe la disparition de la bande à  $1735\text{ cm}^{-1}$  associée à la vibration d'élongation des groupements carbonyles (C=O) des esters ou des groupes acétyles des hémicelluloses, des pectines et des cires [10,14]. On note également la

disparition du pic à  $1263\text{ cm}^{-1}$  assigné à l'élongation des groupements éthers (C-O-C) de la lignine [15-17]. Ces disparitions essentiellement dues à la solubilisation de la lignine, des cires et des pectines dans l'hydroxyde de sodium. Le spectre obtenu montre aussi un abaissement des pics à  $1653\text{ cm}^{-1}$  (l'eau absorbée),  $1027\text{ cm}^{-1}$  (C-O) et  $3317\text{ cm}^{-1}$  qui correspond aux groupements hydroxyles (-OH). Cette diminution a été attribuée à la diminution des groupements hydroxyles (-OH) et la solubilisation de lignine.

### I.2.5.2. Effet de temps de traitement NaOH sur la fibre

Les fibres de bois de  $200\text{ }\mu\text{m}$  et  $500\text{ }\mu\text{m}$  sont traitées respectivement à la soude à différents temps (2h, 6h, 12h et 24h). Afin d'évaluer l'effet du temps sur ces fibres, ils sont analysés par spectrophotomètre IR. Les résultats sont présentés sur la figure I.3 et la figure I.4.

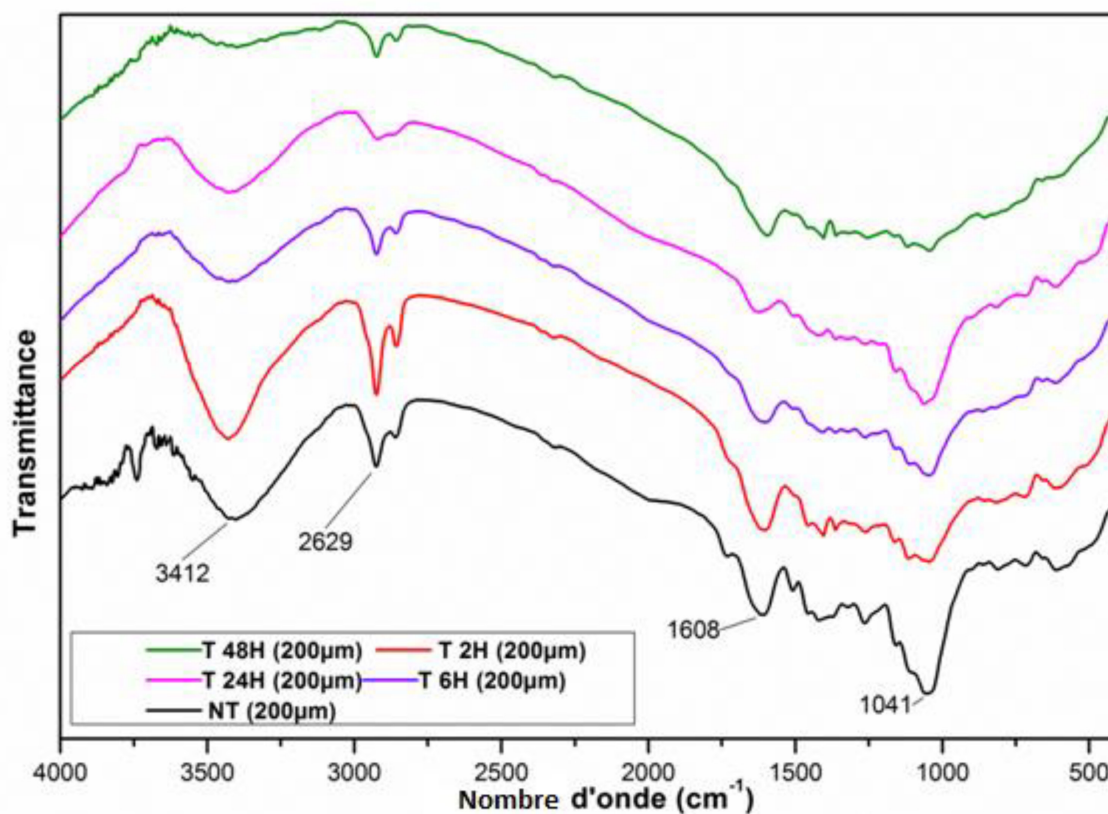
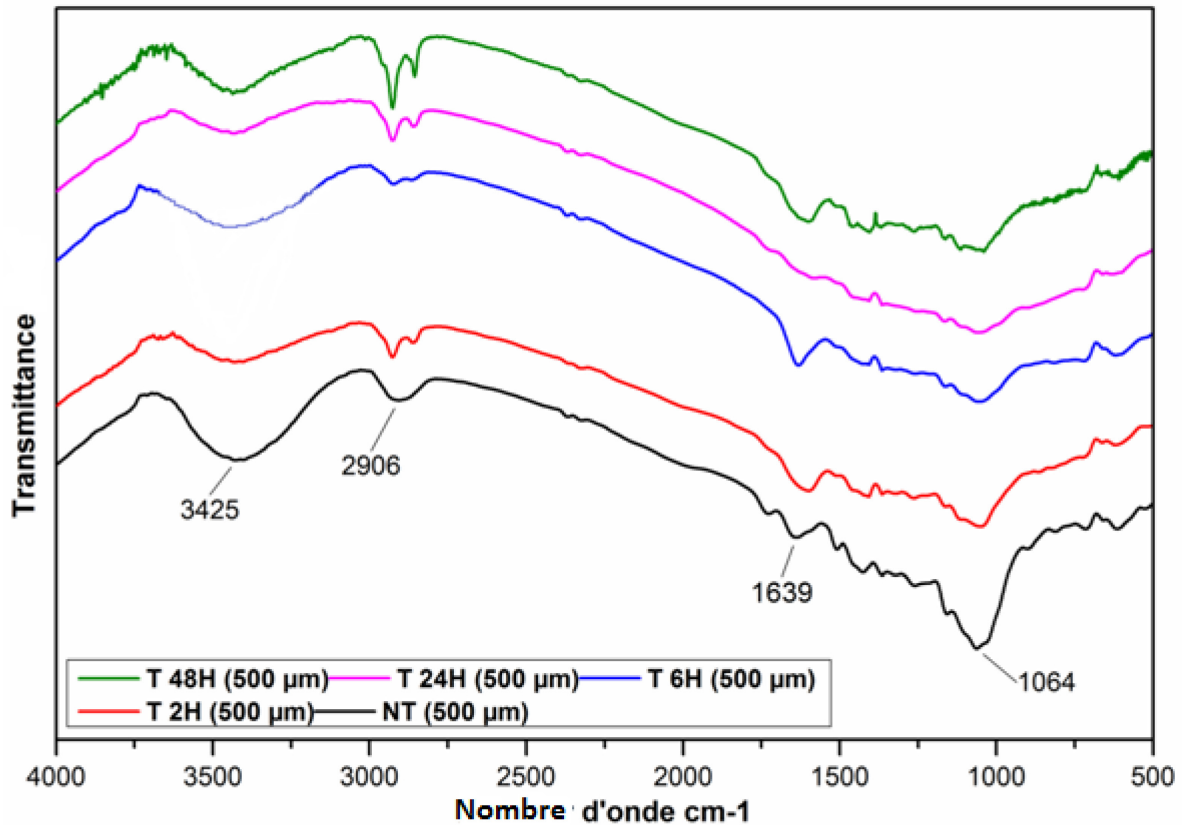


Figure I.3 : spectre IR-TF de l'effet de temps de traitement sur la fibre à  $200\text{ }\mu\text{m}$



**Figure I.4** : spectre IR-TF de l'effet de temps de traitement sur la fibre à 500 µm

Pour les deux fibres à 200 µm et 500 µm, l'analyse des spectres IR, montre qu'il y a un abaissement de l'intensité des pics en fonction du temps de traitement. Notamment les pics à 1035 cm<sup>-1</sup>, à 1641 cm<sup>-1</sup>(C-O) et à 3423 cm<sup>-1</sup>. Cette diminution a été attribuée à la diminution des groupements hydroxyles (-OH) et la solubilisation de lignine. La disparition de la bande à 1732 cm<sup>-1</sup> et à 1241 cm<sup>-1</sup>. Ces disparitions sont essentiellement dues à la solubilisation de la lignine, des cires et des pectines dans l'hydroxyde de sodium.

### I.2.6. Mesure du taux d'humidité dans la fibre

Les fibres traitées et non traitées (dont la masse est de 4 grammes) ont été séchées à l'étuve jusqu'à l'obtention d'une masse constante (0% d'humidité), selon la norme NF V03 903. Puis, elles ont été laissées à l'air libre pendant 48h. Ensuite, les fibres ont été pesées de nouveau pour déterminer le taux d'humidité.

**Tableau I.4 :** Taux d'humidité des fibres non traitées et traitées.

Fibres	Non traitées	Traitées		
		2 h	4 h	48 h
Taux d'humidité (%)	1,07	0,50	0,65	0,72

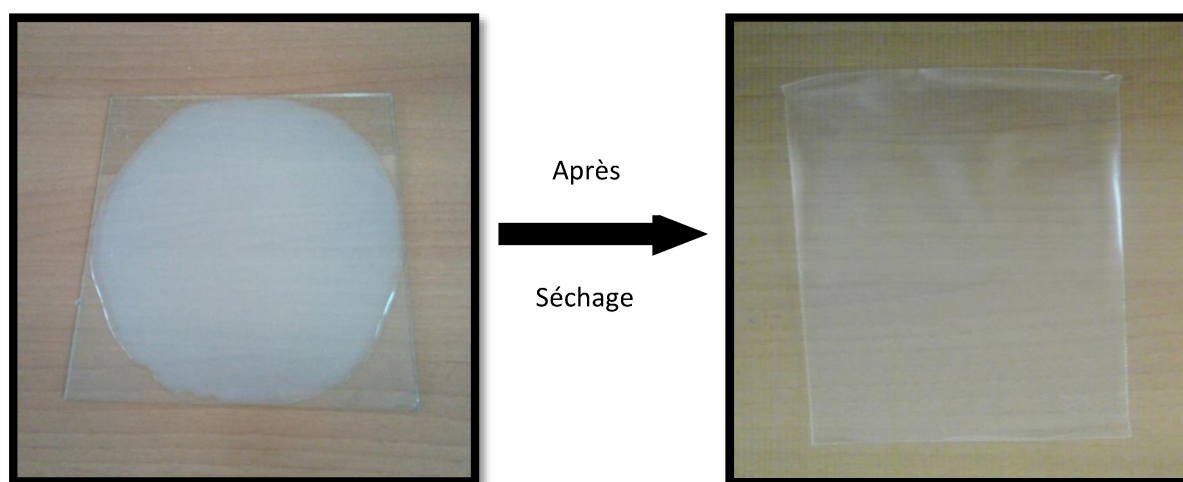
Le tableau I.4 présente le taux d'humidité en fonction des traitements. D'après ces valeurs nous remarquons qu'il y a une diminution du taux d'humidité après le traitement. Ce comportement est clairement dû à la diminution des groupements hydroxyles après la modification chimique. Le traitement alcalin permet d'éliminer les composants amorphes, comme les hémicelluloses, les cires et la lignine. Ce résultat a été démontré par l'analyse IRTF.

## II. Méthodes d'élaboration de composites

### II.1. Composites amidons /fibres

#### II.1.1. 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 ajoutés successivement. Le mélange a été chauffé à 80°C dans un bain marie pendant environ 45 min jusqu'à ce que le mélange devienne translucide. A la fin du chauffage 3 ml de NaOH (0,1M) ont été également ajoutés. Une fois, le mélange refroidi, 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.

**Figure II.1 :** Film d'amidon coulé

### II.1. 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 II.1

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

Films	Fibres (%)	Amidon (g)	H2O (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

## III. Méthodes de caractérisations

### III.1. Caractérisation des matériaux composites

#### III.1.1. Adsorption en humidité

Afin d'étudier l'effet de l'humidité contenue dans l'air ambiant sur les matériaux composites préparés, surtout ceux à base d'amidon vu sa grande sensibilité à l'eau, des tests d'adsorption d'humidité ont été effectués selon la méthode décrite dans la littérature [25,26].

Les échantillons avec des fibres non traités et traités et à des pourcentages dans le composite de 3%, 6%,10 % et 12%. Les différents films déjà séchés ayant une surface de 20x20 mm ont été mis dans le dessiccateur contenant le sel NaCl pour assurer une humidité relative de 75%. Les échantillons sont pesés au début et puis régulièrement à des intervalles désirés jusqu'à l'obtention d'une masse constante. L'adsorption de l'humidité des échantillons a été calculée comme suit:

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad \text{Equation III.1}$$

Avec :

$m_i$  : la masse initiale des échantillons.

$m_f$  : la masse des échantillons après un temps  $t$  (jours).

### III.1.1.1. Effet de traitement NaOH des fibres

L'effet de traitement de la fibre par la soude sur l'adsorption de l'eau par les composites est bien démontrée (voir figures III.2, III.3, III.4, III.5).

- Pour les deux cas et au même pourcentage de fibres ajouté, nous observons que l'adsorption augmente rapidement durant les premiers jours pour atteindre l'équilibre au début de la deuxième semaine.
- Les composites à 3%, à 6% et à 10 % de fibres traitées ont un taux d'adsorption d'humidité inférieur (à la limite égale) aux taux d'adsorption des fibres non traités. Au bout de deux semaines, les composites avec des fibres traitées à 12% atteints un taux d'humidité de 16%, alors qu'avec les fibres non traitées, elles atteints 20%.

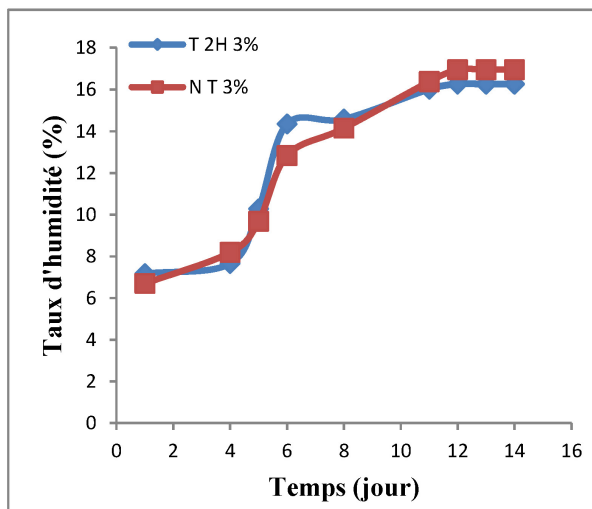


Figure III.2 : taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 3%

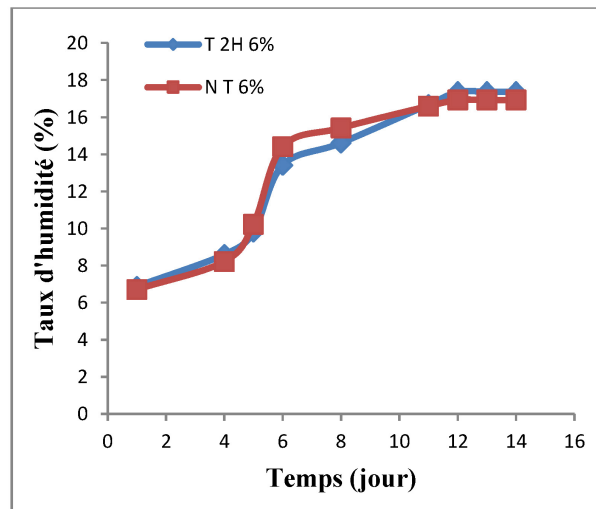


Figure III.3 : taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 6%

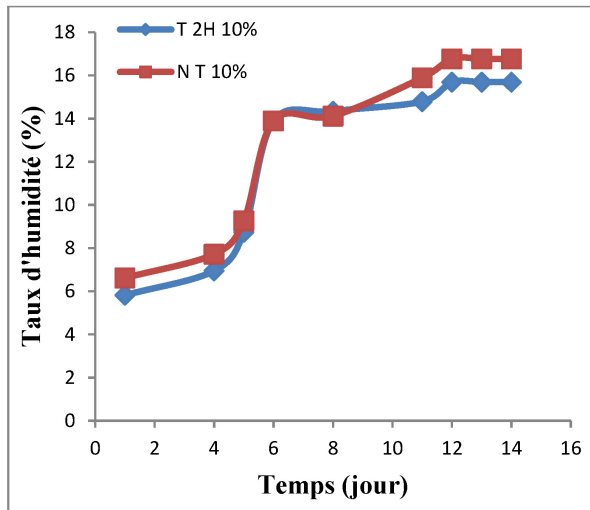


Figure III.4 : taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 10%

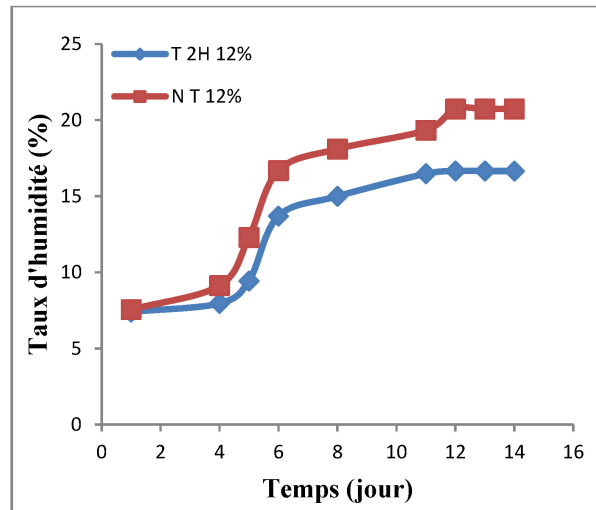


Figure III.5 : taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 12%

### III.1.1.2. Effet du temps de traitement

Les fibres de bois ont été traitées à la soude pendant des temps allant de 2h à 48h. Les taux d'adsorption de l'humidité des composites ont été reportés sur la figure III.6 et la figure III.7, on observe que :

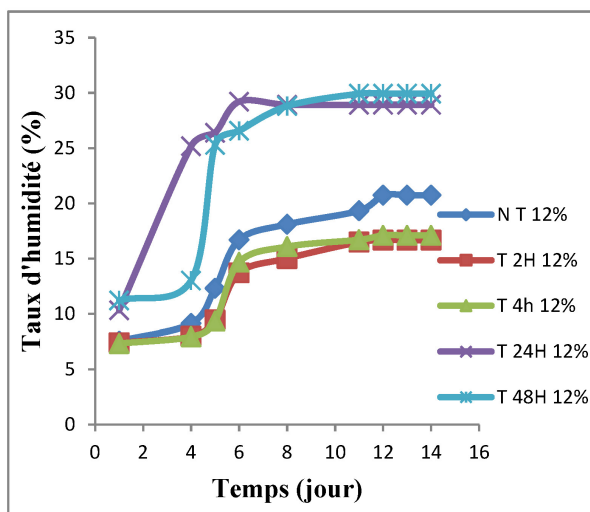


Figure III.6 : taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 12%

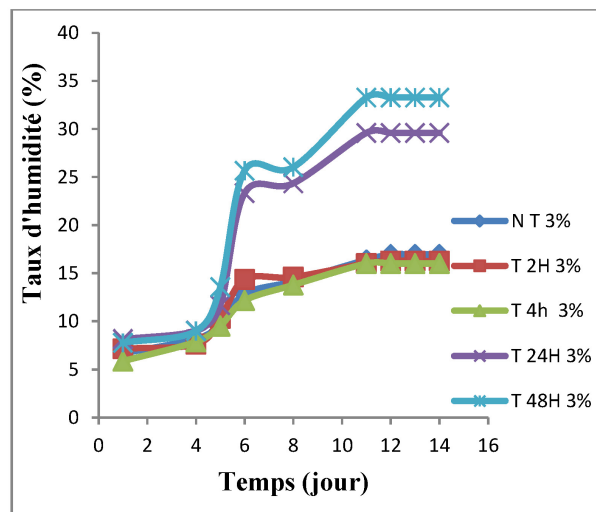


Figure III.7 : taux d'humidité du film traité et non traité avec la fibre 200µm à 3%

- Un traitement de 2h à 4h donne des taux d'humidité des composites inférieurs à ceux avec des fibres sans traitement.

- Au-delà de 24h de traitement, les taux d’humidité des composites avec des fibres traitées sont largement supérieurs à ceux sans traitement.

**III.1.1.3. Effet du taux de fibre dans les composite**

Les taux d’adsorption de l’humidité par les composites préparés avec des fibres traitées et non traités et à différents pourcentages de fibres 3%, 6%, 10% et 12% sont présentés sur les figures III.8 et III.9.

- Au premier regard, nous constatons que le pourcentage de fibres dans les composites n’a pas d’influence sur le taux d’adsorption de l’humidité.

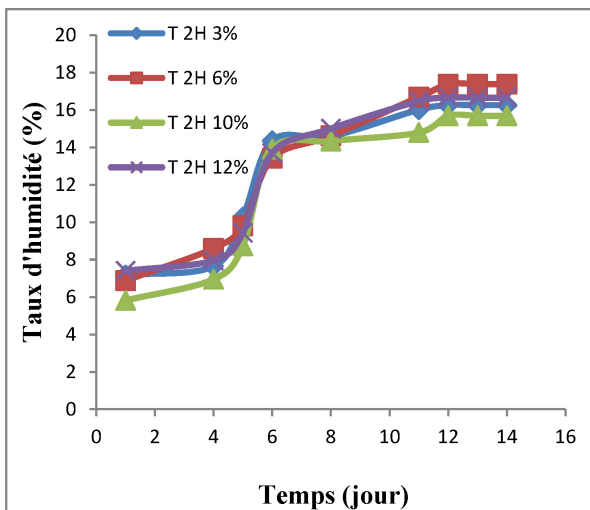


Figure III.8 : taux d’humidité du film traité avec la fibre 200µm

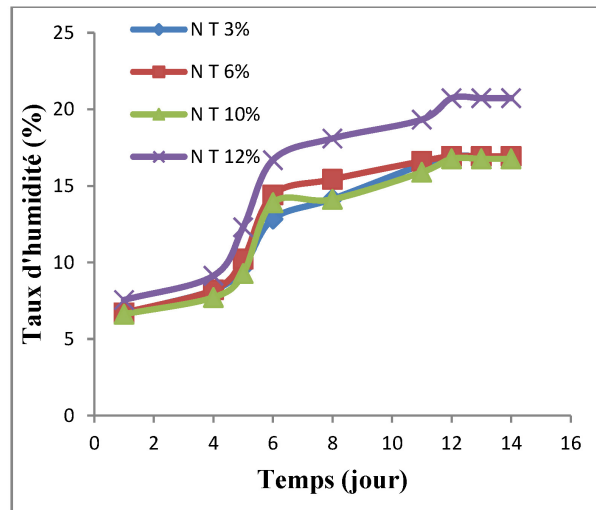


Figure III.9 : taux d’humidité du film non traité avec la fibre 200µm

**III.1.1.4. Effet de la taille des fibres**

L’ajout de fibres de tailles différentes 200 µm et 500µm a été également étudiés. Les résultats de l’adsorption en humidité en fonction du taux de fibres incorporées dans la matrice sont reportés sur les figures (III.10, III.11, III.12, III.13).

- Durant la première semaine, on observe que les composites avec des fibres de 500 µm adsorbent moins d’humidité que les composites avec des fibres de 200µm et au-delà de cette semaine, l’adsorption des composites avec la fibre à 500µm dépassent largement ceux des composites avec des fibres à 200µm.

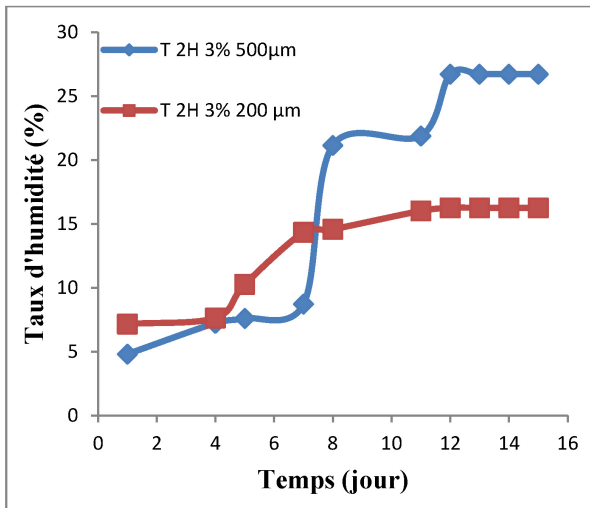


Figure III.10 : taux d'humidité du film traité avec les fibres 200 μm et 500 μm à 3%

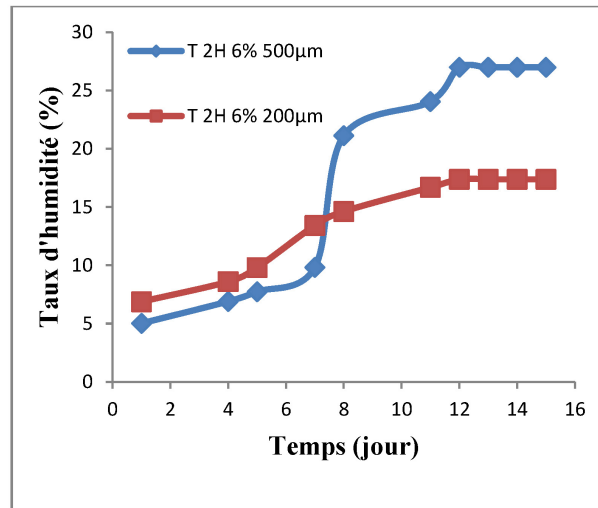


Figure III.11 : taux d'humidité du film traité avec les fibres 200 μm et 500 μm à 6%

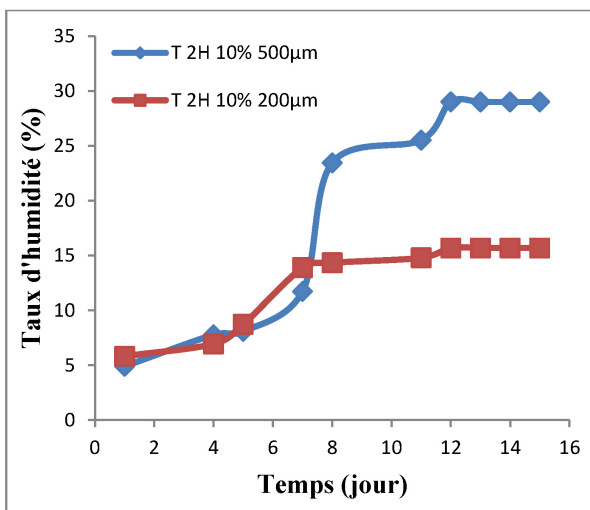


Figure III.12 : taux d'humidité du film traité avec les fibres 200 μm et 500 μm à 10%

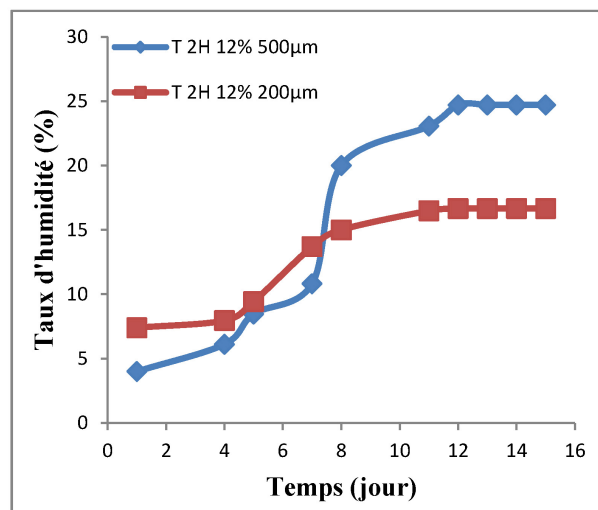


Figure III.13 : taux d'humidité du film traité avec les fibres 200 μm et 500 μm à 12%

L'un des inconvénients majeurs des matériaux à base d'amidon est leur sensibilité à l'humidité, Cette hydrophilie est liée à la présence de groupements hydroxyles qui interagissent avec les molécules d'eau et établissent de fortes liaisons hydrogène. L'incorporation de fibres permet donc de remplacer les groupements hydroxyles par des fonctions plus hydrophobes. Ces résultats concordent bien avec les résultats de l'analyse IR-TF.

**III.1.2. Essais de biodégradabilité**

La biodégradabilité des composites élaborés a été évaluée par la méthode d'enfouissement dans le sol afin de se rapprocher des conditions réelles dans le milieu naturel et dans le sol + % de boue. Cette méthode a permis de suivre la dégradation du matériau ainsi que la période nécessaire pour sa dégradation.

**III.1.2.1. Enfouissement dans le sol**

- **Boue résiduaire**

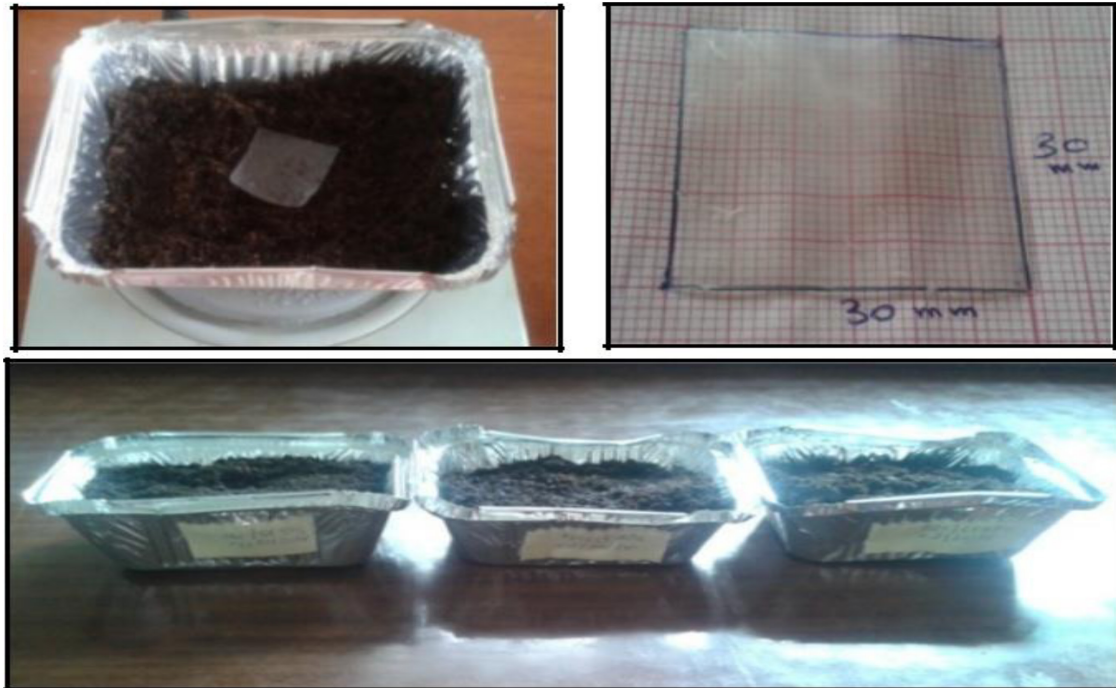
Résidus de la station d'épuration des eaux usée (rejet domestique) de la ville de Mostaganem, sa nature est liée à la composition de l'effluent et à la technique des traitements.

- **Provenance et préparation du sol**

Le sol que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude est récupéré du jardin de la faculté des Sciences et technologie. Le sol a été prélevé à des profondeurs d'environ 20 cm est débarrassé de toutes les impuretés (verres, plastiques, métaux et pierres) puis étalé à l'aire libre pendant une semaine. Par la suite une opération de tamisage est effectuée au moyen d'un tamis ayant des mailles de 2 mm de diamètre.

**III.1.2.2. Enfouissement des films polymères**

Dans les conditions de laboratoire, les essais de biodégradation sont réalisés dans des boîtes en aluminium de dimension (6cm×6cm×3cm), remplis de 100 g de sol naturel et de sol+ % boue avec des pourcentages de boue de 5%, 15%, 20%, 30% successivement par rapport à la masse du sol naturel. Des échantillons (les films) ayant des dimensions de 30 x 30 mm ont été enfouis dans ces récipients et arrosés chaque 5 jours avec de l'eau pour assurer un taux d'humidité assez élevée activer les bactéries. Après chaque 5 jour d'enfouissement, les films de composites sont extraits du sol, soigneusement débarrassés de la terre et sont photographiés.



**Figure III.14** : mise en enfouissement

### III.1.3. Analyse d'images

La dégradation de la surface des échantillons a été évaluée par analyse d'images, il faut noter que la mesure de la surface ne prend pas en compte la diminution de l'épaisseur, ces résultats sont présentés dans les figures (III.15, III.16, III.17, III.18, III.19, III.20, III.21).

- Les observations visuelles d'échantillons exposés à la biodégradation montrent que ces derniers commencent à perdre leurs formes et changer de couleur. Ces changements visuels indiquent une attaque microbienne qui va accélérer la cinétique de dégradation.
- Après 20 jours d'incubation, les échantillons perdent leurs formes carrées et deviennent trop fragiles et à partir de 30 jours d'enfouissement, les films sont totalement biodégradés d'où il est difficile de les différencier de la terre.

Les travaux concernant la biodégradation des matériaux composites montrent que le temps nécessaire à la dégradation est très variable d'une étude à une autre et qui dépend fortement des dimensions des échantillons préparés ainsi que le type, et la quantité des boues.

- D'après les images des figures (III.15 III.16). (fibre traité 3% 200  $\mu\text{m}$  et fibre non traité 200  $\mu\text{m}$ ) on remarque une grande dégradation dans les récipients qui contiennent des boues seules par rapport aux récipients qui contiennent 30% de boues et 15% de boues. Pour les récipients à 0% boue (sol seul) la dégradation se fait lentement. La dégradation des composite s'effectue rapidement dans des fibres non traitées (200 et 500  $\mu\text{m}$ ) qu'avec des fibres traitées (200 et 500  $\mu\text{m}$ ) et les composite aux fibres traitées de 500  $\mu\text{m}$  se dégrade avant les composite aux fibres traitées de 200  $\mu\text{m}$ .

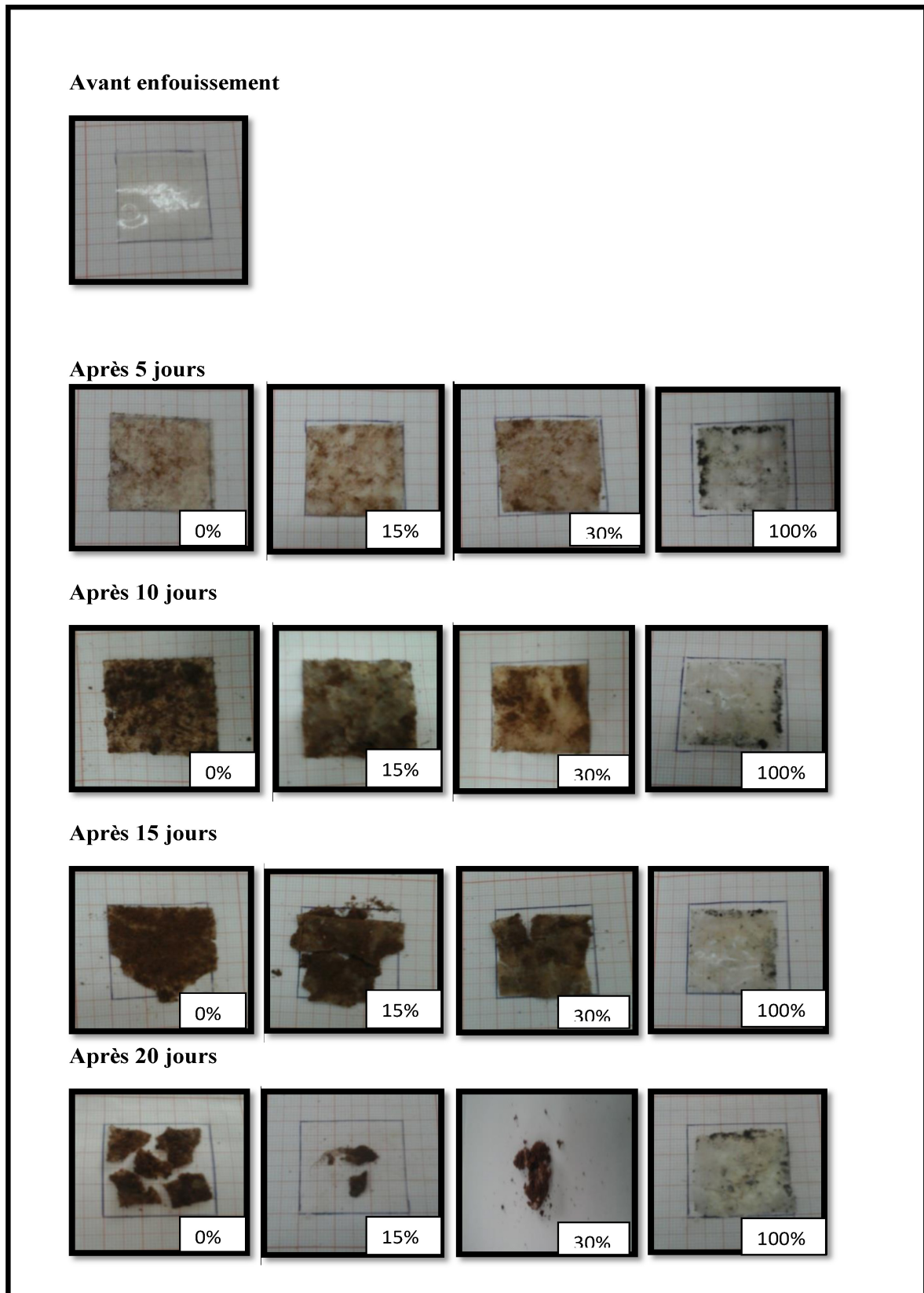


Figure III.15 : image de la biodégradation de film sans renforts

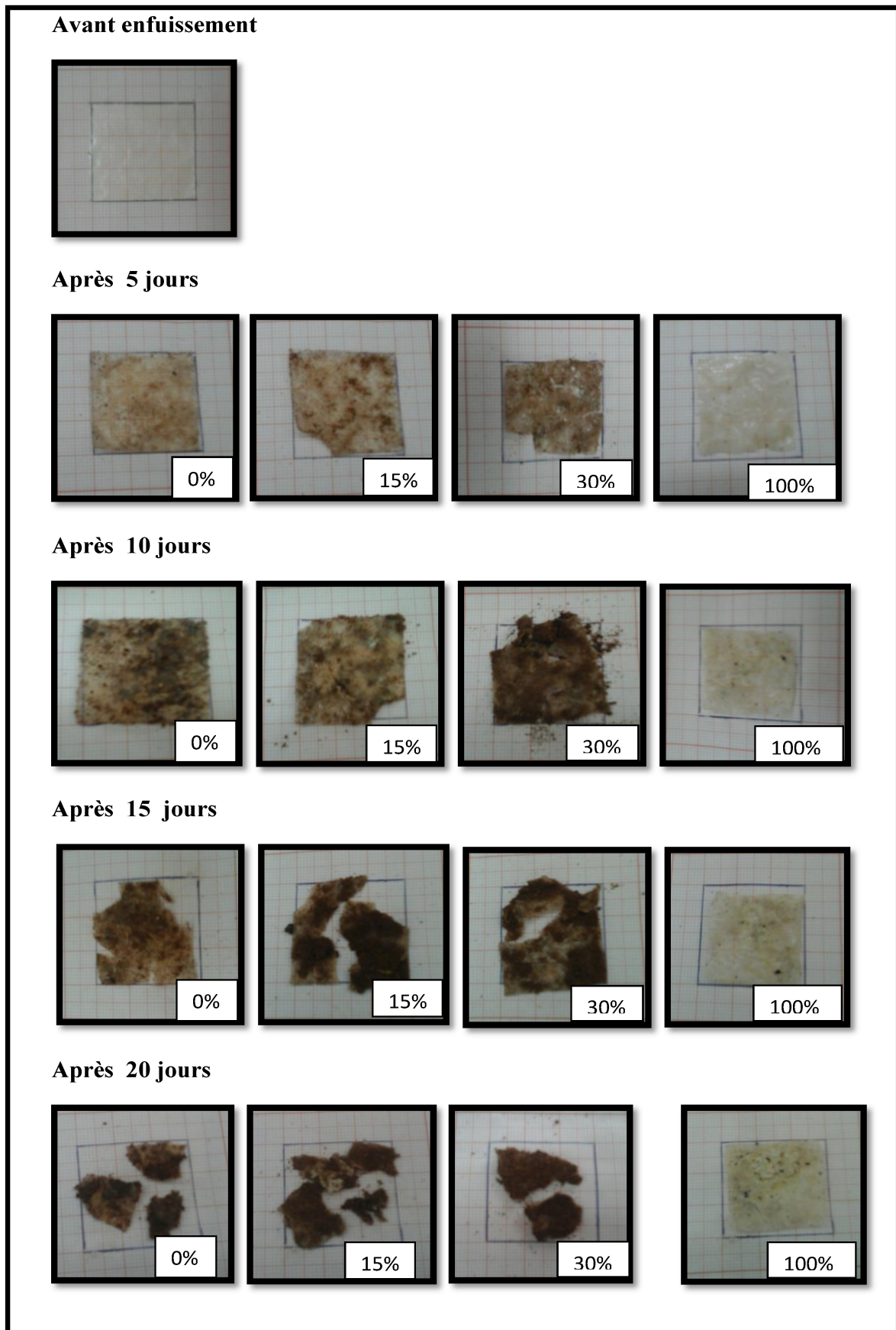
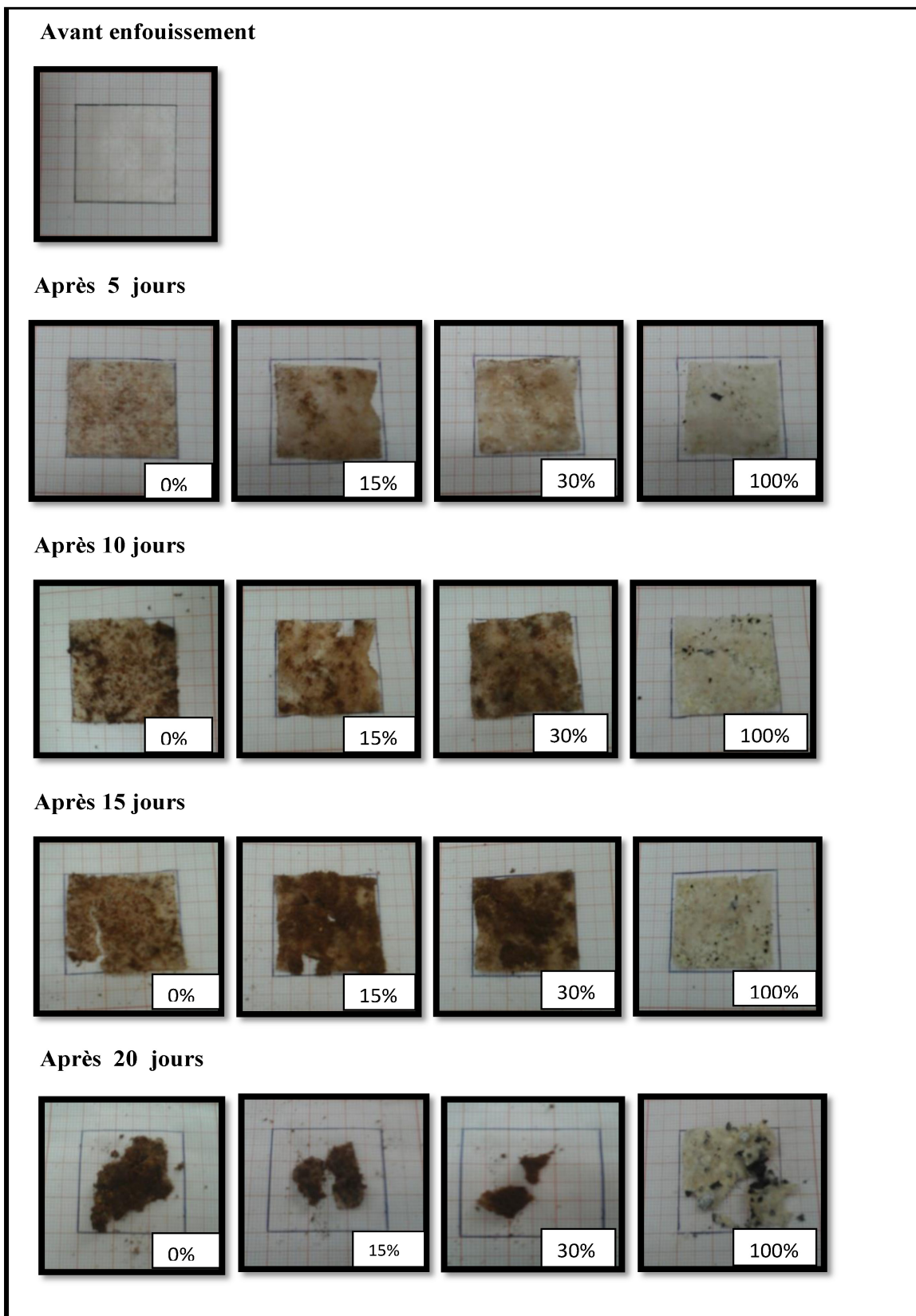


Figure III.16 : image de la biodégradation des films amidon/ fibre (200  $\mu$ m 3% T 2h)



**Figure III.17 :** image de la biodégradation des films amidon/fibre (200  $\mu$ m 3% NT)

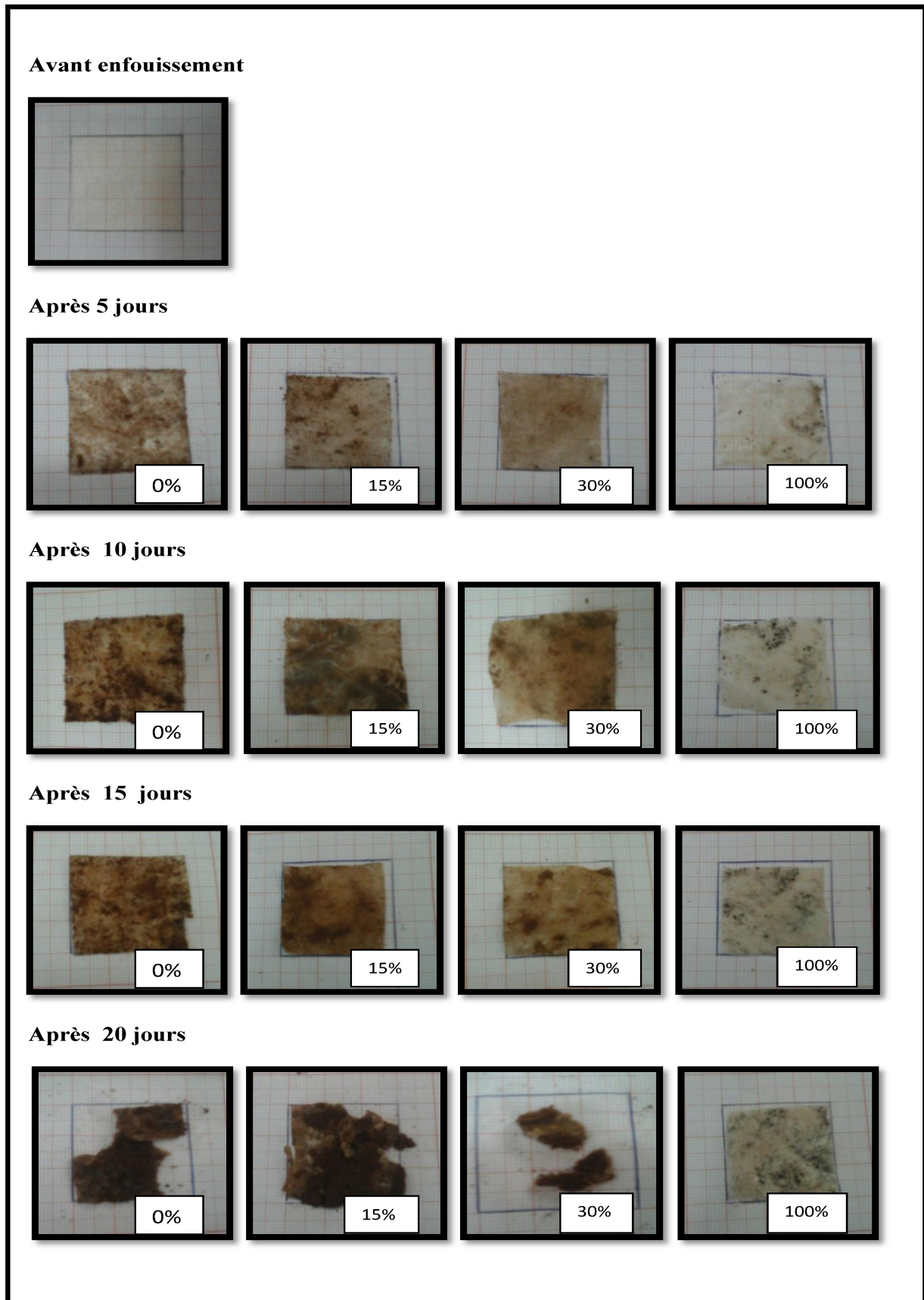


Figure III.18 : image de la biodégradation des films amidon/fibre (200  $\mu$ m 6% NT)

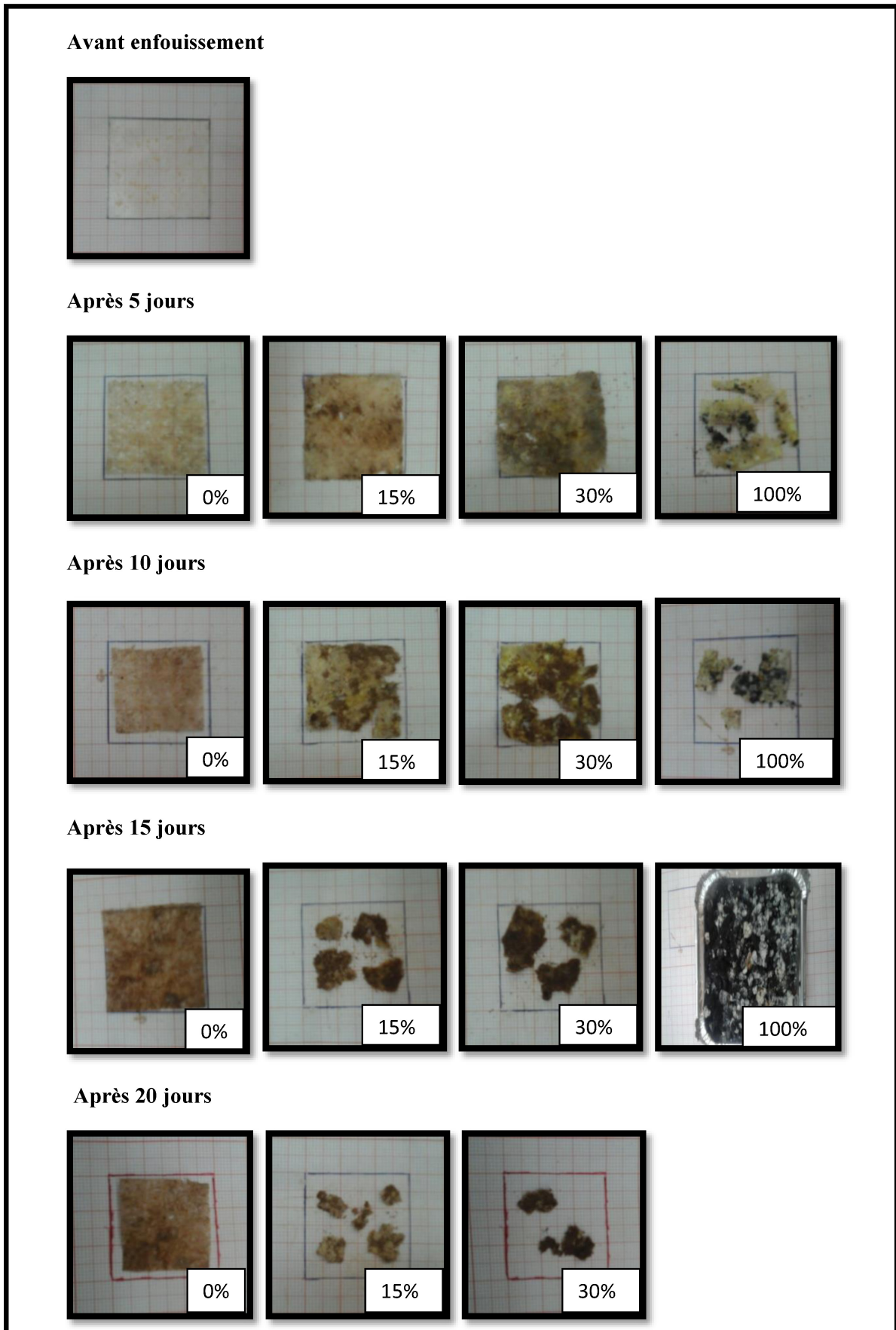
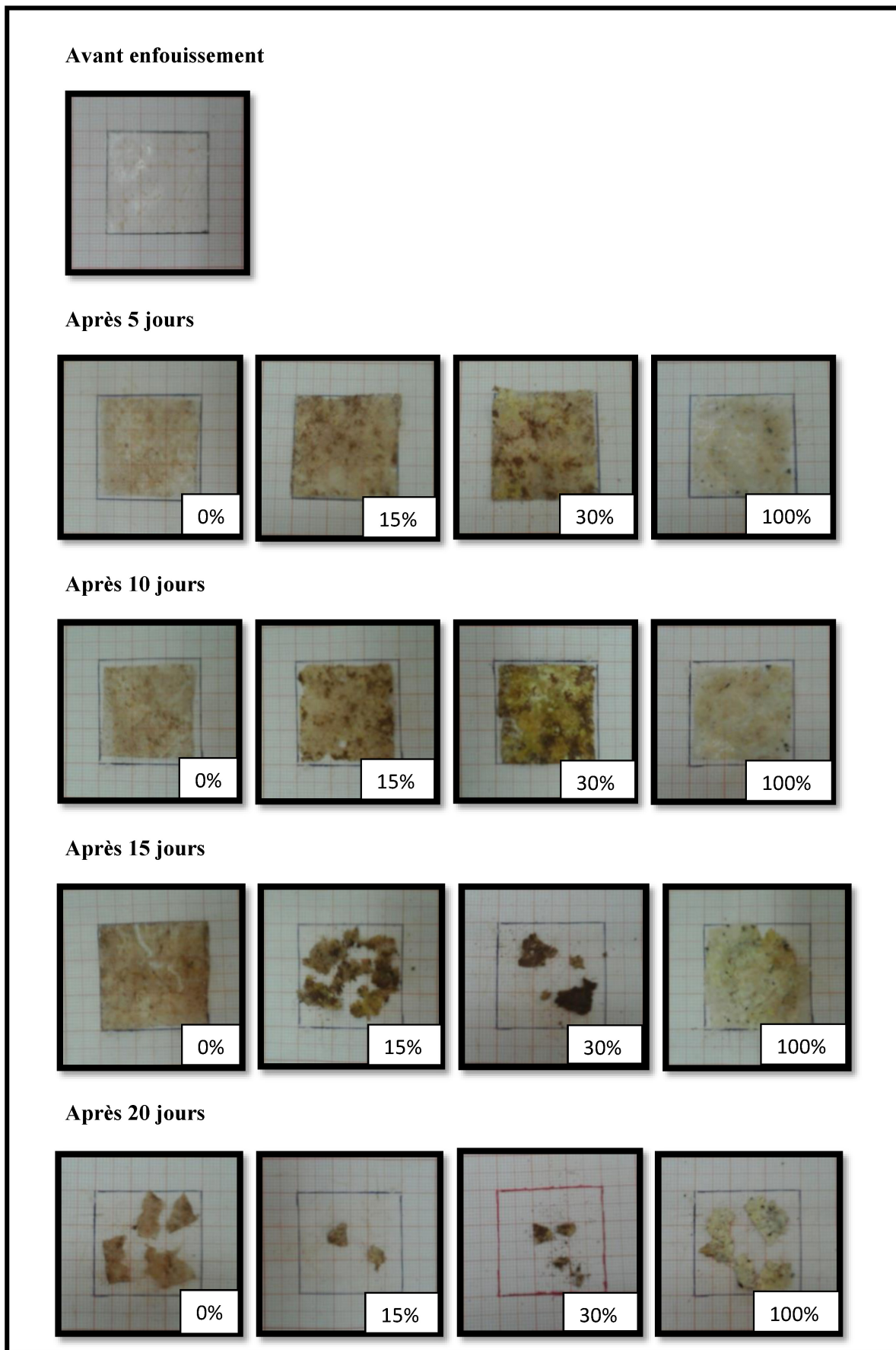
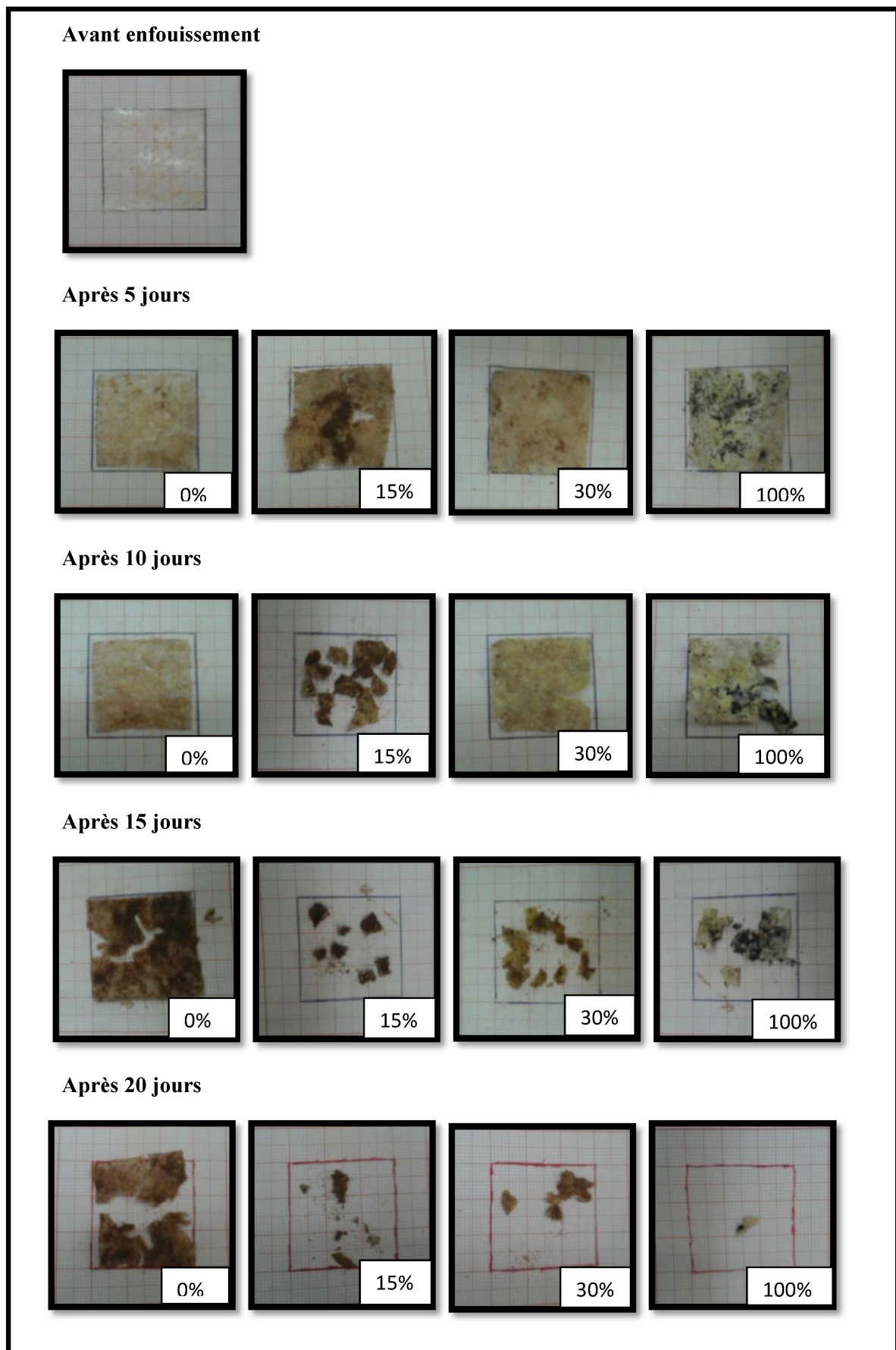


Figure III.19 : image de la biodégradation des films amidon/fibre (500  $\mu$ m 3% T 2h)



**Figure III.20** : image de la biodégradation des films amidon/fibre (500 $\mu$ m NT 3%)



**Figure III.21** : image de la biodégradation des films amidon/fibre (500  $\mu$ m NT 6%)

# Conclusion Générale

## **Conclusion générale**

De nos jours, l'élaboration des biocomposites est en plein essor. La tendance est retournée vers les polymères agro-sourcés renforcée par des fibres naturelles.

Dans le but de valoriser un déchet industriel, la sciure de bois a été utilisée comme renfort dans les polymères. La composition chimique de la sciure de bois a été établie. La sciure de bois est composée de la cellulose (constituant majoritaire) avec un taux de 43,54%, de hémicelluloses avec un taux de 30,06%, et de la lignine avec 14,56 %. Les analyses effectuées montrent également que la teneur en matière sèche est de l'ordre de 99%, la fibre de bois est constituée principalement de la matière organique avec un taux de 98,83 %.

Afin d'améliorer l'adhésion à l'interface fibre/matrice, les fibres ont été modifiées par l'hydroxyde de sodium (NaOH) à une concentration de 5 (%m). L'analyse par spectroscopie Infra-rouge a montré la disparition complète du pic à  $1735\text{ cm}^{-1}$  qui correspondaient aux hémicelluloses qui étaient présent dans la fibre avant traitement. De plus, la vibration à  $1509\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la déformation (C=C) des cycles aromatiques de la lignine et le pic à  $1263\text{ cm}^{-1}$  attribuées à la vibration  $\nu(\text{C-O})$  des groupements méthoxy de la lignine, ont également disparues dans les spectres des sciures traitées. Cette diminution est attribuée à la diminution des groupements hydroxyle (O-H) et à la solubilisation de la lignine. La diminution des groupements hydroxyles à la surface de ces fibres, engendre la diminution de l'hydrophilie des fibres par conséquent, la compatibilité entre polymère et fibre augmente.

Différentes formulations de composites d'amidon/ fibres de bois (sciure de bois) ont été élaboré à différent taux de fibres (3 %,6%, 10% et 12 %). Les polymères à base d'amidon sont connus avoir une grande sensibilité à l'eau pour cela ; une étude sur l'effet de l'humidité adsorbée sur les matériaux composites préparés a été faite.

Les composites à 3%, à 6% et à 10 % de fibres traitées adsorbent l'humidité autant que les fibres non traitées aux mêmes pourcentages. A 12 % de fibre, les composites avec des fibres traitées adsorbent moins que les fibres non traitées. Ceci est dû à la diminution des groupements hydroxyles des fibres. Résultat confirmé par analyse spectroscopie IR

L'influence de temps de traitement des fibres a été également considérée. Au-delà de 24h de traitement, les composites avec les fibres traitées adsorbe plus que ceux sans traitement. L'influence de taux de fibres dans les composite n'a pas été confirmé.

La biodégradabilité des composites élaborés a été évaluée par la méthode d'enfouissement dans le sol afin de se rapprocher des conditions réelles dans le milieu naturel et dans le sol + % de boue. Cette méthode a permis de suivre la biodégradation du matériau ainsi que la période nécessaire pour sa dégradation.

La biodégradation de l'échantillon dans les boues seules est meilleure par rapport à ceux dans les récipients qui contiennent 30 % de boues et 15% de boues. Pour les récipients à 0% de boues (sol seul) la biodégradation se fait lentement. La biodégradation des composites s'effectue rapidement avec les fibres non traitées (200 et 500  $\mu\text{m}$ ) qu'avec des fibres traitées (200 et 500  $\mu\text{m}$ ) et les composite aux fibres traitées de 500  $\mu\text{m}$  se dégrade avant les composites aux fibres traitées de 200  $\mu\text{m}$ .

# Références

- [1] Sawsane Nakouzi, « *Modélisation du procédé de cuisson de composites infusés par chauffage infra rouge* », thèse doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2012.
- [2] <http://fr.wikipedia.org/> (dernière visite 02/09/2009)
- [3] Do Thi Vi Vi, « *Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non* », thèse doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [4] Balley C., *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*, Techniques de l'ingénieur, AM 5 130.
- [5] Gay D. *Matériaux composites*. 3<sup>ème</sup> édition. Paris : Hermès ; 1991.
- [6] Adil Sbiai, « *matériaux composites à matrice époxyde charge par des fibres de palmier dattie : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres* », Ecole Doctorat Matériaux de Lyon, 2011.
- [7] Yahiaoui L. *Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss)* mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2011.
- [8] Ragoubi M. *Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne*, thèse de doctorat, l'Université Henri Poincaré Nancy 1, 2010.
- [9] Cutter AG. *Development and Characterization of Renewable Resource-based Structural Composite Materials*, mémoire de Master, université de Californie, San diego, 2008.
- [10] Jarroux N. *Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications*, Technique de l'ingénieur, am3580, 2008.
- [11] Averous L. *Biodégradable et biosourcé, l'actualité chimique n° 375-376*, 2014.
- [12] Schwach E, *Etude de systèmes multi phases biodégradables a base d'amidon de blé plastifie relations structure – propriétés approche de la comptabilisation*, thèse de doctorat, université de Reims – Champagne Ardenne, 2004.
- [13] Averous L., Moro L., Dole P., Fringant C. *Properties of thermoplastic blends: starchpolycaprolactone [Revue] // Polymer. - 2000. - Vol. 41. - pp. 4157-4167.*
- [14] Banks W. *Starch and it's components*.-1975
- [15] Belard L. *Nouvelles stratégie d'hydrophobation de matériaux à base d'amidon plastifié [Rapport]. - [s.l.] : Université de Reims Champagne-Ardenne, 2007.*
- [16] Bentley B.J. et Leal L.G. *A computer controlled four roll mill for investigations of particle and drop dynamics in two dimensional linear shear flows [Revue] // Journal of Fluid Mechanics. - 1986. - Vol. 167. - pp. 219-240.*
- [17] Himadri Das, Dipul Kalita, *Recent Development of Fiber Reinforced Composite Materials*, journal Researchgate, vol , p 456-463, 2014.
- [18] Mohammad Farsi, *Thermoplastic Matrix Reinforced with Natural Fibers: A Study on Interfacial Behavior*, journal Itechopen , ISBN: 978-953-51-0297-7, In Tech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/some-critical-issues-for-injectionmolding/> thermoplasticmatrix-reinforced-with-natural-fibers-a-study-on-interfacial-behavior p 242 246, 2012.
- [19] SAADI Z. *Etude de la dégradation fongique des polymères : cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation Etude de l'écotoxicité de ces polymères*, thèse de doctorat, université du Maine, 2008.
- [20] El Hadji Babacar LY. *Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose*, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2008.

- [21]** Sanojlovic-Davidovic A. Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l'emballage alimentaire, thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 2006.
- [22]** Feng W , Zheng W, Wenjing G. Sympodial Bamboo - chemical composition and fiber characteristics, Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091.
- [23]** Thi VD. Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, thèse de doctorat, université de Grenoble, 2011.
- [24]** Dimonie D, Radu S, Doncea S, Pop FS, Petre C, Dumitriu I, Fiera R. The miscibility estimation of some nanocomposites based on starch. *e-Polymers* 2011;11(1):959–70.
- [25]** Ben Dhieb F, Développement et caractérisation de films biodégradables à base d'acide polylactique et de chitosane, mémoire de Maîtrise en génie chimique, Université Laval, 2014.
- [26]** Soykeabkaew N, Laosat N, Ngaokla A, Yodsuwan N, Tunkasiri T, Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites, *Composites Science and Technology* 72 (2012) 845–852.