

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique



Université d'Oran 2
Institut de Maintenance et de sécurité Industrielle

THESE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat « L.M.D »
en Sécurité Industrielle et Environnement

Elaboration de matériaux composites biodégradables issus de ressources renouvelables

Présentée et soutenue publiquement par :

Mlle BOUDJEMA Hayet Latifa

Devant le jury composé de :

LOUNIS Zoubida	Professeur	Université d'Oran 2	Présidente
LEBSIR-BENDAÏKHA Hayet	MCA	Université d'Oran 2	Directrice de thèse
HEBBAR Chafika	MCA	Université d'Oran 2	Examinatrice
HASSINI Noureddine	Professeur	Université d'Oran 1	Examineur
HARRANE Amine	Professeur	Université de Mostaganem	Examineur
BENHAMOU Abdellah	MCA	Université USTO	Examineur

2015-2016

« La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information »

Albert Einstein

« Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai. Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les vérifier »

Pierre Gilles De Gennes

Dédicace

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

Je dédie ce manuscrit

- *A mes chers parents en reconnaissance de tous leurs sacrifices et leur soutien en toutes circonstances,*

- *A mes frères et sœurs : pour leurs encouragements et leur formidable soutien,*

- *Une pensée toute particulière à mes neveux et mes nièces à qui je souhaite un avenir promettant,*

- *A mes amis,*

- *A tous ceux qui me sont chers.*

Hayet Latifa

Remerciements

Ce travail à été effectué au Laboratoire d'Ingénierie de la Sécurité Industrielle et du Développement Durable de l'Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle en collaboration avec le laboratoire Unité Matériaux et transformations de l'université Lille 1.

*En premier lieu je tiens à remercier vivement ma directrice de thèse madame **LEBSIR Hayet**, pour ses qualités humaines et sa confiance réconfortante. Je souligne aussi sa disponibilité le long de ce travail, sa rigueur scientifique remarquable ainsi que ses précieux conseils qui m'ont permis de réaliser ce projet dans des conditions tout à fait idéales.*

*J'exprime ma profonde gratitude et reconnaissance au professeur **Ulrich MASCHKE** directeur de recherches au CNRS de m'avoir accueilli dans son laboratoire durant mon séjour à Lille ainsi que toute son équipe qui ont su avec gentillesse me faire bénéficier de leurs expériences expérimentales et de leur compétences scientifiques.*

*Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements au professeur **LOUNIS Zoubida** notre directeur de laboratoire LISIDD d'avoir accepté de présider ce jury ainsi que pour ses efforts louables et son soutien indéterminé le long de cette formation doctorale.*

*Je tiens à remercier les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail : professeur **HASSINI Nouredine** de l'université d'Oran 1, professeur **HARRANE Amine** de l'université de Mostaganem, docteur **BENHAMOU Abdellah** de l'université d'USTO et docteur **HEBBAR Chafika** de l'institut de maintenance et de sécurité industrielle qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour examiner ce travail.*

Enfin, je voudrais également exprimer ma gratitude envers toute ma famille, mes amis et à toutes les autres personnes qui ont participé à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici mes vifs remerciements.

Sommaire

Dédicace	i
Remerciements	ii
Sommaire	iii
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	x
Liste d'abréviations	xi
Introduction générale	1
CHAPITRE I : Synthèse bibliographique	
Introduction.....	5
1 Généralités sur les composites.....	5
1.1 Définitions.....	5
1.2 Classification des composites.....	6
1.2.1 Selon la géométrie.....	6
1.2.1.1.1 Composites à fibres.....	6
1.2.1.1.2 Composites à particules.....	7
1.2.1.1.3 Composites structuraux.....	7
1.2.2 Selon la nature des constituants	8
1.2.2.1 Les composites à matrices métalliques (CMM).....	8
1.2.2.2 Les composites à matrices céramiques (CMC).....	8
1.2.2.3 Les composites à matrices organiques (CMO).....	8
1.3 Les matrices.....	8
1.3.1 Les thermoplastiques.....	9
1.3.2 Les thermodurcissables	9
1.3.3 Les résines en céramique.....	10
1.3.4 Les résines métalliques	10
1.4 Les renforts.....	11
1.4.1 Les fibres de verre.....	11
1.4.2 Fibres de carbone	11
1.4.3 Fibres d'aramide.....	12
1.4.4 Fibres céramiques	12
1.4.5 Autres types de fibres	12
1.4.6 Charges et additifs.....	13
1.5 Avantages et inconvénients des composites.....	13

1.6 Mise en œuvre des matériaux composites.....	13
2 Les biocomposites.....	14
2.1 Les biopolymères.....	16
2.1.1 Issus d'agro-ressources	17
2.1.1.1 Les polysaccharides	17
a) La cellulose.....	17
b) L'amidon.....	18
c) Les lignines.....	18
d) La chitine et le chitosane.....	19
e) Les protéines.....	19
2.1.2 Issus de micro-organismes.....	20
2.1.3 Issus de biotechnologies.....	20
2.1.4 Issus de ressources fossiles.....	21
2.1.4.1 Polyester aliphatique (PCL).....	21
2.1.4.2 Copolyester aliphatique.....	21
2.1.4.3 Copolyester aromatique.....	22
2.2 Les fibres naturelles.....	22
2.2.1 Classification de fibres.....	23
2.2.2 Structure d'une fibre.....	24
2.2.3 Composition d'une fibre.....	25
2.2.3.1 La cellulose.....	25
2.2.3.2 L'hémicellulose.....	26
2.2.3.3 La lignine.....	27
2.2.3.4 La pectine.....	27
2.2.3.5 La cire.....	28
2.2.4 Intérêt de l'utilisation des fibres naturelles.....	28
3 Notions de biodégradation.....	29
3.1 Définition.....	29
3.2 Mécanismes de biodégradation.....	30
3.3 Les facteurs de la biodégradation.....	31
3.3.1 Les facteurs biologiques	31
3.3.2 Les facteurs physico chimiques du milieu de la biodégradation.....	31
3.4 Grandeurs permettant une évaluation de la biodégradation.....	31
Conclusion.....	33

CHAPITRE II : Matériaux et systèmes étudiés

Introduction.....	34
1 L'amidon.....	34
1.1 La structure l'amidon natif	34
1.2 La structure des granules d'amidon.....	37
1.3 Transformation physique de l'amidon.....	40
1.3.1 La sorption.....	40
1.3.2 La gélatinisation.....	41
1.3.3 La rétrogradation.....	41
1.3.4 Les procédés de transformations.....	41
1.3.4.1 L'extrusion.....	42
1.3.4.2 Le casting	42
1.4 La plastification d'amidon.....	42
1.4.1 Les plastifiants.....	44
1.4.2 Propriétés mécaniques d'amidon thermoplastique.....	45
2 Poly (acide lactique)	45
2.1 Structure.....	46
2.2 Voies de synthèses.....	47
2.2.1 La polycondensation directe	47
2.2.2 La polymérisation par ouverture de cycles (ROP)	47
2.3 Propriétés.....	48
2.3.1 Propriétés thermiques.....	49
2.3.2 Propriétés mécaniques.....	50
2.3.3 Biodégradation	51
2.4 Applications	52
3 Présentation de la plante <i>Atriplex Halimus</i> (Arroche maritime)	53
3.1 Répartition dans le monde et en Algérie	53
3.2 Description d' <i>Atriplex Halimus</i>	54
3.2.1 Systématique de l'espèce.....	54
3.2.2 Origine de l'espèce	55
3.2.3 Description morphologique.....	55
3.3 Intérêts des <i>Atriplex</i>	56
3.3.1 Intérêt économique.....	56
3.3.2 Intérêt écologique.....	57
Conclusion.....	58

CHAPITRE III : Matériaux et techniques expérimentales

Introduction.....	59
1. Matériaux (Matières premières)	59
1.1 Les matrices polymères.....	59
1.1.1 L'amidon	59
1.1.2 L'acide poly lactique.....	59
1.2 Les renforts fibreux.....	60
1.2.1 collecte des fibres.....	61
1.2.2 Etude des fibres d' <i>Atriplex Halimus</i>	62
1.2.2.1 Solubilité des fibres dans un mélange éthanol-toluène.....	63
1.2.2.2 Solubilité des fibres dans l'eau chaude.....	63
1.2.2.3 Teneur en lignine.....	63
1.2.2.4 Teneur en Holocellulose.....	64
1.2.2.5 Teneur en cellulose.....	64
1.2.2.6 Teneur en cendre des fibres.....	65
1.2.3 La composition chimique des fibres.....	66
2. Méthodes d'élaboration de composites	66
2.1 Les composites amidon /fibres.....	66
2.1.1 Plastification d'amidon.....	67
2.1.2 Préparation de composites à base d'amidon.	68
2.2 Les composites PLA /fibres.....	68
3. Méthodes de caractérisations.....	68
3.1 Caractérisation des composites.....	68
3.1.1 Analyse thermogravimétrique.....	68
3.1.2 Spectroscopie infrarouge.....	68
3.1.3 Microscope à lumière polarisée	69
3.1.4 Essais de traction.....	70
3.1.5 Absorption en humidité.....	71
3.1.6 Tests de biodégradation	73
3.1.6.1 Simulation d'enfouissement dans le sol.....	73
3.1.6.2 Dégradation en milieu aqueux	73
Conclusion.....	74

CHAPITRE IV : Evaluation des composites amidon/ fibres

Introduction	76
1. Morphologie	76
2. Propriétés mécaniques.....	77
2.1 Choix de matrice et optimisation du taux de plastifiant.....	77
2.2 Evaluation du renforcement.....	78
2.2.1 Effet de la teneur en fibres.....	80
▪ Teneur en fibres courtes.....	80
▪ Teneur en fibres longues.....	81
3. Stabilité thermique	83
4. Caractérisation par spectroscopie IR-TF.....	86
5. Absorption en humidité.....	88
6. La biodégradabilité.....	90
6.1 Enfouissement dans le sol	90
6.1.1 Mesure de la perte de masse	90
6.1.2 analyse d'images.....	91
6.1.3 La dégradation en eau salée	93
Conclusion.....	94

CHAPITRE V : Evaluation des composites PLA/ fibres

Introduction	95
1. Morphologie.....	95
2. Propriétés mécaniques	96
2.1 Effet de la teneur en fibres.....	96
▪ Teneur en Fibres courtes.....	98
▪ Teneur en Fibres longues.....	99
3. Stabilité thermique	101
4. Caractérisation par spectroscopie IR-TF.....	103
5. La biodégradabilité.....	106
5.1 Mesure de l'absorption de l'eau.....	106
5.2 Enfouissement dans le sol	107
5.2.1. Mesure de la perte de masse.....	107
5.2.2. analyse d'images.....	109
Conclusion.....	111
Conclusion générale.....	112

Références bibliographiques	115
Production scientifique	124
Annexe 1	126
Annexe 2	127

Liste des figures

Figure I.1	Schéma de matériau composite.....	06
Figure I.2	Classification schématique des différents types de composites.....	06
Figure I.3	Schéma d'un matériau composite.....	08
Figure 1.4	Types de matrices.....	09
Figure 1.5	Types de renforts.....	11
Figure 1.6	Classification des biocomposites.....	16
Figure I.7	Les différentes familles des polymères biodégradables.....	17
Figure I.8	Classification des fibres.....	23
Figure I.9	Schéma de principe de la structure d'une fibre végétale.....	24
Figure I.10	Représentation schématique d'une fibre de bois.....	25
Figure I.11	Représentation de la chaîne de cellulose.....	26
Figure I.12	Principaux glucides constituant les hémicelluloses.....	26
Figure I.13	Modèle lignine et les principaux alcools précurseurs.....	27
Figure I.14	Structure de la pectine.....	28
Figure I.15	Deux étapes du processus de la biodégradation.....	30
Figure II.1 (A)	Structure chimique de l'amylose, (B) Hélice d'amylose.....	36
Figure II.2 (A)	Structure chimique de l'amylopectine, (B) Chaîne ramifiée d'amylopectine.....	37
Figure II.3	Grains de différents amidons observés par MEB.....	38
Figure II.4	Structure du granule d'amidon.....	38
Figure II.5	Représentation de la maille cristalline d'amidon	39
Figure II.6	Le granule d'amidon : au niveau moléculaire et microscopique.....	40
Figure II.7	Transformation hydrothermique d'un grain d'amidon.....	41
Figure II.8	Schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.....	43
Figure II.9	Évolution de l'allongement à la rupture et de la contrainte maximale en fonction de la proportion en glycérol	44
Figure II.10 (A)	Interactions entre l'amidon et le glycérol, (B) l'amidon et l'eau.....	45
Figure II.11	Structure moléculaire du PLA.....	46
Figure II.12	Les trois isomères du Lactide.....	46
Figure II.13	Synthèse de l'acide polylactique.....	48
Figure II.14	Température de transition vitreuse de PLA	50

Figure II.15 Température de fusion T_f en fonction du pourcentage de méso-lactide.	50
Figure II.16 Biodégradation du PLA en compost.....	52
Figure II.17 <i>Atriplex Halimus</i>	56
Figure III.1 Observation au microscope optique de grains d'amidon de maïs.....	59
Figure III.2 <i>Atriplex Halimus</i> (site : Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle)....	60
Figure III.3 Préparation de fibres cellulosiques.....	60
Figure III.4 Apparences et vues microscopiques des fibres.....	61
Figure III.5 Procédé d'extraction de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.....	62
Figure III.6 Montage des réactions.....	64
Figure III.7 Composition chimique des fibres d' <i>Atriplex Halimus</i> (% en poids).....	65
Figure III.8 Appareil d'analyse thermogravimétrique (PYRIS 1 Perkin Elmer).....	69
Figure III.9 Microscope optique (olympus bx41).....	70
Figure III.10 Spectroscopie FTIR(SPECTRUM Perkin Elmer).....	71
Figure III.11 Machine de traction (VERSA Test AFG100N).....	72
Figure III.12 Mise en enfouissement.....	74
Figure IV.1 Micrographes optiques des composites à base d'amidon.....	77
Figure IV.2 Courbe contrainte-déformation pour les différentes formulations de matrice.....	78
Figure IV.3 Courbe contrainte-déformation pour les composites à base d'amidon contenant 0, 5, 10, 15 % de fibres courtes (SF).....	79
Figure IV.4 Courbe contrainte-déformation pour les composites à base d'amidon contenant 0, 5, 10, 15 % de fibres longues (LF).....	79
Figure IV.5 L'effet de la teneur en fibre courtes sur contrainte et l'élongation à la rupture des composites à base d'amidon.....	81
Figure IV.6 L'effet de la teneur en fibre courtes sur le module de Young et la rigidité des composites à base d'amidon.....	81
Figure IV.7 L'effet de la teneur en fibre longues sur contrainte et l'élongation à la rupture des composites à base d'amidon.....	82
Figure IV.8 L'effet de la teneur en fibre longues sur le module de Young et la rigidité des composites à base d'amidon.....	82
Figure IV.9 Courbes ATG des composites à base d'amidon contenant 0, 5, 10 et 15 wt% de fibres courtes.....	84
Figure IV.10 Courbes ATG des composites à base d'amidon contenant 0, 5, 10 et 15 %	

de fibres longues.....	85
Figure IV.11 Spectres IR-TF des fibres (LF), la matrice non renforcée (TPS) et les composites (H30-LF10%) et (H30-SF10%).....	86
Figure IV.12 Spectres IR-TF des fibres (LF), la matrice non renforcée (TPS) et les composites (H30-LF10% et H30-SF10% (changements).....	87
Figure IV.13 les interactions moléculaires entre l'amidon et la cellulose.....	87
Figure IV.14 Cinétique de l'absorption de l'humidité de la matrice seule, les composites à base d'amidon contenant 0, 5, 10 et 15 wt % de fibres	89
Figure IV.15 Absorption de l'humidité en fonction du pourcentage de fibre pour les composites à base d'amidon.....	90
Figure IV.16 La perte de masse de la matrice non renforcée et des composites à base d'amidon après 30 jours d'enfouissement dans le sol.....	91
Figure IV.17 La dégradation en surface de la matrice et des composites à base d'amidon après 30 jours d'enfouissement dans le sol.....	92
Figure IV.18 La dégradation en milieu aqueux de la matrice des composites à base d'amidon.....	93
Figure V.1 Micrographes optiques de la matrice (PLA) et les composites à base de PLA....	95
Figure V.2 Courbe contrainte-déformation pour les composites à base de PLA contenant 0, 5, 10, 15 % de fibres courtes (SF).....	96
Figure V.3 Courbe contrainte-déformation pour les composites à base de PLA contenant 0, 5, 10, 15 % de fibres longues (LF).....	97
Figure V.4 L'effet de la teneur en fibre courtes sur contrainte et l'élongation à la rupture des composites à base de PLA.....	98
Figure V.5 L'effet de la teneur en fibre courtes sur le module de Young et la rigidité des composites à base de PLA.....	99
Figure V.6 L'effet de la teneur en fibre longues sur contrainte et l'élongation à la rupture des composites à base de PLA.....	100
Figure V.7 L'effet de la teneur en fibre longues sur le module de Young et la rigidité des composites à base de PLA.....	100
Figure V.8 Courbes ATG (a) et DTG (b) des composites à base de PLA contenant 0, 5, 10 et 15 wt.% de fibres courtes.....	101
Figure V.9 Courbes ATG (a) et DTG (b) des composites à base de PLA contenant 0, 5,	

10 et 15% de fibres longues.....	103
Figure V.10 Spectres IR-TF des fibres, la matrice non renforcée (PLA) et les composites (PLA-LF10%) et (PLA-SF10%).....	104
Figure V.11 les interactions moléculaires entre le PLA et la cellulose.....	105
Figure V.12 Cinétique de l'absorption de l'humidité de la matrice seule, les composites à base de PLA contenant 0, 5, 10 et 15 wt % de fibres courtes et longues.....	107
Figure V.13 Hydrolyse du PLA.....	108
Figure V.14 La perte de masse de la matrice non renforcée (PLA), les composites (PLA-LF 15% et PLA-SF15%) près 30 jours d'enfouissement dans le sol.....	109
Figure V.15 La dégradation en surface de la matrice (PLA), les composites (PLA-LF 15% et PLA-SF15%) après 10 mois d'enfouissement dans le sol.....	110

Liste des tableaux

Tableau I.1 Caractéristiques de quelques résines	10
Tableau I.2 Propriétés mécaniques de différentes fibres.....	22
Tableau I.3 Avantages et inconvénients des fibres végétales.....	28
Tableau II.1 Composition et caractéristiques physico-chimiques de différents types d'amidon.....	35
Tableau II.2 Teneur en amidon et forme selon l'origine.....	37
Tableau II.3 Comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec autres plastiques traditionnels.....	51
Tableau II.4 Répartition numérique des espèces d' <i>Atriplex</i> dans le monde.....	53
Tableau II.5 Répartition des différentes espèces d' <i>Atriplex</i> dans l' Algérie.....	54
Tableau III.1 caractéristiques de fibres cellulosiques.....	61
Tableau III.2 Récapitulatifs des tests effectués.....	62
Tableau III.3 Composition chimique des fibres d' <i>Atriplex Halimus</i>	65
Tableau III.4 Différentes formulations de film d'amidon.....	67
Tableau III.5 Composition (Fraction en poids wt%) des composites Amidon/ fibres.....	67
Tableau III.6 Composition (Fraction en poids wt%) des composites PLA / fibres.....	68
Table IV.1 Caractéristiques mécaniques des différentes formulations de matrice.....	78
Table IV.2 Propriétés mécaniques des composites amidon /fibres.....	80
TableauVI.3 L'attribution des bandes de vibration observées pour les fibres, la matrice seule et les composites.....	88
Tableau V.1 Propriétés mécaniques des composites PLA /fibres.....	97
TableauV.2 L'attribution des bandes de vibration observées pour les fibres, la matrice seule, les fibres et les composites.....	105

Listes d'Abréviations

Paramètres expérimentaux :

M_n : masse molaire moyenne en poids
 M_w : masse molaire moyenne en nombre
 T_f (°C) : température de fusion
 T_g (°C) : température de transition vitreuse
 λ (nm) : longueur d'onde
 ε (%) : déformation
E (MPa) : module d'Young
 σ (MPa) : contrainte
F (N) : force
M (g) : masse
HR (%) : humidité relative
SF : fibres longues (short fibers)
LF : fibres courtes (long fibers)
L/D : longueur moyenne /diamètre moyen

Matériaux :

PLA : Acide polylactique
CMO : composites à matrice organique
CMC : composites à matrice céramique
CMM : composites à matrice métallique
PVC : Polychlorure de vinyle
PS : Polystyrène
PHA : Poly(hydroxyalkanoate)
PHB : Poly(Hydroxy Butyrate)
PCL : Poly(ε -caprolactone)
PEA : poly(ester amide)
PBSA : poly(butylène succinate-co-butylène adipate)
PBAT : poly(butylène adipate-co-téréphtalate)

PDLA : poly-D-lactide

PLLA : poly-L-lactide

PET : Poly(éthylène téréphtalate)

PP : polypropylène

PEHD : Polyéthylène haute densité

Techniques :

ATG : analyse thermogravimétrique

IRTF : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GPC / SEC : chromatographie d'exclusion stérique

Introduction générale

❖ Contexte de l'étude

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 CO₂ 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, biocomposites ou éco-conçus 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 des polyesters tels que le polylactide (PLA) et les polysaccharides tels que l'amidon.

Les deux polymères sont totalement biodégradables, ils possèdent plusieurs propriétés qui peuvent concurrencer celles des résines polymères classiques et ils sont déjà appliqués à plusieurs domaines tels que l'emballage, ou le domaine médical. L'amidon est un polymère naturel, abondant qu'on obtient à partir de plusieurs sources (maïs, blé, pomme de terre, manioc etc.) et qui peut être facilement plastifié à l'aide d'additifs plastifiants. Cependant, les matériaux à base d'amidon thermoplastique se caractérisent généralement par des propriétés mécaniques faibles et une grande sensibilité à l'eau, c'est pour ces raisons que l'amidon est souvent associé avec des polymères synthétiques comme le polyéthylène afin d'augmenter sa prédisposition à la biodégradation.

Quand au PLA, c'est un polyester aliphatique obtenu par la fermentation de sucres ou d'amidon qui reçoit beaucoup d'attention ces dernières années du fait de sa biocompatibilité notamment pour des applications biomédicales.

Les verrous actuels qui font face à l'utilisation d'amidon et du PLA sont leurs propriétés qui sont considérées encore trop faibles pour qu'ils puissent substituer définitivement les polymères issus du pétrole et qui sont principalement leur résilience, leur tenue à l'eau ainsi que le coût estimé souvent trop élevé. Afin de pallier à ces manques, il est donc nécessaire de chercher des solutions qui permettent d'améliorer les différentes propriétés de ses biopolymères, soit en les mélangeant avec des polymères synthétiques ou par incorporation de renfort naturel ou non permettant ainsi l'élaboration de composites.

❖ Objectifs

Dans ce contexte où le développement durable apparaît comme une priorité majeure et pour participer à résoudre les problèmes liés à la gestion de déchets plastiques notre étude est consacrée à l'élaboration de biocomposites à base des deux biopolymères cités précédemment ; l'amidon et l'acide polylactique comme matrice et renforcées 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 cette thèse nous nous intéresserons particulièrement aux fibres extraites d'une plante nommée « l'Arroche maritime » (*Atriplex Halimus*) ou « G'ttaf » en arabe qui constitue l'une des richesses végétales les plus abondantes en Algérie mais très peu exploitée de nos jours.

Notre but est de mettre en œuvre des matériaux avec propriétés comparables à celles des composites de grande diffusion, en l'occurrence l'ajout de fibres permet d'améliorer les propriétés mécaniques des matrices et de leurs donner plus de stabilité thermique, d'autre part, pour les composites à base d'amidon, les fibres permet d'augmenter sensiblement leur résistance à l'eau. Enfin la durabilité des biocomposites élaborés est évaluée lors de tests de biodégradation.

En résumé, les matériaux développés dans cette étude devraient présenter les avantages suivants :

- Ils proviennent de ressources naturelles renouvelables et ont un faible impact environnemental.
- Ils peuvent être mis en forme selon les mêmes techniques de préparation que les composites de grande diffusion actuels.
- Ils permettent de réduire les quantités de déchets à recycler puisque le traitement envisagé pour ces matériaux en fin de vie consisterait en une mise en compostage ou en enfouissement.

❖ **Organisation du manuscrit**

Cette thèse est composée de cinq chapitres, on y trouve un état de l'art sur les matériaux composites et les résultats de travaux réalisés.

La partie bibliographique de ce manuscrit s'étend sur les deux premiers chapitres ; elle traite essentiellement des différents constituants utilisés pour la mise en forme des

composites (structure, propriétés et disponibilité) mais s'intéresse principalement l'étude des biocomposites.

- **Le premier chapitre** est réservé aux généralités sur les différents types de matériaux composites, il traite essentiellement les différents types de fibres naturelles et de matrices qui constituent un bio matériau, ainsi que leur domaine d'utilisation et les différents mécanismes de leur biodégradation.
- **Le deuxième chapitre** présente une étude bibliographique portant sur l'amidon et l'acide polylactide (PLA). Dans un premier temps, les biopolymères seront brièvement décrits, puis les principales caractéristiques et propriétés de l'amidon et du PLA seront présentées. La deuxième partie de cette bibliographie sera consacrée à l'étude de la plante *Atriplex Halimus* afin de mieux connaître ces caractéristiques morphologiques, sa disponibilité et ses utilisations.
- **Le troisième chapitre** est consacré à la présentation des matériaux et des techniques expérimentales utilisés au cours de ce travail de thèse. Dans la première partie, les propriétés des différents polymères utilisés seront détaillées. Ensuite, nous présentons d'abord les méthodes d'extraction et de traitement des fibres puis les résultats concernant la caractérisation chimique des fibres de *Atriplex Halimus* (morphologie, composition, etc.). Enfin, les techniques de caractérisations morphologique, thermique et mécanique seront présentées.
- **Le quatrième chapitre** permet de développer les résultats de la caractérisation mécanique, thermique, structurale et morphologique des composites Amidon / fibres ainsi que leur discussion.
- **Le cinquième chapitre** est porté sur l'évaluation des différentes propriétés des composites PLA/ fibres par les différentes techniques de caractérisations utilisées.

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

CHAPITRE I

Synthèse Bibliographique

INTRODUCTION

Durant ces dernières années, l'utilisation des matériaux composites a connue une évaluation considérable dans différents domaines ; l'aéronautique, automobile, emballage, bâtiment, etc. Une partie considérable de ces matériaux innovants est destinée au secteur de l'emballage, afin de substituer ces matières plastiques qui sont utilisées sur une période de temps très réduite et qui génèrent rapidement un volume de déchets importants.

Dans ce chapitre, nous présentons une revue bibliographique divisée en trois parties ; la première est consacrée à la description des matériaux composites, leurs constituants et l'intérêt de leur utilisation. La seconde partie présente les différents types de biopolymères et de fibres naturelles utilisées qui constituent ces biocomposites. La troisième partie est dédiée à l'étude de biodégradation des biocomposites. Cependant, avant de procéder à la substitution des polymères synthétiques par des polymères biodégradables, il est nécessaire de connaître et de comprendre les mécanismes intervenant au cours des processus de biodégradation et d'envisager les voies de valorisation.

1. GENERALITES SUR LES COMPOSITES

1.1 Définitions

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de plusieurs matériaux de natures différentes. Les composites sont le plus souvent constitués d'une matrice dans laquelle nous dispersons de façon contrôlée ou non des renforts (fibres). La matrice maintient les renforts et assure les transferts de charge, tandis que les renforts apportent principalement leurs caractéristiques mécaniques élevées (modules et limites d'élasticité, résistance mécanique...) [1]. Cette association a pour but d'obtenir un matériau dont les propriétés spécifiques sont supérieures à celles des composants pris séparément. Le concept de matériau composite, par le choix des constituants et de leurs proportions respectives, ainsi que par le choix de la forme, des dimensions et de la disposition des renforts, permet donc de concevoir un matériau présentant les caractéristiques spécifiques recherchées.

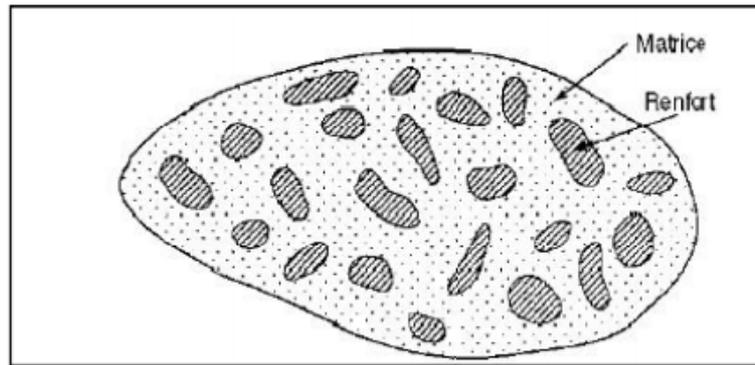


Figure I.1 : Schéma de matériau composite [1].

1.2 Classification des composites

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composites qu'on peut classer soit selon la forme des composants ou suivant la nature des composants [2].

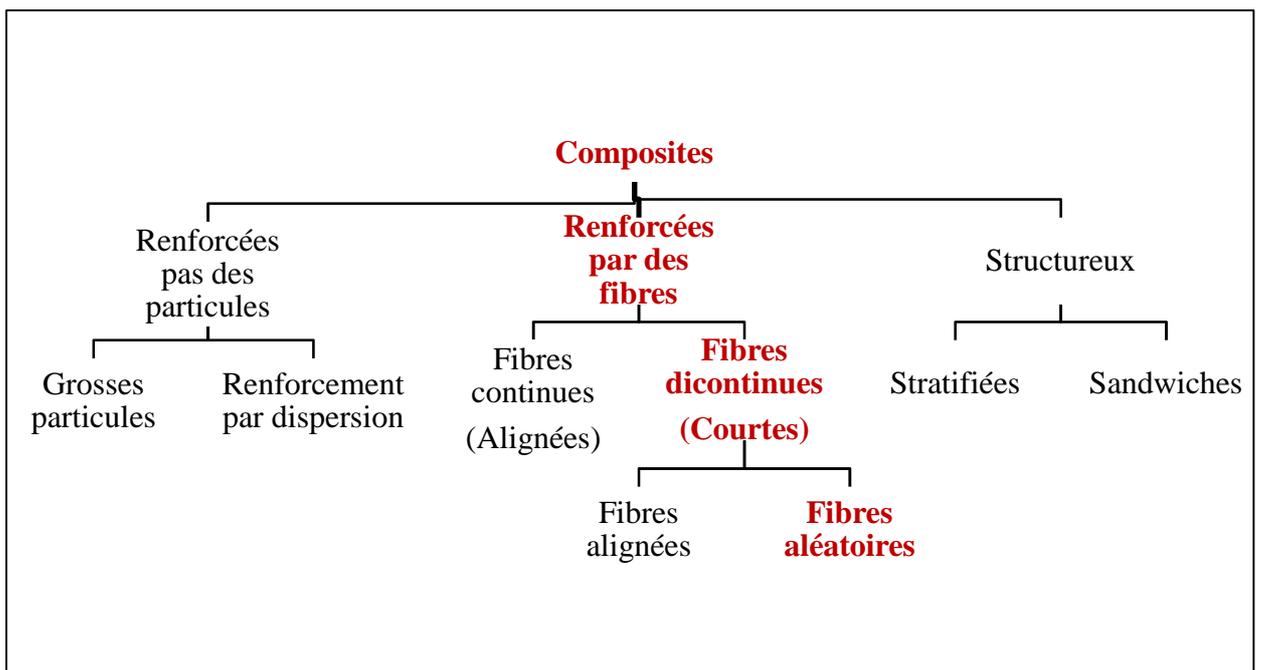


Figure I.2 Classification schématique des différents types de composites.

1.2.1 Selon la géométrie

1.2.1.1 Composites à fibres

Un matériau composite est un composite à fibres si le renfort se trouve sous forme de fibres. Les fibres utilisées se présentent soit sous forme de fibres continues, soit sous forme de fibres

discontinues : fibres coupées, fibres courtes. L'arrangement des fibres, leur orientation permettent de moduler à la carte les propriétés mécaniques des matériaux composites, pour obtenir des matériaux allant de matériaux fortement anisotropes à des matériaux isotropes dans un plan.

1.2.1.2 Composites à particules

Un matériau composite est un composite à particules lorsque le renfort se trouve sous forme de particules. Une particule, par opposition aux fibres, ne possède pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion, la diminution du retrait, etc. Dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer les caractéristiques.

1.2.1.3 Composites structuraux

La fabrication d'un renfort peut se faire avec des fibres dispersées au hasard ou orientées dans une ou plusieurs directions. Des axes de renforcement peuvent être définis par le croisement de fils (le tissage). Des structures 3D ont également été développées afin d'améliorer le renforcement du matériau et d'apporter une solution aux problèmes de délaminage.

- **Les stratifiés**

Un stratifié est constitué d'un empilement de monocouches ayant chacun une orientation propre à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié.

En jouant sur l'ordre et l'orientation de ces couches, il est possible d'adapter finement les propriétés mécaniques du stratifié aux sollicitations extérieures, et donc d'atteindre un haut niveau d'optimisation en mettant la matière là où elle est le plus utile.

- **Les Composites tissés**

Dans ces structures, les fibres sont tressées ou alignées en "câbles" nommés torons ou simplement fils, comptant chacun quelques centaines ou milliers de fibres. Ces fils sont ensuite tissés selon des motifs plus ou moins sophistiqués, les motifs du tissu peuvent être extrêmement variés selon les caractéristiques voulues du matériau.

- **Les sandwiches**

Matériaux composés de deux semelles (ou peaux) de grande rigidité et de faible épaisseur enveloppant une âme (ou cœur) de forte épaisseur et faible résistance. L'ensemble forme une

structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande légèreté en flexion et c'est un excellent isolant thermique.

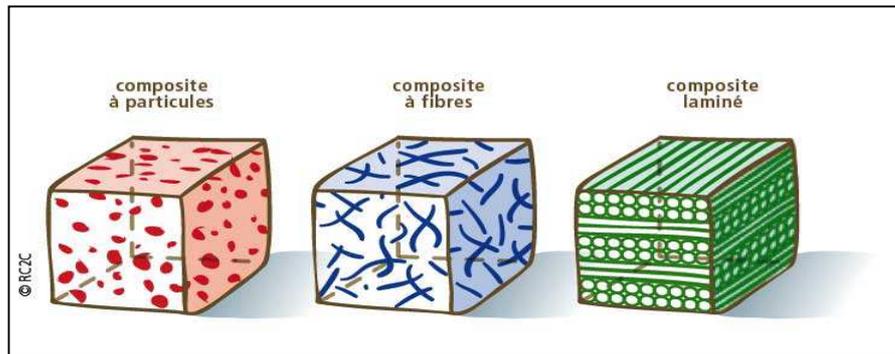


Figure I.3 Schéma d'un matériau composite.

1.2.2 Selon la nature des constituants

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés et divers renforts sont associés à ces matrices. Seules certaines associations entre matrices et fibres sont possibles et ont actuellement un usage industriel, d'autres faisant l'objet d'un développement dans les laboratoires de recherche.

1.2.2.1 Les composites à matrices organiques (CMO) qui constituent, de loin, les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle.

1.2.2.2 Les composites à matrices céramiques (CMC) sont réservés aux applications de très haute technicité et travaillant à haute température comme dans les domaines spatial, nucléaire et militaire.

1.2.2.3 Les composites à matrices métalliques (CMM).

1.3 Les matrices

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune à un domaine particulier d'utilisation [3]. Les matrices ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau. Elles doivent être en outre assez déformables et présenter une certaine compatibilité avec le renfort pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés

mécaniques assez élevées. La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur la figure 1.4.

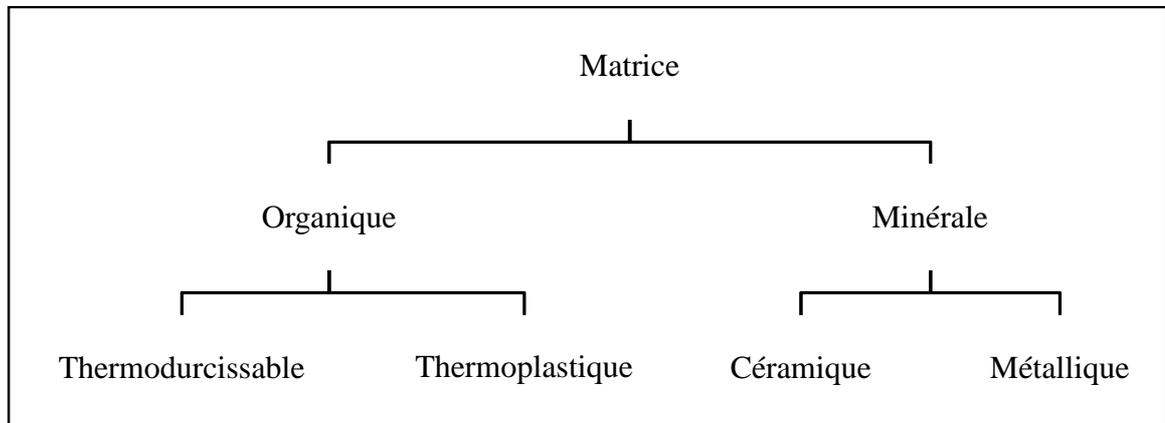


Figure 1.4 Types de matrice [4].

1.3.1 Les thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des chaînes polymères reliées entre elles par de faibles liaisons, elles se présentent sous forme solide (granulés, plaques...) qu'on met en forme en les ramollissant par chauffage, puis en les solidifiant par refroidissement. Ils représentent 80% des matières plastiques consommées en Europe en 2000 ; les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle) qui est utilisé dans la fabrication des tuyauteries, le poly (acétate de vinyle) que l'on trouve dans les colles et adhésifs, le polyéthylène dont on se sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles ou les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boîtes alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans la composition des contenants alimentaires, etc. Leur recyclabilité et leur thermo-réversibilité constituent l'un des grands avantages qui prend de plus en plus d'importance de nos jours [5].

1.3.2 Les thermodurcissables

Les thermodurcissables sont des polymères qui ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois mais possèdent des propriétés mécaniques et thermomécaniques élevées par rapport aux thermoplastiques [4]. Ils se présentent sous forme liquide visqueux et que l'on met en forme en déclenchant une réaction chimique de polymérisation par ajout d'un durcisseur, ce qui entraîne une solidification. Les thermodurcissables représentent 20 % des matières plastiques consommées en Europe en 2000. Les plus connus sont les polyesters insaturés (vinyle ester, les

dérivés allyliques, les polyesters condensés, etc.), les résines époxydes, les résines de condensation (les phénoliques, les aminoplastes, etc.)[5].

Ils offrent beaucoup d'avantages fondamentaux importants par rapport aux thermoplastiques tels que la résistance à la fatigue et à l'impact, la longévité et la résistance à la corrosion.

Tableau I.1 Caractéristiques de quelques résines [5].

	ρ (Kg/m ³)	E(GPa)	σ (MPa)
Polypropylène	900	1,1 – 1,4	20-35
Polyamides	1140	1,2-2,5	60-85
Resines Polyesters	1200	2,8-3,5	50-80
Resines époxydes	1100-1500	3-5	60-80
Résines de condensation	1200	3	40

1.3.3 Les résines en céramique

Les matrices céramiques sont composées d'un ou plusieurs métaux combinés à un élément dont le plus courant est l'oxygène comme par exemple Al_2O_3 (Alumine), SiO_2 (Silice), MgO (Magnésie). Beaucoup moins répandus que leurs homologues à matrice organique en raison d'un coût élevé, les CMC s'adressent aux applications à très hautes températures. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie spatiale et l'aéronautique militaire, ainsi que pour la conception d'organes haut de gamme comme des disques ou plaquettes de freins [6]. Les céramiques possèdent de nombreux atouts pour de telles applications : elles peuvent résister à des températures très élevées, sont plus légères que de nombreux métaux, et présentent une bonne stabilité chimique. Malheureusement, leur grande fragilité limite fortement leur domaine d'utilisation.

1.3.4 Les résines métalliques

Composites à matrice en métal sont des matériaux qui combinent la dureté des métaux et la rigidité de la céramique. Ce type de résines est utilisé comme liant dans des applications nécessitant un matériau aux bonnes propriétés spécifiques et possédant une bonne tenue en température. A l'heure actuelle, ces applications restent peu nombreuses et sont limitées aux secteurs de pointe à cause du coût de mise en œuvre et de la complexité d'imprégnation. Les matrices les plus utilisées à ce jour sont les alliages d'aluminium. Les fibres utilisées sont le carbone et les fibres céramiques [7].

1.4 Les renforts

Souvent sous forme de fibres, le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température ou les propriétés électriques. Les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre [5].

Les renforts constitués de fibres se présentent sous les formes suivantes : linéique (fils, mèches), tissus surfaciques (tissus, mats), multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel) [4]. La classification des types de renforts couramment rencontrés est indiquée sur la figure 1.5.

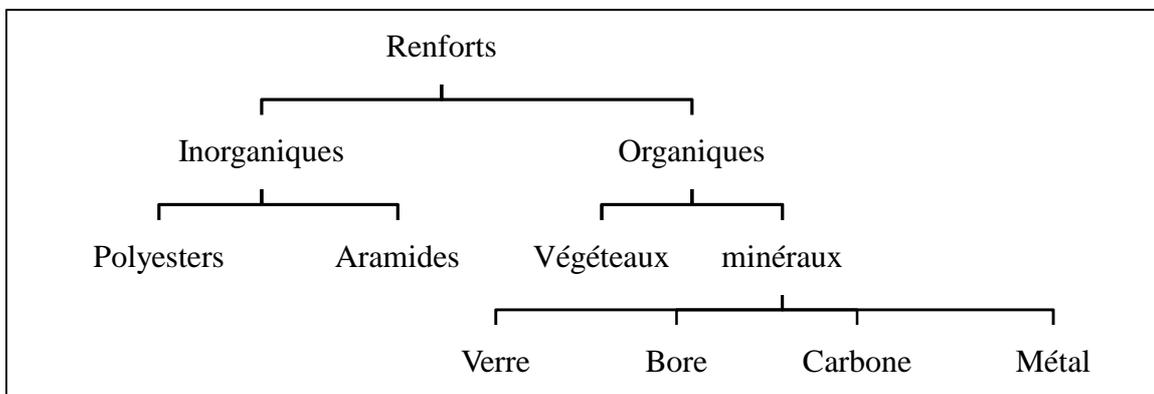


Figure 1.5 Types de renfort [4].

1.4.1 Les fibres de verre

Les fibres de verre ont un excellent rapport performance-prix qui les placent de loin au premier rang des renforts utilisés actuellement dans la construction de structures composites. Ces derniers présentent un module de traction faible, mais une résistance en traction intéressante [8]. Elles sont constituées de silicates et considérées comme des matériaux anisotropes.

1.4.2 Fibres de carbone

Les fibres de carbone sont des filaments minces faites de carbone élémentaire avec les structures qui changent de ceux du carbone amorphe à ceux du graphite cristallin.

Ces fibres sont élaborées à partir d'un polymère de base appelé précurseur, les propriétés chimiques et physiques des fibres de carbone finales dépendent fortement des qualités du précurseur [4].

Les fibres de carbone possèdent de très fortes propriétés mécaniques, leur résistance peut atteindre entre 200 et 300 GPa, elles sont souvent employées comme renfort dans les composites polymères rigides [9].

1.4.3 Fibres d'aramide

Les polyamides aromatiques qui contiennent les groupes aromatiques plus fortement que 85% s'appellent l'aramides, les fibres aramides connues sont le Kevlar. Elles ont des propriétés mécaniques élevées en traction comme les carbones mais leur résistance à la compression est faible. La faible tenue mécanique en compression est généralement attribuée à une mauvaise adhérence des fibres à la matrice dans le matériau composite. Pour y remédier, des enzymages des fibres peuvent être utilisés. L'utilisation de composites à fibres hybrides permet également de remédier aux faiblesses des composites à fibres aramides [8]. Des renforts hybrides de type verre – kevlar ou carbone – kevlar sont largement utilisés dans le domaine des loisirs (ski, raquette de tennis, etc.).

1.4.4 Fibres céramiques

Les matériaux composites de type céramiques sont souvent constitués de renforts et de matrice en céramique. Les fibres sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support. Ces fibres ont des applications où la température est très élevée entre 500°C et 2000°C. Ces matériaux sont utilisés notamment dans les parties chaudes des moteurs d'avions. Les fibres céramiques les plus utilisées sont :

- fibres de Carbure de Silicium.
- fibres de Bore.
- fibres de Bore carbure de silicium [8].

1.4.5 Autres types de fibres

Cette partie rassemble toutes les fibres qui restent, généralement ces fibres sont utilisées pour des applications spécifiques (papiers spéciaux, pour une bonne conductivité électrique). Elles possèdent des modules d'élasticités relativement faibles par rapport aux autres fibres déjà citées.

Les fibres concernées sont :

- **les fibres d'origine végétale** (cellulose, lin, chanvre, etc.) ;
- **les fibres d'origine minérale** (amiante, silice) ;
- **les fibres synthétiques** (tergal, nylon, etc.) issus des polyesters, de polypropylène ou de polyéthylène ;

- **les fibres métalliques** (acier, cuivre, aluminium) qui sont utilisées souvent avec des matrices métalliques.

Ces fibres sont appréciées pour diverses raisons par exemple [5] :

- leur prix de revient assez bas ;
- leur haute capacité d'isolation thermique,
- leur bonne conductivité thermique et électrique ;
- leur propriété d'isolation acoustique ;

1.4.6 Charges et additifs

Les charges, généralement sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou liquides, sont incorporées à la résine pour renforcer les propriétés mécaniques. Elles peuvent être minérales, organiques (végétales ou synthétiques) ou métalliques, et s'utilisent en générale de la même façon que dans les plastiques "traditionnels". Des charges non renforçantes peuvent être également utilisées pour diminuer le coût des matrices. Des additifs, de type colorant ou agent de démoulage sont largement utilisés lors de la conception des structures constituées de matériaux composites [4].

1.5 Avantages et inconvénients des composites

Les composites sont préférés à d'autres matériaux parce qu'ils offrent des atouts liés à :

- leur légèreté ;
- Grande résistance à la fatigue ;
- Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion
- Insensibilité aux produits chimiques ;
- Possibilité de prendre plusieurs formes (pièces complexes) ;
- Bonne tenue au feu (attention aux dégagements toxiques) ;

Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- La sensibilité à la chaleur ;
- la gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte [3].

1.6 Mise en œuvre des matériaux composites

Le but de ce paragraphe n'est pas de détailler les différentes techniques d'élaboration des matériaux composites mais de les présenter dans leur globalité et de préciser dans quels cas elles

sont utilisées. Il existe plusieurs méthodes pour élaborer et mettre en forme les composites qui peuvent être regroupées en catégorie [5] :

- **par extrusion** ; très utilisée avec les thermoplastiques ;
- **par imprégnation** ; utilisée souvent avec les tissus et les fils ;
- **par dépôt** ; pour les composites en sandwichs.

Ces techniques sont souvent suivies d'un moulage qui définit les formes du matériau. Le moulage peut être réalisé de plusieurs façons :

- **par compression** ; (à froid ou à chaud, par injection de résine) : c'est une méthode utilisée pour les composites à fort taux de renfort pour obtenir des pièces avec des formes profondes et délicates.
- **Sous pression** ; (au contact, à injection simultanée) : c'est la méthode la plus simple permettant l'obtention de pièces en grande série et à bas prix. Le taux de renfort est toutefois limité.
- **Sous vide**, pour des pièces de petites et moyennes séries
- **En continu**; les pièces obtenues sont planes ou ondulés, les composites en sandwichs sont souvent préparés par cette technique
- **Par pultrusion** qui intervient d'habitude après imprégnation des fibres (fils, stratifiés, tissus), les profils obtenus sont rectilignes ou en courbes à section constante. Cette technique donne des matériaux à caractéristiques mécaniques assez élevées.
- **Par centrifugation** : technique réservée pour les formes cylindriques (tubes, tuyaux).
- **Par enroulement filamentaire** (circonférentiel, hélicoïdal) permettant la conception de pièces cylindriques et sphériques avancées. La proportion de fibres dans le composite est assez élevée ce qui donne de hautes caractéristiques mécaniques. Par contre, cette méthode est très coûteuse.

La conception d'un matériau composite dépend du choix de ces deux composants de base (matrice et fibres) qui varie en fonction des applications spécifiques qui lui sont envisagées, ce qui le différencie fortement des matériaux classiques. Toute fois il est très nécessaire de prendre en compte les propriétés interfaciales entre les composants.

2. LES BIOCOMPOSITES

De nos jours, le développement de biomatériaux attire de plus en plus les chercheurs et les industriels. Vu leurs nombreux avantages, ils entrent en forte compétition avec les matériaux traditionnels déjà existants sur la marché.

Un biocomposite est un matériau composite dont l'une des parties au moins, renfort ou matrice, est issue de ressources renouvelables. Un schéma de ces catégories de composites est présenté dans la figure I.6.

Dans ce mémoire, nous nous intéressons uniquement aux biocomposites "vert-vert", autrement dit dont la composition est à 100% bio-sourcé : une matrice en biopolymère et un renfort en fibres naturelle. Le produit final est utilisé essentiellement dans le domaine de l'emballage ; un bioplastique. Ces Bioplastiques constituent une alternative renouvelable potentielle aux plastiques issus du pétrole, ils permettraient de réduire la pollution sur le long terme ainsi que notre dépendance aux combustibles fossiles. Généralement, ils se caractérisent par de bonnes propriétés mécaniques et thermiques qui dépendent fortement des constituants utilisés. De nombreux biopolymères possédant des propriétés physico-chimiques différentes sont disponibles, ce qui donne plusieurs types de bioplastiques qui ne sont donc pas toujours destinés aux mêmes usages et applications, en fonction de leur origine, ils acquièrent des caractéristiques bien définies qui les destinent préférentiellement à des applications particulières. Les bioplastiques peuvent être utilisés dans différentes applications, nous citons quelques unes :

- **Le secteur des emballages** : sous forme d'emballage alimentaire, sacs-poubelles, sacs de caisse, sacs fruits et légumes, couverts, gobelets, boîtes etc.
- **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...

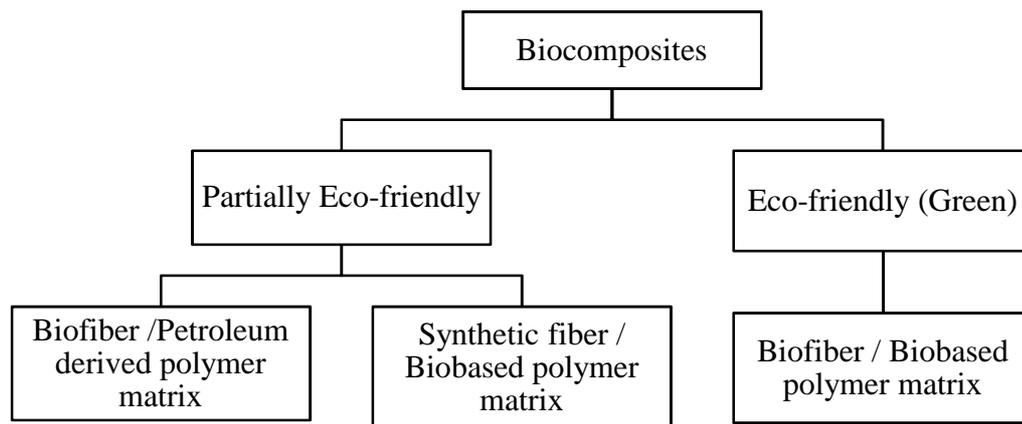


Figure 1.6 Classification des biocomposites [10].

2.1 Les biopolymères

Les biopolymères sont des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradables.

Un polymère est un enchaînement de motifs simples appelés monomères qui peuvent être identiques ou non. Le nombre de motifs monomères constituant la macromolécule est appelé degré de polymérisation. Les polymères sont en général polymoléculaires, c'est à dire qu'ils sont composés de mélanges de molécules de tailles différentes. Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui sont aptes à subir un processus de décomposition sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, sous l'action enzymatique des micro-organismes [11].

Il est très important de différencier un biopolymère ou **polymère biosourcé** qui est issu de ressources renouvelables et un **polymère biodégradable** qui peut être issue d'origine pétrochimique pouvant être biodégradé.

Les polymères biodégradables ou biopolymères peuvent être produits à partir de ressources renouvelables et fossiles. Les polymères biodégradables peuvent être divisés en 4 familles différentes [12, 13].

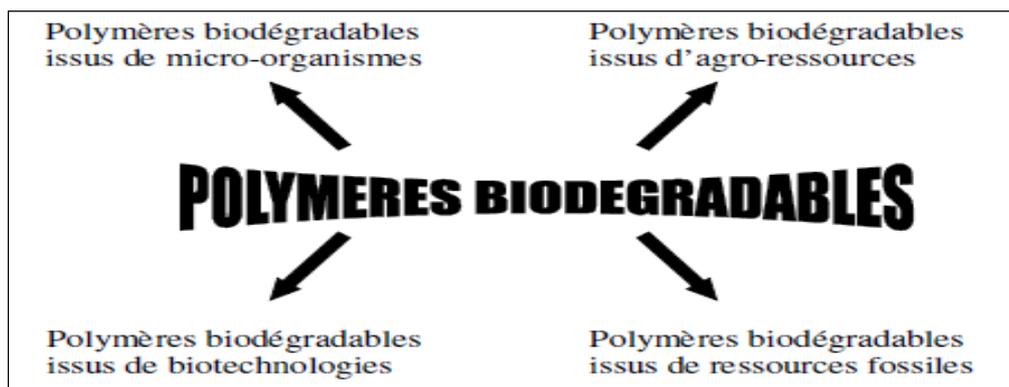


Figure I.7 Les différentes familles de polymères biodégradables.

2.1.1 Issus d'agro-ressources

Ces biopolymères, aussi appelés agro-matériaux, sont des macromolécules naturelles compostables et renouvelables. Ils sont issus de plusieurs types d'agro composés tels que les polysaccharides ou les lignines. La plupart d'entre eux peuvent être mis en œuvre à l'état natif ou plastifié, utilisés en tant que charge ou modifiés par des réactions chimiques.

Le développement de ce type de biopolymères a pour but de remplacer les polymères thermoplastiques de grande diffusion tel que les polyoléfines, le poly(chlorure de vinyle), le polystyrène, etc.

Les principaux avantages des biopolymères peuvent être résumés comme suit :

- neutralité en termes de cycle CO₂ ;
- gestion de fin de vie facilitée par le compostage ;
- panel varié de biopolymères disponibles commercialement,
- transformables par les processus de mise en œuvre traditionnels (extrusion, gonflage, injection, thermoformage [13]).

2.1.1.1 Les polysaccharides

Ils peuvent être d'origine, végétale (cellulose, amidon, pectines, alginates...) ou animale (chitine et chitosane). Les plus courants sont l'amidon et la cellulose, qui sont des macromolécules glucidiques [3, 5, 13].

2.1.1.2 La cellulose

La cellulose est le biopolymère le plus abondant sur notre planète. C'est l'élément constitutif du bois et également un constituant majoritaire du coton et des fibres textiles telles que le lin, le chanvre, le jute ou la ramie. En fonction de l'origine botanique, les quantités de cellulose contenues dans la plante peuvent varier de 40 à 95% par rapport à la matière première sèche. Elle

est principalement utilisée pour la production du papier mais aussi en tant qu'élément renforçant dans les matrices polymères. A cause des interactions très fortes entre les chaînes, la cellulose non modifiée est fortement cristalline et insoluble, ne permettant pas d'être employée comme matériau thermoplastique.

D'ailleurs lors du chauffage, sa décomposition thermique a lieu avant l'assouplissement du matériau. En revanche, après substitution des groupes hydroxyles par des groupes plus volumineux et moins polaires, la cellulose modifiée peut être utilisée. L'addition de plastifiants permet ensuite d'obtenir un matériau plastique.

2.1.1.3 L'amidon

L'amidon est le second composé glucidique bio-synthétisé après la cellulose mais c'est la principale source d'énergie pour la vie animale et donc pour l'homme. Il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles telles que les céréales (30-80% de la matière sèche), les légumineuses (25-50% de la matière sèche) et les tubercules (60-90% de la matière sèche).

Dans le but de son utilisation dans les matériaux composites, l'amidon peut subir les mêmes types de modification que la cellulose (chimique, physique, physico-chimique et même enzymatique). Il ne diffère de la cellulose que par l'arrangement moléculaire et la taille des chaînes. Sa forte production dans le monde et ses caractéristiques font de lui un produit intéressant dans le secteur des matériaux composites, il entre de nombreuses applications : adhésifs et colles, textiles, bâtiment, lubrifiants, agrochimie...

L'amidon peut être converti en matériau thermoplastique qui offre une alternative intéressante aux polymères synthétiques pour sa facilité de dégradation, cependant sa sensibilité à l'humidité limite quelques applications. Les propriétés et les applications de l'amidon et ces dérivés thermoplastiques seront amplement traités dans le chapitre II.

2.1.1.4. Les lignines

Les lignines représentent les seconds agro-matériaux les plus abondants sur la planète, après les polysaccharides. Avec la cellulose et les hémicelluloses, elles entrent dans la constitution du bois. Sa proportion dans le bois varie entre 15 et 30%. En considérant le bois comme un matériau composite, 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, elle crée une barrière

morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires.

Toutes les lignines, indépendamment de leur origine et de leur mode d'obtention, sont des solides amorphes bruns, avec des températures de transition vitreuse allant de 70 à 170°C selon leur structure et leur masse molaire. La disponibilité des lignines provient actuellement principalement de l'industrie papetière (co-produit) et plus précisément de la délignification des bois ou plantes annuelles pour l'extraction de la cellulose. Pour valoriser ce sous-produit papetier, il existe plusieurs démarches. Les lignines peuvent être incinérées et donc fournir de l'énergie (99% des lignines). Elles peuvent également être utilisées pour la production de vanilline ou pour la fabrication de fibres de carbone. Les lignosulfonates trouvent des applications en tant qu'agent dispersant, liant, plastifiant ou complexant. Elles peuvent aussi être utilisées comme charges ou additifs dans des matrices de polymères synthétiques.

2.1.1.5 La chitine et le chitosane

En parlant des polysaccharides très fréquemment utilisés, on ne peut pas omettre la famille formée par la chitine et le chitosane. Ce sont des polysaccharides aminés.

La chitine est, après la cellulose, le polysaccharide le plus répandu dans la nature. Elle a été découverte en 1811. C'est un produit naturel extrait de carapaces des crustacés ou de plumes de calmars, elle existe sous trois formes polymorphiques différentes selon sa structure cristalline, la chitine α qui est la plus abondante et la plus stable, la chitine β métastable et transformable à la forme α lors de sa dissolution et la chitine γ .

Le chitosane est obtenu en éliminant suffisamment de groupes acétyles ($\text{CH}_3\text{-CO}$) de la chitine pour permettre à la molécule d'être soluble dans la plupart des acides dilués. Dans le domaine médical, ces polymères (le chitosane en particulier) sont utilisés comme hémocompatibles. Ils sont employés comme peau artificielle (bioactif = accélération de cicatrisation) car ils sont généralement bien supportés par les tissus biologiques, fil de suture bio-résorbables en raison de leur résistance et de leur flexibilité ; ou encore comme lentilles de contact. Dans l'industrie chimique, on les retrouve dans la composition des engrais en agriculture et aussi dans les pesticides. Ils sont très efficaces dans le traitement des eaux polluées par les métaux lourds.

2.1.1.6 Les protéines

Une protéine est une macromolécule composée par une ou plusieurs séquences d'acides aminés liées entre elles par des liaisons peptidiques, des protéines telle que la caséine (protéine du lait) ou encore le gluten sont également utilisés en tant que biopolymères. Elles sont facilement transformables en films, c'est l'exemple la gélatine et la caséine. La gélatine est très utilisée pour

des films destinés aux emballages pharmaceutiques sous forme de tablettes et de capsules, mais aussi dans la fabrication des films photographiques. Les protéines trouvent leurs principales applications dans la formulation des adhésifs et des peintures. Mais, elles sont aussi à la base de matériaux (souples ou rigides) présentant des propriétés barrières à l'oxygène et aux gaz carboniques non négligeables avec cependant une perméabilité très accrue à l'humidité.

Le principal inconvénient de leur utilisation comme matériaux biopolymères réside dans le prix de revient élevé du produit fini.

2.1.2 Issus de micro-organismes

Ces polymères sont issus de la fermentation par des bactéries. Il s'agit de la fabrication in situ de polymères qui s'accumulent dans le cytoplasme de certaines bactéries placées en condition de fermentation. Les principales matières premières sont les sucres et l'amidon. Certaines de ces bactéries permettent l'obtention de cellulose dite bactérienne mais le Poly β -Hydroxy Butyrate (PHB) est le plus connu des polymères bactériens. C'est un polyester biotechnologique hautement cristallin avec des températures de fusion (180°C) et de transition vitreuse (4°C) similaires aux polymères usuels tels le polypropylène. Ces propriétés thermoplastiques des polyhydroxyalcanoates (PHAs) ont été mises en évidence au début des années 60. Elles varient d'un matériau rigide et fragile à un matériau élastique, ce qui limite son utilisation dans le domaine de l'emballage. Mais au même temps, ils suscitent beaucoup d'attention pour leur potentiel d'application dans le domaine biomédical et pharmaceutique.

2.1.3 Issus de biotechnologies

Ces polymères peuvent être considérés pour certains comme des biopolymères. Ils sont tous obtenus par voie fermentaire. Leur synthèse est réalisée par des réactions de polycondensation entre les diacides et les diols ou par polymérisation [5]. Le plus connu des poly (α -hydroxy acide) est l'acide poly lactique (PLA) provenant de la polymérisation du monomère acide lactique lui-même issu de fermentation bactérienne de ressources renouvelables. Cette fermentation bactérienne ne peut se produire que dans le vin ou dans les produits laitiers.

Le PLA est généralement obtenu à partir des sucres ou d'amidon de maïs, il possède un point de fusion entre 170 et 180°C et une température de transition vitreuse autour de 53°C. Ses applications étaient limitées dans un premier temps au domaine médical en raison de sa biocompatibilité et de sa non-toxicité mais aujourd'hui, il est désormais disponible à l'échelle commerciale et très utilisé dans le domaine de l'emballage [13]. Une étude plus détaillée sur ce biopolymère sera rapportée dans le chapitre II.

2.1.4 Issus de ressources fossiles

Les polymères d'origine synthétique sont produits à base de ressources fossiles telles que le pétrole. Le principe général consiste à synthétiser un polymère contenant des liaisons labiles (ester ou amide) facilement dégradables dans un compost spécifique. Ils sont constitués de polyesters aliphatiques tels que le poly (ϵ -caprolactone) (PCL), de copolyesters aliphatiques tels que le poly(butylène succinate adipate) (PBSA) ou le poly(ester amide) (PEA) et de copolyesters aromatiques tel que le poly(butylène adipate téréphtalate) (PBAT) [2, 13].

2.1.4.1 Polyester aliphatique (PCL)

Le PCL est obtenu par polymérisation avec ouverture de cycle du monomère ϵ -caprolactone en présence d'initiateurs alcooliques de type alcoolate d'aluminium. Ce monomère est essentiellement produit par synthèse chimique bien qu'il puisse également être obtenu par voie microbienne. Il présente l'avantage d'être hydrolysable dans l'environnement et les produits formés sont consommés par les micro-organismes. Il présente une bonne résistance à l'eau, aux solvants et au chlore. Il présente un faible point de fusion (58 - 60°C) et une faible viscosité ce qui fait de lui un matériau facile à mettre en œuvre. Il est utilisé pour le revêtement de surface des polyuréthanes, en tant qu'adhésif ou pour les cuirs et tissus synthétiques. Il sert également comme renfort pour les chaussures et les attelles orthopédiques ainsi que pour la fabrication de sacs, sutures et fibres compostables entièrement biodégradables. Il est aussi très largement utilisé pour la plastification du PVC.

2.1.4.2 Copolyester aliphatique

Un des copolyesters aliphatiques est le poly(butylène succinate adipate) ou PBSA, Il est issu de la condensation de glycols avec des acides dicarboxyliques aliphatiques . Il apparaît comme un matériau souple et déformable à température ambiante. Il présente une grande stabilité mécanique et offre quelques similarités avec le PE pour ses applications et sa résistance thermique. Il est utilisé pour la fabrication de tees de golfs, cônes routiers, capsules pour cosmétiques, couverts, peignes, brosses... .

2.1.4.3 Copolyester aromatique

Dans la famille des copolyesters aliphatiques-aromatiques, on trouve le poly(butylène adipate-co-téréphtalate) ou PBAT. Il est résistant, imperméable aux liquides, polyvalent et facilement transformable par les techniques conventionnelles de mise en œuvre. Il se biodégrade en 60-90 jours. Ses applications sont les sacs poubelle, les couverts jetables, les films agricoles, l'emballage et un grand nombre d'applications textiles : produits agricoles, textiles médicaux.

2.2 Les fibres naturelles

Les fibres naturelles sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, la paille et l'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.

Sous le terme (fibres naturelles) se trouvent des fibres organiques, d'origine végétale (cellulosique) et animale (protéinique), et des fibres minérales telles que l'amiante.

Ces fibres sont biodégradables et renouvelables et très intéressantes comme renfort dans un matériau composite. Il est certain que les fibres naturelles n'ont pas les mêmes propriétés mécaniques que les fibres artificielles mais elles demeurent très efficaces dans certaines applications spécifiques.

D'après le tableau I.2 qui présente quelques caractéristiques de ces fibres artificielles et naturelles, ces derniers se défendent très bien et peuvent même rivaliser avec les fibres artificielles.

Tableau I.2 Propriétés mécaniques des différentes fibres [14].

Fibres	Masse volumique (g/cm ³)	Diamètre (µm)	Module de traction (MPa)	Module de Young (GPa)	Elongation à la rupture (%)
Jute	1,3-1,45	20-200	393-373	13-26,5	7,1-8
Lin	1,5-3	-	45-1100	27,6	2,7-3,2
Chanvre	-	-	690	-	1,6
Ramie	1,5	-	400-938	61,4-128	1,2-3,8
Sisal	1,45	50,200	468-640	9,4-22	3,1-7
Palme	-	20-80	413-1627	34,5-82,51	1,6
Coton	1,5-1,6	-	287-800	5,5-12,6	7,1-8
Coir	1,15	100-450	131-175	4,1-6	15-40
Fibres de verre	2,5	-	2000-3500	70	2,5
Fibres d'acier	2,5	-	4570	86	2,8
Aramide	1,4	-	3000-3150	63-67	3,3-3,7
Fibres de carbone	1,7	-	4000	230-240	1,4-1,8

D'un point de vue purement mécanique, les fibres artificielles sont intéressantes puisque leurs propriétés en flexion, en traction et en impact sont pratiquement toujours supérieures aux autres

fibres. Cependant, dans certaines applications, comme par exemple en emballage, le but est d'avoir un matériau assez résistant mais qui ne soit pas nécessairement le meilleur dans la liste des fibres : avoir des propriétés mécaniques suffisamment bonnes tout en réduisant les coûts. C'est dans ce domaine que les fibres naturelles peuvent être beaucoup plus intéressantes que les fibres artificielles, puisqu'elles sont moins dispendieuses. Il y a également tous les aspects environnementaux dont il faut tenir compte. Les fibres naturelles ont habituellement un bilan net de CO₂ moins important que les fibres artificielles, elles consomment moins d'énergie, sont biodégradables et endommagent moins les appareils de mise en forme que la fibre de verre ou de carbone [14].

2.2.1 Classification de fibres

On peut subdiviser les fibres naturelles en trois grands groupes selon leur origine [15].

- **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.

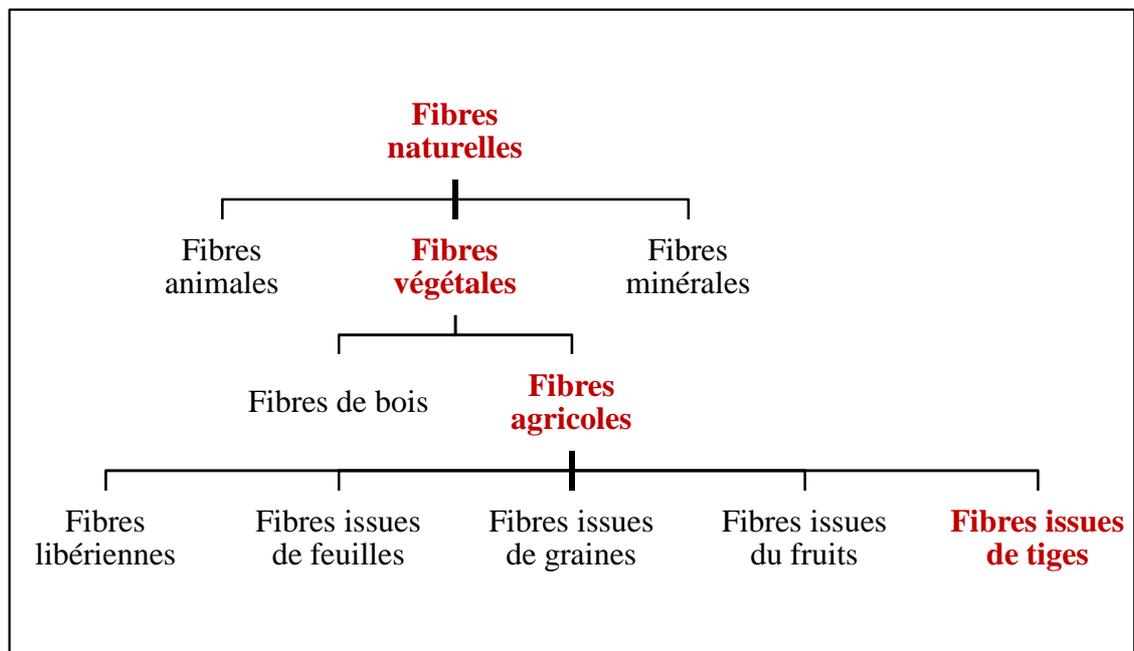


Figure I.8 classification des fibres [15].

Les principales catégories de fibres agricoles sont :

- **Fibres libériennes** : extraites de la partie extérieure de la tige (lin, chanvre, jute, ramie...)

- Fibres extraites des feuilles : fibres de sisal, de bananier, de palmier...
- Fibres extraites de poils séminaux des graines : fibres de coton,...
- Fibres extraites de l'enveloppe du fruit : fibres de coco...
- Fibres extraites des tiges ou des troncs : paille de blé, de riz, d'orge ou d'autres cultures.

2.2.2 Structure d'une fibre

En première approche, une fibre végétale est assimilable à un matériau composite renforcé par des fibrilles de cellulose. La matrice est principalement composée d'hémicellulose et de lignine. Les fibrilles de cellulose sont orientées en hélice suivant un angle nommé angle micro fibrillaire. Habituellement, dans un matériau composite, le taux de renfort et l'orientation des fibres conditionnent les caractéristiques élastiques et à rupture. De même, dans une fibre végétale, les propriétés physiques des fibres naturelles sont principalement déterminées selon la composition chimique et physique, la structure, le pourcentage de cellulose, l'angle micro fibrillaire, la section et le degré de polymérisation.

En simplifiant, pour un pourcentage de cellulose donné, plus l'angle micro fibrillaire sera faible et plus la rigidité et la résistance de la fibre seront élevées ; plus l'angle micro fibrillaire sera important et plus l'allongement à rupture sera important [16].

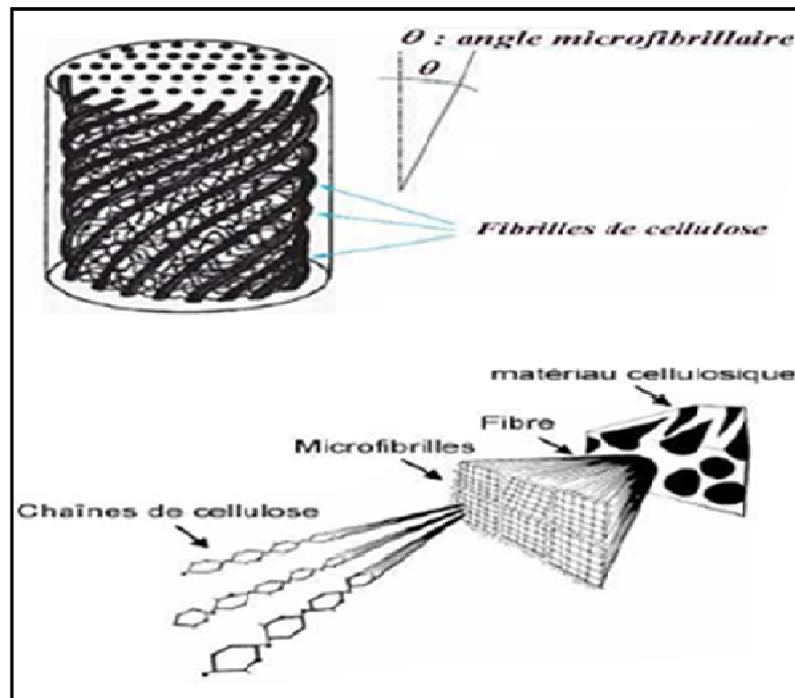


Figure I.9 Schéma de principe de la structure d'une fibre végétale [16].

2.2.3 Composition d'une fibre

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale.

Comme nous l'avons vu précédemment les composés les plus majoritaires sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines et les lignines. Ces différents constituants sont agencés de manière très complexe.

Dans le bois, la cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre. Les parois extérieures de la fibre sont composées principalement de lignines et d'hémicelluloses et les lamelles de jonction inter fibres sont composées presque uniquement de lignine. Un réseau supplémentaire de pectines augmente la complexité de la matrice. Le réseau polysaccharidique peut également être solidifié par un réseau secondaire de protéines [16].

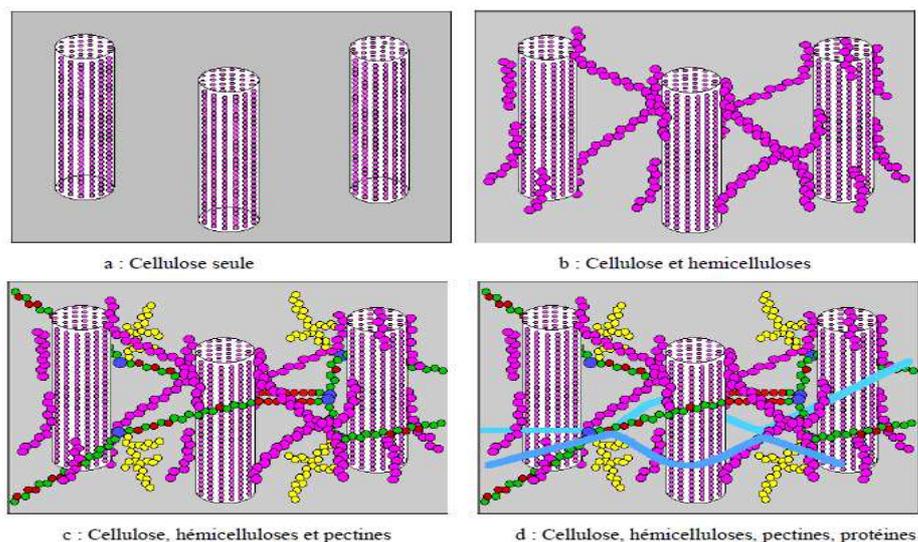


Figure I.10 Représentation schématique d'une fibre de bois [17].

2.2.3.1 La cellulose

La cellulose est le constituant principal de la masse végétale, c'est une macromolécule constituée par une très longue chaîne stéréorégulière composée de maillons de glucose $C_6H_{12}O_6$. Le motif de répétition est le dimère cellobiose. Le nombre de motifs de répétition ou le degré de polymérisation varie suivant l'origine. La cellulose possède une structure fibrillaire et partiellement cristalline, les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes totalement désordonnées. Toutes les propriétés de la cellulose sont étroitement corrélées à la forte densité des liaisons hydrogène qui se développent entre les chaînes. Les interactions moléculaires sont fortes et assurent l'essentiel de la cohésion tout en empêchant la pénétration des réactifs. Grâce à sa grande cohésion, la cellulose est insoluble dans la plupart des solvants [18]. La cellulose est de nature très hydrophile. Le remplacement d'une

partie des interactions inter-chaînes par des liaisons hydrogène entre la cellulose et l'eau provoque une plastification du matériau et donc une diminution de ses caractéristiques mécaniques.

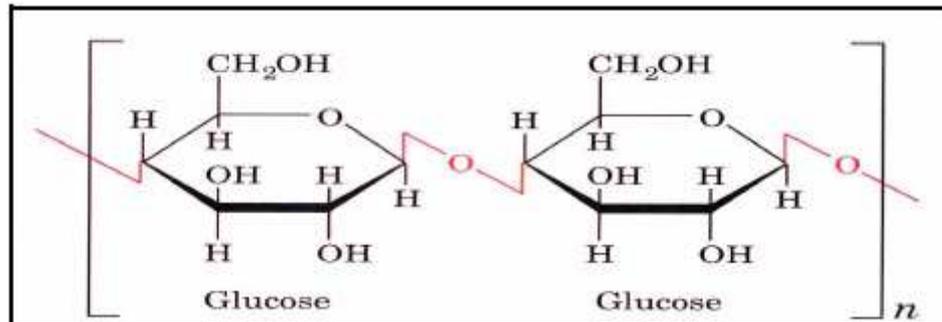


Figure I.11 Représentation de la chaîne de cellulose [17].

2.2.3.2 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.12). 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 [17].

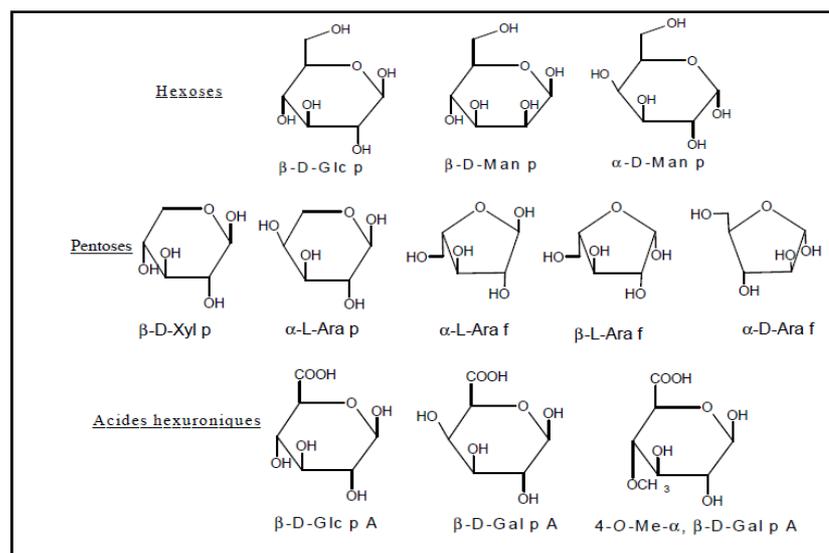


Figure I.12 Principaux glucides constituant les hémicelluloses [17].

2.2.3.3 La lignine

La lignine est une macromolécule extrêmement hétérogène composée de polymères aromatiques. Sa proportion dans le bois varie entre 15 et 30%.

La lignine est une molécule à trois dimensions composée d'unités de phényle propane provenant de la polymérisation radicalaire de trois alcools phénylpropénoïques (l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique), dont la structure dépend également de l'espèce végétale.

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, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires [18].

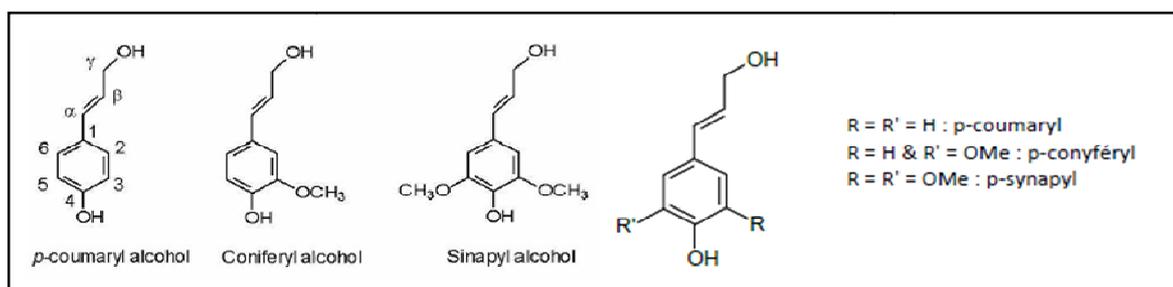


Figure I.13 modèle lignine et les principaux alcools précurseurs.

2.2.3.4 La pectine

Les pectines jouent un rôle capital dans l'architecture de la paroi végétale. Ces substances pectiques sont présentes avec des proportions variées dans la plupart des végétaux (environ 1% dans le bois). Elles jouent le rôle de ciment intercellulaire et contribuent à la cohésion des tissus végétaux [17].

Sur le plan structural, les pectines sont une famille de polysaccharides complexes qui contiennent un enchaînement d'unités d'acide α -D-galacturonique liées entre elles par des liaisons α (1-4), interrompu par la présence d'unités L-rhamnopyranose.

Les pectines portent aussi des substances non sucrées, essentiellement le méthanol, l'acide acétique, l'acide phénolique et parfois des groupes d'amide. L'estérification des résidus d'acide galacturonique avec le méthanol ou l'acide acétique est une caractéristique qui joue un rôle très important sur les propriétés physicochimiques des pectines particulièrement sur la formation de gel [18].

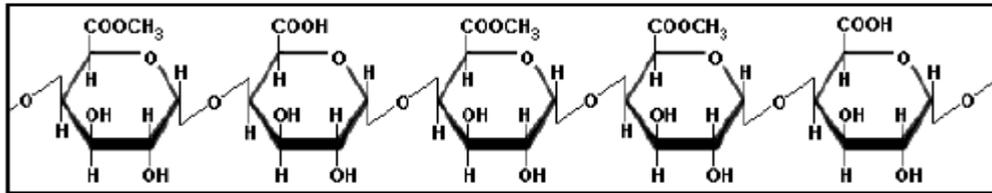


Figure I.14 structure de la pectine [17].

2.2.3.5 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.

2.2.4 Intérêt de l'utilisation des fibres naturelles

D'une manière générale, l'utilisation des fibres naturelles comme renfort de matériaux composites se justifie pour:

- valoriser une ressource locale dans des pays peu industrialisés, les composites à fibres naturelles ouvrant de nouveaux débouchés aux produits agricoles ;
- développer des matériaux et des technologies prenant en compte les impacts sur l'environnement. Les fibres naturelles sont des matériaux de qualité qui se fabriquent et se recyclent naturellement sur terre depuis des millions d'années (matériaux biodégradables et renouvelables par culture).

Les principaux avantages des fibres naturelles (Tableau I-3) sont leur coût, leur légèreté, leur disponibilité et leurs propriétés mécaniques spécifiques élevées. Grâce à un compromis idéal rigidité/résistance/légèreté, les composites renforcés par des fibres végétales concurrencent efficacement les matériaux traditionnels contenant des charges ou fibres minérales [16].

Tableau I.3 Principaux avantages et inconvénients des fibres végétales comme renforts de matériaux composites.

Avantages	Inconvénients
Faible coût	Absorption d'eau
Propriétés mécaniques spécifiques importantes (Résistance et rigidité)	Faible stabilité dimensionnelle
Biodégradabilité	Biodégradabilité

Non abrasif pour les outillages	Faible tenue thermique (200°C à 300 °C max)
Neutre pour l'émission de CO2	Fibres anisotropes
Demande peu d'énergie pour être produite	Variation de qualité en fonction de lieu de croissance, de météo
Pas de résidu après incinération	Pour des applications industrielles, demande de la gestion
Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres	Renfort discontinu
Bonne isolation thermique et acoustique	
Ressource renouvelable	

3. NOTIONS DE BIODEGRADATION

3.1 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 H₂O, CO₂ et/ou CH₄, 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 [5] :

- **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.

3.2 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 [20]:

- 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.

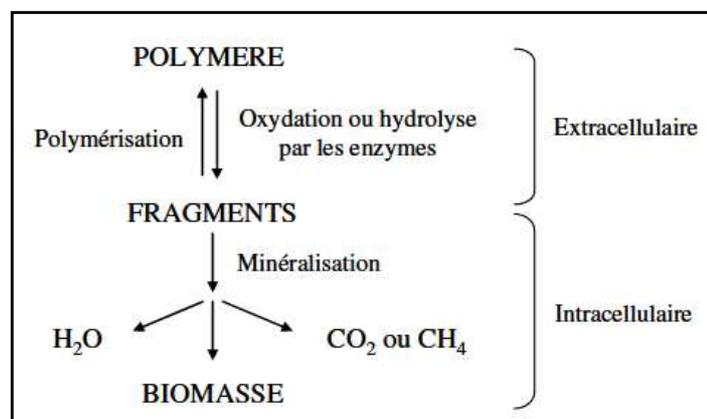


Figure I.15 Deux étapes du processus de la biodégradation [20].

3.2.1 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...

3.2.1.1 Les 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 [19,20] :

- **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.

3.2.1.2 Les 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 [20].

3.2.2 Grandeurs permettant une évaluation de la biodégradation

- **Le changement d'aspect du matériau** : Ceci consiste à observer la colonisation microbienne à la surface du polymère et à examiner les modifications macroscopiques (fragmentation, érosion,...) et/ou microscopiques (modification de la morphologie) de celle-ci. Les techniques utilisées sont notamment les microscopies optiques, électroniques ou à force atomique.

- **La perte de masse :** L'évolution de la masse est mesurée en fonction du temps.
- **L'évolution des propriétés thermiques et mécaniques :**
L'évolution des propriétés thermiques (T_g , T_f ...) et mécaniques telles que la résistance à la traction, l'allongement à la rupture, etc. sont des mesures indirectes de la biodégradation d'un polymère. Ces méthodes permettent d'estimer des degrés de biodégradabilité par rapport aux propriétés d'origine du matériau.
- **La distribution des masses molaires :**
Cette distribution peut être mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Cette méthode est analytique et permet d'affiner la compréhension des mécanismes de dégradation.
- **La consommation en oxygène :**
C'est une méthode directe de mesure de l'activité biologique en présence du matériau. Elle nécessite néanmoins de bien connaître les mécanismes biochimiques impliqués afin de différencier les consommations en oxygène liées à la biodégradation du matériau de celles liées à d'autres processus (oxydation chimique, ...).
- **L'émission de CO₂ :**
Cette autre méthode directe de mesure de l'activité biologique est sans doute la plus utilisée à l'heure actuelle. Produit lors de la minéralisation du matériau, le CO₂ est en effet assez facilement détectable par spectroscopie infrarouge ou par chromatographie. Il est toutefois important de souligner que la totalité du carbone provenant du polymère n'est pas transformée en CO₂. En effet, une partie sera utilisée à d'autres fins par la biomasse (reproduction, stockage d'énergie, ...). Le rendement de transformation du carbone en CO₂ n'est donc pas de 100%. Dès lors, le CO₂ produit doit être ramené à la quantité de CO₂ totale qui aurait pu être produite à partir de l'échantillon. Le degré de biodégradation est alors exprimé comme un pourcentage du CO₂ théorique total.

CONCLUSION

L'analyse de cette recherche bibliographique a mis en évidence que la tendance d'utiliser des matériaux issus de matières renouvelables s'est étendu sur le marché des composites qui ne cesse de croître. Actuellement l'utilisation de biopolymères et de fibres naturelles connaît un grand succès dans de nombreux secteurs d'activité qui intègrent ces nouveaux matériaux dans la conception de leurs produits : le médical, le sport, l'automobile, l'énergie verte, etc.

Dans ce travail, notre attention porte essentiellement sur l'intégration des biocomposites dans le domaine des bioplastiques qui représentent une alternative intéressante aux plastiques issus de la pétrochimie. Nous avons essayé également de souligner les principaux atouts des biocomposites, notamment : le caractère biodégradable, renouvelable, abondant et recyclable qui peut facilement combler leurs désavantages liés à leurs faibles propriétés mécaniques et les mettre en réel compétition avec les matériaux composites traditionnels.

CHAPITRE II

Matériaux et systèmes étudiés

INTRODUCTION

L'élaboration de substances biodégradables requiert une bonne connaissance des matériaux utilisés, pour cela la première partie de ce chapitre fera l'objet d'une étude approfondie des deux polymères choisis ; l'amidon et l'acide polylactique (PLA), leurs structures, leurs différentes propriétés ainsi que leur comportement au cours de procédés de transformations. Tandis que la deuxième partie est consacrée à l'étude de fibres végétales utilisées pour le renforcement. Ces dernières ont été extraites d'une plante dont peu de recherches ont été faites et qui est l'arroche maritime (*Atriplex Halimus*), de ce fait il s'est avéré nécessaire de décrire cette plante et d'exposer ces différentes caractéristiques.

1. L'AMIDON

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé d'unités glucose $C_6H_{12}O_6$. C'est la principale matière glucidique de réserve pour les végétaux et un constituant essentiel de l'alimentation humaine. Il représente une fraction pondérale importante de matières agricoles telles que les céréales (30 à 80 % de matières sèche), les tubercules (60 à 90%) et les légumineuses (25 à 50 %). C'est la plus importante source de glucides de l'alimentation humaine, il peut être produit principalement à partir du maïs ou d'autres cultures telles que la pomme de terre, le blé, l'orge, le riz et les légumes (pois, lentilles...) [21].

L'amidon est contenu dans les cellules des plantes sous forme de granules libres comme dans la pomme de terre où il se trouve dans le cytoplasme des cellules. Dans ce cas, son isolation est relativement simple : la plante est broyée provoquant la rupture des cellules, les granules libérés sont lavés à l'eau et laissés sédimenter à partir du "lait d'amidon" obtenu puis séchés. Pour les céréales, l'amidon est inclus dans une matrice protéinique qui nécessite un processus de séparation plus complexe. En effet, les graines doivent subir, avant le broyage, un ramollissement préalable dans des conditions bien définies telles que la température, le temps et le pH [13].

1.1 La structure de l'amidon natif

Les granules d'amidon sont des particules blanches, semi-cristallines, insolubles dans l'eau à température ambiante et dont la taille varie entre 2 et 100 μm . La taille et la forme des granules sont spécifiques de chaque espèce végétale. Les constituants de l'amidon sont essentiellement représentés par des polyholosides (98 à 99 %), et la fraction non glucidique (1 à 2 %) étant donc minoritaire [22].

L'amidon est composé principalement de deux homopolymères de glucose :

- l'amylose qui représente 5 à 30% de l'amidon.
- l'amylopectine qui représente 70 à 95% de l'amidon.

Les proportions respectives de ces deux constituants varient suivant l'origine botanique. L'amidon contient également d'autres matières non polysaccharidiques dans des proportions très faibles : des lipides, des protéines et des matières minérales.

Le Tableau II.1 présente les différents constituants de l'amidon natif selon l'origine botanique, ainsi que certaines caractéristiques physicochimiques.

Tableau II.1 Composition et caractéristiques physico-chimiques de différents types d'amidon [22].

		Lipides (%)	Protéines (%)	Cendre (%)	phosphore (%)
Céréales	Maïs	0,63	0,30	0,10	0,003
	Maïs cireux	0,23	0,10	0,10	0,05
	Blé	1,12	0,33	0,10	0,05
	avoine	1,3	0,24	-	-
	Orge	1	0,11	-	0,03
	Riz	1,04	-	-	-
Tubercules	Pomme de terre	0,009	0,05	0,3	0,04
	Manioc	0,1	0,1	0,3	-
Légumineuses	Pois lisse	0,18	0,19	0,05-0,22	0,04
	Pois ridé	-	0,23	0,11	0,03
Fruits	Banane	-	0,32	-	0,02
	Pomme	-	0,1	-	0,03

1.1.1 L'amylose

L'amylose est un polymère constitué d'unités D-glucose liées par des liaisons de type α -(1,4). À l'état natif, il contient de 500 à 6000 unités glucose selon l'origine botanique réparties en plusieurs chaînes. Son degré de polymérisation moyen (DP) est de l'ordre de 500 et qui correspondant à une masse molaire moyenne en poids M_w comprise entre $10^5 - 10^6$ g/mol. Certaines chaînes d'amylose peuvent être ramifiées par des liaisons α (1,6), cependant le nombre

de ces liaisons est faible et celles-ci semblent être fréquemment situées près de l'extrémité réductrice [23].

Sa conformation et son mode de liaison lui permettent d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6 unités glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène intramoléculaires. Les groupements hydrophiles sont orientés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes vers l'intérieur, ce qui forme une cavité hydrophobe dans laquelle vont venir se loger les molécules complexées.

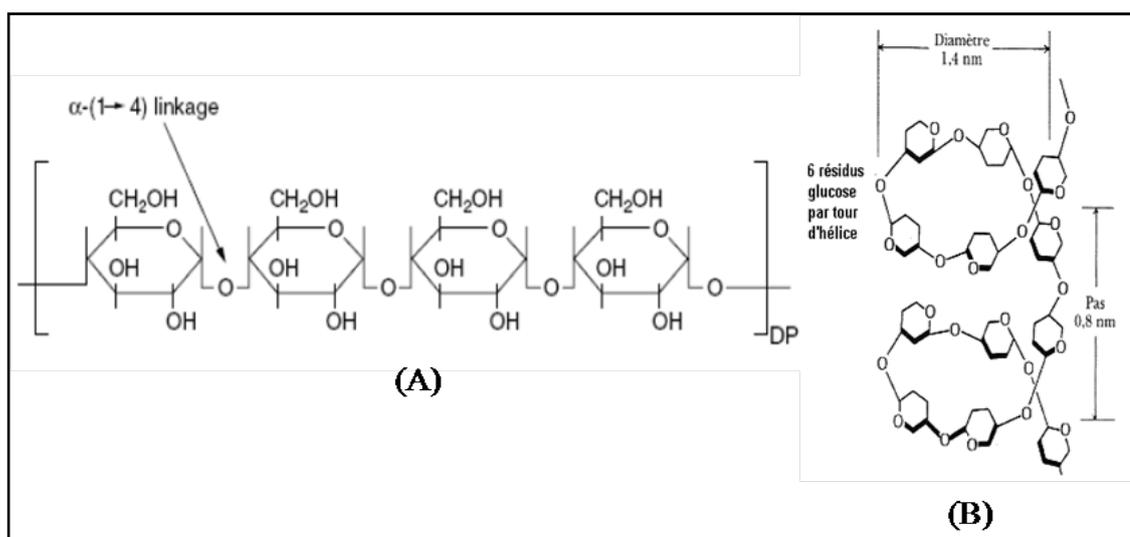


Figure II.1 (A) Structure chimique de l'amylose, (B) Hélice d'amylose [23].

1.1.2 L'amylopectine

L'amylopectine constitue 70 à 80 % de la fraction glucidique de l'amidon. Il s'agit d'une macromolécule relativement similaire à l'amylose. On y retrouve en effet les unités de D-glucose reliées entre elles par des liaisons α -(1,4), mais auxquelles viennent s'ajouter des chaînes reliées en α -(1,6) responsables des ramifications (Figure II.2) [23]. Cette structure peut être représentée par un ensemble de grappes de chaînes courtes (S) reliées entre elles par des chaînes plus longues (L) comme indiqué sur figure II.2 [24]. Les chaînes courtes de degré de polymérisation voisin de 15-20 forment les arborescences terminales, les chaînes longues (DP : 40-45) forment l'ossature de la molécule et les chaînes de DP supérieur à 60 et qui sont beaucoup moins nombreuses portent l'unique extrémité réductrice de la molécule. Les différences structurales dues à l'origine botanique portent essentiellement sur le rapport chaînes longues sur chaînes courtes : ce dernier est de l'ordre de 5 pour les amylopectines des tubercules [25], de 8 à 10 pour les amylopectines de céréales [26] et de légumineuses [27].

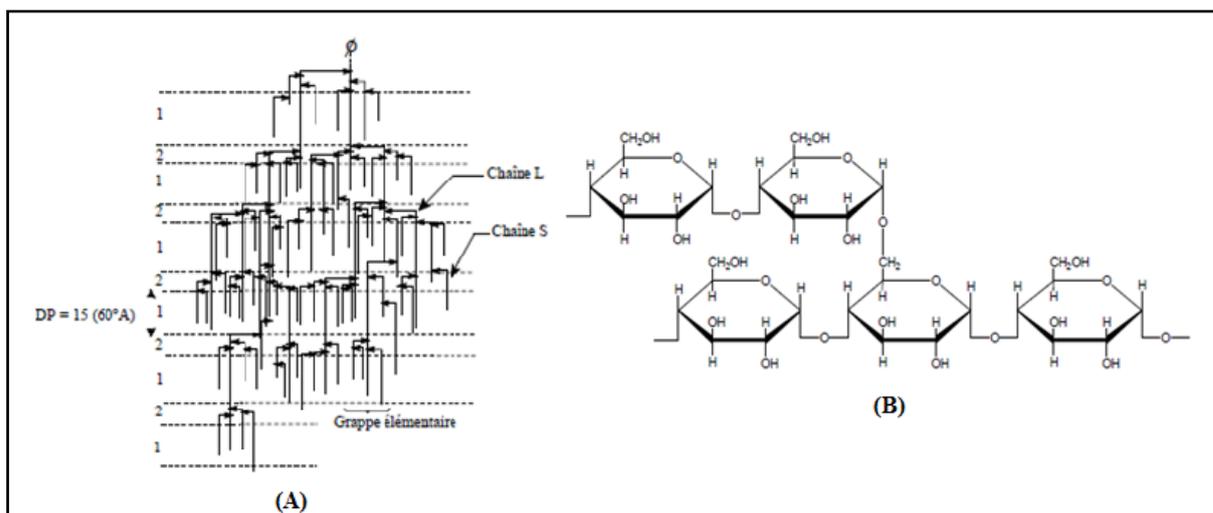


Figure II.2 (A) Structure chimique de l'amylopectine [24], **(B)** Chaîne ramifiée d'amylopectine [24].

1.2 La structure des granules d'amidon

L'amidon est stocké sous forme de granules dans les amyloplastes. Ces granules semi cristallins présentent une grande variété de forme et de taille fixées génétiquement et dépendant de sa teneur en amylose et en amylopectine [28].

Tableau II.2 Teneur en amylose et amylopectine des amidons de différentes sources botaniques [28].

		Amylopectine (%)	Forme	Amylose (%)
<i>Céréales</i>	Maïs normal	71-74	Polyédrique	28
	Blé	67,2 – 68,4	Lenticulaire, polyédrique	26
	Avoine	41,5- 43,3		27
	Orge	54,8 – 59,3	Lenticulaire	
<i>Tubercules</i>	Pomme de terre	65-85	Ellipsoïdale	-
<i>Légumineuses</i>	Pois lisse	30-43	Réniforme	35

Il est souvent possible de déterminer l'origine de l'amidon par simple examen microscopique qui permet d'observer des stries concentriques autour d'un point central appelé le hile. Ce dernier est le centre initial de croissance du grain d'amidon ou la région la moins organisée pouvant contenir une partie des constituants non glucidiques.

En lumière naturelle, les grains d'amidon secs sont blancs tandis qu'en lumière polarisée, les grains d'amidon se comportent comme des cristaux spiralés, déformés, à biréfringence positive. Ils présentent une « croix noire » appelée croix de Malte dont les branches se rejoignent au niveau du hile [29].

Pour l'amidon d'autres origines que le maïs (pomme de terre, pois,..) des couches concentriques autour du hile sont visibles après hydratation (figure II.3).

Le schéma proposé actuellement pour interpréter l'organisation du granule d'amidon est basé sur l'existence de lames dites semi-cristallines et de lames amorphes [30] et est présenté sur la figure II.4.

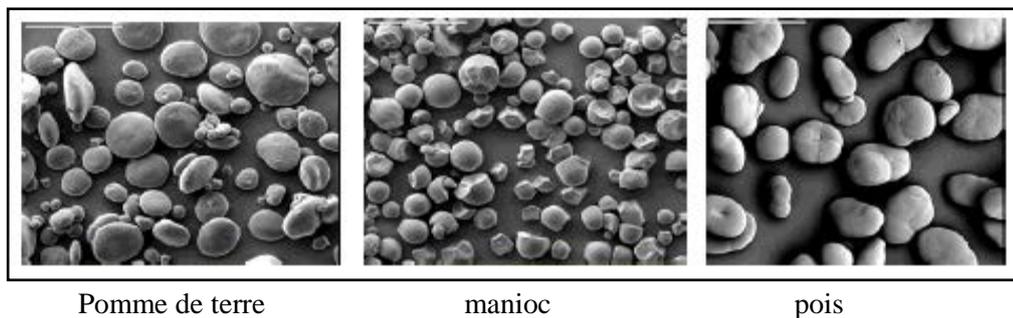


Figure II.3 Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (grossissement $\times 280$) [30].

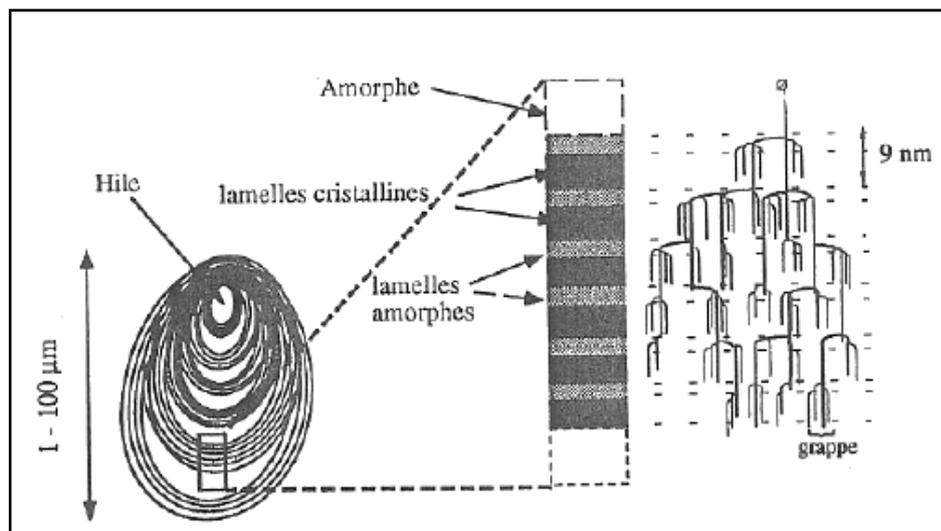


Figure II.4 Structure du granule d'amidon [31].

Quelle que soit l'origine botanique, le taux de cristallinité de l'amidon natif varie de 20 à 45%. Il possède plusieurs allomorphes : une structure monoclinique de type A, une structure orthogonale

de type B et une structure de type C. Les structures de type A et B sont illustrées sur la figure II.5a (type A) et II.5b (type B). Les points noirs représentent les molécules d'eau et les pointillés représentent les liaisons hydrogènes. Des interactions de Van Der Waals et des liaisons hydrogènes permettent de stabiliser la structure. En effet la structure dépend essentiellement de la proportion d'eau et de la taille des chaînes ; le type A est formé à partir de chaînes courtes alors que le type B est formé à partir de chaînes plus longues. Dans les granules d'amidon de type C, les cristallites de type B se retrouvent dans la partie interne des granules, alors que les cristallites de type A se retrouvent dans la partie externe [31].

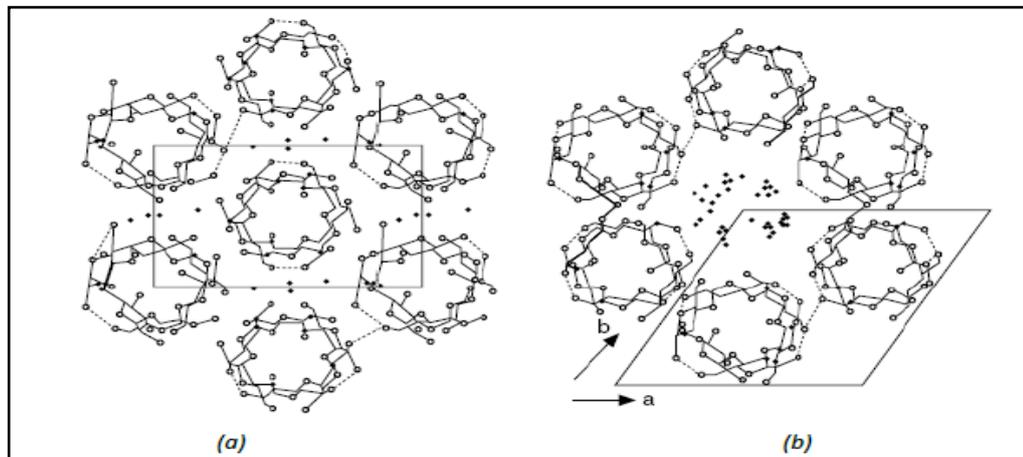


Figure II.5 Représentation de la maille cristalline d'amidon (a) de type A et (b) de type B [32].

La figure II.6 représente un résumé sur l'organisation complexe d'un granule d'amidon [33] ; retraçant les différents niveaux structurels du niveau moléculaire (10^{-9} m) jusqu'au niveau microscopique (10^{-5} m) :

a : Une unité de glucose.

b : Structure en hélice double.

c : Modèle d'une lamelle cristalline composée d'environ 100 hélices doubles.

d : Modèle de super hélice avec un pas de 9 nm et un diamètre de 18 nm.

e : Modèle de globule (les globules seraient plus petits dans les régions amorphes (région centrale) que dans les régions semi-cristallines).

f : Anneaux de croissance.

g : Granule d'amidon.

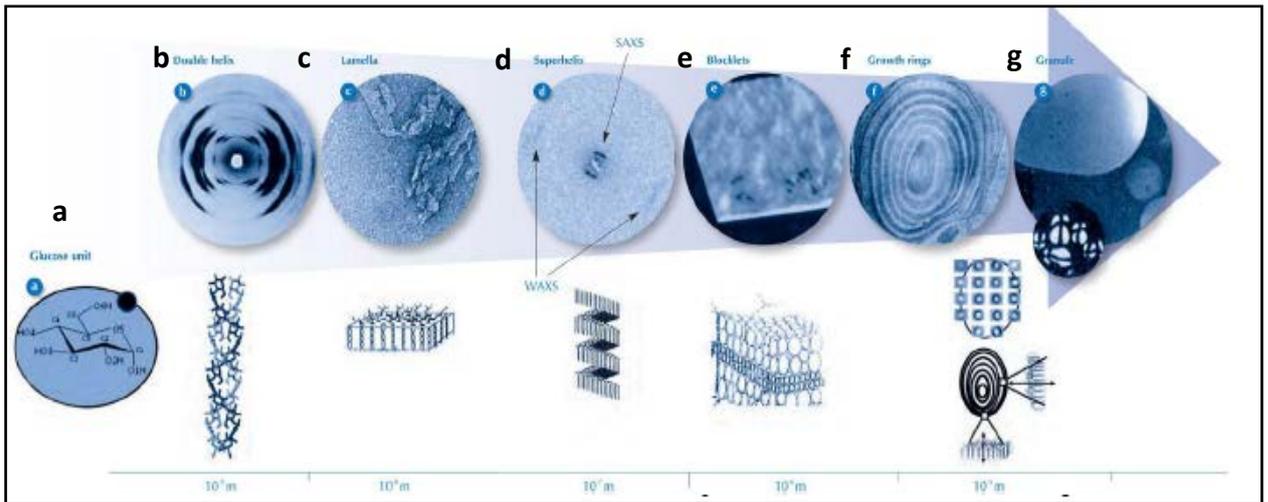


Figure II.6 le granule d'amidon : au niveau moléculaire (10^{-9} m), au niveau microscopique (10^{-5} m).

1.3 Transformation physique de l'amidon

L'amidon natif ne trouverait que peu d'utilisations dans l'industrie si on n'utilisait pas des traitements hydrothermiques ou thermo-mécaniques permettant de détruire sa structure granulaire. D'une façon générale, l'amidon absorbe très peu d'eau à la température ambiante, et son pouvoir gonflant est également faible. En présence d'un excès d'eau et dans des conditions de température optimales, le grain d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (gélatinisation) et se solubilise (empois). Au cours du refroidissement, il se transforme en gel (gélification). Ces traitements hydrothermiques sont couramment utilisés dans l'industrie papetière, alimentaire ou dans le cas des adhésifs. L'industrie agro-alimentaire a également développé une technique de transformation thermo-mécanique faisant intervenir la température, le cisaillement et une faible teneur en eau qui est la cuisson-extrusion.

1.3.1 La sorption

L'amidon possède un caractère très hydrophile, de ce fait son comportement dépend fortement de sa teneur en eau. Le phénomène de sorption s'explique par la fixation de molécules d'eau sur les groupements hydroxyles de l'amidon par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Dès le début de l'adsorption, l'eau rompt les liaisons faibles existant entre les groupements hydroxyles et établit des ponts par l'intermédiaire de liaisons hydrogène qui sont plus énergétiques. Cela a pour effet de dilater le réseau macromoléculaire.

1.3.2 La gélatinisation

Sous l'effet de chauffage, l'absorption d'amidon augmente fortement jusqu'à que les granules d'amidon s'effondrent et libèrent les chaînes d'amylose et d'amylopectine, formant ainsi une solution colloïdale : l'empois d'amidon ; c'est le stade de la gélatinisation. Lors de ce changement irréversible qui se produit à une température comprise entre 50 et 70°C, les grains d'amidon perdent leurs structures granulaires suite la disparition de la croix de Malte. La température de gélatinisation des grains d'amidon est influencée par des facteurs génétiques et environnementaux [34]. Le traitement thermique de l'amidon dans une quantité limitée d'eau fait gonfler les granules avec très peu de perte de matière soluble, et il se produit une gélatinisation partielle de l'amidon.

1.3.3 La rétrogradation

La rétrogradation est un terme qui désigne la réorganisation structurale des empois d'amidon au cours de l'abaissement de la température. Au cours du refroidissement, lorsque la concentration est suffisamment importante, l'amylose se réorganise et forme un gel opaque non réversible thermiquement. la gélification de l'amylose est plus rapide que celle de l'amylopectine qui est très lente et qui peut durer plusieurs semaines [35]. Il en résulte un phénomène de synérèse, avec une exsudation de liquide et une chute de viscosité. L'amidon passe d'un état amorphe, dispersé à un état insoluble, agrégé et cristallin. C'est un phénomène irréversible.

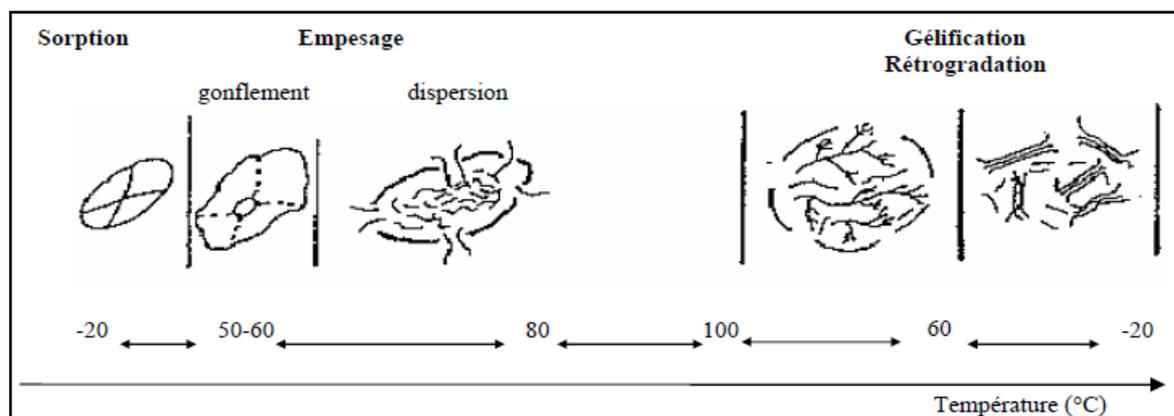


Figure II.7 transformation hydrothermique d'un grain d'amidon [36].

1.3.4 Les procédés de transformations

Industriellement, pour obtenir un amidon thermoplastique, des traitements hydro-thermiques et/ou thermomécaniques sont nécessaires. Deux techniques sont majoritairement utilisées pour la mise en œuvre de l'amidon : l'extrusion et le casting.

1.3.4.1 L'extrusion

C'est une technique classique et très utilisée lors de la transformation et de la mise en œuvre des matériaux polymères. Sous l'action combinée d'une énergie thermique (chauffage) et d'une énergie mécanique (rotation des vis), et grâce à l'ajout d'un plastifiant, l'amidon est progressivement transformé en un matériau visqueux et homogène.

Les variables du processus de cuisson-extrusion peuvent être divisées en deux catégories, celles qui sont fixées avant le début du processus et les variables qui peuvent être changées en cours de processus.

Dans la première catégorie, on trouve :

- le profil de vis ;
- la géométrie de la chambre de compression, espace entre l'extrémité des vis sans fin et la filière ;
- la forme et les dimensions de la filière.

Dans la seconde catégorie, les variables mécaniques qui peuvent être changées en cours de processus sont :

- La vitesse de rotation des vis ;
- La vitesse de rotation des vis du doseur qui détermine le débit d'alimentation ;
- La température du fourreau.

Toutes ces variables ainsi que le profil de température, la pression dans l'extrudeuse et le temps de séjour dans le fourreau doivent être précisément déterminées pour pouvoir préciser le type de traitement que la matière alimentaire va subir [37].

1.3.4.2 Le casting

C'est l'une des méthodes les plus utilisées pour former des films minces, l'amidon est chauffé au-delà de sa température de gélatinisation en présence d'un excès d'eau. Cette température dépend de l'origine botanique de l'amidon. A partir d'un mélange d'amidon et d'eau, la solubilisation s'effectue soit grâce à un réacteur type Brabender sous pression atmosphérique à une température de 90-95°C ou dans un réacteur haute pression sous atmosphère inerte à 120-140°C [38]. Puis la solution est coulée dans un moule et refroidie.

1.4 La plastification d'amidon

L'amidon sous forme de granules tel qu'il a été décrit dans la première partie de cette étude, ne trouve que très peu d'applications dans l'industrie. A l'état natif, il possède une température de

fusion supérieure à sa température de dégradation, phénomène lié à la densité des interactions hydrogène intermoléculaires. Il est ainsi nécessaire de transformer l'amidon natif en amidon thermoplastique grâce à des procédés conventionnels de mise en œuvre des matériaux polymères. Cette transformation s'effectue grâce à l'incorporation d'un plastifiant et à des traitements hydrothermiques et/ou thermomécaniques qui vont engendrer la destruction de la structure cristalline de l'amidon.

Comme nous pouvons le voir sur le schéma ci-dessous (figure II.8), le plastifiant (molécules bleues) va venir s'insérer par diffusion entre les chaînes d'amidon pour rompre les liaisons hydrogène inter-chaînes d'amidon et créer de nouvelles liaisons hydrogène amidon/plastifiant. Cela va ainsi grandement augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) et une diminution de la température de fusion (T_f). Ainsi en présence d'un plastifiant et d'un chauffage optimal, le granule d'amidon gonfle (sorption), se gélatinise (fusion des lamelles cristallines) et enfin se solubilise.

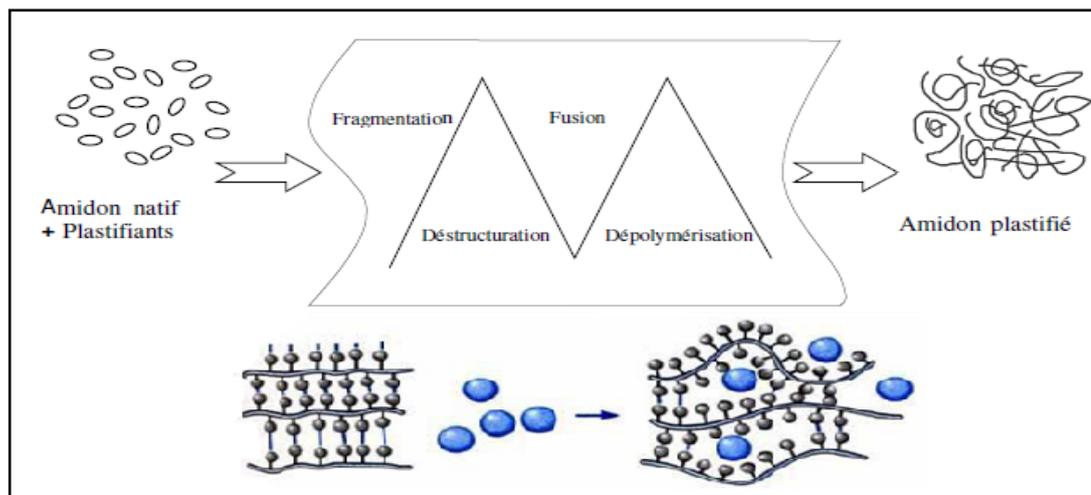


Figure II.8 schématisation du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire.

Un phénomène d'anti-plastification peut être également observé dans le cas de certains polymères, il a pour effet de diminuer l'allongement à la rupture et d'augmenter la contrainte lorsque l'additif est ajouté en trop faible quantité.

Ce comportement atypique a été bien remarqué pour les films amidon-glycérol ou il a été montré que lorsque la quantité de plastifiant dépasse 12%, l'élongation de films est contrôlée par la transition vitreuse qui engendre une plus grande mobilité des molécules. Mais lorsque la quantité de plastifiant est inférieure à la quantité critique (12%), des propriétés inhabituelles ont été observées. Le phénomène d'anti-plastification est illustré sur la figure II.9, où nous constatons

une diminution de l'allongement à la rupture pour une proportion en glycérol variant de 0 à 12% [39].

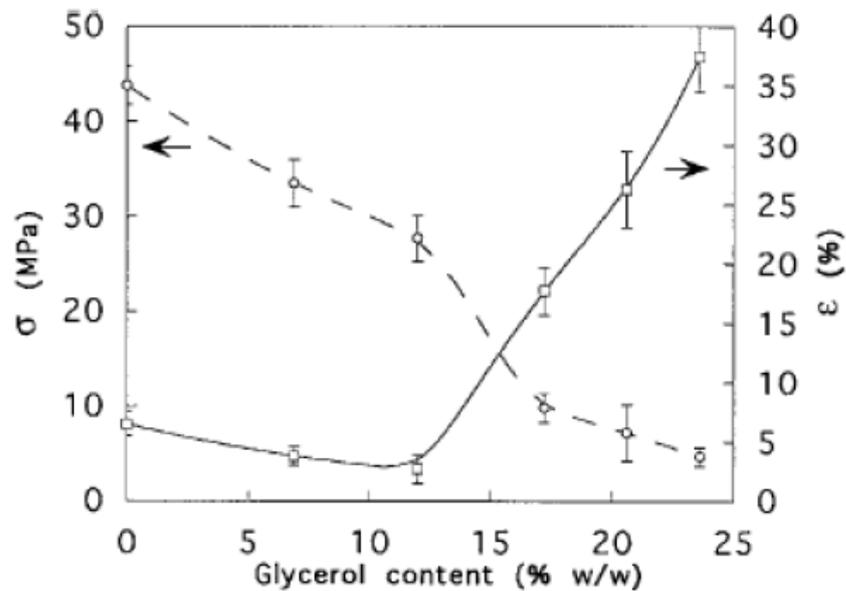


Figure II.9 Évolution de l'allongement à la rupture (ordonnée droite) et de la contrainte maximale (ordonnée gauche) en fonction de la proportion en glycérol [39].

1.4.1 Les plastifiants

L'efficacité d'agent déstructurant-plastifiant est testée sur son pouvoir de déstructuration des sphérolites des granules d'amidon natif. Si l'agent est efficace, les croix de Malte qui caractérisent les cristallites des grains d'amidon doivent disparaître. Par observation d'un système amidon-eau en lumière polarisée, il apparaît que l'eau est un plastifiant naturel de l'amidon étant donné son caractère hydrophile. L'addition d'eau permet de diminuer à la fois la température de fusion et la température de transition vitreuse.

Les plastifiants traditionnels sont des polyols comme le glycérol, le glycol, le sorbitol, poly(éthylène glycol), les sucres et l'éthanolamine [40,41]. La proportion de plastifiant et sa nature chimique influencent fortement les propriétés physiques de l'amidon thermoplastique.

En outre, l'amidon thermoplastique contenant une haute teneur en plastifiant peut parfois présenter une séparation de phase entre les deux composants.

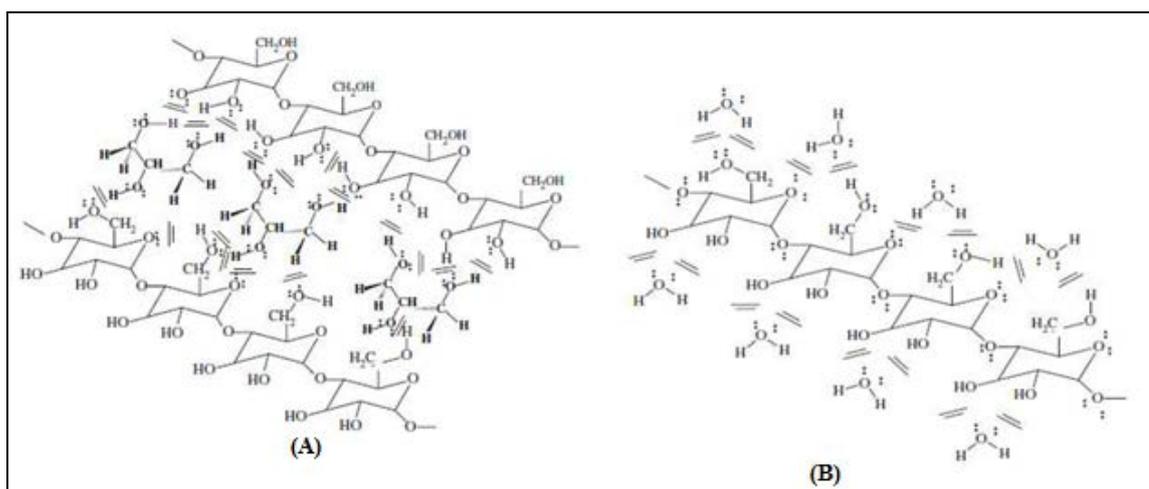


Figure II.10 (A) Interactions entre l'amidon et le glycérol, (B) entre l'amidon et l'eau.

1.4.2 Propriétés mécaniques d'amidon thermoplastique

A l'instar des polymères traditionnels, l'effet de plastifiants sur des films à base d'amidon se traduit généralement par une diminution du module d'élasticité et de la contrainte à la rupture, et par une augmentation de la déformation.

Il faut toutefois souligner que les propriétés mécaniques de l'amidon plastifié évoluent avec le temps, même sous humidité et température contrôlées, car le matériau subit des réorganisations structurales. Ce vieillissement, après mise en forme, se traduit par une diminution de l'élongation à la rupture et par une augmentation de la rigidité du matériau [42].

2. L'ACIDE POLYLACTIQUE

L'acide polylactique, désigné sous l'acronyme PLA provenant du terme anglais « *polylactic acid* », c'est une matière plastique créée par une synthèse classique, comme pour les matières plastiques synthétiques. Il s'agit en fait d'un polymère créé à partir du monomère d'acide lactique produit grâce à un processus de fermentation du glucose. Ce n'est qu'à partir des années 1990 que ce polymère connut un succès grandissant et fut produit industriellement. Il est devenu le premier polyester biosourcé fabriqué de manière industrielle en raison de la chute de ses coûts de production, de sa disponibilité commerciale et de ses applications potentielles.

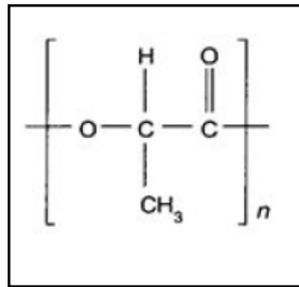


Figure II.11 Structure moléculaire du PLA

2.1 Structure

L'acide polylactique, ou polylactide, appartient à la famille des polyesters aliphatiques synthétisés habituellement à partir d'hydroxyacides. C'est un polymère thermoplastique qui peut être amorphe ou semi-cristallin selon la stéréochimie du squelette carboné. L'acide lactique possède un carbone asymétrique et peut donc exister sous la forme de deux stéréo-isomères : la forme lévo-lactique (L-) qui est présente dans de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature. Les deux stéréo-isomères peuvent être obtenus par les systèmes bactériens contrairement aux organismes mammifères produisant uniquement la forme (L-). Cependant, l'acide lactique obtenu par synthèse chimique conduit à un mélange racémique d'isomères (D-) et (L-). La figure II.12 présente ces deux isomères, la forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L (à plus de 99,5 %) [43].

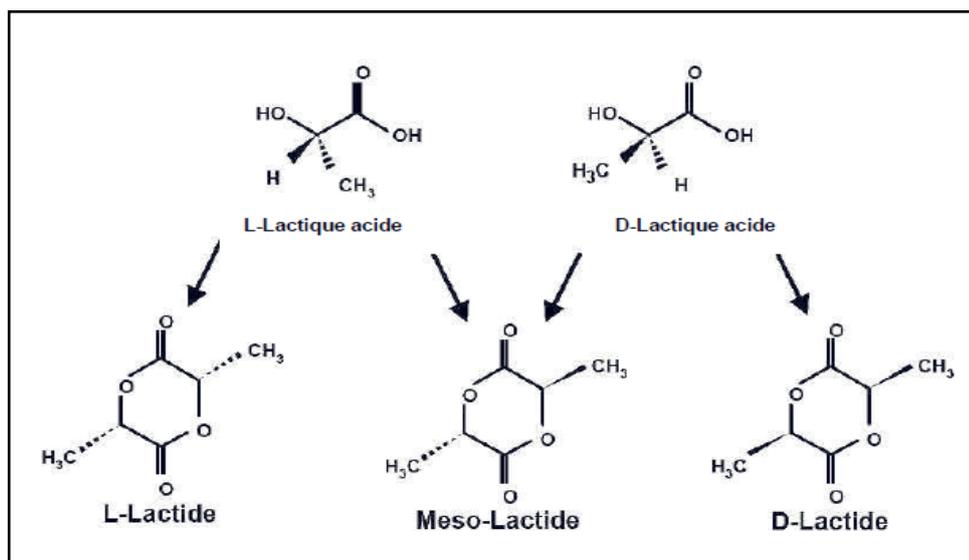


Figure II.12 Les trois isomères du Lactide.

2.2 Voies de synthèses

Deux méthodes de synthèse permettent d'obtenir du PLA industriellement, la plus ancienne consiste en une polycondensation directe d'acide lactique. Les oligomères obtenues contiennent des taux équivalents des deux formes isomères L et de D (50% en fraction molaire). En revanche, la deuxième méthode qui est la polymérisation par ouverture de cycle du lactide, permet d'obtenir un PLA de masse moléculaire contrôlée contenant un fort taux d'acide-L-lactique (99,5% en fraction molaire).

2.2.1 La polycondensation directe

Dans ce cas, le PLA est polymérisé en présence d'un catalyseur à pression réduite. Cette méthode est la moins chère, cependant, comme toute polymérisation par étapes, la polycondensation de l'acide lactique nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères dont la masse molaire est faible ($M_w < 20\ 000$ g/mol). L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans la formation d'eau durant l'étape de polymérisation qu'il faut éliminer du mélange réactionnel visqueux. La présence d'impuretés comme l'éthanol ou l'acide acétique provenant de la fermentation limite également la polymérisation [44]. De plus, la stéréorégularité ne peut pas être contrôlée pendant la polymérisation, conduisant ainsi à des polymères de faibles propriétés mécaniques [45]. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour remédier à ce problème, comme l'utilisation d'un agent couplant afin d'augmenter la longueur des chaînes du polymère [46], mais au dépend d'une augmentation du coût et de la complexité du procédé. Le rôle de ces agents couplant est de réagir avec le groupement hydroxyle (OH) ou les extrémités du groupe carboxylique du PLA.

L'eau peut être également éliminée par distillation azéotropique à l'aide d'un solvant organique et pendant un temps relativement long. Mais l'inconvénient de ce procédé est la toxicité provenant des catalyseurs résiduels ainsi que la dégradation et l'hydrolyse du PLA par ses résidus [44,47].

2.2.2 La polymérisation par ouverture de cycles (ROP)

C'est la voie la plus utilisée industriellement et qui permet d'accéder directement à des masses molaires élevées ($M_w \geq 100\ 000$ g/mol) [46, 48]. Elle peut être effectuée en solution, en masse, à l'état fondu ou en suspension, en fonction du type de catalyseur utilisé [45, 48]. Cette voie consiste, dans un premier temps, en la formation de l'acide lactique en lactide cyclique (3,6-diméthyle 1,4-dioxane 2,5-dione) par condensation de deux molécules d'acide lactique. Un

mélange de L-lactide, D-lactide et méso-lactide est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale (forme stéréo-isomère). La figure II.12 montre la structure chimique de ces trois lactides.

La deuxième étape consiste à une ouverture du cycle (polymérisation) en présence d'un catalyseur, le catalyseur généralement utilisé est le 2-éthylhexanoate d'étain appelé octanoate d'étain. Cette polymérisation (ROP) présente l'avantage de travailler en absence de solvant et permet d'avoir un PLA avec des masses molaires élevées [49, 50]. Nous obtenons fréquemment un mélange composé de 50 % de L-LA et de 50 % de D-LA ou la polymérisation du L-LA conduit à l'obtention d'un polymère semi-cristallin et la polymérisation du mélange racémique conduit à un polymère amorphe [47].

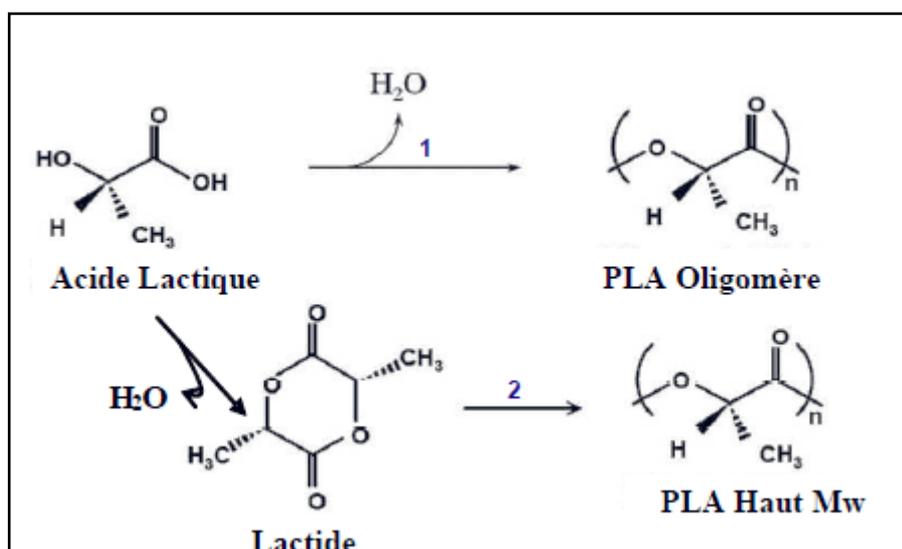


Figure II.13 Synthèse de l'acide polylactique (PLA) – (1: Polycondensation directe ; 2 : polymérisation par ouverture de cycle) [51].

2.3 Propriétés

L'acide polylactique est bien connu pour sa facilité de mise en œuvre, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité, il présente différentes propriétés chimiques et physiques en raison de sa chiralité. Ainsi, une large gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être obtenue en faisant varier la composition et la masse molaire du PLA. Dans cette partie, nous nous intéresserons aux propriétés thermiques, rhéologiques et mécaniques, ainsi qu'au vieillissement physique du PLA. La masse volumique du P(L-LA) se situe au alentours de 1,25–1,29 g/cm³ tandis que celle du P(D, LA) est de 1,27 g/cm³ [47].

Il est complètement soluble dans le chloroforme et dans d'autres solvants organiques comme : les fluorés, les chlorés, dioxane, furane, xylène, acétone etc [48,45]. La masse molaire du PLA varie entre 100 et 300 kg/mol. Sa résistance aux huiles et aux graisses ainsi que ses propriétés barrières aux arômes sont excellentes [50,52].

2.3.1 Propriétés thermiques

Les propriétés physiques du polylactide sont liées à la pureté énantiomérique des stéréocopolymères de l'acide lactique. Le PLA peut être totalement amorphe ou cristallin selon les taux de L- et de D- qui dictent sa structure moléculaire [44,47]. Les imperfections macromoléculaires sont responsables de la diminution du taux et de l'étendue de la plage de température de cristallisation du P(L-LA) [44].

Le degré de cristallinité dépend de plusieurs facteurs comme la masse molaire, l'histoire thermique, le procédé de mise en œuvre ainsi que la température et le temps de recuit [47]. Ainsi le P(L-LA) possède une température de transition vitreuse (T_g) comprise entre 55 °C et 65 °C, et une température de fusion (T_f) comprise entre 170 °C et 183 °C, tandis que le P(D,-LA) a une température de transition vitreuse de 59 °C environ [45,50].

Selon les conditions de préparation, le P(L-LA) cristallise en trois formes différentes (α , β et γ). La forme α est la plus stable avec une T_f de 185 °C comparé à la forme β qui fond à 175 °C. Cette dernière peut être obtenue pour des taux d'étirage et des températures élevés. La forme γ elle-même est constituée par la cristallisation épitaxiale [53,54]. La T_g du PLA dépend de la masse molaire, de la pureté optique (énantiomère) ainsi que de l'histoire thermique du polymère. En effet, la T_g augmente avec la masse molaire ainsi que le taux d'isomère L-lactide (fig. II.14). Un PLA avec une quantité élevée de motif L-lactide a une valeur de T_g plus élevée comparé à un PLA du même taux de D-lactide [55].

La température de fusion T_f du PLA est également fonction de la pureté optique du polymère, des paramètres de mise en œuvre ainsi que de la masse molaire. En effet, la T_f augmente avec la masse molaire [57], tandis qu'elle diminue (jusqu'à 50 °C) avec la présence d'unités méso-lactide dans la structure, en fonction de la quantité d'isomère D-lactide incorporée dans le polymère [46,58]. La figure II.15 montre la variation de la T_f en fonction du pourcentage d'isomère méso-lactide introduit dans le PLA.

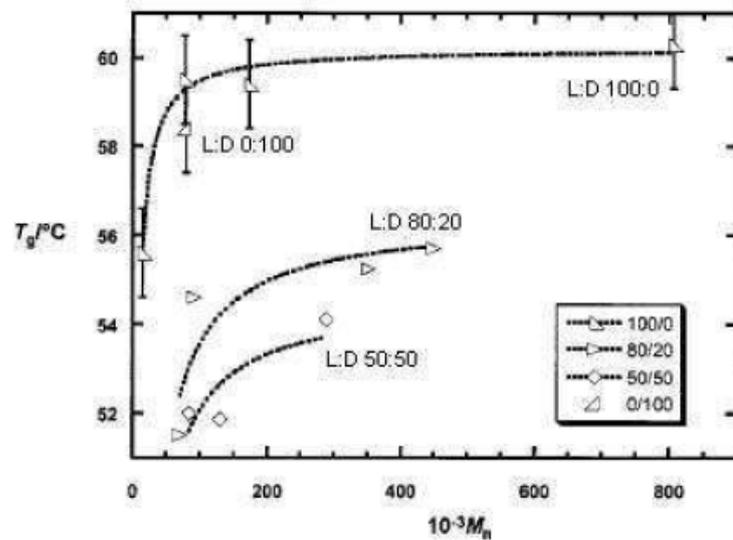


Figure II.14 : Température de transition vitreuse de PLA contenant différents taux d'isomères L en fonction de la masse molaire [56].

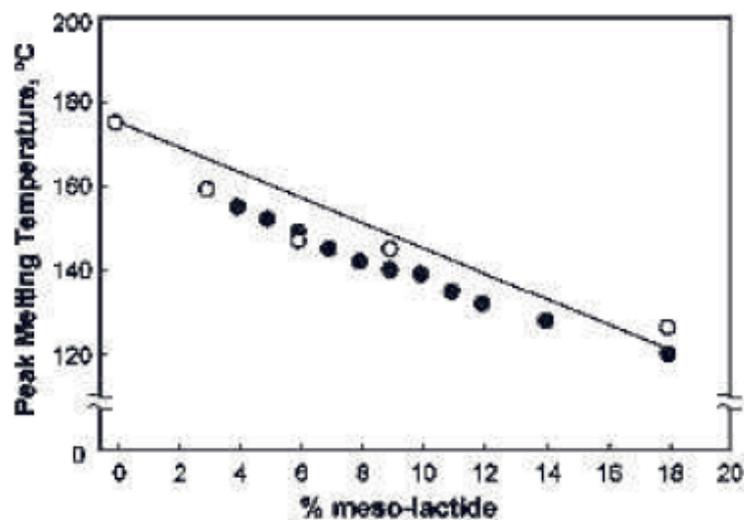


Figure II.15 Température de fusion T_f en fonction du pourcentage de méso-lactide [38].

2.3.2 Propriétés mécaniques

En comparant avec les thermoplastiques traditionnels, le PLA présente généralement de bonnes propriétés mécaniques. Son seul point critique est sa faible résistance aux chocs, sinon sa dureté et la rigidité du PLA sont très importantes pour des applications telles que les emballages plastiques réalisés en polypropylène (PP), polystyrène (PS), ou polyéthylène téréphtalate (PET) [50, 59].

Le tableau II.3 [60] montre une comparaison des propriétés mécaniques du PLA à celles d'autres plastiques traditionnels (PEHD, PP, PS). Il est évident que le PLA ressemble étroitement au polystyrène, caractérisé par un module élevé et une faible élongation à la rupture. C'est-à-dire, le PLA est relativement fragile mais possède une bonne rigidité. Pour des perspectives d'applications, le PLA devrait pouvoir concurrencer le PS.

Les propriétés mécaniques du PLA peuvent varier amplement, allant d'un plastique souple et élastique à un plastique rigide très résistant, suivant la cristallinité, la structure, la masse molaire ainsi que la formulation (plastifiant, composites, etc.)

Tableau II.3 comparaison des propriétés mécaniques du PLA avec autres plastiques traditionnels [60].

Polymères	Module en traction (MPa)	Choc Izod entaillé (J/m)	Module en flexion (MPa)	Elongation à la rupture (%)
PLA	3834	24,6	3689	4
PS	3400	27,8	3303	2
PP	1400	80,1	1503	400
PEHD	1000	128,16	800	600

Les propriétés mécaniques des PLA de masse molaire plus élevée sont légèrement meilleures que celles des PLA de plus faible masse molaire. Il a été également constaté que le PLLA recuit avait de meilleures propriétés mécaniques que le PLLA non recuit [61].

Pour pouvoir rivaliser avec les polymères pétrochimiques classiques, les points faibles du PLA tel que son allongement à la rupture et sa tenue au choc doivent être améliorés. Plusieurs voies ont été étudiées : la plastification, la modification de la structure chimique du PLA et le mélange avec d'autres polymères ou avec des charges renforçantes.

2.3.3 Biodégradation

Le PLA est entièrement biodégradable dans des conditions de compost à des températures supérieures à 60 °C, la dégradation du PLA s'effectue en deux étapes (Fig II.16) faisant intervenir différents mécanismes concurrentiels [46]. La première étape consiste une fragmentation du PLA majoritairement assurée par l'hydrolyse [44], les scissions de chaînes ester conduisent à une réduction de la masse molaire. Cette étape peut être accélérée par la température, le taux d'humidité et l'ajout d'acides ou des bases. La deuxième étape consiste à la

diffusion des oligomères à l'extérieur de la matrice de PLA, ses oligomères sont ensuite attaqués par les microorganismes [47].

La dégradation ultime conduit à la formation du dioxyde de carbone (CO_2) et de l'eau (H_2O) qui pourront réintégrer la biomasse. Le processus de biodégradation peut être affecté par plusieurs paramètres tels que la structure (cristalline ou amorphe) du PLA, sa masse et sa distribution moléculaire, la forme de l'échantillon, ces caractéristiques thermiques et mécaniques ainsi que les conditions de l'hydrolyse.

La biodégradation dans un site d'enfouissement se fait généralement à l'intérieur de 15 mois, tandis que la biodégradation dans un site de compostage se fait à l'intérieur de 30 jours, considérant la température, le taux d'humidité et le taux d'oxygène supérieurs. La dégradation dans les stations d'épuration se fait à un rythme inférieur à l'enfouissement selon les conditions dans lesquels est dégradé le matériau, la durée de dégradation peut varier de deux mois à 10 ans [63].

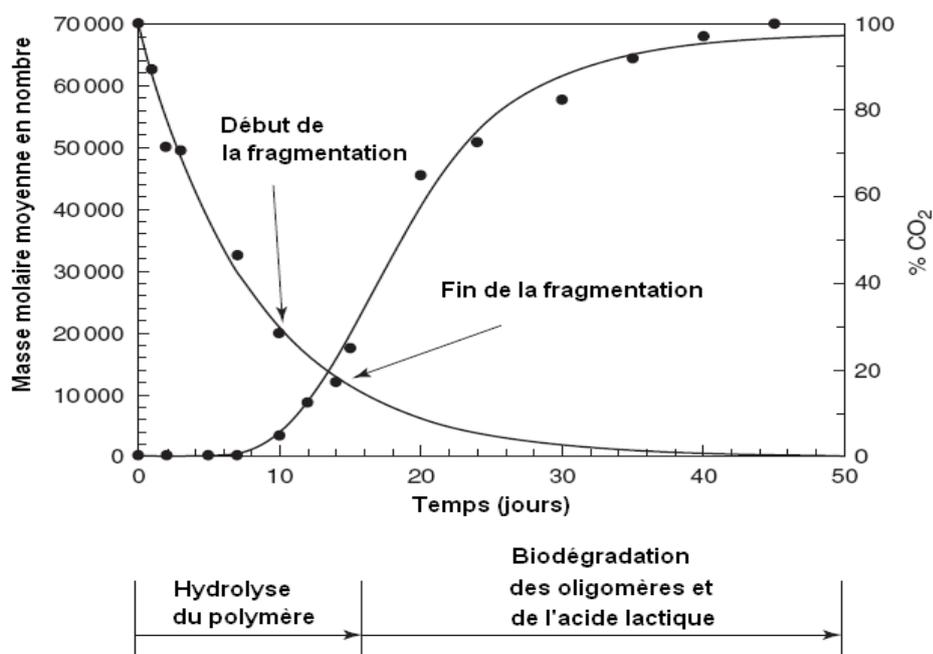


Figure II.16 Biodégradation du PLA en compost [63].

2.4 Applications

Le PLA a été employé historiquement pour des applications biomédicales à forte valeur ajoutée, comme les sutures résorbables et les implants dégradables à cause de son coût de production important. Cependant, avec l'augmentation des prix des polymères dérivés du pétrole et la

réduction des coûts de production des grades industriels de PLA, il devient maintenant compétitif pour des applications de commodité [64].

Ainsi, le PLA est utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire (films, récipients thermoformés, bouteilles), car il est résistant aux graisses et possède des propriétés barrières aux odeurs et aux arômes. Il est également employé sous forme de fibres (pour des applications dans le textile) qui ne retiennent pas les odeurs et qui ont des propriétés d'évacuation de l'humidité. On trouve également des articles à base de PLA pur ou mélangé avec d'autres polymères ou charges dans des domaines tels que l'automobile, l'électronique, la construction, etc [65].

En 2011, le PLA a représenté environ 16 % des capacités mondiales de production de bioplastiques, soit un peu moins de 200000 tonnes par European Bioplastics [63]. Le marché du polylactide est dominé par NatureWorks LLC, qui dispose depuis 2002 une unité de production de 140 000 tonnes par an aux Etats-Unis. Leur produits sont fabriqués à partir du maïs en raison de sa grande disponibilité et de son faible coût, ils sont vendus sous les noms de marque NatureWorks® et Ingeo™.

3. PRESENTATION DE LA PLANTE *ATRIPLEX HALIMUS* (ARROCHE MARITIME)

Les *Atriplex* sont des plantes halophytes dotées d'une série de caractères écologiques et physiologiques permettant la croissance et la reproduction dans un environnement salin surtout sous les climats arides ou semi-arides [66]. Ce sont des plantes arbustives de la famille des chénopodiacées qui se caractérisent par leur grande diversité avec environ 417 espèces, dont 48 dans le bassin méditerranéen. Elles sont également caractéristiques des régions arides où le phénomène de désertification est important [67].

3.1 Répartition dans le monde et en Algérie

Les plantes du genre *Atriplex* sont présentes dans la plupart des régions du globe. Le nombre approximatif, de ces espèces, dans divers régions et pays arides et semis arides du monde, est récapitulé dans le tableau ci-dessous (Tableau II.4)

Tableau II.4 Répartition numérique des espèces d'*Atriplex* dans le monde [67].

Pays ou régions	Nombre d'espèces et /ou sous espèces	Pays ou régions	Nombre d'espèces et/ou sous espèces
États-Unis	110	Baja Californie	25

		(Mexique)	
Australie	78	Afrique du nord	22
Bassin méditerranéen	50	Texas	20
Europe	40	Afrique du sud	20
Ex. URSS	36	Iran	20
Proche-Orient	36	Syrie	
Mexique	35	Palestine & Jordanie	17
Argentine	35	Algérie & Tunisie	17
Californie	32	Bolivie & Pérou	16
Chili	30		

En Algérie, 13 espèces natives ont été dénombrées dont 5 pérennes et 8 annuelles, autre nouvelles espèces d'*Atriplex* originaire de USA et d'Australie ont été introduites par le haut commissariat algérien au développement de la steppe (H.C.D.S.) à partir de 1985[68].

Tableau II.5 Répartition des différentes espèces d'*Atriplex* dans l'Algérie [69].

Espèces	Nom	Localisation
Annuelles (Différent généralement par la forme des feuilles, du port et des valves fructifères)	<i>A. Chenopodioides</i> Batt.	Bouhanifia (Mascara) (très rare)
	<i>A. littoralis</i> L.	Environ d'Alger (rare).
	<i>A. hastata</i> L.	Assez commune dans le Tell et très rare ailleurs.
	<i>A. patula</i> L.	Assez commune dans le Tell et très rare à Aflou.
	<i>A. tatarica</i> L.	Annaba et Sétif (très rare)
	<i>A. rosea</i> L.	Biskra et sur le littoral d'Alger et d'Oran (très rare).
	<i>A. dimorphostegia</i> Kar et Kir.	Sahara septentrional (assez commune), Sahara central (rare).
	<i>A. tornabeni</i> Tineo.	Sahel d'Alger, Golfe D'Arzew (très rare).
Vivaces (Différent généralement par la forme des feuilles, la taille de l'arbrisseau, le port des tiges et l'aspect du péri-anthe)	<i>A. portulacoides</i> L.	Assez commune dans le Tell
	<i>A. halimus</i> L.	Commune dans toutes l'Algérie.
	<i>A. mollis</i> Desf.	Biskra et Oued-el-Khir (très rare).
	<i>A. coriacea</i> Forsk.	<i>A. glauca</i> L.
	Commune en Algérie	

3.2 Description d'*Atriplex Halimus*

3.2.1 Systématique de l'espèce

L'espèce *Atriplex Halimus* est classée comme suit [73] :

Règne : Végétal

Embranchement : Spermaphytes

Sous-embranchement : Angiospermes

Classe : Dicotylédones

Sous classe : Apétales

Ordre : Centrospermales

Famille : Chénopodiacées

Genre : *Atriplex*

Espèce : *Atriplex halimus* L

Nom commun : Arroche maritime, pourpier de mer.

Nom arabe : الرغل الملحي , القطاف , G'ttaf .

3.2.2 Origine de l'espèce

Atriplex Halimus est une espèce spontanée vivace pouvant se développer au ras du sol ou prendre un port arbustif surtout en climat aride et semi-aride, C'est un arbuste natif d'Afrique du nord où il est très abondant et qui s'étend également aux zones littorales méditerranéennes de l'Europe et aux terres intérieures gypso-salines d'Espagne. Grâce à sa valeur nutritive, elle appartient aux espèces d'*Atriplex* les plus appréciées par le bétail dans les zones arides d'Afrique du Nord.

3.2.3 Description morphologique

- L'*Atriplex* adulte peut atteindre 2 m de hauteur et de 1 à 3 m de diamètre, très rameux ayant un aspect blanc argenté, à tige dressée, à racine blanchâtre s'orientant horizontalement et pivotante en surface.
- Les feuilles sont assez grandes ; 2 à 5 cm de longueur et de 0,5 à 1 cm de largeur [69]. Elles sont alternées, pétiolées, ovales, plus au moins charnues et couvertes de poils vésiculeux blanchâtres ou globuleux appelés trichomes [70]. Elles peuvent être entières ou légèrement aigues au sommet et trinervées.
- Les fleurs d'*Atriplex Halimus* sont monoïques, multiflores, formant des épis denses et courts, groupés en panicules terminales plus ou moins feuillés [71].

- Les graines d'*Atriplex* sont verticales, lenticulaires, de couleur brun noir, ayant 1 à 5 mm de diamètre, la floraison d'*Atriplex* ce fait de Mai à Septembre.
- Les racines de cette plante sont grosses, d'abord étalées, puis s'enfonçant verticalement jusqu'à une profondeur variable avec le sol et l'âge de la plante, les tiges sont très rameuses d'une couleur blanche-grisâtre plus ou moins anguleuses entièrement feuillées [72].
- L'*Atriplex Halimus* se divise en deux sous espèces : *Atriplex halimus L. subsp. halimus* et *Atriplex halimus L. shweinfurthii*. La première sous espèce est généralement plus feuillée et se rencontre sur les zones du littoral semi-arides à humide. La seconde se caractérise par des rameaux florifères dépourvus de feuilles, c'est une sous espèce de la zone aride [70].

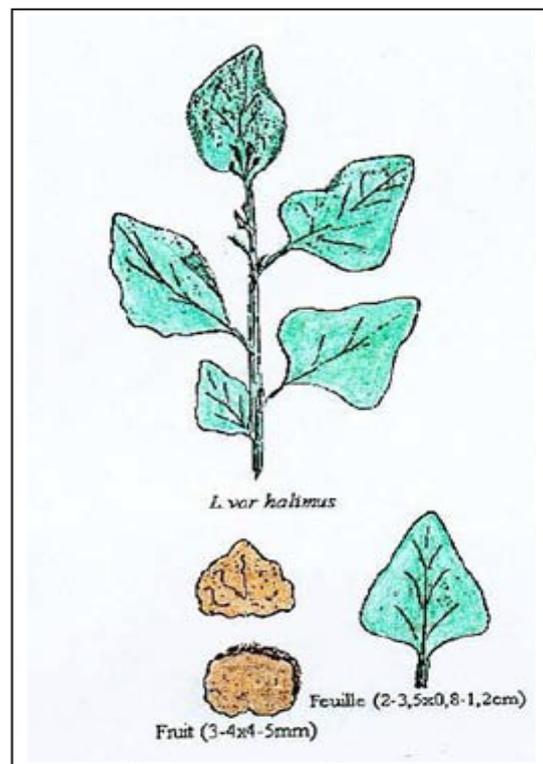


Figure II.17 *Atriplex Halimus* [68].

3.3 Intérêts des *Atriplex*

3.3.1 Intérêt économique

C'est une source de minéraux, vitamines et protéines pour le bétail, ce qui permet de les utiliser comme une réserve fourragère en été et en automne, comblant la carence de fourrage qui se manifeste avant la croissance printanière des espèces fourragères herbacées. Différentes

observations expérimentales ont démontré que, grâce à cet arbuste, le bétail peut supporter de longues périodes de carence alimentaire dues à la sécheresse [74]. Aussi de nombreuses études ont mis en évidence le fait qu'en associant la culture des céréales aux arbustes fourragers appartenant au genre *Atriplex*, la production des céréales a augmenté de 25% [75], de plus en été et en automne, le bétail peut éventuellement brouter les chaumes d'orge et les arbustes d'*Atriplex*.

3.3.2 Intérêt écologique

- **Mise en valeur des sols pauvres**

En effet ces plantes possèdent un système racinaire très développé qui leur permet d'utiliser les réserves d'eau du sol de façon exhaustive et de former un réseau dense susceptible d'agrèger le sol et de le rendre résistant à l'érosion. Le feuillage dense de ces formations végétales assure une bonne couverture du sol et empêche son érosion causée par les agressions climatiques (pluies, vent, grêle).

- **Fixation des dunes**

Dans les régions méditerranéennes arides et semi-arides, le problème de la désertification se manifeste principalement par le recul des zones boisées et par la perte de végétation des zones steppiques à vocation pastorale et le repeuplement à base de buissons fourragers constituent une excellente solution [76]. En Algérie, les essais effectués sur le cordon dunaire de la région de Djelfa dans le cadre du « barrage vert » semblent donner des résultats satisfaisants pour la fixation des dunes [77].

- **Mise en valeur des sols salés**

Les plantations d'*Atriplex* peuvent permettre la récupération des zones salées, l'*Atriplex Halimus* est particulièrement résistante au NaCl, sa croissance est stimulée en présence de NaCl à 150 mmoles. Il est possible d'extraire d'un hectare 1100 Kg de NaCl en une année de culture [70].

3.3.3 Autres intérêts

L'*Atriplex Halimus* est utilisé comme plante médicinale dans la pharmacopée traditionnelle, Depuis long temps les feuilles d'*Atriplex* étaient consommées par les Égyptiens et les Grecs. En effet elle agit sur la maladie du sommeil (trypanosomiase) [78], et elle possède également un effet antidiabétique notamment sur le diabète type 2 [79].

CONCLUSION

Les recherches sur l'élaboration de matériaux plastiques incluant des matières premières renouvelables d'origine naturelle deviennent de plus en plus fréquentes de nos jours, les marchés sont de plus en plus axés vers une demande en produits plus respectueux de l'environnement.

Pour y répondre, notre choix s'est porté sur des polymères biodégradables et des fibres végétales. L'amidon et l'acide polylactique (PLA) se sont des matériaux très utilisés dans ce domaine malgré qu'ils soient disponibles en quantité assez limitée dans le marché. L'utilisation de la plante *Atriplex Halimus* (arroche maritime) est une forme de valorisation de la biomasse trouvée en abondance en Algérie et dans tout le bassin méditerranéen qui peut avoir un grand intérêt dans le futur.

CHAPITRE III

Matériaux et techniques expérimentales

INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré aux matériaux et aux techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Dans un premier temps, nous présenterons les principales caractéristiques des différents matériaux utilisés où une étude sur la composition des fibres utilisées était nécessaire dans le but de mieux évaluer leur efficacité. Puis nous décrirons le procédé de mélange et de mise en forme employés pour la réalisation des composites à base d'amidon et de PLA.

1. MATERIAUX /MATIERES PREMIERES

1.1 Les matrices polymères

Au cours de cette étude, nous avons choisi d'étudier deux types de matrices thermoplastiques : l'amidon et l'acide poly lactique.

1.1.1 L'amidon

L'amidon natif utilisé dans cette étude est un amidon de maïs purifié obtenu chez Sigma-Aldrich CAS Number: 9005-25-8 qui contient 15 % d'humidité résiduelle. La figure II.1 montre les grains de cet amidon observés par microscopie optique polarisée, ses grains sont de taille d'environ 30 μm et possédant la croix de Malte, synonyme du fait que ces grains soient semi cristallins. Cet amidon est plastifié à l'aide de glycérol obtenu de Sigma-Aldrich de formule chimique $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, possédant une masse molaire égale à 92 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

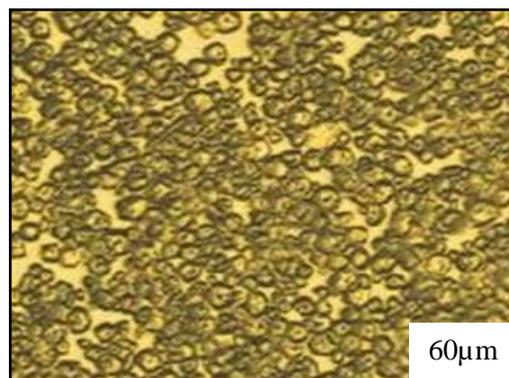


Figure III.1 Observation au microscope optique de grains d'amidon de maïs.

1.1.2 L'acide poly lactique

L'acide polylactique sélectionné comme matrice est un poly(L-acide lactique) fourni par le laboratoire (UMET) Unité Matériaux et Transformations de l'université de Lille 1. Ses masses

moyennes en nombre et en poids ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (GPC). Les masses respectives sont $M_n \sim 94700$ g/mol et $M_w \sim 179600$ g/mol.

1.2 Les renforts fibreux

1.2.1 collecte des fibres

Dans notre cas les fibres cellulosiques utilisées sont extraites à partir de la plante *Atriplex Halimus* (arroche maritime) qui se trouve en abondance au niveau de l'université d'Oran, institut de maintenance et de sécurité industrielle (ex IAP). Les tiges de la plante ont été collectées, coupées en morceaux, lavées et séchées à l'air libre puis dans une étuve à 40°C pendant 12h afin d'éliminer tout excès d'eau.

Ensuite les tiges bien séchées ont été broyées à l'aide d'un broyeur mécanique et tamisées pour obtenir deux tailles différentes de fibres cellulosiques longues et courtes comme indiquées dans la figure III.4. Les tailles exactes de fibres obtenues ont été déterminées par microscopie optique et rapportées dans le tableau III.1.



Figure III.2 *Atriplex Halimus* (site : Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle, EX IAP Sénia).

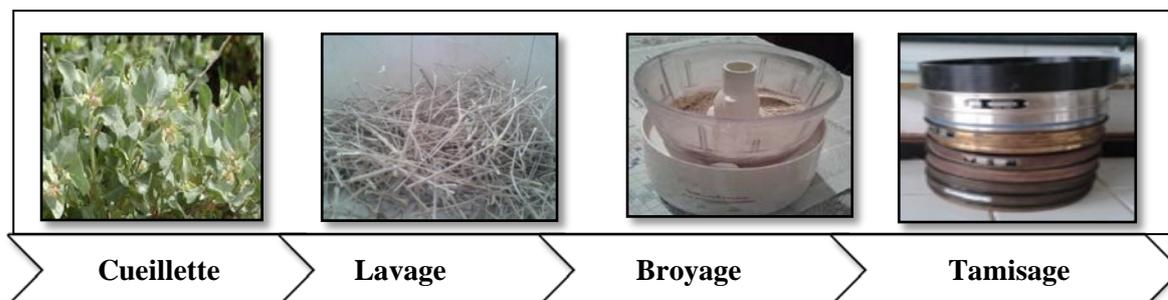


Figure III.3 Préparation de fibres cellulosiques.

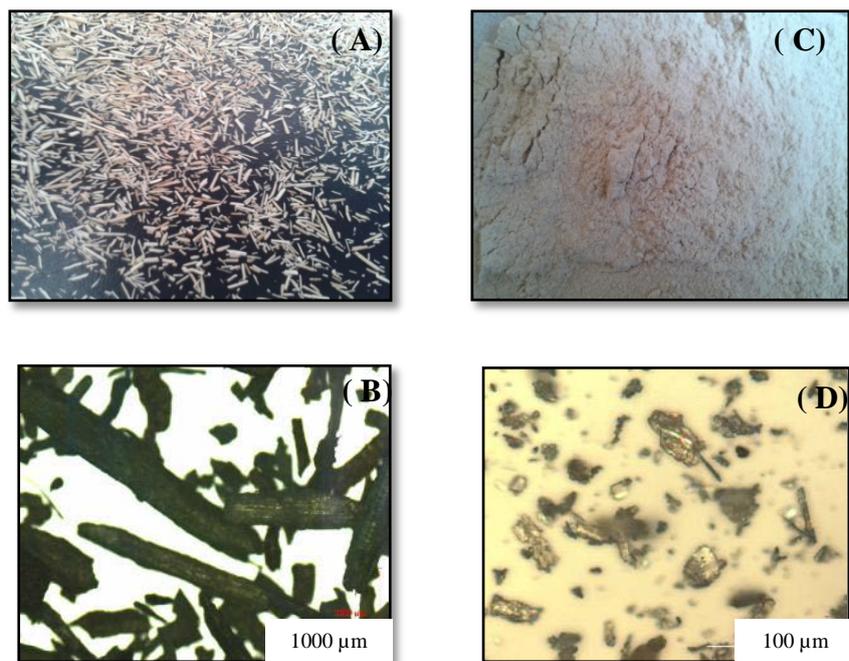


Figure III.4 Apparences et vues microscopiques des fibres longues (A),(B) et des fibres courtes (C),(D).

Tableau III.1 caractéristiques de fibres cellulosiques.

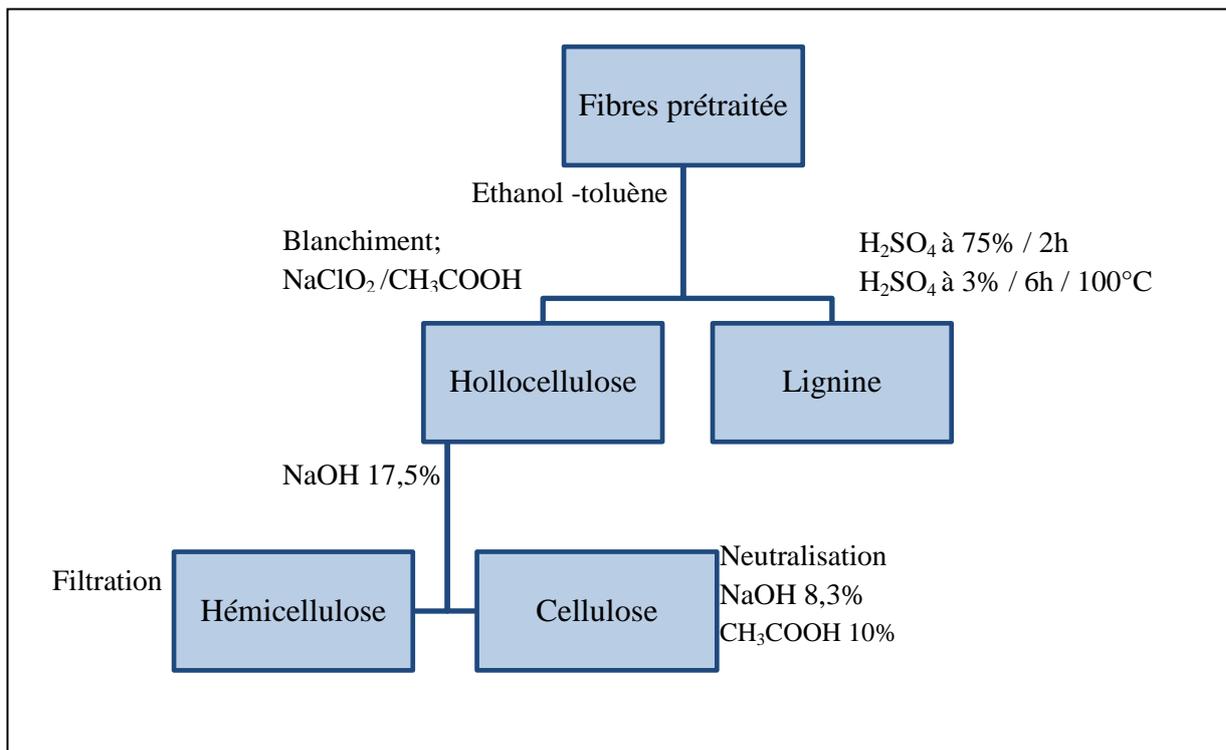
Type de fibres	Longueur moyenne (L)	Diamètre moyen (D)	Rapport (L/D)
Fibres longues (LF)	1938 μm	430 μm	4,5
Fibres courtes (SF)	100 μm	80 μm	1,25

1.2.2 Caractérisations des fibres d'*Atriplex Halimus*

Afin de connaître la composition chimique des fibres d'*Atriplex Halimus*, 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 [80,15] qui reprennent les normes de l'American Society for Testing and Materials (ASTM). Une solution de toluène est utilisée au lieu d'une solution de benzène. Les références précises des normes suivies pour chaque propriété chimique sont présentées dans le Tableau III.2 et chaque protocole est décrit dans cette partie. (Toutes les concentrations sont exprimées en % massique).

Tableau III.2 Récapitulatifs des tests effectués.

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

**Figure III.5** Procédé d'extraction de cellulose, d'hémicellulose et de lignine

1.2.2.1 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 100 ml de mélange éthanol - toluène (en proportion volumique 1:2) dans un erlenmeyer sous agitation et à reflux à 80°C pendant 8 heures afin d'éliminer les graisses et les cires. Puis, le résidu est filtré

et séché dans un dessiccateur à 100°C jusqu'à poids constant. La figure III.5 représente le montage utilisé pour cette expérience ainsi que les réactions suivantes.

$$\% \text{ de solubilité des fibres dans éthanol-toluène} = (m_1 - m_2) / m_1 * 100 \quad \text{Équation III.1}$$

m_1 et m_2 étant les masses des fibres avant et après traitement.

1.2.2.2 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 un dessiccateur à 100°C. Après séchage, le résidu est pesé pour déterminer la variation du poids des fibres.

$$\% \text{ de produits solubilisés dans l'eau chaude} = (m_1 - m_2) / m_1 * 100 \quad \text{Équation III.2}$$

m_1 et m_2 étant les masses des fibres avant et après traitement.

1.2.2.3 Teneur en lignine

1 g de fibres d'Atriplex récupérées après traitement par le mélange éthanol-toluène sont agitées dans une solution de H₂SO₄ à 75% pendant 2h (tous les % utilisés pour les solutions dans cette étude sont des % massiques). 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.

$$\% \text{ Lignine} = m_2 / m_1 * (100 - m_3) \quad \text{Équation III.3}$$

m_1 et m_2 étant les masses des fibres d'Atriplex avant et après traitement, m_3 étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol- toluène (%).

1.2.2.4 Teneur en Holocellulose (comprend la cellulose et l'hémicellulose)

3 g de fibres d'Atriplex 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'hypochlorure de sodium (NaClO₂). Cette fiole est chauffée dans un bain d'eau maintenu à 70°C – 80°C durant 5 heures sous agitation. Chaque heure, 0,2 ml d'acide acétique glacial et 1 g de NaClO₂ 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°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°C jusqu'à poids constant.

$$\% \text{ Holocellulose} = m_2 / m_1 * (100 - m_3) \quad \text{Équation III.4}$$

m_1 et m_2 étant les masses des fibres d'Atriplex avant et après traitement.

m_3 étant le résultat obtenu après le test de solubilité des fibres dans le mélange éthanol-toluène (%).

1.2.2.5 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°C jusqu'à poids constant.

$$\% \text{ Cellulose} = m_2 / m_1 * m_3 \quad \text{Équation III.5}$$

m_1 et m_2 étant les masses des fibres d'Atriplex avant et après traitement.

m_3 étant le pourcentage d'holocellulose obtenu à l'issue du test précédent.



Figure III.6 Montage des réactions.

1.2.2.6 Teneur en cendre des fibres

2g de fibres d'Atriplex séchées sont chauffées jusqu'à 600°C pendant 8h dans un four, puis refroidies jusqu'à température ambiante. Le résidu est pesé pour déterminer la variation du poids des fibres.

$$\% \text{ Cendre} = (m_2 - m_1) * 100 \quad \text{Équation III.6}$$

m_1 et m_2 étant les masses des fibres d'Atriplex avant et après traitement.

1.2.3 La composition chimique des fibres

Les résultats obtenus de l'analyse de la composition chimique des fibres d'*Atriplex Halimus* sont présentés sur la figure III.7 et dans le Tableau III.3.

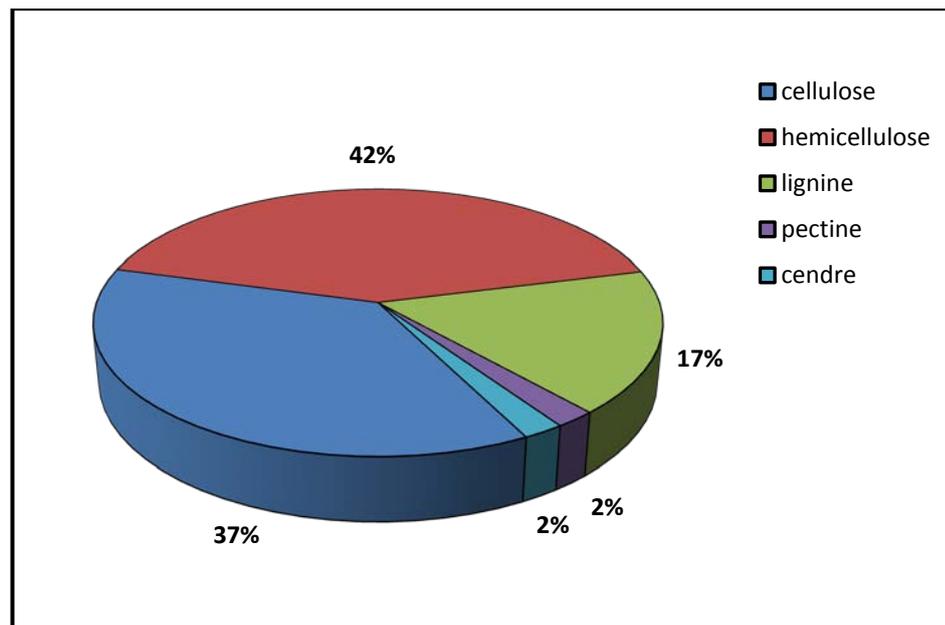


Figure III.7 Composition chimique des fibres d'*Atriplex Halimus* (% en poids).

Tableau III.3 Composition chimique (wt%) des fibres d'*Atriplex Halimus* et d'autres fibres végétales.

Fiber	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Pectine	Cendre
Jute*	72	13	13	>1	8
Ramie*	76	15	1	2	5
chanvre*	75	13	4	1	1-2
Sisal*	73	13	11	1	7
Cotton*	93	3	-	3	1
Paille de blé *	51	8	16	-	3
<i>Atriplex Halimus</i>	42	36	17	2	2

*Source: Avérous and Le Digabel [81].

Il est très important de connaître la composition chimique des fibres utilisées comme renfort (teneur en lignine, hémicellulose, cellulose) car elle influence directement sur les propriétés mécaniques des composites obtenus.

Les résultats montrent que les fibres d'*Atriplex Halimus* possèdent : 42 % de cellulose, 36 % d'hémicelluloses et 17 % de lignine. En comparant avec les autres fibres d'origine végétales ; la teneur en cellulose est assez faible mais la teneur en hémicellulose est très élevée. Les hémicelluloses sont beaucoup plus faciles à dégrader que la cellulose et lignine notamment lors des dégradations biologiques. Ce caractère de biodégradabilité est un important facteur pour notre étude.

2. METHODES D'ELABORATION DE COMPOSITES

Au cours de notre étude, les matériaux composites sont fabriqués à partir de l'amidon et de l'acide poly lactique renforcés par deux types de fibres cellulosiques préparées comme indiqué précédemment à partir de la plante *Atriplex Halimus*. La méthode utilisée est la technique « coulée – évaporation » ou le « casting » qui consiste à solubiliser les macromolécules, en solution, puis à évaporer le solvant pour obtenir un film solide. Elle permet de fabriquer de manière simple et peu coûteuse, à l'échelle de laboratoire, des films dont la mise en œuvre et les propriétés sont assimilables à ceux produits par d'autres méthodes par voie humide, telle que le moulage par trempage par exemple [82].

2.1 Les composites amidon /fibres

2.1.1 Plastification d'amidon

L'amidon thermoplastique utilisé comme matrice est obtenu en plastifiant l'amidon natif avec le glycérol, différentes formulations ont été réalisées (voir tableaux III.4) pour étudier l'influence du taux du plastifiant sur les films d'amidon thermoplastique. Cette variation des proportions massiques de 0 à 50% se manifeste dans l'aspect, la rigidité et l'élasticité des films.

Selon plusieurs travaux la teneur optimale en glycérol devrait être de 20 à 35%. Cependant, des teneurs en glycérol inférieures ou supérieures conduisent à des échantillons trop fragiles ou trop collants [83]. Dans notre cas la formulation contenant 30% de glycérol en poids correspond le mieux à nos critères de matrice.

Tableau III.4 Différentes formulations de film d'amidon.

Echantillon	% eau	% Amidon	% Glycérol	Apparence
H20	95	80	20	Cassant
H30	95	70	30	Elastique
H40	95	60	40	caoutchouteux
H50	95	50	50	collant

2.1.2 Préparation de composites à base d'amidon

La préparation des matériaux composites est une étape très importante car les paramètres de mise en forme conditionnent les propriétés finales du matériau.

Pour le « casting » ou le mélange en solution, l'amidon de maïs, le glycérol et l'eau distillée sont mélangés et chauffés à une température de 80°C sous une agitation continue durant 35 min. Quand le mélange est complètement gélatinisé, les quantités appropriées de fibres de cellulose sont ajoutées et l'agitation est maintenue pendant 3 à 5 min jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Les préparations sont ensuite versées dans des boîtes de Pétri et laissées sécher à air libre pendant 2 à 3 jours à la température ambiante.

Les notations suivantes sont utilisées :

- **H30** pour l'amidon thermoplastique (TPS) non renforcé.

-**H30-SF5**, **H30-SF10**, **H30-SF15** pour les composites contenant 5, 10 et 15% en poids de fibres courtes (SF).

-**H30-LF5**, **H30-SF10**, **H30-SF15** pour les composites contenant 5, 10 et 15% en poids de fibres longues (LF).

Les différentes formulations sont rapportées dans le tableau III.5

Tableau III.5 Composition (Fraction en poids wt%) des composites Amidon/ fibres.

Taux de fibres (%)	Fraction en poids	
	Amidon /glycérol (W_{S+G})	Fibres (W_f)
0	1	0
5	0,952	0,048
10	0,909	0,091
15	0,869	0,131

2.2 Les composites PLA /fibres

Les composites à base de PLA sont préparées de la même façon que les films à base d'amidon par la méthode du casting. Pour le choix de la méthode et du solvant pour le PLA on s'est référé à des travaux antécédents [84,85]. En effet, le PLA est bien soluble dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 et est largement utilisé dans la fabrication de films PLA. Une quantité de 2g de PLA est dissoute dans 80 ml du CH_2Cl_2 , puis est agitée à l'aide d'un barreau magnétique sans chauffage pendant 30 min jusqu'à dissolution complète du PLA.

Ensuite des quantités de fibres de cellulose à des taux variant de 0, 5, 10 et 15 % sont ajoutées et agitées pendant 3 à 5 min supplémentaires jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Les préparations sont ensuite versées dans des boites Pétri et laissées à l'air libre jusqu'à évaporation totale du solvant.

Les notations suivantes sont utilisées :

- **PLA** pour la matrice non renforcé,
- **PLA-SF5, PLA-SF10, PLA-SF15** pour les composites contenant 5, 10 et 15% en poids de fibres courtes (SF).
- **PLA-LF5, PLA-SF10, PLA-SF15** pour les composites contenant 5, 10 et 15% en poids de fibres longues (LF).

Les différentes formulations sont rapportées dans le tableau III.6

Tableau III.6 Composition (Fraction en poids wt%) des composites PLA / fibres.

Taux de fibres (%)	Fraction en poids	
	PLA (W_p)	Fibres (W_f)
0	1	0
5	0,953	0,047
10	0,907	0,093
15	0,878	0,122

3. METHODES DE CARACTERISATIONS

3.1 Caractérisation des matériaux composites

3.1.1 Analyse thermogravimétrique

Il a pour but la caractérisation de la dégradation des matériaux par mesure directe de leur variation de masse en fonction de la température et (ou) du temps (conditions isothermes). Ce type d'analyse peut être utilisé pour déterminer la température de décomposition d'une substance ainsi que la quantité d'eau liée dans un échantillon, etc.

Autrement dit, cette analyse est largement utilisée comme moyen pour suivre la stabilité thermique d'un matériau polymère, les constituants les plus sensibles à la chaleur disparaissent en premier pour des niveaux de température donnés et ainsi de suite. Les données sont enregistrées sous forme d'une courbe thermogravimétrique avec en ordonnée la masse et en abscisse la température.

Dans la présente étude, cette technique a été utilisée pour déterminer les températures de dégradation des composites ainsi que la stabilité thermique après ajout des fibres [51]. Les mesures ont été effectuées sous azote à l'aide d'une ATG de marque Perkin Elmer Pyris-1 TGA, composée typiquement d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un module de pesée (microbalance), et d'un thermocouple pour mesurer la température. La température de chauffage est entre 20 et 700 °C), avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et la masse de chaque échantillon est d'environ 5 à 10 mg.



Figure III.8 Appareil d'analyse thermogravimétrique (PYRIS 1 Perkin Elmer).
(Unité Matériaux Et Transformations-CNRS UMR 8207-Université Lille 1)

3.1.2 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères [86]. Elle permet notamment de mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation ou encore les modifications chimiques des systèmes polymères.

Dans notre cas, elle permet de voir l'influence de l'ajout des fibres et du plastifiant sur les liaisons déjà existantes ou de détecter de nouvelles liaisons entre le polymère et les fibres à travers la variation de leur fréquence et de leur intensité.

Les caractérisations par spectrométrie infrarouge (IR) ont été réalisées sur un spectrophotomètre de marque Perkin Elmer (FTIR SPECTRUM). Les échantillons sont ont été broyées avec du KBr à même proportion (95% KBr + 5% échantillons) et ensuite pressées sous forme de pastille. Les spectres infrarouges ont été réalisés entre 4000 et 400 cm^{-1} .



Figure III.9 Spectroscopie IRTF (SPECTRUM Perkin Elmer).

(Unité Matériaux Et Transformations-CNRS UMR 8207-Université Lille 1)

3.1.3 Microscopie à lumière polarisée

Afin d'étudier la morphologie des matériaux et vérifier la dispersion des fibres dans les matériaux composites, la microscopie optique est utilisée pour prendre des photos de surface des films obtenus ainsi que pour déterminer les tailles des fibres.

L'appareillage utilisé est un microscope optique de marque Olympus BX41 microscope muni d'une camera de capture (Micro Publisher 3.3 RTV).

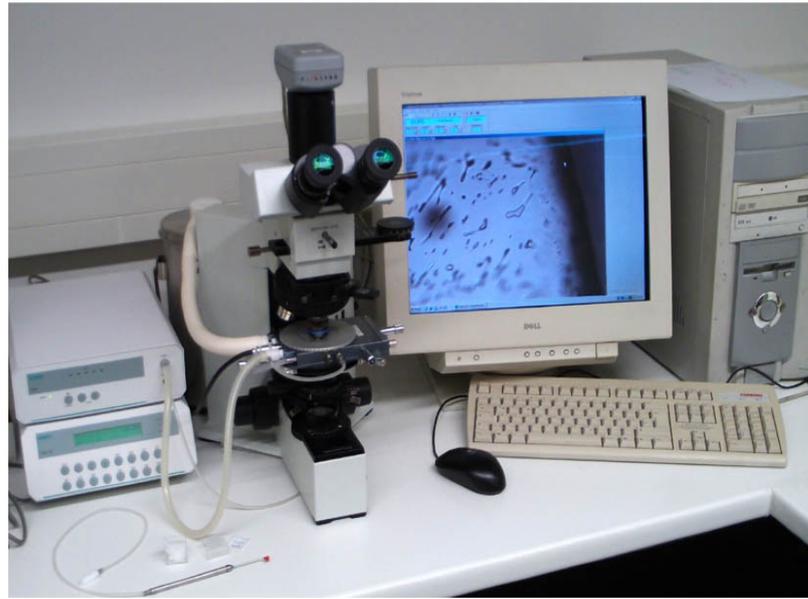


Figure III.10 Microscope optique (olympus bx41).

(Unité Matériaux Et Transformations-CNRS UMR 8207-Université Lille 1)

3.1.4 Essais de traction

Afin d'étudier les propriétés mécaniques des composites élaborés avant et après l'ajout des fibres, des tests de tractions ont été effectués.

Ces essais consistent à appliquer une déformation (étirement) à vitesse constante à un échantillon et à mesurer la force résultante jusqu'à la rupture du matériau [82].

A partir des courbes de force en fonction du déplacement on accède à:

- la contrainte σ exprimée en MPa: elle correspond à la force mesurée (N) rapportée à la section de l'éprouvette :

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

Équation III.7

Avec

F : force en newton (N)

S : section de l'éprouvette : épaisseur \times largeur (mm²)

- la déformation ε (sans unité) : elle correspond au rapport entre le déplacement et la longueur de référence :

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad \text{Équation III.8}$$

Avec

l : déplacement (mm)

l_0 : longueur de référence (mm)

- le module de Young E (MPa) : il correspond à la pente dans la partie linéaire de la courbe contrainte-déformation pour les faibles déformations :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{Équation III.9}$$

L'allure de ces courbes dites de traction (évolution de la contrainte supportée par l'échantillon, en MPa, en fonction de l'allongement relatif exprimé en % de la longueur initiale) permettent également de définir un comportement particulier d'un matériau tel que le comportement fragile (rupture dans le domaine élastique) et ductile (rupture dans le domaine plastique) [51].

Les mesures de traction ont été effectuées sur une machine de traction VERSA Test AFG100N couplée au logiciel d'acquisition avec une vitesse de traverse est fixée à 14 mm/min. Les échantillons ont été découpés l'aide un emporte-pièce et une presse pour obtenir des éprouvettes aux dimensions suivant 6x24 mm. Les résultats correspondent à une moyenne des mesures sur 08 échantillons.



Figure III.11 machine de traction (VERSA Test AFG100N).

(Unité Matériaux Et Transformations-CNRS UMR 8207-Université Lille 1)

3.1.5 Absorption 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'absorption d'humidité ont été effectués selon la méthode décrite dans la littérature [84,87].

Les différents films déjà séchés ayant une surface de 20x20 mm ont été mis dans le dessiccateur contenant une solution saturée de 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'absorption de l'humidité des échantillons a été calculée comme suit:

$$\text{Absorption de l'humidité (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad \text{Équation III.10}$$

Avec :

m_i : la masse initiale des échantillons.

m_f : la masse des échantillons après un temps t (jours) à 75% HR

3.1.6 Tests de biodégradation

3.1.6.1 Simulation d'enfouissement dans le sol

Pour déterminer les temps nécessaires à la dégradation de nos matériaux composites élaborés, des expériences de biodégradation ont été réalisées par la méthode d'enfouissement selon les conditions suivantes ; les échantillons ayant des dimensions de 30 x 30 mm ont été mis dans des récipients contenant environ 100 g de terre et arrosés chaque 2 jours avec de l'eau pour assurer un taux d'humidité assez élevé.

La terre utilisée est un mélange d'humus organique et de sable qui a été tamisé pour aérer le mélange et éliminer tous matériaux inertes comme les pierres ou autre.

Les récipients ont été gardés dans un endroit aéré à la température ambiante pour une période d'incubation de 31 jours.

Les échantillons sont pesés chaque jour afin de déterminer la perte de poids qui été calculée comme suit:

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad \text{Équation III.11}$$

Avec :

m_i : la masse initiale des échantillons.

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

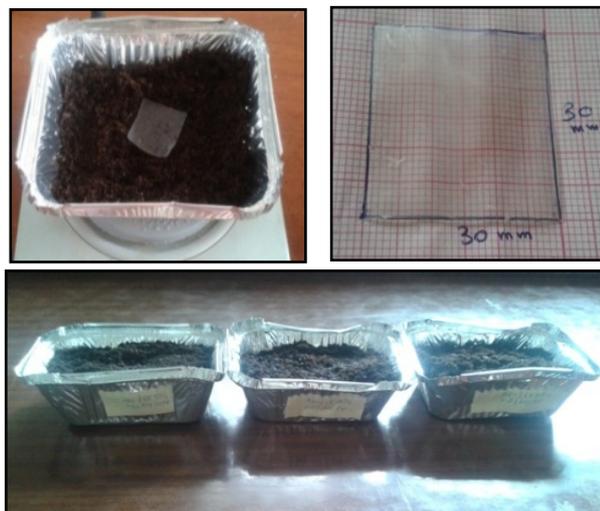


Figure III.12 mise en enfouissement.

3.1.6.2 Dégradation en milieu aqueux

A fin d'étudier le comportement des matériaux composites à base d'amidon dans l'eau salée, des mesures de variation de masse pour les différents échantillons étaient effectuées. Les films préparés sont découpés (20 x 10 mm) et séchés dans une étuve à 50°C pendant 8h puis refroidis dans un dessiccateur et pesés immédiatement.

Les échantillons sont ensuite immergés dans un récipient rempli d'une solution composée d'eau distillée et de chlorure de sodium (NaCl) à une concentration de 30 g/l et gardés pour une durée de 30 jours à la température ambiante. Pendant cette période les films sont prélevés régulièrement de l'eau, l'excès d'eau est éliminée avec un papier-filtre puis pesés à l'aide d'une balance.

CONCLUSION

Dans l'esprit de développer des matériaux à faible impact environnemental, des matériaux composites 100% naturelles ont été élaborées par la méthode du casting à partir de biopolymères tels que le PLA et l'amidon et renforcés par des fibres naturelles issues de l'Atriplex Halimus.

D'après l'étude menée sur ses fibres nous déduisons que cette plante est très peu connue par la société scientifique mais ces fibres pourront avoir un avenir très promettant, dans notre cas l'utilisation des fibres de l'Atriplex Halimus comme renfort est un bon choix car nous remarquons une bonne compatibilité entre ces fibres cellulosiques et les matrices choisies. Enfin les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques pour déterminer les propriétés et les caractéristiques du matériau obtenu au final.

CHAPITRE IV

Evaluation des composites amidon/ fibres

INTRODUCTION

Le but de ce chapitre est d'évaluer les différentes propriétés des composites à base d'amidon élaborés précédemment. Pour cela, nous avons eu recours à différentes techniques:

- Microscopie optique afin de voir la dispersion des fibres au sein de la matrice et de vérifier la compatibilité entre l'amidon et les fibres de cellulose ;
- Essais de traction pour évaluer l'efficacité du renforcement sur les propriétés mécaniques des composites ;
- Analyse thermogravimétrique ATG, pour déterminer les températures de dégradation maximale du système amidon /fibres ;
- Analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IR-TF) est effectuée pour identifier les différentes interactions entre la matrice thermoplastique et les fibres cellulosiques ;
- Tests de biodégradation afin de confirmer le caractère biodégradable des matériaux composites élaborés.

1. MORPHOLOGIE

L'étude morphologique est réalisée par un microscope optique des différents composites élaborés afin de vérifier la dispersion des fibres et s'assurer que le procédé de mise en œuvre des composites conduit à des matériaux bien homogènes.

L'exploration de la morphologie des composites obtenus par la méthode du "casting" indique une bonne dispersion des fibres dans la matrice.

D'après la figure IV.1.A représentant la matrice non renforcé (film d'amidon seul), nous observons que les granules d'amidon sont complètement gélatinisées par l'effet de température, ce changement dans l'ordre des chaînes moléculaires se manifeste par une perte de biréfringence des granules.

L'addition successive des fibres dans la matrice réduit les propriétés optiques des composites ainsi donnant des échantillons de plus en plus opaques.

Les images microscopiques IV.2 et IV.3 montrent les fibres cellulosiques bien dispersées et incluses dans la matrice, notamment les fibres courtes qui ont été plus homogènes que les fibres longues. Malgré cette bonne dispersion un phénomène d'agrégation a été légèrement observé pour les composites contenant 15 % de fibres.

Cette bonne compatibilité entre la matrice et les fibres est essentiellement due aux similarités entre l'amidon et la cellulose [83,88].

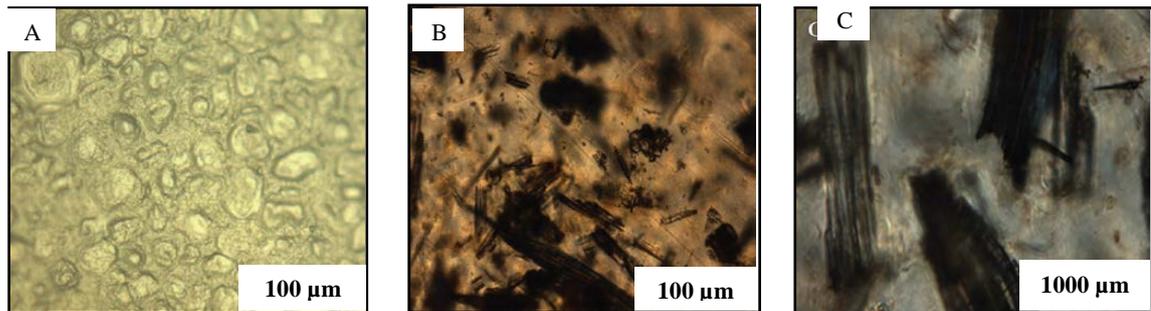


Figure IV.1 micrographes optiques présentant : (A) la matrice thermoplastique (H30), (B) le matériau composite (H30-SF10%) et (C) le matériau composite (H30-LF10%).

2. PROPRIETES MECANIQUES

Les propriétés mécaniques des composites préparés ainsi que la matrice à base d'amidon thermoplastique sont évaluées par des tests de tractions.

2.1 Choix de matrice et optimisation du taux de plastifiant

En premier lieu la matrice seule est étudiée séparément pour déterminer le taux du plastifiant optimum pour la suite du travail. La figure IV.2 et le tableau IV.1 représente les résultats obtenus en traction pour les différentes formulations de matrices.

D'après les résultats obtenus nous remarquons clairement l'influence du plastifiant sur le comportement des films à base d'amidon : l'allongement à la rupture augmente et la contrainte à la rupture diminue avec l'augmentation du taux du glycérol. Cela est expliqué comme suit : lors de la plastification les molécules du glycérol s'insèrent entre les chaînes macromoléculaires de l'amidon et forment des liaisons hydrogène, l'intensité de ces liaisons augmente avec la teneur en glycérol augmentant ainsi le volume libre et le mouvement des chaînes devient plus flexible [83].

Dans notre cas les échantillons contenant 20 % du glycérol étaient très fragiles et se cassent facilement lors de démoulage, pendant que ceux contenant 40 et 50 % du glycérol étaient très élastiques. Pour cela notre choix s'est porté sur l'échantillon contenant 30 % du glycérol pour l'utiliser comme matrice pour la continuité de notre travail.

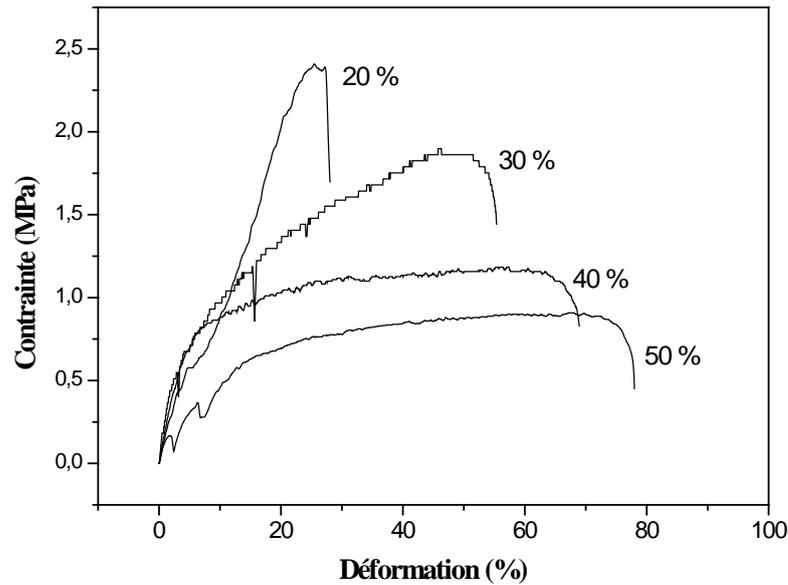


Figure IV.2 Courbe contrainte-déformation pour les différentes formulations de matrice (20 à 50% de glycérol).

Table IV.1 Caractéristiques mécaniques des différentes formulations de matrice.

Teneur en Glycérol (%)	Contrainte à la rupture (MPa)	Module de Young (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Apparence
20	2,36 ± 0,63	32 ± 3,23	27,37 ± 6,25	Cassant
30	1,24 ± 0,57	27 ± 5,41	55,889 ± 6,91	Flexible
40	1,5 ± 0,42	16,6 ± 4,53	66,6 ± 5,98	Elastique
50	0,75 ± 0,55	9,1 ± 4,03	76,63 ± 5,37	Collant

± : Standard deviation

2.2 Évaluation du renforcement

Les figures IV.3 et IV.4 montrent le comportement en traction des composites renforcés par les deux types de fibres courtes et longues. Nous retrouvons l'allure générale d'une courbe contrainte/déformation avec une croissance linéaire (correspondant au domaine de déformation élastique) suivie d'une zone de déformation plastique qui se rétrécit sensiblement avec l'ajout de fibres.

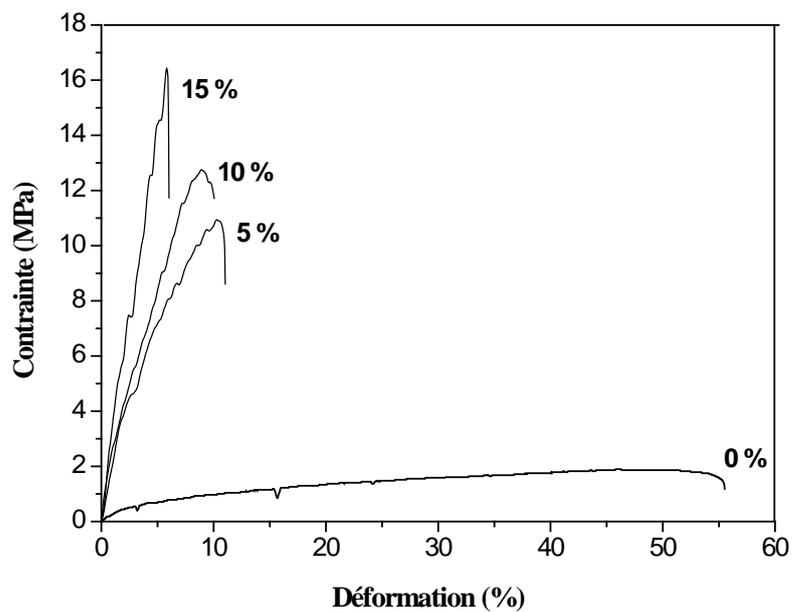


Figure IV.3 Courbe contrainte-déformation pour les composites à base d'amidon contenant 0, 5, 10, 15 % en masse de fibres courtes (SF).

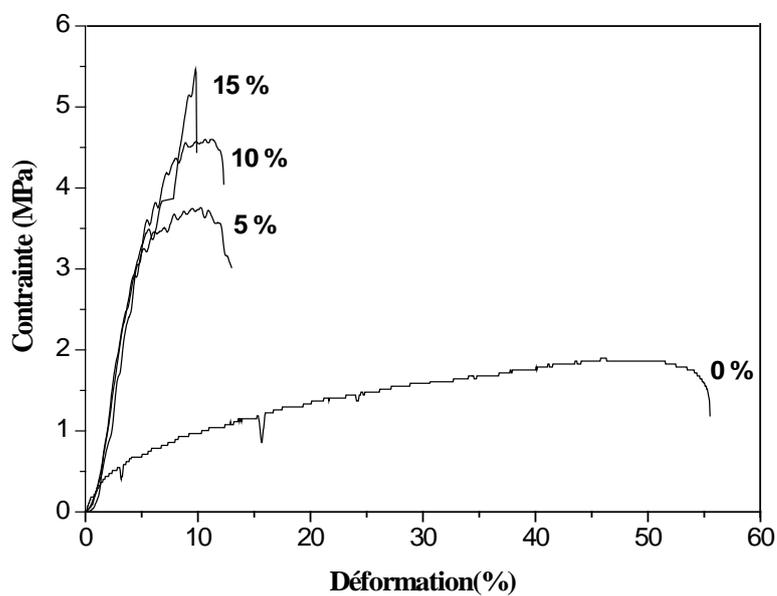


Figure IV.4 Courbe contrainte-déformation pour les composites à base d'amidon contenant 0, 5, 10, 15 % en masse de fibres longues (LF).

Table IV.2 Propriétés mécaniques des composites amidon /fibres.

Echantillon	Contrainte à la rupture	Module de Young (MPa)	Deformation à la rupture (%)	Résilience (J/m ²)
H30	1,2 ± 0,54	27 ± 4,08	55 ± 8,89	66 ± 7,23
H30-SF5 %	11 ± 0,67	75,6 ± 4,61	11 ± 7,02	121 ± 12,4
H30-SF 10 %	12,5 ± 0,47	270,1 ± 16,27	10 ± 3,2	125 ± 13,6
H30-SF15 %	15,5 ± 0,75	364,9 ± 22,68	6 ± 2,84	93,4 ± 9,71
H30-LF5%	3,1 ± 1,92	63,9 ± 5,52	12,7 ± 9,28	39,7 ± 5,68
H30-LF10%	4,6 ± 1,61	72,2 ± 11,71	12,1 ± 3,5	55,6 ± 4,91
H30-LF15%	5,1 ± 0,97	74,2 ± 4,19	9,9 ± 1,57	50,5 ± 4,06

± : Standard deviation

2.2.1 Effet de la teneur en fibres

En comparant les résultats obtenus pour la matrice seule avec les différents composites, nous remarquons que l'addition des deux types de fibres a amélioré les différentes caractéristiques mécaniques en donnant des matériaux de plus en plus rigides avec des pentes (module de Young) plus élevées mais avec une diminution significative de l'allongement à la rupture qui est due à l'enchevêtrement des fibres à l'intérieur de la matrice en diminuant ainsi la flexibilité des chaînes moléculaires [83,89].

Cette amélioration observée essentiellement suite à l'ajout de fibres courtes est due aux fortes interactions entre l'amidon contenu dans la matrice et la cellulose qui entraînent un bon transfert de contrainte entre la matrice et le renfort [90].

▪ Teneur en Fibres courtes

D'après la figure IV.5 nous observons que l'introduction des fibres courtes jusqu'à 15 % par rapport au composite accroît la contrainte à la rupture de 92 % mais diminue l'allongement à la rupture. Il a été constaté qu'une augmentation considérable des modules de Young pour les composites avec un renforcement de 15 % de fibres courtes : le module d'élasticité est de 27 (MPa) pour les films d'amidon sans renforcement alors qu'une valeur allant jusqu'à 364 (MPa) pour le composite H30-SF15%.

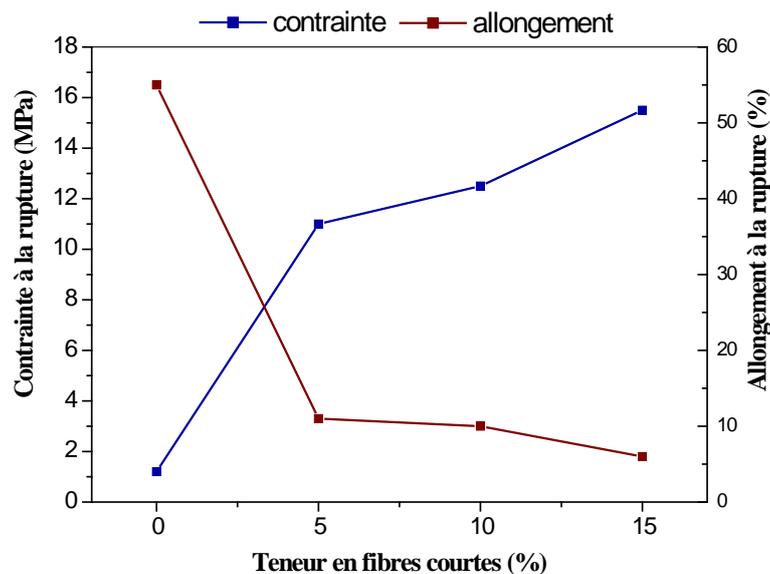


Figure IV.5 L'effet de la teneur en fibres courtes sur contrainte et allongement à la rupture des composites à base d'amidon.

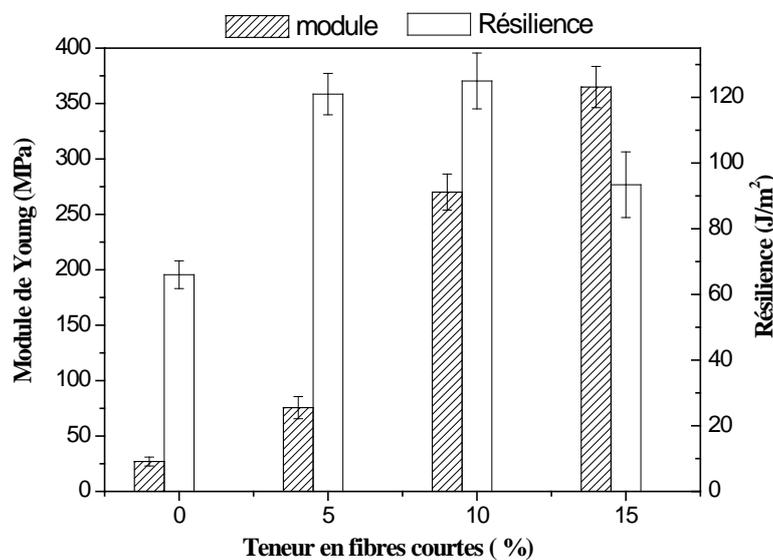


Figure IV.6 L'effet de la teneur en fibres courtes sur le module de Young et la résilience des composites à base d'amidon.

▪ Teneur en fibres longues

De la même façon que les fibres courtes, l'ajout de fibres longues a contribué au renforcement de la matrice mais donnant des résultats légèrement inférieurs. D'après la figure IV.7 et IV.8

nous remarquons qu'avec 15 % de fibres longues, on a une augmentation de 70 % de contrainte à la rupture et une diminution de 80 % de déformation à la rupture. Le module de Young a été aussi amélioré jusqu'à 74 (MPa) pour le composite (H30-LF15%) et qui est nettement inférieur aux valeurs obtenues pour les composites contenant les fibres courtes.

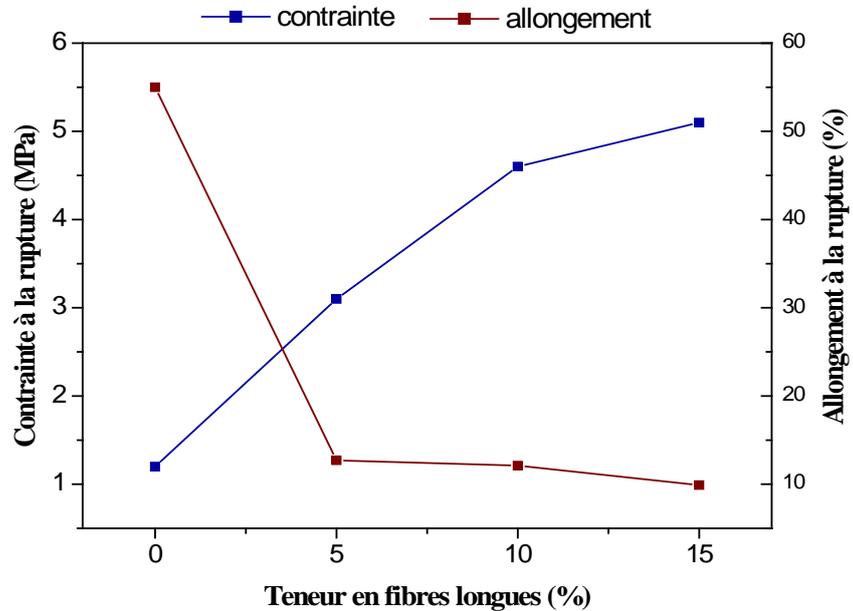


Figure IV.7 L'effet de la teneur en fibres longues sur contrainte et l'allongement à la rupture des composites à base d'amidon.

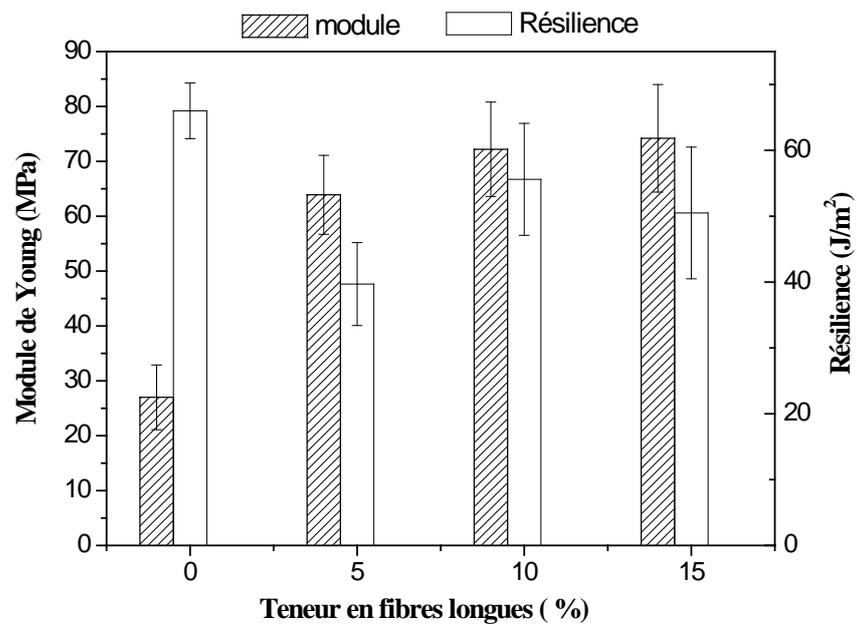


Figure IV.8 L'effet de la teneur en fibres longues sur le module de Young et la résilience des composites à base d'amidon.

3. STABILITE THERMIQUE

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est la technique thermique la plus utilisée pour mesurer les changements de masse d'un matériau en fonction de la température ou de temps sous une atmosphère contrôlée [91]. La bonne connaissance de la dégradation et du mode de décomposition sous l'influence de la chaleur est fortement recommandée dans notre étude afin de vérifier l'effet l'introduction des fibres d'*Atriplex Halimus* sur la stabilité thermique des composites à base d'amidon.

D'après les courbes DTG, la dégradation de la matrice d'amidon se fait en deux étapes ; nous remarquons une perte de masse initiale entre 50°C et 100°C qui indique la présence d'une quantité d'eau absorbée par la matrice. A partir de 300°C l'échantillon commence à perdre de la masse d'une façon significative jusqu'à atteindre la température maximale de décomposition à 353°C à laquelle les chaînes polymériques sont complètement dégradées mais la décomposition n'est achevée totalement qu'au delà de 500 °C où la masse résiduelle ne représente que 10% de la masse initiale.

Pour les fibres d'*Atriplex Halimus*, nous distinguons trois régions de perte de masse : 52°-130°C, 230°- 400°C et enfin > à 400°C. La première région observée correspond à la déshydratation de la fibre jusqu'à 130°C. Au delà de cette zone, et jusqu'à 230°C, la masse varie peu ce qui montre une bonne stabilité thermique. A partir de cette température, nous observons une perte de masse qui se traduit par un épaulement sur la courbe DTG et qui est relié à la décomposition des fibres par dépolymérisation des hémicelluloses et des pectines. Un maximum de dégradation apparaît à environ 358°C, qui traduit la dégradation de la cellulose, même si la température exacte de dégradation de la lignine dans les fibres cellulosiques n'est pas connue, elle est donnée à 450°C pour la lignine contenue dans le bois [18,92]. Au delà de 500°C, la masse varie peu et le taux massique résiduel est d'environ 25,6 %.

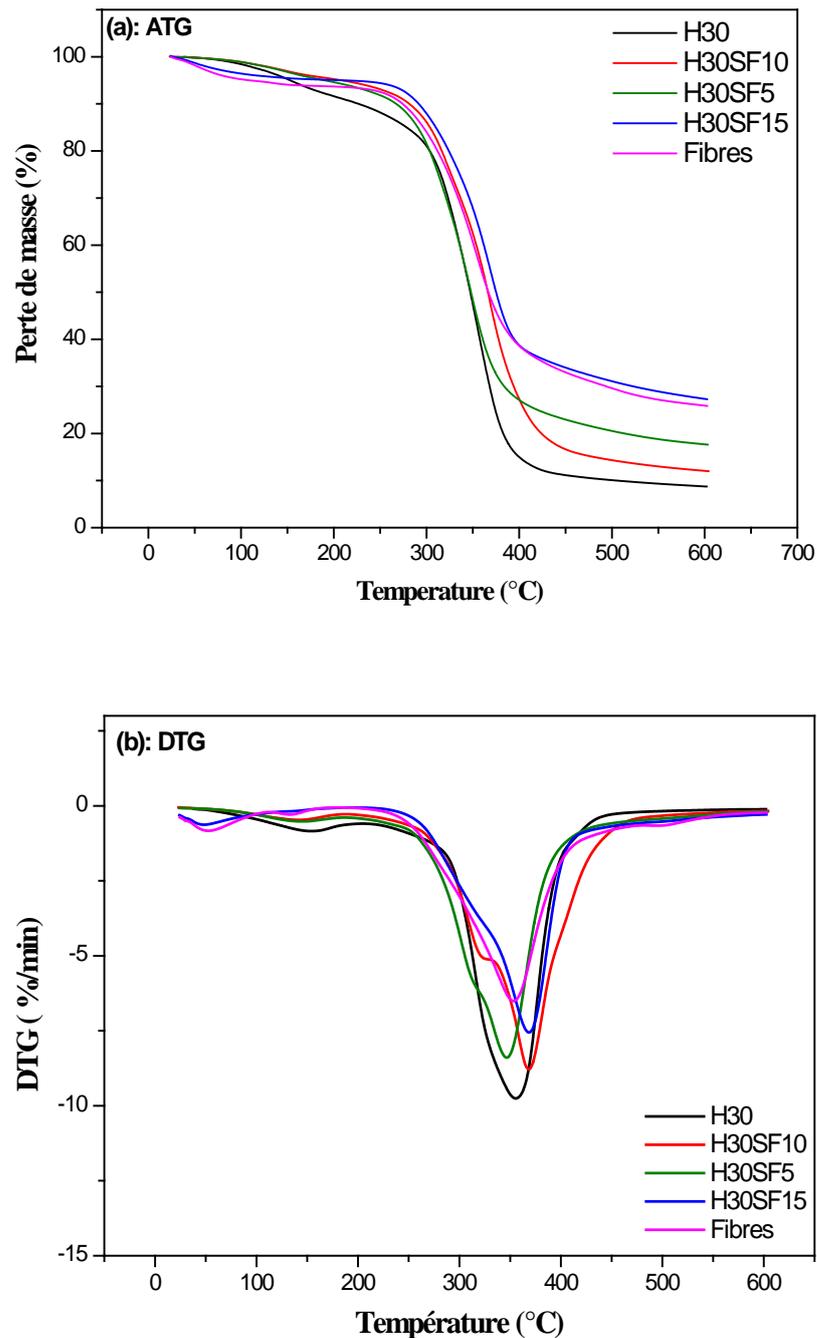


Figure IV.9 Courbes ATG (a) et DTG (b) des composites à base d'amidon contenant 0, 5, 10 et 15% en masse de fibres courtes.

Nous constatons que les températures de dégradation des fibres sont légèrement supérieures à celles d'amidon et par conséquent les températures de dégradation des composites augmentent légèrement avec l'addition successive des fibres. En effet la décomposition des fibres seules est bien moins rapide que celle de la matrice et donc cela influe sur la décomposition du composite. Plus le taux de fibres augmente, plus la décomposition est ralentie et par conséquent la stabilité

thermique des différents composites est améliorée. L'ajout de 15 % de fibres courtes et longues décale respectivement la température de dégradations de 353 °C à 358 °C et à 356 °C.

Cette amélioration est expliquée par le fait qu'à l'équilibre les composites contiennent moins d'eau car l'introduction des fibres à l'intérieur de la matrice remplace la présence de cette eau par des liaisons amidon-cellulose [93,94]. Ces résultats sont en accord avec ceux évoqués dans des travaux de recherche similaires où les auteurs observent généralement une augmentation de la température de dégradation des composites en raison de bonnes interactions amidon/cellulose [95,15].

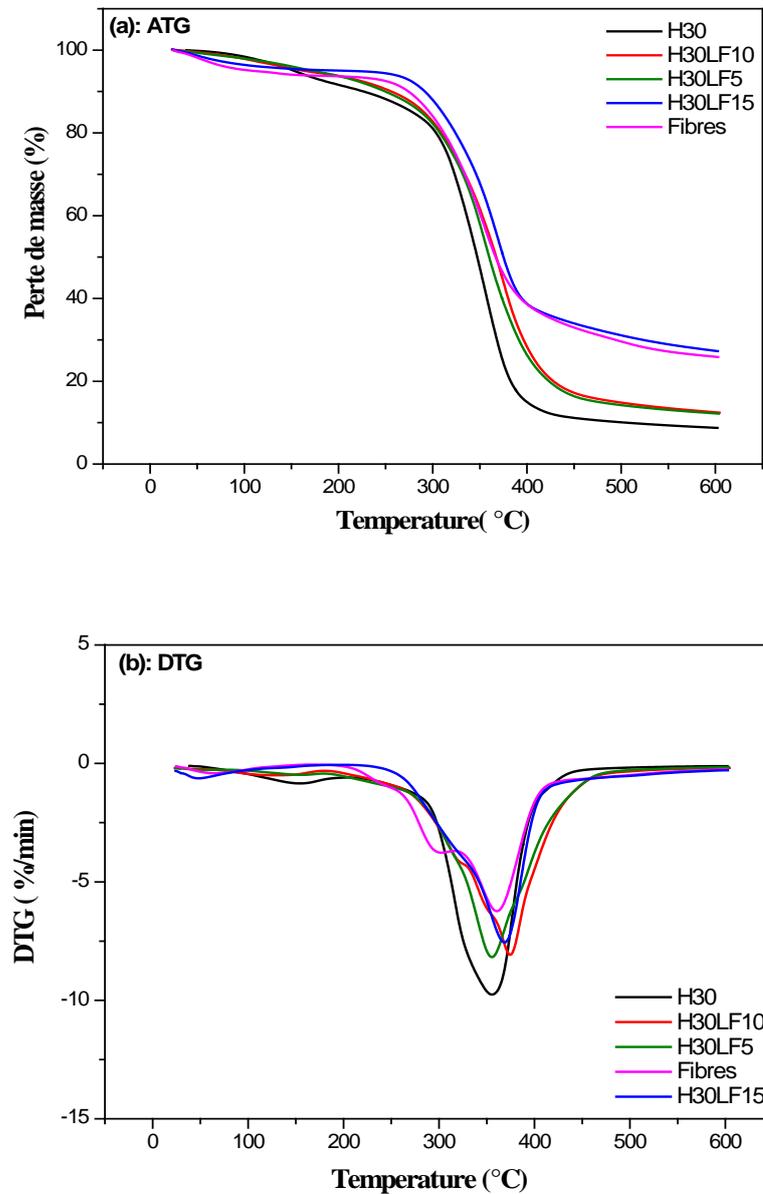


Figure IV.10 Courbes ATG (a) et DTG (b) des composites à base d'amidon contenant 0, 5, 10 et 15 % en masse de fibres longues.

4. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE IR-TF

L'analyse spectrale est effectuée dans le but d'étudier les différentes interactions entre la matrice thermoplastique et les fibres cellulosiques en déterminant les différentes bandes d'absorption et en vérifiant si le nombre d'onde a changé suite à l'ajout des fibres. La figure VI.11 représente les spectres de transmission T (%) dans l'IR moyen (4000 à 400 cm^{-1}) pour l'amidon, les fibres d'*Atriplex Halimus* et les différents composites.

Les spectres des composites à base d'amidon ont la même allure que celui de l'amidon seul. Cette allure correspond bien à un profil d'un polysaccharide [95] et confirme les similarités entre l'amidon et la cellulose. La composition chimique de l'amidon et de la cellulose est identique, les deux polysaccharides sont constitués de chaînes d'unités d'anhydroglucose à six (6) carbones représentées par la formule $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$. La différence entre ces deux substances est due à la configuration des liaisons entre les unités d'anhydroglucose.

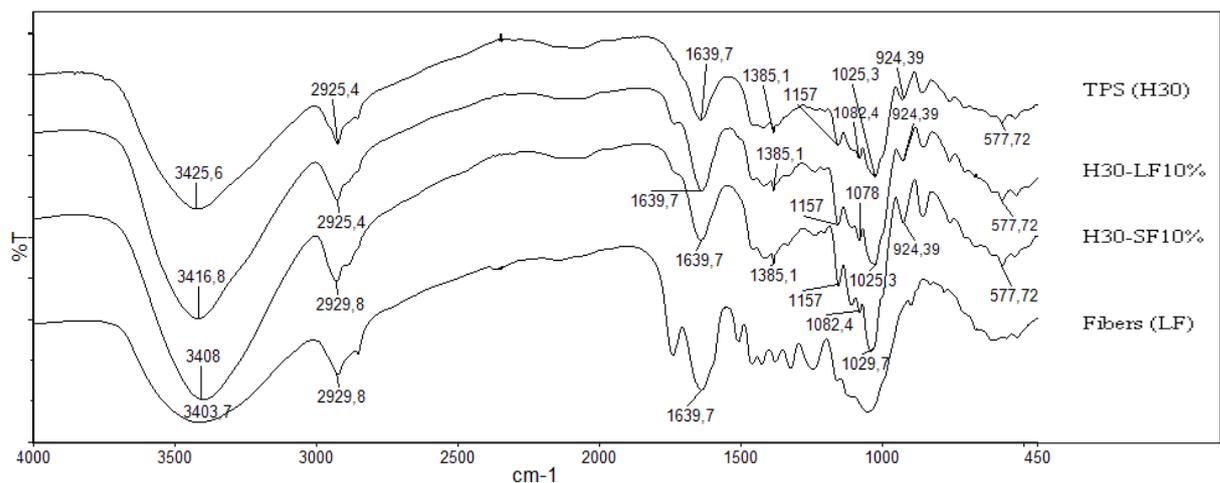


Figure IV.11 Spectres IR-TF des fibres (LF), la matrice non renforcée (TPS) et les composites (H30-LF10%) et (H30-SF10%).

Le spectre d'amidon présente une bande localisée en 924 et 557 cm^{-1} dues aux vibrations de la chaîne cyclique du pyranose présente dans le glucose [96,97]. Les pics en 1025 et 1157 cm^{-1} sont attribués aux vibrations du C-O dans le groupement C-O-C présent dans la chaîne anhydroglucose et dans le groupement C-O-H [89,98]. Les nombres d'onde en 1385 et 1639 cm^{-1} sont désignés respectivement pour la déformation dans le plan du groupe CH_2 dans la chaîne polysaccharide et aux liaisons O-H correspondant à l'eau liée contenue dans la matrice [97]. Le pic aux environs de 2925 cm^{-1} est associé aux vibrations d'élongation C-H et la large bande spectrale en 3425 cm^{-1} est attribuée aux liaisons O-H [97] dans la matrice (TPS). Cette

dernière se trouve décalée par la présence des fibres jusqu'à atteindre 3408 cm^{-1} dans les spectres de composites (figure VI.11). Ce phénomène est observé dans le cas de compatibilité entre le polymère et les fibres ou nous remarquons une augmentation de nombre de liaisons intermoléculaires O-H [95] (figure VI.13).

Les changements observés dans le spectre du film d'amidon après l'ajout des fibres sont présentés dans la figure VI.12 dans laquelle on observe l'apparition de nombreux nouveaux pics dans les spectres des matériaux composites. Les pics à 1328 et 1740 cm^{-1} totalement absents dans le spectre de la matrice apparaissent clairement dans les spectres des différents composites. Ils correspondent respectivement aux vibrations de déformation du CH_2 dans la chaîne de cellulose [97] et aux vibrations d'élongation de la liaison C-O (du groupement ester) présente dans de la lignine et l'hémicellulose [90,100].

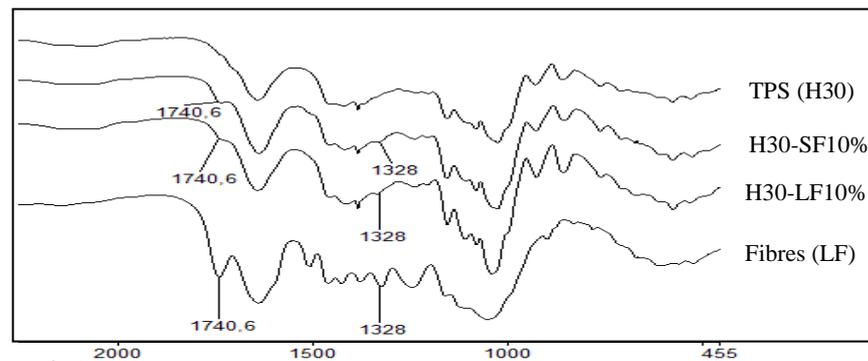


Figure IV.12 Spectres IR-TF des fibres (LF), la matrice non renforcée (TPS) et les composites (H30-LF10% et H30-SF10% (changements)).

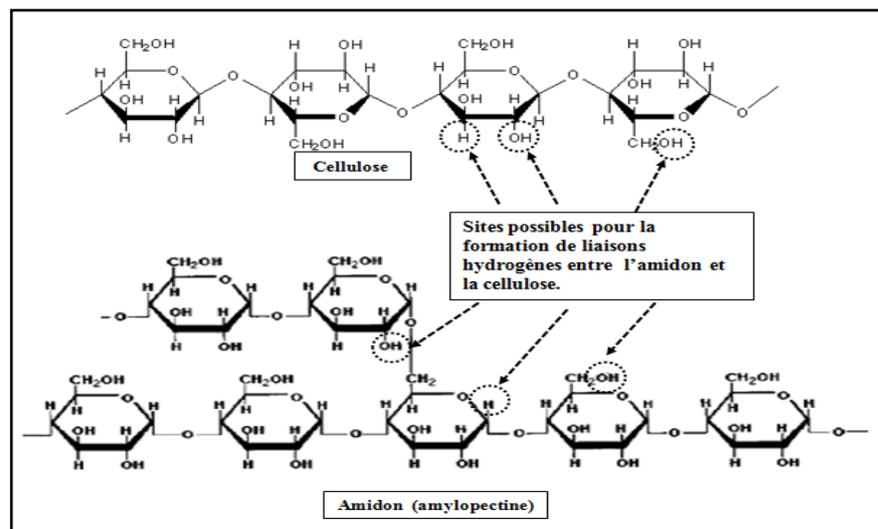


Figure IV.13 les interactions moléculaires entre l'amidon et la cellulose.

Le tableau ci-dessous présente l'attribution des bandes principales de vibration pour la matrice seule, les fibres ainsi que les différents composites.

Tableau IV.3 L'attribution des bandes de vibration observées pour les fibres, la matrice seule et les composites.

Groupe fonctionnel	H30	H30-LF10%	H30-SF10%	fibres
O-H	3425,6	3416,8	3408	3403,7
C-H	2925,5	2925	2929,5	2929,8
O-H (liaison glucidique)	1639,7	1639,7	1639,7	1639,7
OH (H ₂ O liée)	1385,1	1385,1	1385,1	1382,9
C-O-H	1157	1157,2	1157,7	1159
C-O-C	1025,3	1025,3	1029,1	1032
C-O-C (chaîne cyclique du pyranose)	924,1	924,3	924,39	---
	557,72	557,72	557,72	---
CH₂ (mouvement de la chaîne de cellulose)	---	1328	1328	1328
C-O (liaison ester dans de la lignine et l'hémicellulose)	---	1740,6	1740,6	1740,6

5. ABSORPTION EN HUMIDITE

L'un des inconvénients majeurs des matériaux à base d'amidon est leur sensibilité à l'humidité, elle affecte négativement leur propriétés mécaniques et par conséquent limite leur utilisation. 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.

Pour vérifier cela, les taux d'absorption d'humidité pour les différents échantillons ont été calculés et présentés sur la figure IV.14. Les échantillons ont été gardés pendant deux semaines à une humidité relative de 75 %, la période de stockage est déterminée par analyse de la cinétique d'absorption en humidité.

D'après l'allure des courbes du taux d'absorption d'eau par rapport au temps, nous observons que l'absorption augmente rapidement durant les premiers jours pour atteindre l'équilibre au début de la deuxième semaine, selon la figure IV.14 on remarque aussi que l'ajout des deux

types de fibres (de tailles différentes) réduit progressivement l'absorption en humidité en fonction du taux de fibres incorporées dans la matrice.

Les fibres longues donnent de meilleurs résultats que les fibres courtes où le taux d'absorption est réduit de 49 % d'absorption pour la matrice seule jusqu'à 25 % pour les composites contenant 15 % de fibres longues.

Ces résultats concordent bien avec les résultats de l'analyse thermique où les fibres ayant un caractère hydrophobe [93] réagissent moins avec les molécules d'eau et les fortes liaisons fibres-fibres et fibres-matrice (TPS) et diminuent intensivement les taux d'absorption en humidité dans les composites [98] (voir figure IV.15).

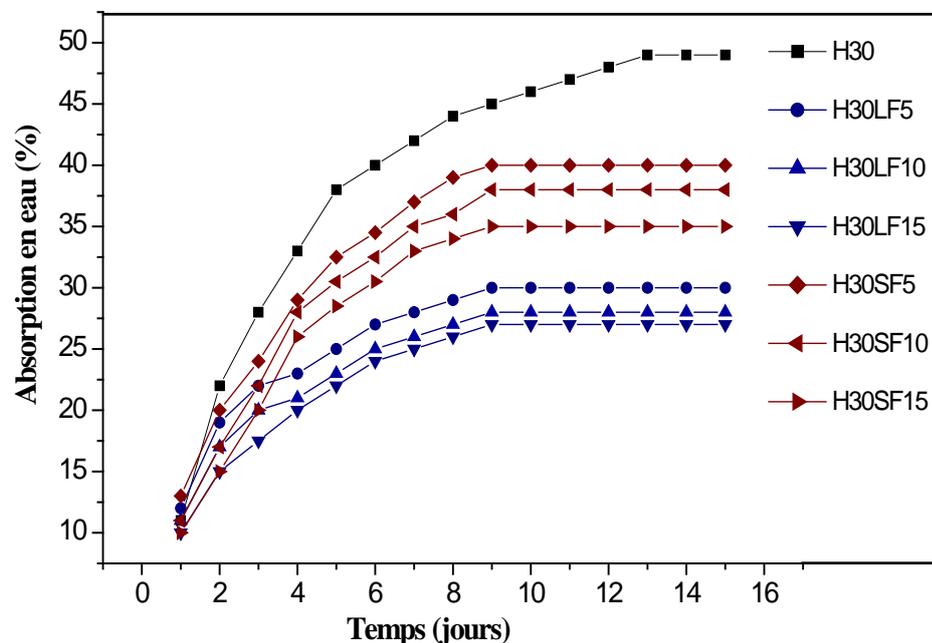


Figure IV.14 Cinétique de l'absorption de l'humidité de la matrice seule, les composites à base d'amidon contenant 0, 5, 10 et 15 en masse % de fibres courtes et longues.

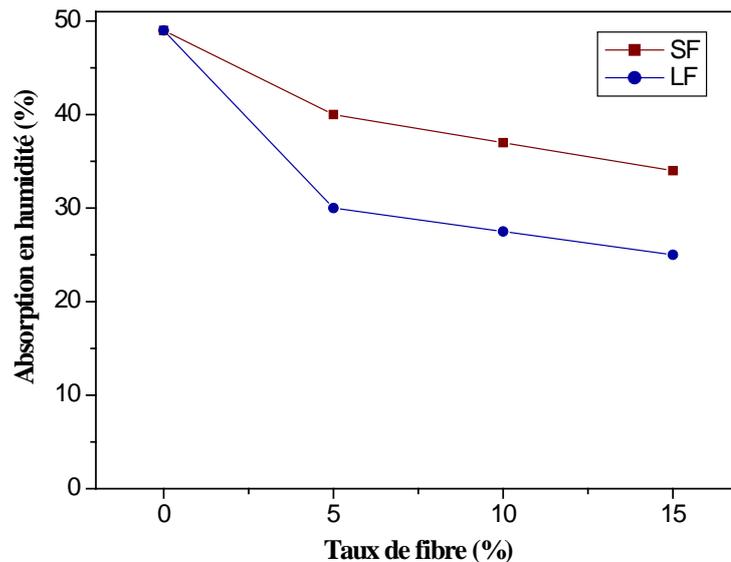


Figure IV.15 Absorption de l'humidité en fonction du pourcentage de fibre pour les composites à base d'amidon.

6. LA BIODEGRADABILITE

La biodégradabilité des composites élaborés a été évaluée en deux milieux fin de se rapprocher des conditions réelles dans le milieu naturel. La méthode de simulation d'enfouissement dans le sol a permis de quantifier la dégradation du matériau ainsi que la période nécessaire pour sa dégradation. Tandis que l'immersion dans l'eau salée nous montre le comportement des films préparés dans un milieu aqueux assimilable à l'eau de mer.

6.1 Enfouissement dans le sol

6.1.1 Mesure de la perte de masse

La biodégradabilité des matériaux composites contenant différents pourcentages de fibres a été évaluée par la mesure de la variation de masse des échantillons durant la période d'enfouissement dans le sol.

Les résultats de cette mesure sont présentés dans la figure IV.16. Tous les échantillons renforcés ou non exhibent une perte de masse dès les premiers jours d'incubation. Au-delà de 5 jours, la perte de masse devient de plus en plus visible, puis elle se ralentit légèrement après le 25^{ème} jour pour atteindre un taux de plus de 90 % et la fin de la période d'enfouissement est estimée à 30 jours.

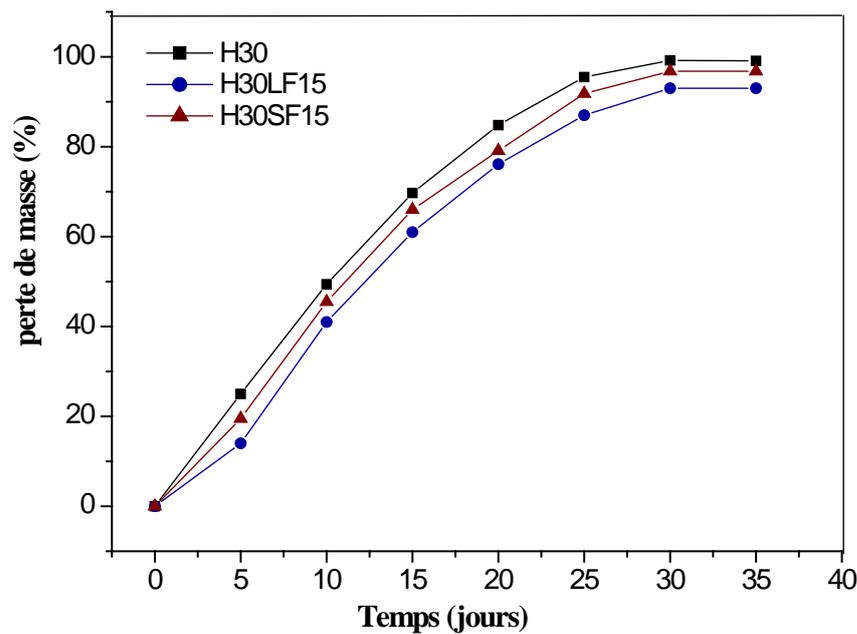


Figure IV.16 La perte de masse de la matrice non renforcée (H30), les composites (H30-LF 15% et H30-SF15%) après 30 jours d'enfouissement dans le sol.

En comparant la perte de masse des composites renforcées avec la matrice seule, nous remarquons que l'ajout des fibres a légèrement diminué la cinétique de dégradation précisément pour les fibres longues car les renforts fibreux ont une structure plus stable que l'amidon [91].

Les travaux de la littérature concernant la biodégradabilité des composites montrent que l'influence des fibres végétales sur la facilité et la vitesse de biodégradabilité des matériaux dépend de la nature du polymère dans lequel elles sont introduites et aussi de la capacité d'adsorption d'eau [151, 88,101]. Dans notre cas, l'amidon est plus sensible à l'eau que les fibres et par conséquent il a une vitesse de dégradation plus élevée.

6.1.2 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 la figure IV.17.

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 [102].

Après 25 jours d'incubation, les échantillons perdent leurs formes carrées et deviennent trop fragiles et à la fin de période d'enfouissement estimée à 30 jours, 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, la température et l'humidité du sol [103].

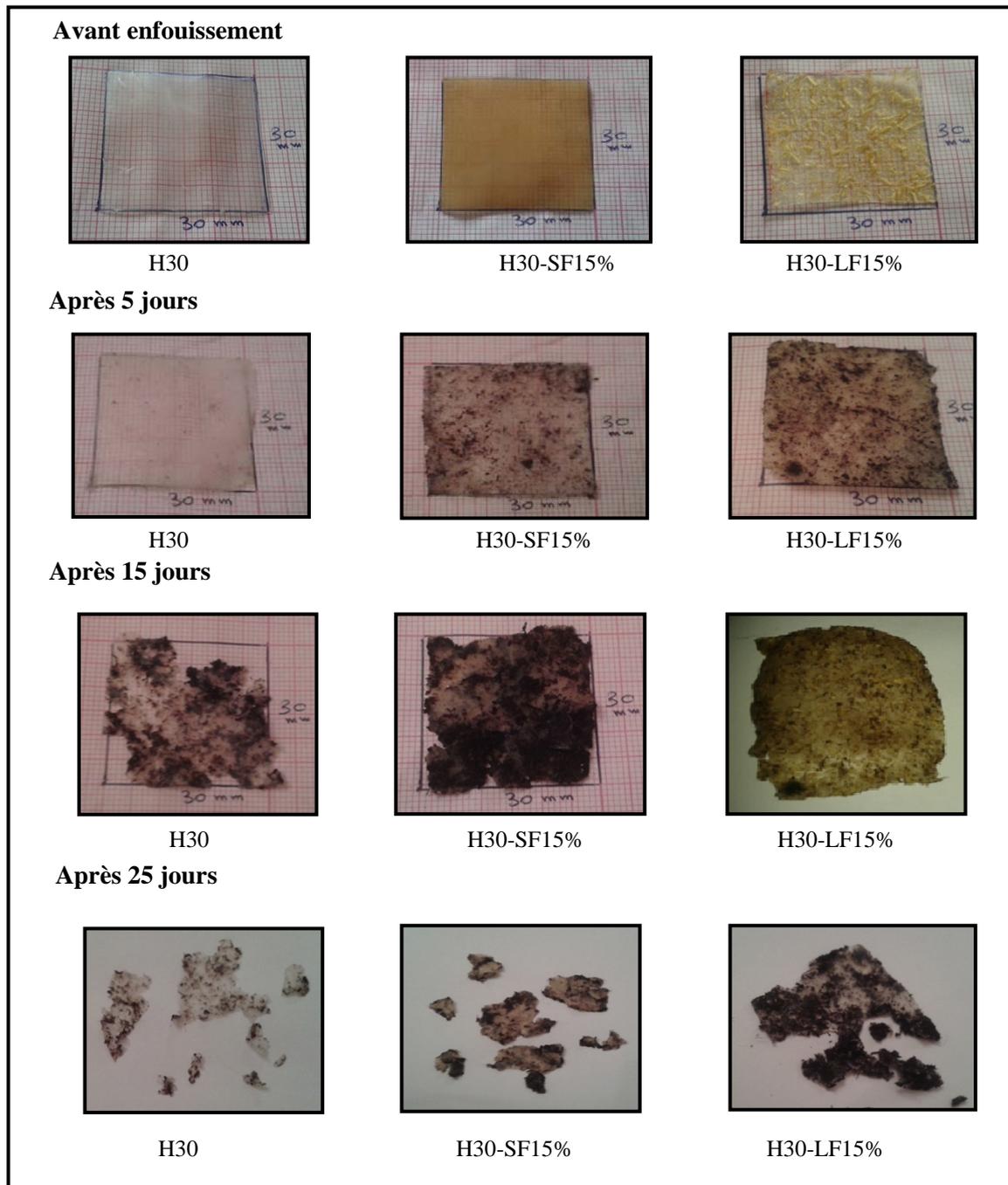


Figure IV.17 La dégradation en surface de la matrice non renforcée (H30), les composites (H30-LF 15% et H30-SF15%) après 30 jours d'enfouissement dans le sol.

6.1.3 La dégradation en eau salée

La dégradation des composites élaborés dans le milieu aqueux est évaluée par la mesure de masse le long de la période d'immersion. D'après la figure IV.18, nous remarquons que dès le premier jour d'immersion, les films commencent à absorber l'eau qui se traduit par un gonflement due un gain de masse.

Après 15 jours d'immersion dans l'eau salée, les échantillons deviennent très moles et se collent au touché, puis entrent dans l'étape de décomposition. L'incorporation de fibres dans la matrice diminue légèrement le processus de dégradation car elles absorbent beaucoup moins d'eau que l'amidon [93,98].

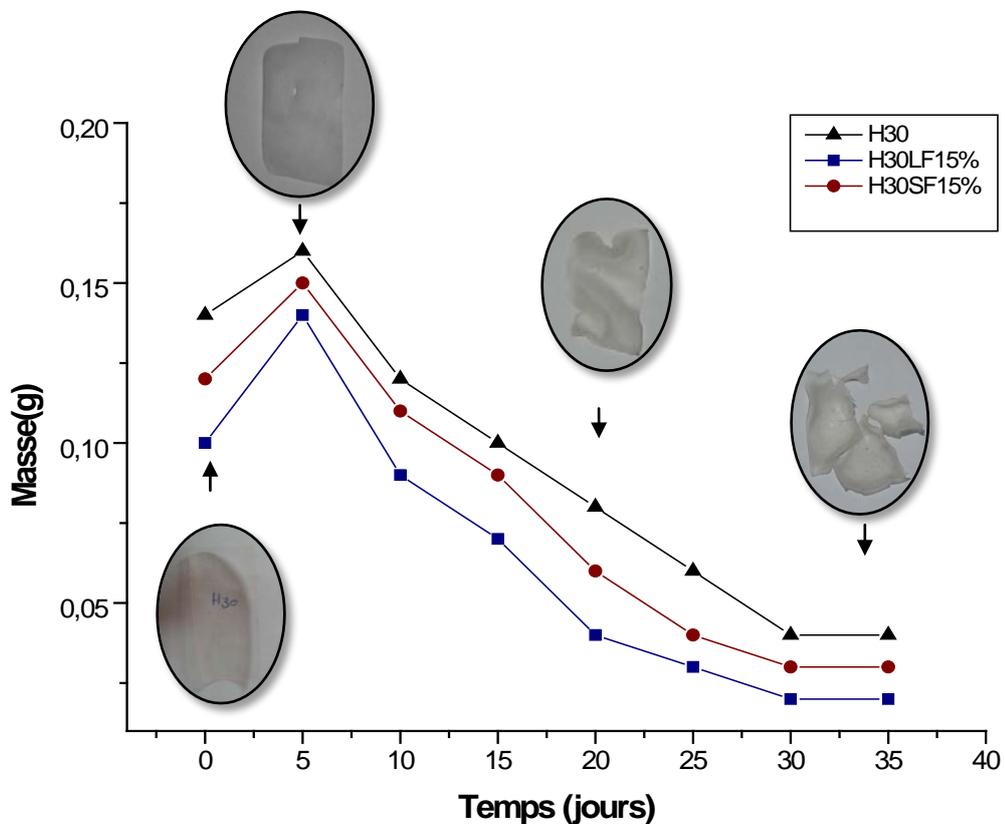


Figure IV.18 La dégradation en milieu aqueux de la matrice non renforcée (H30), les composites (H30-LF 15% et H30-SF15%).

CONCLUSION

Dans cette partie de travail, on s'est intéressé à l'évaluation des caractéristiques des composites amidon/fibres. En premier lieu, l'étude morphologique a montré que la méthode du casting a conduit à des matériaux bien homogènes à l'exception de quelques problèmes d'agrégation aux fortes teneurs de fibres.

Les essais mécaniques nous ont permis d'optimiser le taux du plastifiant nécessaire à la plastification de l'amidon et qui est estimé à 30 % de glycérol. Ensuite dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques de la matrice, les deux types de fibres y ont été incorporés.

Les résultats montrent que l'ajout de renfort fibreux permet dans l'ensemble d'accroître la résistance des matériaux et de procurer un meilleur transfert de contraintes, mais il est clair que l'utilisation de fibres courtes étaient plus efficaces que les fibres longues due à leur petite taille qui donnent plus d'homogénéité aux composites.

D'un point de vue thermique, les fibres ont une température de dégradation légèrement supérieure à celle de l'amidon donc par conséquent la stabilité thermique des différents composites a été améliorée en fonction de la quantité de fibres ajoutée.

La caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge (IR-TF) a permis de confirmer la bonne adhérence entre la matrice et le renfort en mettant en évidence les similarités chimiques de l'amidon et de la cellulose qui favorisent les interactions entre eux.

En fin les mesures de biodégradabilité évaluées par enfouissement et immersion dans de l'eau salée montrent que les cinétiques de dégradation des différents composites augmentent avec l'ajout de fibres.

CHAPITRE V

Evaluation des composites PLA/ fibres

INTRODUCTION

Ce chapitre est dédié à la caractérisation des composites PLA/fibres par les mêmes techniques citées dans le chapitre précédent.

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats de l'étude mécanique et thermogravimétrique, puis nous nous intéresserons à l'étude structurale par spectroscopie infrarouge et nous finirons par des tests de biodégradation.

1. MORPHOLOGIE

L'étude morphologique des composites PLA/fibres a été menée dans le but d'établir une relation entre leur microstructure et les propriétés mécaniques obtenues. La figure V.1.A représentant la matrice en PLA préparée par la méthode "casting" montre un film transparent avec une surface lisse à l'exception de présence de quelques bulles d'air formées lors de séchage suite à l'évaporation du dichlorométhane utilisé comme solvant [85].

D'après les figures V.1.B et C représentent les images microscopiques des composites contenant les deux types de fibres utilisées, nous remarquons que la dispersion au sein de la matrice PLA s'est fait d'une façon aléatoire et d'une manière générale nous pouvons dire que les composites préparés sont bien homogènes avec une bonne dispersion des fibres à l'intérieur de la matrice, cependant un phénomène d'agglomération de fibres est observé dans les formulations contenant 15 % de fibres longues

Dans ce contexte, de nombreuses études sur les composites à base de PLA montrent que le renforcement en utilisant des fibres ou des microfibrilles n'est réussi qu'avec des taux assez faibles, dans le cas de fractions trop élevées de fibres le renforcement a un succès limité [104-106]. Cela est probablement en raison de la quantité limitée de polymère qui ne suffit pas pour couvrir entièrement la surface des fibres [104,107]. Ces problèmes liés à la dispersion des fibres dans la matrice polymérique agissent négativement sur les propriétés mécaniques des composites.

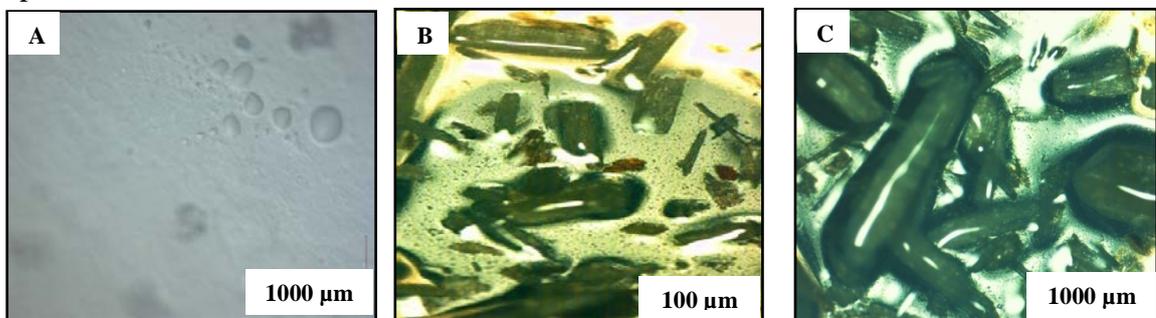


Figure V.1 micrographes optiques présentant : (A) la matrice non renforcée (PLA), (B) la composite (PLA-SF10%) et (C) la composite (PLA-LF10%).

2. PROPRIETES MECANIQUES

Les propriétés mécaniques en traction uni-axiale des composites ont été évaluées et comparées à celles du PLA pur dans le but principal d'évaluer l'influence du type de fibres, de leur taille et de leur taux massique sur les propriétés mécaniques des matériaux composites obtenus.

D'après les figures IV.3 et IV.4 représentant les courbes déformation/contrainte pour la matrice (PLA) ainsi que les différents composites renforcés par les fibres longues et courtes, nous remarquons que l'incorporation progressive de fibres procure aux composites plus de résistance à la traction qui se traduisent par une croissance linéaire dans domaine de déformation élastique et une réduction de la zone plastique.

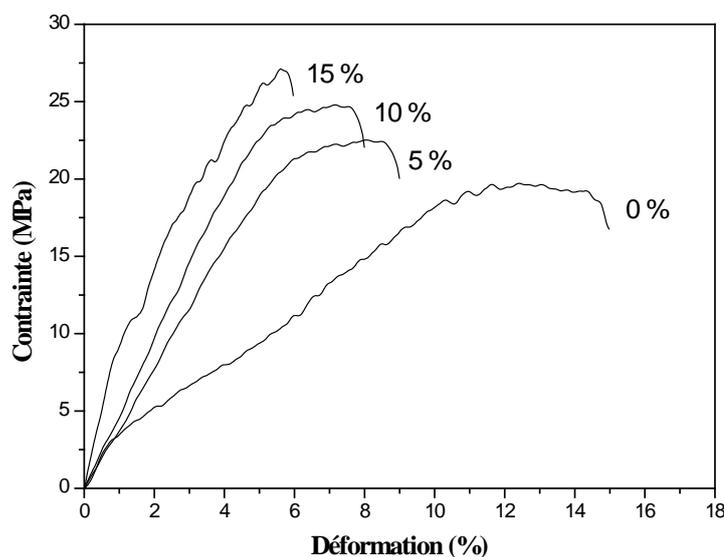


Figure V.2 Courbe contrainte-déformation pour les composites à base de PLA contenant 0, 5, 10, 15 % en masse de fibres courtes (SF).

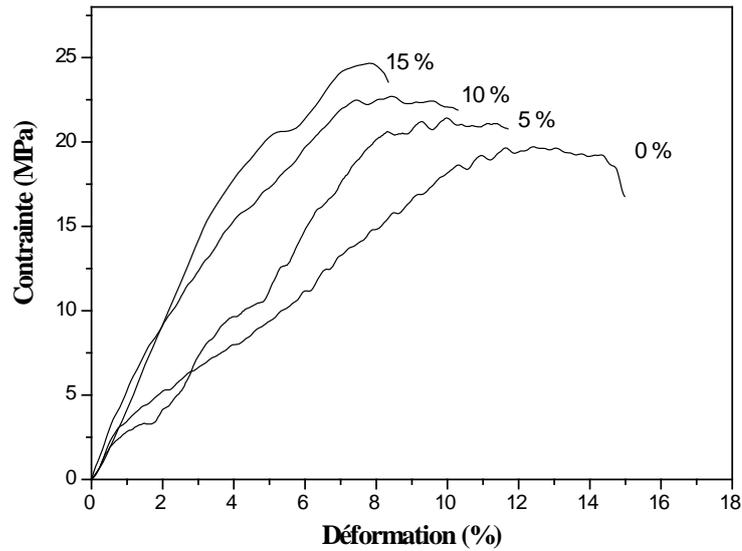


Figure V.3 Courbe contrainte-déformation pour les composites à base de PLA contenant 0, 5, 10, 15 % en masse de fibres longues (LF).

Le tableau V.1 résume l'ensemble des propriétés mécaniques des matériaux qui ont été déterminées à l'issue des tests de traction. Dans le cas de la matrice PLA, les valeurs obtenues, en termes de contrainte à la rupture, sont proches de celles reportées dans d'autres recherches [108,18], tandis que les valeurs du module d'élasticité sont légèrement inférieures. Quoiqu'il en soit, l'ajout du renfort fibreux brut conduit à une augmentation du module d'élasticité par rapport à celui de la matrice seule.

Tableau V.1 Propriétés mécaniques des composites PLA /fibres.

Echantillon	Contrainte à la rupture	Module de Young (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Résilience (J/m^2)
H30	$16,77 \pm 2,62$	$2462 \pm 42,99$	$14,97 \pm 1,56$	$296,25 \pm 13,2$
H30-SF5 %	$20,04 \pm 1,73$	$2913 \pm 41,04$	$8,99 \pm 1,62$	$202,2 \pm 15,6$
H30-SF 10 %	$22,06 \pm 2,05$	$3204 \pm 52,84$	$8,1 \pm 1,83$	$199,6 \pm 11$
H30-SF15 %	$25,39 \pm 2,2$	$3581 \pm 56,16$	$5,96 \pm 1,95$	$161,4 \pm 10,3$
H30-LF5%	$20,77 \pm 1,48$	$2608 \pm 28,8$	$11,69 \pm 1,28$	$246,5 \pm 15,7$
H30-LF10%	$21,8 \pm 1,98$	$2859 \pm 55,75$	$10,29 \pm 1,13$	$230,7 \pm 14,9$
H30-LF15%	$23,5 \pm 2,76$	3105 ± 97	$8,39 \pm 1,02$	$205,6 \pm 10,1$

± : Standard deviation

2.1. Effet de la teneur en fibres

L'ajout successive des deux types de fibres a fortement amélioré les différentes propriétés mécaniques des films à base de PLA en donnant des composites avec des modules d'élasticité de plus en plus élevés mais avec des taux d'allongement extrêmement réduits. Cela confirme que nous avons une bonne adhésion entre les fibres et la matrice malgré quelques problèmes d'agglomérations surtout pour les fibres longues.

▪ Teneur en Fibres courtes

Les figures V.4 et V.5 représentent l'évolution de ces caractéristiques mécaniques en fonction de la teneur en fibres courtes. L'addition de 15% de fibres courtes a augmenté la contrainte à la rupture de près 20 % mais entraînant une forte diminution d'élongation à la rupture de 14,97 % à 5 %.

Selon l'histogramme de la figure V.5, nous remarquons que module de Young augmente avec l'ajout des fibres car l'incorporation de renforts au sein des polymères contribue à une amélioration de la réponse mécanique du système. Cette tendance est largement illustrée dans la littérature [105, 108,18], dans notre cas l'ajout de renforts (5,10 et 15%) résulte en un accroissement du module de Young de 18, 30 et 45% respectivement comparé à la matrice seule. Par conséquent on note une diminution de la résilience des matériaux composites qui est due à la rigidité des fibres qui conduit à une perte de ductilité des matériaux composites : le matériau devient progressivement moins plastique et plus résistant que la matrice.

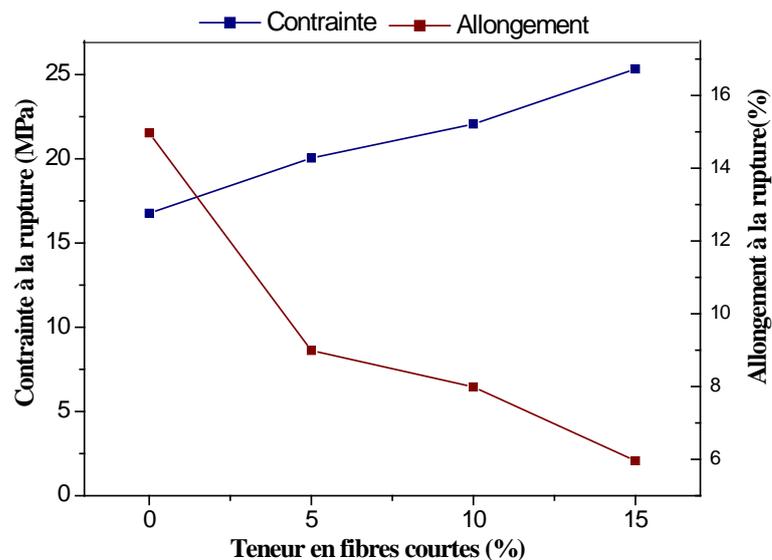


Figure V.4 L'effet de la teneur en fibres courtes sur contrainte et l'allongement à la rupture des composites à base de PLA.

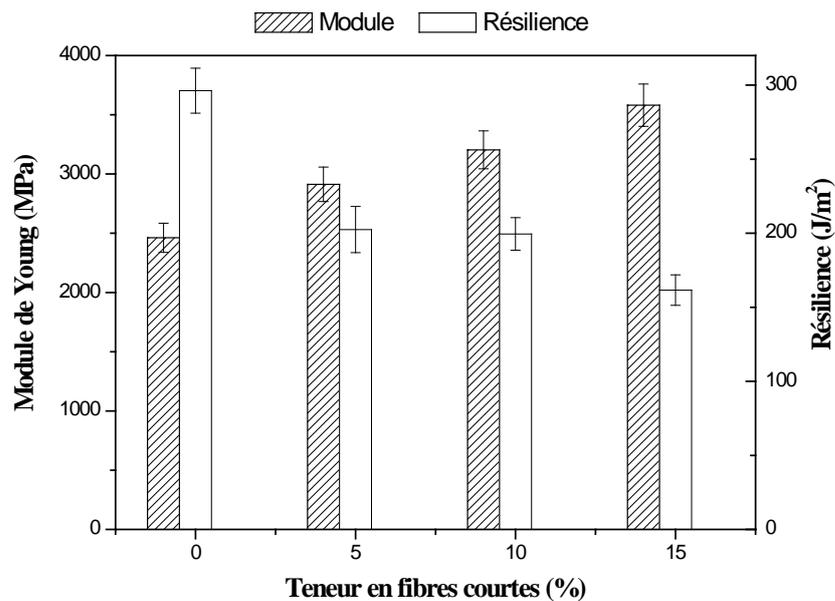


Figure V.5 L'effet de la teneur en fibres courtes sur le module de Young et la résilience des composites à base de PLA.

▪ Teneur en Fibres longues

Les composites à base de fibres longues présentent des propriétés mécaniques légèrement inférieures par rapport à celles renforcées avec des fibres courtes.

D'après les figures V.6 et V.7 nous notons que le composite contenant le taux le plus élevé de renforcement qui est 15% présente un module de 3115 (MPa) qui correspond à une augmentation de près de 27 % avec un taux d'allongement à la rupture de 8,39%.

En comparant les résultats obtenus pour les différentes tailles des fibres, nous remarquons que les composites contenant les fibres courtes sont plus homogènes que celles contenant des fibres longues, avec une bonne dispersion des fibres dans la matrice du fait de leur petite taille.

Cela est en accord avec les études menées par Huda [109] et Osswald [110] qui ont suggéré qu'il existe une longueur critique des fibres qu'il faut prendre en compte lors du choix de renforcement et que le transfert de contraintes entre la matrice et les fibres se fait par un mécanisme de cisaillement, si cette longueur de fibres n'est pas requise les contraintes de cisaillement s'accumulent et la matrice ne peut pas adhérer suffisamment avec le renfort et par conséquent les fibres glissent et sortent au lieu d'être cassés sous la force de traction.

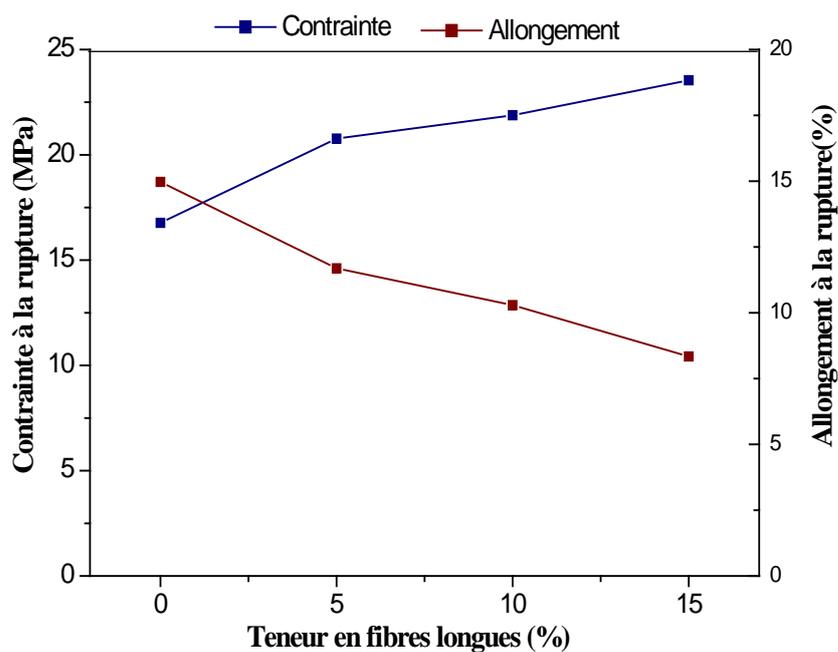


Figure V.6 L'effet de la teneur en fibres longues sur contrainte et l'allongement à la rupture des composites à base de PLA.

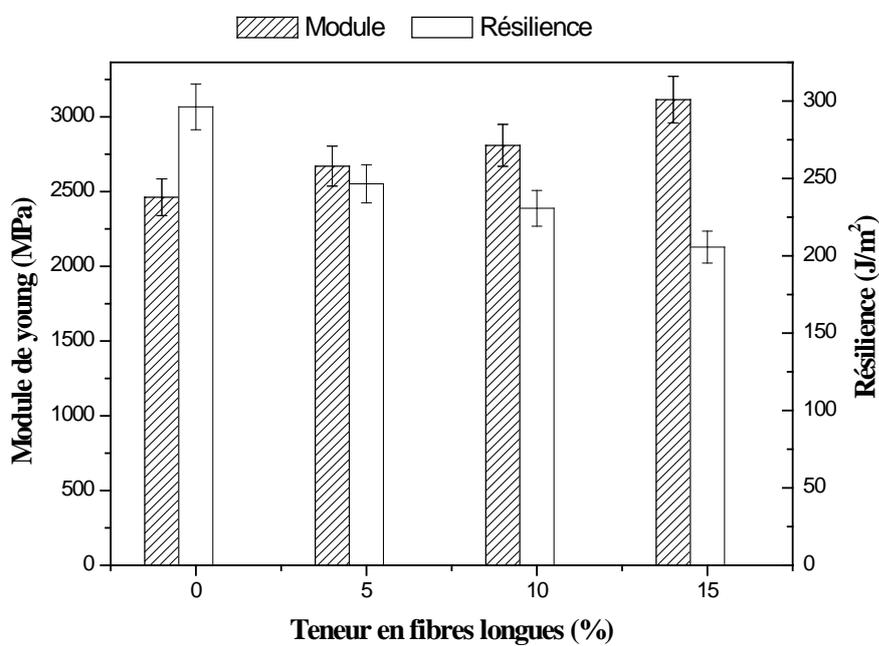


Figure V.7 L'effet de la teneur en fibres longues sur le module de Young et la résilience des composites à base de PLA.

3. STABILITE THERMIQUE

Comme cela a été décrit dans le chapitre IV, l'analyse thermogravimétrique permet de suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et ainsi d'accéder aux paramètres de décomposition d'un matériau. L'analyse a été réalisée en présence de l'azote entre 20 et 600°C à la vitesse de 10°C/min sur tous échantillons.

La figure V.8 et V.9 montrent le comportement thermogravimétrique ATG (a) et DTG (b) de la matrice PLA seule et de fibres d'*Atriplex* à titre de comparaison avec le système PLA /fibres.

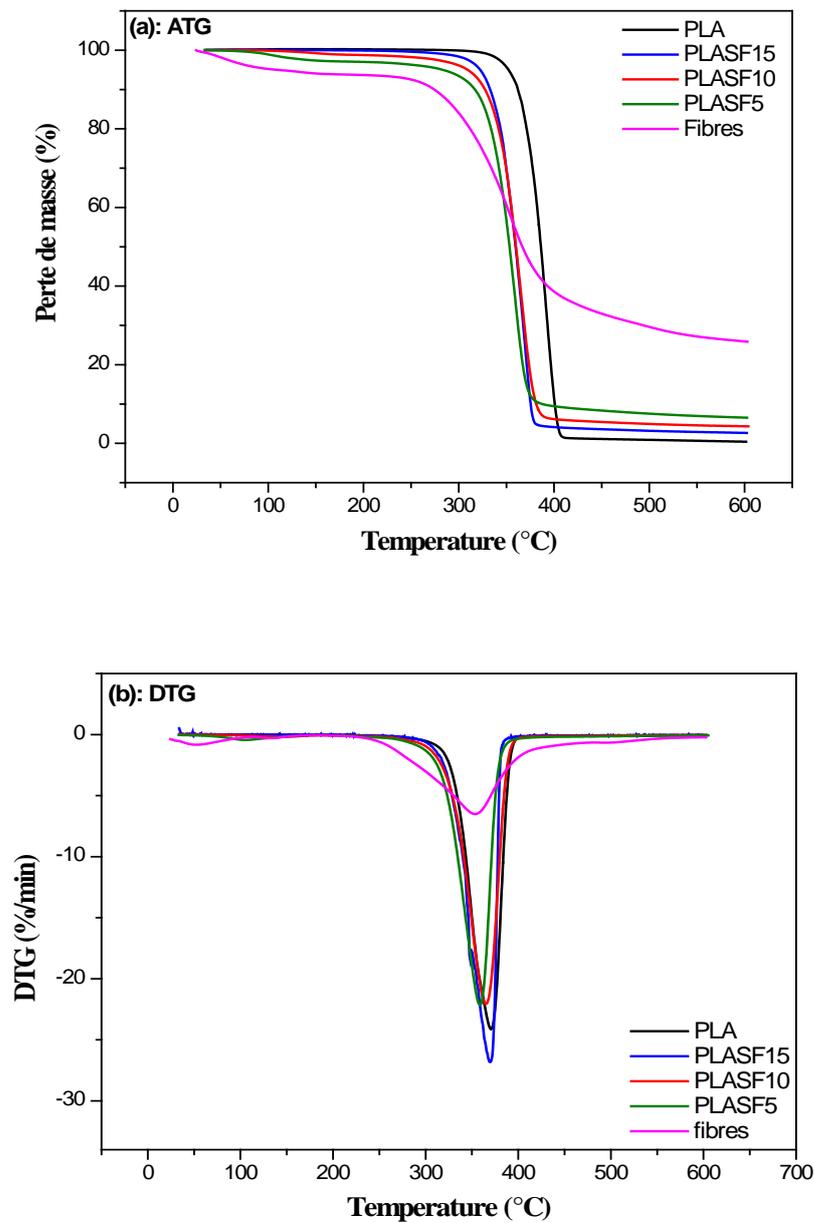
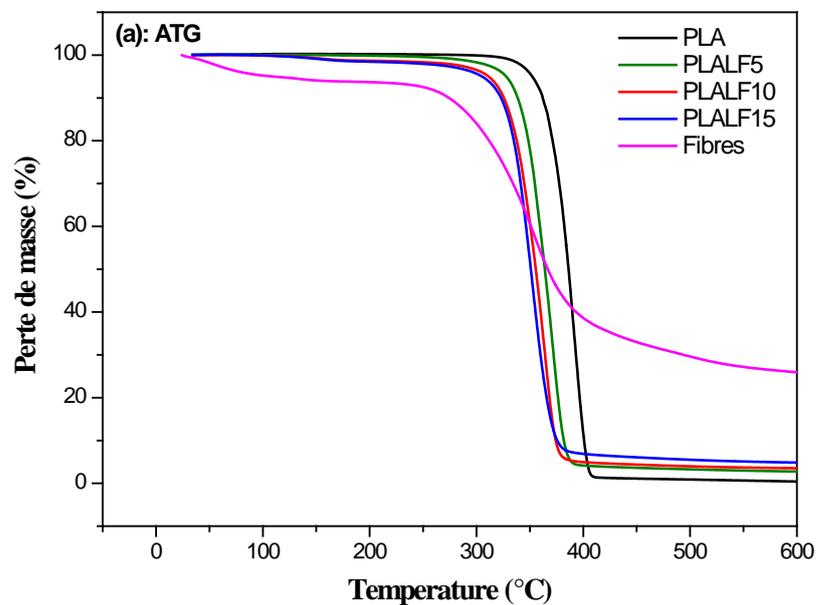


Figure V.8 Courbes ATG (a) et DTG (b) des composites à base de PLA contenant 0, 5, 10 et 15 % en masse de fibres courtes.

Le polymère PLA présente une cinétique de perte de masse quasi-constante jusqu'à 350°C ; à partir de cette température, les chaînes macromoléculaires commencent à se dégrader progressivement jusqu'à 420°C. Cela se traduit par un pic de décomposition à 392°C que nous distinguons clairement sur la courbe DTG. Ces résultats sont en accord avec ceux de la littérature [91,111].

Pour les composites nous remarquons que les cinétiques de perte de masse sont proches à celle de la matrice PLA avec un décalage de la température de dégradation vers les faibles valeurs (moins de 45°C) par rapport au polymère (PLA). La décomposition se fait en deux stages ; le premier entre 300°C et 400°C due à la dépolymérisation du PLA et le deuxième aux environs de 350°C qui correspond à la dégradation des fibres cellulosiques. Quelque soit le taux ou le type de fibres, les températures maximales de dégradation des composites restent aux environs de 365°C. Il ressort de nombreuses études que l'incorporation de fibres naturelles diminue la stabilité thermique globale du PLA où cette chute de la stabilité thermique est causée par la réduction du poids moléculaire du PLA et parfois par le manque d'affinité entre fibres/matrice [15, 18,112].



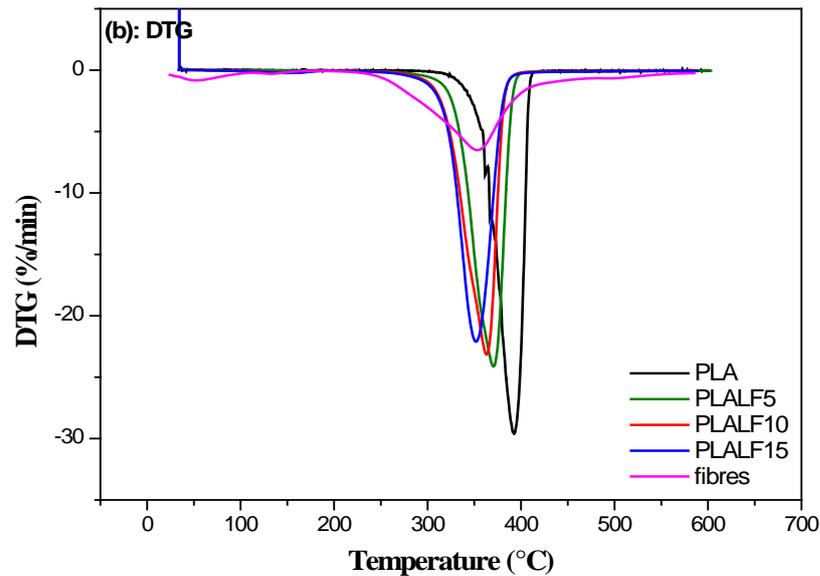


Figure V.9 Courbes ATG (a) et DTG (b) des composites à base de PLA contenant 0, 5, 10 et 15 % en masse de fibres longues.

4. CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE IR-TF

L'analyse infrarouge a été effectuée afin d'étudier la structure des matériaux composites à base de PLA et de repérer les différents changements dans la matrice pure suite à l'incorporation des fibres.

La figure V.10 représente le spectre de PLA pur, des composites à différents types de fibres ainsi que le spectre des fibres d'*Atriplex Halimus* à titre de comparaison. Les principaux pics d'absorption obtenus pour le PLA sont les suivants : un pic à 3512 cm^{-1} est attribué aux liaisons O-H libres, deux pics caractéristiques des vibrations d'élongation et de déformation du C-H qui apparaissent à 2996 et 2943 cm^{-1} . Les vibrations d'élongation du C=O apparaît à 1760 cm^{-1} alors que les vibrations d'élongation de la liaison C-O du groupe ester apparaissent à 1383 cm^{-1} et ceux de la liaison C-O-C apparaissent à 1088 cm^{-1} . Le pic à 1457 cm^{-1} correspond à la bande du CH_3 . A 957 cm^{-1} et 913 cm^{-1} , nous détectons les bandes caractéristiques des vibrations du squelette C-C. Deux autres bandes apparaissent à 864 et 753 cm^{-1} , qui peuvent être attribuées aux phases amorphes et cristallines du PLA, respectivement [111, 113].

En comparant le spectre des composites obtenus avec celui du PLA pur, nous remarquons qu'ils ont la même allure sauf quelques changements qui indiquent les interactions entre la matrice en

PLA pur et les fibres cellulosiques; la bande d'absorption correspondante aux liaisons O-H qui apparaît à 2499 cm^{-1} (pour le PLA à 3500 cm^{-1} et pour les fibres à 3417 cm^{-1}) est dû aux liaisons intermoléculaires qui se forment entre les groupes (OH) libres des fibres et les groupes carboxylique (COOH) du PLA. Des observations similaires ont été rapportées par d'autres chercheurs pour des composites PLA/fibres de chanvre et PLA/amidon de riz [113,114].

Nous observons également une augmentation significative du pic aux environs de 1756 cm^{-1} présent dans la matrice en PLA qui s'est amplifiée suite à l'estérification entre les groupes (OH) des fibres et les groupes carboxylique (COOH) présents dans l'acide polylactique comme a été mentionnée par Semba et al [115] qui ont montré que la réaction entre le peroxyde de dicumyle et l'acide poly lactique dans un mélange PLA/ polycaprolactone se traduisait par l'augmentation de l'intensité du pic qui correspond au (C=O).

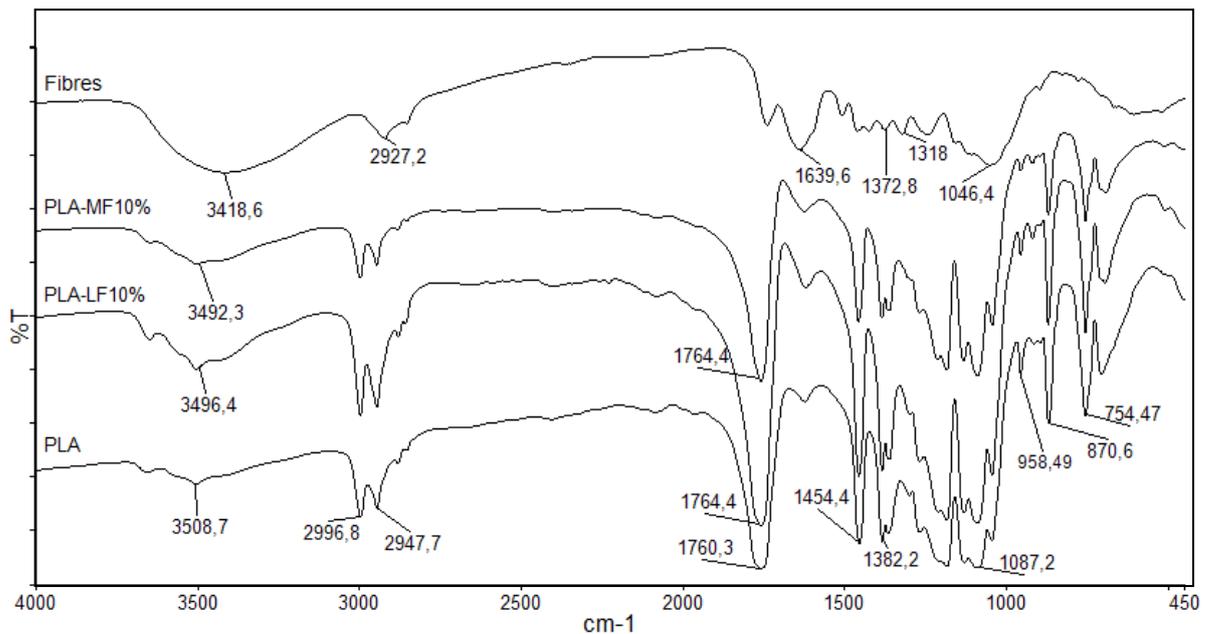


Figure V.10 Spectres IR-TF des fibres, la matrice non renforcée (PLA) et les composites (PLA-LF10%) et (PLA-SF10%).

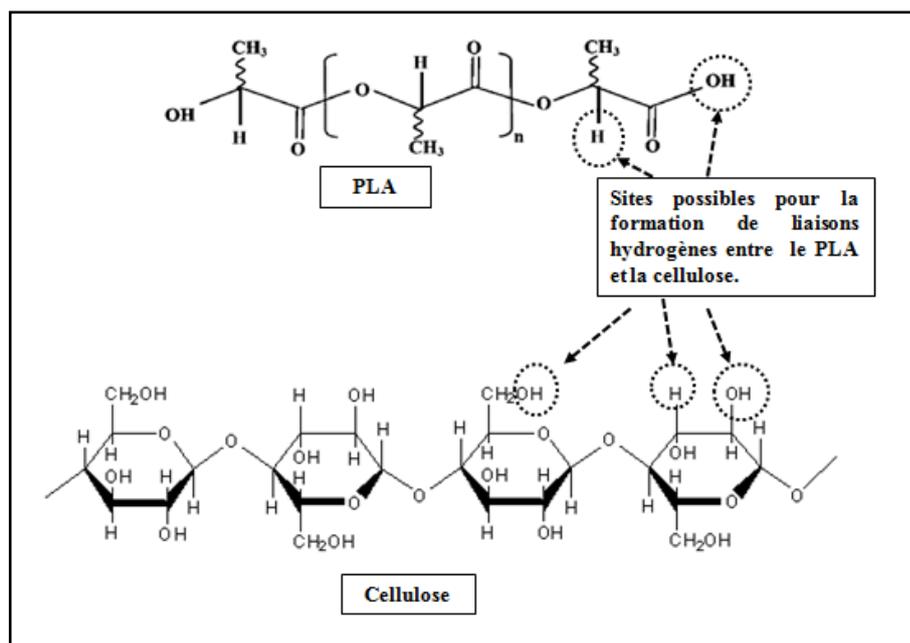


Figure V.11 les interactions moléculaires entre le PLA et la cellulose.

Le tableau ci-dessous présente l'attribution des bandes principales de vibration pour la matrice seule, les fibres ainsi que les différentes composites.

Tableau V.2 L'attribution des bandes de vibration observées pour les fibres, le PLA pur, les fibres et les composites.

Groupe fonctionnel	PLA	PLA-LF10%	PLA-SF10%	fibres
O-H	3512	3418	3492	3496
C-H	2996 2943	2997 2947	2997 2947	2923
C=O	1760	1764	1764	---
CH₃	1454	1457	1457	---
C-O	1383	1376	1381	1318
C-O-C	1087	1094	1094	1046
C-C (squelette du PLA)	958	955	955	---
	917	920	920	---

5. LA BIODEGRADABILITE

Dans le but de confirmer le caractère biodégradable de ces matériaux élaborés, l'étude de la cinétique de biodégradabilité des composites à base de PLA était évaluée par la méthode d'enfouissement dans le sol. Il était aussi nécessaire de la déterminer le taux d'absorption en eau pour suivre l'évolution de la cinétique du gonflement des composites qui favorise la dégradation.

5.1. Mesure de l'absorption de l'eau

La détermination du taux d'eau absorbée est un paramètre important dans le processus de biodégradation, pour cela la variation du taux d'absorption en eau de film à base de PLA pur et des différents composites est illustrée dans la figure V.12.

D'après cette figure, nous remarquons une augmentation graduelle de l'absorption pendant les 3 premières semaines qui se ralentit jusqu'à atteindre l'équilibre après 35 jours d'immersion, ce comportement suit le modèle classique de diffusion Fickienne [116,117].

La comparaison de l'absorption du PLA pur avec celle des composites contenant 15 % de fibres courtes et longues, montre que la prise d'eau est plus importante dans le cas des composites renforcées par les fibres cellulosiques. Elle atteint 1,6 % pour les composites contenant 15 % de fibres longues par contre on enregistre 0,9 % pour le PLA pur d'où une augmentation de près de 70 %.

L'absorption en eau est due à l'établissement de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements libres des polymères ; l'augmentation de l'absorption en eau avec l'ajout de fibres serait donc due à une augmentation du nombre de groupements susceptibles de réagir avec les molécules d'eau suite à l'incorporation des fibres, ce qui confirme que les fibres cellulosiques sont plus hydrophiles que le PLA pur. Cette observation est cohérente avec ce qui était attendu et rapporté par la littérature [118].

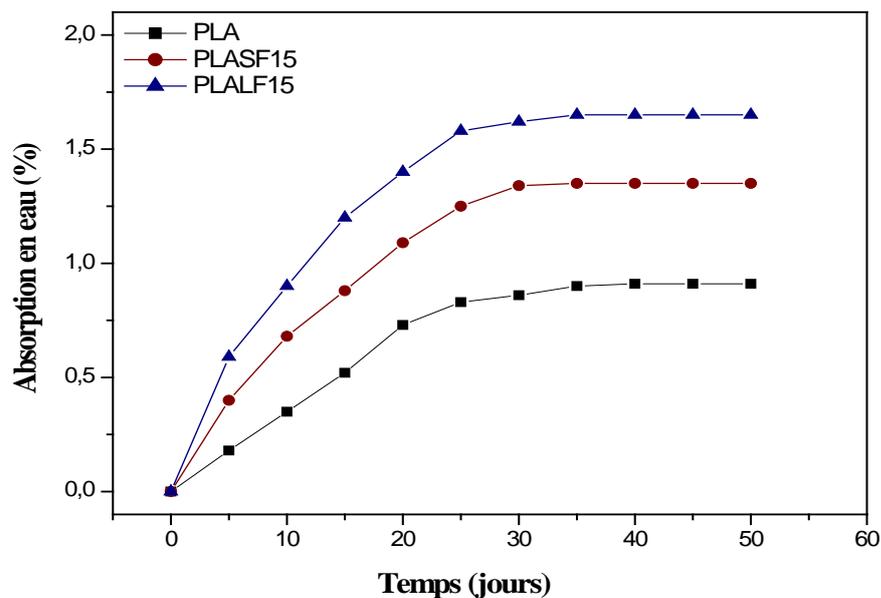


Figure V.12 Cinétique de l'absorption de l'humidité du PLA pur, les composites à base de PLA contenant 0, 5, 10 et 15 % en masse de fibres courtes et longues.

5.2. Enfouissement dans le sol

5.2.1. Mesure de la perte de masse

La mesure de la biodégradabilité par perte de masse est sans doute la méthode la plus simple pour avoir une idée du comportement d'un polymère dans le milieu de dégradation. La dégradation du PLA se fait essentiellement par hydrolyse. Ce mécanisme consiste en une attaque du matériau par les ions provenant de la dissociation d'une molécule d'eau, ceux-ci provoquant une réorganisation des molécules composant le matériau [119].

Le processus d'hydrolyse est induit par le contact du matériau avec l'eau et dépend fortement de sa perméabilité à l'eau et de sa composition. Finalement les microorganismes assimilent les fragments générés par l'hydrolyse en formant de l'eau, du CO₂ et de l'humus [120].

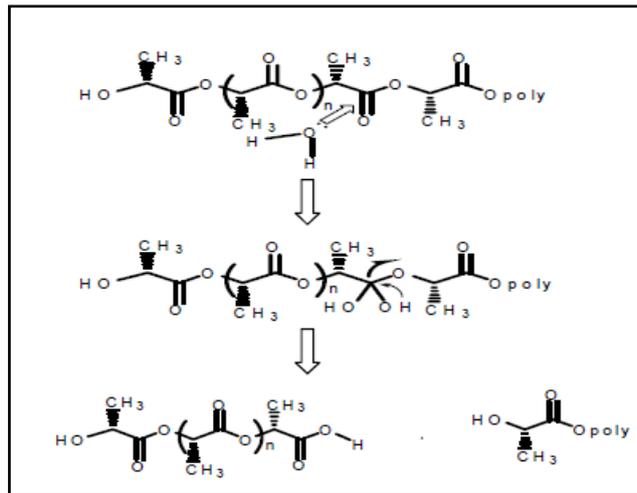


Figure V.13 hydrolyse du PLA [132].

Dans notre cas, la figure V.14 représente les résultats de la dégradation obtenue après 10 mois d'enfouissement. Nous remarquons que la dégradation du PLA pur ne commence qu'après environ 20 jours d'enfouissement et qui est la période nécessaire à l'étape d'hydrolyse. Cette observation est confirmée par les résultats de mesures d'absorption en eau et qui ont été effectuées dans le but principal de comprendre ce mécanisme.

À la fin de cette première phase, nous observons un changement significatif dans la structure du polymère, ensuite dans la seconde phase, les microorganismes présents dans le sol interviennent pour poursuivre le processus de dégradation par la transformation des oligomères de faibles masses moléculaires en dioxyde de carbone (CO₂) et l'eau (en présence d'oxygène) ou méthane (en absence d'oxygène) ce qui explique cette perte de masse considérable qui atteint un les 88% à la fin de la période d'enfouissement estimée à 10 mois. Cette période est en accord avec ce qui est rencontré dans la littérature où on mentionne que généralement la biodégradation du PLA dans un site d'enfouissement se fait dans 10 à 15 mois [119,121].

Pour les composites renforcées par les fibres cellulosiques, la perte de masse est plus rapide que celle du PLA pur et qui atteint un taux de près de 92 %. Cela s'explique par le fait que les fibres sont plus hydrophiles que le PLA, ce qui accélère l'étape d'hydrolyse.

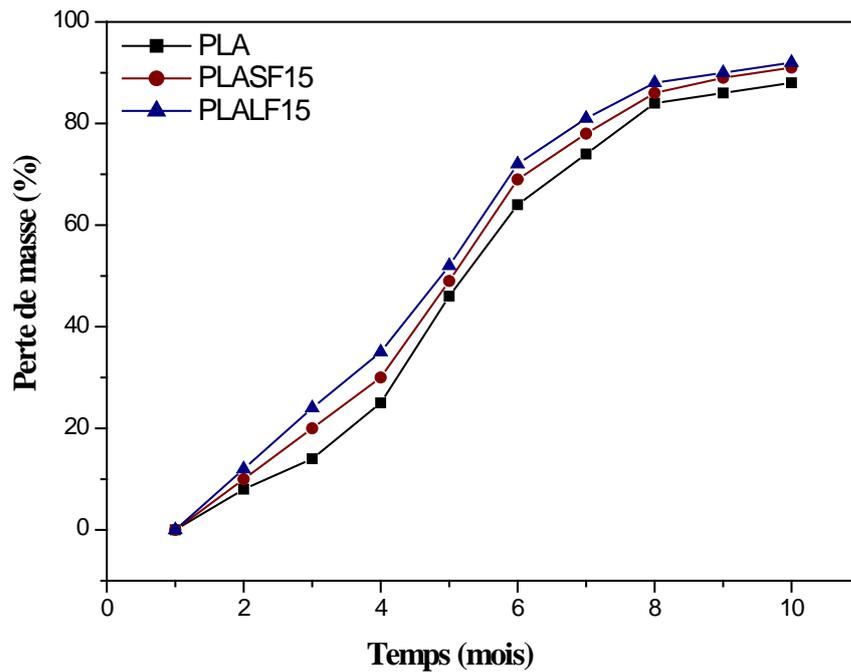


Figure V.14 La perte de masse du polymère non renforcée (PLA), les composites (PLA-LF 15% et PLA-SF15%) près 30 jours d'enfouissement dans le sol.

5.2.2. analyse d'images

La biodégradation des matériaux élaborés s'accompagne souvent à des changements de forme et de couleur. Ces changements ont été évalués le long de la période d'enfouissement par analyse d'images qui sont présentées dans la figure V.15.

Durant les premiers mois d'incubation, nous n'avons pas remarqué de grands changements, mais à partir du 3^{ème} mois, les échantillons commencent à se déformer et à prendre une couleur opaque jusqu'à devenir fragiles et cassants au bout de 6 mois.

Comme il a été attendu à la fin de la période d'enfouissement, les échantillons étaient déjà en morceaux et certaines parties ont disparu dans la terre.

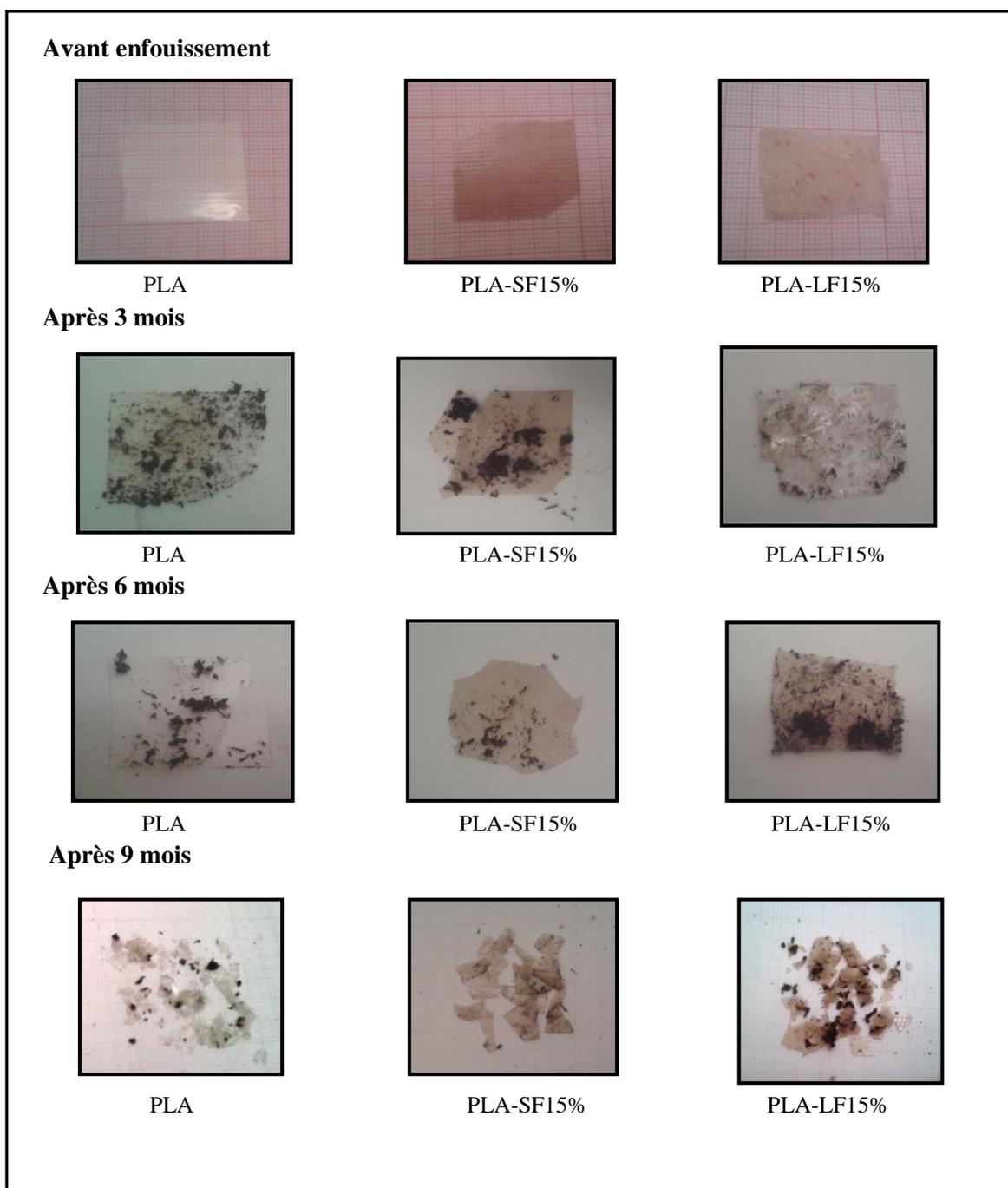


Figure IV.15 La dégradation en surface de la matrice non renforcée (PLA), les composites (PLA-LF 15% et PLA-SF15%) après 10 mois d'enfouissement dans le sol.

CONCLUSION

Dans le présent chapitre, les caractérisations morphologiques, mécaniques, thermiques et structurales des composites PLA/fibres ont été abordées.

D'une manière générale, on constate une amélioration des propriétés thermiques et mécaniques des composites suite à l'ajout de fibres. Les propriétés mécaniques des composites augmentent en fonction de la teneur en fibres mais celles des composites contenant les fibres courtes étaient bien supérieures. Cela est confirmé par l'observation microscopique qui montre une bonne dispersion de renfort dans la matrice.

L'analyse thermogravimétrique montre que le PLA possède une température de dégradation qui approche les 400°C et qui est bien supérieure à celle des fibres naturelles estimée généralement aux alentours de 350°C, ce qui affectent la stabilité thermique des composites où nous remarquons que l'ajout successive de fibres décale progressivement les températures de dégradations des différents composites.

La spectroscopie infrarouge nous a permis d'étudier séparément les structures du PLA et de la cellulose et d'identifier les groupements susceptibles à former des liaisons entre eux.

Enfin, les tests de biodégradation des composites à base de PLA mettent en évidence que la méthode d'enfouissement dans le sol n'est pas la méthode la plus efficace car elle est très lente et dure près d'un an, mais notre but était d'essayer de simuler les conditions naturelles sinon la méthode la plus adéquate pour gérer les déchets en PLA est le compostage.

Conclusion Générale

Cette étude constitue une contribution à la recherche de solution sur la problématique liée à la pollution des emballages plastiques en proposant des matériaux composites 100% biodégradables issues de ressources renouvelables.

L'objectif principal de notre étude consiste à renforcer deux types de matrice à base de polymères naturelles les plus utilisées dans ce domaine qui sont l'amidon et l'acide polylactique par des fibres cellulosiques pour obtenir deux types de composites : Amidon /fibres et PLA/fibres par la méthode « coulée - évaporation ». Cette méthode est l'une des plus simples méthodes pour la mise en œuvre de films minces, elle préserve les propriétés des matériaux car pour les autres méthodes comme l'extrusion ou la presse on remarque une détérioration de matériaux sous l'effet de températures et de pressions élevées.

Pour le renfort notre choix s'est porté sur des fibres extraites de la plante *Atriplex Halimus* comme une forme de valorisation de cette biomasse abondante et très peu connues, mais avant d'utiliser ces fibres il était nécessaire d'étudier profondément leur composition chimique et d'évaluer leurs dimensions car ces paramètres jouent un rôle important sur le résultat final des composites.

En effet ces fibres sont ajoutées dans le but de combler le manque mécanique et thermique des matrices en amidon et PLA pour obtenir des matériaux avec des propriétés compétitives à ceux des résines pétrochimiques.

Les différentes techniques de caractérisation mécanique, thermique, structurale et morphologique nous ont permis d'évaluer les propriétés des deux types de composites élaborées et les tests de biodégradation dans différents milieux nous ont permis de déterminer le temps nécessaire à leur dégradation.

L'étude par microscopie optique montre une bonne dispersion de fibres au sein des matrices sauf quelques problèmes d'agrégation aux fortes teneurs de fibres, en particulier les fibres courtes qui étaient nettement plus homogènes, on remarque aussi que les fibres sont plus compatibles avec la matrice en amidon qu'en PLA à cause de leurs multiples similarités en tant que des polysaccharides.

Ces observations sont en étroite relation avec les résultats mécaniques obtenues ou on remarque que le renforcement a été mieux réussi avec les fibres de petite taille, l'ajout de 15% de fibres courtes améliore le module d'élasticité de 92% pour la matrice d'amidon par rapport seulement 45% pour la matrice en PLA, au même temps on remarque une forte diminution en élongation à la rupture estimée à 80% pour l'amidon et à 60% pour le PLA.

L'analyse thermogravimétrique a montré que les fibres cellulosiques utilisées ont une température de dégradation légèrement supérieure à celle de la matrice en amidon ce qui contribue à l'amélioration de la stabilité thermique des composites en fonction de l'ajout de fibres. Pour les composites à base de PLA, l'ajout successive de fibres a négativement influencer leur stabilité thermique car la matrice en PLA pure possède une température de dégradation beaucoup plus élevée que les fibres en cellulose.

La spectroscopie infrarouge a bien mis en évidence l'existence d'interactions entre les différents constituants des nos composites et d'identifier les groupements susceptibles à former des liaisons amidon/fibres et PLA/ fibres.

De telles interactions provenaient des réactions d'estérification entre les groupes (OH) des fibres et les groupes carboxylique (COOH) présents dans l'acide polylactique et de formation de liaisons hydrogènes entre la cellulose et l'amidon. Ces réactions ayant lieu et les similarités entre la structure des constituants expliquent la bonne compatibilité entre les deux matrices et les fibres en cellulose.

D'après les mesure d'absorption en humidité effectuées sur les composites à base d'amidon afin de réduire leur sensibilité à l'eau, on remarque que les fibres ont un caractère hydrophobe qui réagissent moins avec les molécules d'eau ce qui a fortement diminuait les taux d'absorption en humidité des composites à 25% avec les fibres longues au lieu de 49 % pour la matrice en amidon.

Enfin pour voir le comportement en fin de vie de ces composites dans la nature, des tests de biodégradation ont été évaluées par enfouissement dans le sol et par immersion dans l'eau salée, les résultats montrent que la cinétique de dégradation des composites à base d'amidon dans le sol est plus rapide (1 mois) que celles en PLA qui durent près de 12 mois. Pour la dégradation en milieux aqueux le PLA est n'est pas très sensible à l'eau, durant toute la période d'immersion le film en PLA atteint un taux de seulement de 0.9% et qui reste faible même avec l'ajout de fibres (1.63%), c'est pour ça on n'assiste pas à une dégradation du

matériau contrairement à l'amidon qui est plus sensible à l'eau ou on remarque une importante perte de masse à la fin de période d'immersion.

A partir des résultats obtenus par les différentes techniques utilisées dans la présente étude, il peut être conclu que les matériaux composites élaborés avec deux types de fibres et deux types de polymères sont totalement biodégradables et présentent globalement de bonnes propriétés mécaniques et thermique avec une bonne compatibilité entre leurs constituants.

En termes de perspectives, il semble être très efficace de mener une étude similaire avec de fibres traitées, selon nombreux chercheurs le traitement permet d'améliorer le comportement mécanique des fibres, d'augmenter leur stabilité thermique et de favoriser leur adhérence avec la matrice.

Aussi, afin d'aborder les différents aspects de ce travail, il aurait été plus intéressant d'étudier la morphologie des composites obtenues par microscopie électronique à balayage au lieu d'une simple microscopie optique pour mieux appréhender les phénomènes qui se déroulent à l'interface polymère / fibre.

Effectuer des essais de vieillissement naturel et accéléré afin d'étudier le comportement des composites (mécanique, thermique, structural et hygrométrique) et d'évaluer le temps effectif de leur utilisation.

Enfin pour l'étude de nos matériaux à leur fin de vie, il serait également important de faire une mise en compostage surtout pour le PLA qui est un produit compostable qui nécessite des conditions bien spécifiques pour sa dégradation et de comparer les résultats avec ceux de la mise en enfouissement.

Références bibliographiques

- [1] Berthelot JM. Matériaux composites / comportement mécanique et analyse des structures. 4^{ème} édition. Paris : Lavoisier ; 2005.
- [2] Gay D. Matériaux composites. 3^{ème} édition. Paris : Hermès ; 1991.
- [3] Sandali A, Rabhi N. comportement au choc des stratifiées composites renforcées par des fibres naturelles, mémoire de master, université Kasdi Marbah de Ouargla, 2013.
- [4] Gornet L. Généralités sur les matériaux composites. cel-00470296, version 1 - 6 Apr 2010.
- [5] El Hadji Babacar LY. Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, thèse de doctorat, institut national polytechnique de Grenoble, 2008.
- [6] http://www.cybel.fr/glossaire/mat_ceramic.htm (consulté le 15 octobre 2015)
- [7] http://www.cybel.fr/glossaire/mat_metall.htm (consulté le 15 octobre 2015)
- [8] Saidani k. Analyse de composites sandwich et qualification de leur intégrité vis-à-vis a la ruine, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2014.
- [9] Ghorab S. Comportement viscoélastique des matériaux orthotropes, mémoire de magister, université Mentouri de Constantine, 2005.
- [10] Cutter AG. Development and Characterization of Renewable Resource-based Structural Composite Materials, mémoire de Master, université de Californie, San diego, 2008.
- [11] Jarroux N. Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications, Technique de l'ingénieur, am3580, 2008.
- [12] Averous L. Biodégradable et biosourcé, l'actualité chimique n° 375-376,2014.
- [13] 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.
- [14] Ringuette B. Matériaux Composites à Base de Fibres de Chanvre, thèse de doctorat, université Laval Québec, 2011.
- [15] Thi VD. Matériaux composites fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, thèse de doctorat, université de Grenoble, 2011.
- [16] Belkacem C. Etude expérimentale du comportement mécanique des stratifiées a renfort en matières végétale mémoire de magister, université de Boumerdès, 2006.

- [17] Yahiaoui L. Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss) mémoire de magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, 2011.
- [18] 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.
- [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] Sanjlović-Davidović 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.
- [21] Colonna P. La chimie verte, édition Tec & Doc. Paris : Lavoisier, 2005.
- [22] Whistler RL, Be Miller JN, Paschall EF. Organization of Starch Granules. In: Starch: Chemistry and Technology, Academic press, Orlando, p. 184-274, 1984.
- [23] Banks W, Greenwood CT. The Hydrodynamic Behavior of Native Amylase in Good Solvents. Carbohydr. Res. 1968; 7:414-420.
- [24] Blanshard JMV, Starch: What Starch is, Structure of the Granule, Comparison Properties of Wheat, Corn and Potato. Seminar Practical Extrusion Workshop: Process conditions. Nottingham University, 1997.
- [25] Robin JP, Mercier C, R Charbonniere, A Guilbot. Lintnerized Starches. Gel Filtration and Enzymatic Studies of Insoluble Residues from Prolonged Acid Treatment of Potato Starch. Cereal Chem. 1974.51:389-406.
- [26] Robin JP, Comportement du grain d'amidon à l'hydrolyse acide ménagée. Etude physico-chimique et enzymatique de la fraction insoluble. Contribution à la connaissance de la structure de l'amylopectine. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, 1976.
- [27] Colonna P, Mercier C, Macromolecular Structure of Wrinkled and Smooth Pea Starch Components. Carbohydr. Res. 1984; 126:233-247.
- [28] Duprat F, Gallant D, Guilbot A, Mercier C, Robin JP, L'amidon. In: Les polymères végétaux. Edition Gauthier B.M. Villars, Bordas, 1980.
- [29] Blanshard JMV, Starch Granules Structure and Function: A Physicochemical Approach. In: Critical Reports on Applied Chemistry. Starch: Properties and Potential. Edition Gilliard T. New-York, 13, 1987.
- [30] Boursier B. Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. Techniques de l'Ingénieur (F4690). (2005).

- [31] Gallant DJ, Bouchet B, Baldwin PM. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carb. Polym.* 1997; 32: 177-191.
- [32] Hamdan S. Compatibility studies of polypropylene (PP)-sago starch (SS) blends using DMTA. *Journal of Polymer Research-Taiwan*, 2000. 7(4): p. 237-244
- [33] Zuchowska D, Steller R, Meissner W, Structure and properties of degradable polyolefin-starch blends. *Polymer Degradation and Stability*, 1998. 60(2-3): 471- 480.
- [34] Freeman JE, Kramer NW, Watson SA Gelatinization of starches from corn (*Zea mays* L.) and sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench). Effects of genetic and environmental factors. *Crop. Sci.* 1968; 8: 409-413.
- [35] Ring SG, Colonna P, l'Anson KJ, Kalichevsky MT, Miles MJ, Morris VJ, Orford PD. The gelation and crystallisation of amylopectin. *Carbohydrate Research*, 1987.162(2): 277-293.
- [36] Buléon A, Colonna P, Leloup V, Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. *Actualités des industries alimentaires et agro-alimentaires*, 107 p. 515-532, 1990.
- [37] Mercier C. Comment aborder la cuisson-extrusion, dans "La cuisson-extrusion". Paris : Edition Lavoisier ; 1994.
- [38] Rindlav-Westling A, Stading M, Hermansson AH, Gatenholm P. Structure, mechanical and barrier properties of amylase and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, 1998. 36(2-3): 217-224.
- [39] Lourdin D, Bizot H, Colonna P, "Antiplasticization" in starch-glycerol films. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997; 63(8): 1047-1053.
- [40] Lourdin D, Coignard L, Bizot H, Colonna P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*.1997; 38(21), 5401-5406.
- [41] Poutanen K, Forssell P. Modification of starch properties with plasticizers, TRIP, 1996;4:128-132.
- [42] Avérous L, Fringant C . Association between plasticized starch and polyesters : processing and performances of injected biodegradable systems. *Polym. Eng. Sci.*, 2001; 41(5), 727-734.
- [43] Gerard T. Elaboration et caractérisation de matériaux multiphasiques à base de polylactide (PLA) et de polyhydroxyalcanoates (PHA), thèse de doctorat, l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris ,2013.
- [44] Avérous L. Polylactic Acid: Synthesis, Properties and Applications. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources, Edited by Belgacem M.N. and Gandini A, 2008: 433-50.

- [45] Södergård A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Progress in Polymer Science* 2002; 27 (6):1123-63.
- [46] Rafael A, Bruce H, Susan HS, an Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience* 2004; 4 (9): 835-64.
- [47] Gupta AP, Kumar V, New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. *European Polymer Journal* 2007 ; 43 (10) : 4053-74.
- [48] Stridsberg K, Ryner M, Albertsson AC. Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture. *Advances in Polymer Science* .2002;157: 41-65.
- [49] Shen L, Haufe J, Patel MK. Product overview and market projection of emerging bio-based plastics - PRO-BIP 2009. Group Science, Technology and Society (STS) Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation - Utrecht University june 2009:1-243.
- [50] Quentin JP, Polycondensation des polyesters saturés. *Techniques de l'ingénieur* juin 2004, J5850, 12 p.
- [51] JULIEN JM, Développement de polymères et Composites alvéolaires bio-sourcés à Base de poly(acide lactique) thèse de doctorat, l'université de Lille 1–Sciences et technologies ,2011.
- [52] Wolf O, Crank M, Patel M, Marscheider-Weidemann F, Schleich J, Hüsing B, , G Angerer. Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe. Technical Report EUR 22103 EN, European Commission – Joint Research Centre (DG JRC) - Institute for Prospective Technological Studies 2005, 256 P.
- [53] Puiggali J, Ikada Y, Tsuji H, Cartier L, Okihara T, Lotz B, The frustrated structure of poly(L-lactide). *Polymer* 2000 ; 41 (25) : 8921-30.
- [54] Cartier L, Okihara T, Ikada Y, Tsuji H, Puiggali J, Lotz B, Epitaxial rystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer* 2000 ; 41 (25) : 8909-19
- [55] Hideto T, Yoshito I, Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends. *Macromolecular Chemistry and Physics* 1996 ; 197(10) : 3483-99
- [56] Dorgan JR, J. Janzen J, Clayton MP, Hait SB, Knauss DM, Melt rheology of variable L-content poly(lactic acid). *Journal of Rheology*. 2005; 49 (3) : 607-19.
- [57] Tsuji H, Ikada Y. Properties and morphologies of poly(L-lactide) : 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(L-lactide). *Polymer* 1995; 36 (14) : 2709-16.
- [58] Lim LT, Auras R, Rubino M. Processing technologies for poly (lactic acid). *Progress in Polymer Science* 2008; 33 (8): 820-52.

- [59] Wolf O, Crank M, Patel M, Marscheider-Weidemann F, Schleich J, Hüsing B, Angerer G. Techno-economic feasibility of large-scale production of bio-based polymers in Europe. Technical Report EUR 22103 EN, European Commission – Joint Research Centre (DG JRC) - Institute for Prospective Technological Studies 2005, 256
- [60] Dorgan JR, Lehermeier H, Mang M. Thermal and Rheological Properties of Commercial-Grade Poly(Lactic Acid)s. *Journal of Polymers and the Environment* 2000 ; 8 (1) : 1-9.
- [61] Park JW, Doi Y, Iwata T. Uniaxial drawing and mechanical properties of poly[(R)3-hydroxybutyrate]/poly(L-lactic acid) blends, *Biomacromolecules*, 2004-2, 5(4):1557-1566.
- [62] Hartmann H. High molecular weight polylactic acid polymers, in *Biopolymers from Renewable Resources*. 1^{ère} edition, Springer-Verlag, Berlin: Kaplan D.L 1998.
- [63] Sin LT, Rahmat AR, Rahman WA. *Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications*. Oxford, Elsevier Science & Technology, (Collection PDL Handbook Series), 327 p. 2012.
- [64] Anderson KS, Schreck KM, Hillmyer MA, Toughening polylactide, *Polymer Reviews*, 2008; 48(1):85-108.
- [65] Shen L, Haufe J, Patel M, Product overview and market projection of emerging bio-based plastics ; PRO-BIP 2009, Utrecht University, 2009.
- [66] Haddioui A, Baaziz M. Effect of salinity on seed germination and early growth of five natural populations of *Atriplex halimus* L. in Morocco. *Physiol. Mol. Biol. Plants*.2006; 12: 247-251.
- [67] Le Houerou HH, the role of salt bushes (*Atriplex* spp) in arid land rehabilitation in the Mediterranean basin: A review *Agroforestry Systems*, 1992; 18:107-148.
- [68] Maalem S, étude de l'impact des interactions entre le phosphore et le chlorure de sodium sur trois espèces végétales halophytes de genre *Atriplex* (*A. Halimus*, *A. Canescens* et *A. Nummularia*), thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2011.
- [69] Quezel P, Santana S. Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionale. Editions CNRS. Paris. 1962 ; 286-290.
- [70] Francllet A, Le Houérou HN. *Les Atriplex en Afrique du nord*. Edition FAO. Rome. 271p. 1971.
- [71] Pottier-alapetite G. Flore de la Tunisie ; Angiospermes, Dicotylédones, Apétales, dialypétales. Programme flore et végétation tunisienne. 1^{ère} partie. 1979 ;5-55.
- [72] Nègre R. Petite flore des régions arides du Maroc occidental. Tome I. Centre National de la Recherche Scientifique, Paris (France). 1961.

- [73] Chadefaud M, Emberger L. Traité de botanique : systématique, les végétaux vasculaire. Tome II. Ed. Masson & Cie. Paris. 1960 ; 1540p.
- [74] Le Houérou HN. Background and justification. In: H.N. Le Houérou, edition. "Browse in Africa. The current state of knowledge". International Livestock Center for Africa, Addis Abeba (Ethiopia): 49. 1980.
- [75] Mulas M, Mulas G. Potentialités d'utilisation stratégique des plantes des genres *Atriplex* et *Opuntia* dans la lutte contre la désertification. Short And Medium - Term Priority Environmental Action Programme (SMAP). Université Des Etudes De Sassari Groupe De Recherche Sur La Désertification. 2004.112p
- [76] Osmond CB, Bjorkman O, Anderson DJ. Physiological Processes in Plant Ecology. Towards a Synthesis with *Atriplex*, Springer-Verlag, Berlin, 1980.
- [77] Benrebiha F Z. Contribution à l'étude de la germination de quelques espèces d'*Atriplex* locales et introduites. Thèse Magister, université d'Annaba, 1987.
- [78] Bellakhdar J. La pharmacopée marocaine traditionnelle: Médecine arabe ancienne et savoirs populaires. Ibis Press, 1997, 764 p. in:
http://www.metafro.be/prelude/view_country?cc=MA&cat=V
- [79] Dey L, Attele A, Yuan C. Alternative Therapies for Type 2 Diabetes. *Alternative Medicine Review*, 2002; 7 (1) 45–58.
- [80] Feng W , Zheng W, Wenjing G. Sympodial Bamboo - chemical composition and fiber characteristics, Research Institute of Wood Industry, CAF, Beijing 100091.
- [81] Avérous L, Le Digabel F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. *Carbohydr Polym*. 2006; 66:480–93.
- [82] Lafargue D. Étude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques, thèse de doctorat, Université de Nantes, école doctorale mécanique, thermique et génie civil ,2007.
- [83] Wattanakornsiri A, Pachana K, Kaewpirom S, Sawangwong P, Migliaresi C. Green composites of thermoplastic corn starch and recycled paper cellulose fibers. *Songklanakarini J Sci Technol*. 2011; 33(4):461–7.
- [84] 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.
- [85] Guan X, Fabrication of poly-lactic acid (PLA) composite films and their degradation properties, mémoire de Magister, The University of Toledo, 2012.

- [86] Montgomery GP, Smith GW, Vaz NA, Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers, chap 5, 1993.
- [87] 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.
- [88] Curveloa AAS, de Carvalho AJF, Agnelli JAM. Thermoplastic starchcellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydr Polym.* 2001; 45:183–8.
- [89] Avérous L, Fringant C, Moro L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer* 2001;42:6565–72.
- [90] Zainuddina SY, Ahmada I, Kargarzadeha H, Abdullaha I, Dufresneb A. Potential of using multiscale kenaf fibers as reinforcing filler in cassava starch-kenaf biocomposites. *Carbohydr Polym.* 2013; 92:2299–305.
- [91] DJELLALI S. Elaboration, caractérisation et biodégradabilité des mélanges PEBD/PLA et PEBD/EGMA/PLA, these de doctorat, Université de Sétif 1, 2014.
- [92] Lee SH, Wang S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent, *Composites: Part A.* 2006;37:80–91
- [93] Nattakan S, Nittaya L, Atitaya N, Natthawut Y, Tawee T. Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. *Compos Sci Technol.* 2012; 72:845–52.
- [94] Xiaofei M, Jiugao Y, Kennedy JF. Studies on the properties of natural fibers-re inforced thermoplastic starch composites. *Carbohydr Polym.* 2005; 62:19–24.
- [95] Amnuay W, Sampan T. Sustainable green composites of thermoplastic starch and cellulose fibers. *Songklanakarin J Sci Technol.* 2014; 36(2):149–61.
- [96] Qiu L, Hub F, Peng Y. Structural and mechanical characteristics of film using modified corn starch by the same two chemical processes used in different sequences. *Carbohydr Polym.* 2013; 91:590–6.
- [97] Kumar A, Negi YN, Choudhary V, Bhardwaj NK. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *Mater Chem Phys.* 2014;2(1):1–8.
- [98] Bodirlau R, Teaca CA, Spiridon I. Influence of natural fillers on the properties of starch-based biocomposite films. *Compos Part B Eng.* 2013; 44:575–83.
- [99] Kizil R, Irudayaraj J, Seetharaman K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *J Agric Food Chem.* 2002;50(14):3912–8.

- [100] 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.
- [101] Wei Zhang, Xiaoliang Yang, Cuiying Li, Mei Liang, Canhui Lu, Yulin Deng, 2011; Mechanochemical activation of cellulose and its thermoplastic polyvinyl alcohol ecomposites with enhanced physicochemical properties; *Carbohydrate Polymers* 83, 257-263.
- [102] Torres FG, Troncoso OP, Torres C, Díaz DA, Amaya E. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *Int J Biol Macromol.* 2011;48:603–6
- [103] Mostafa HM, Sourell H, Bockisch, FJ. The mechanical properties of some bioplastics under different soil types for use as a biodegradable drip tubes. *CIGR J.* 2010; 12(1):12–21.
- [104] Nakagaito AN , Fujimura A , Sakai T , Yoshiaki H , Yano H. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process, *Composites Science and Technology.* 2009;69:1293–1297
- [105] Oksman K, Skrifvars M, Selin JF. Natural fibers as reinforcement in polylacticacid (PLA) composites. *Compos Sci Technol* 2003; 63:1317–24.
- [106] Yu L, Petinakis S, Dean K, Bilyk A, Wu D. Green polymeric blends and composites from renewable resources. *Macromol Symp* 2007; 249–250:535–9.
- [107] Jonoobi M, Harun J, Mathew AP, Oksman K. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion, *Composites Science and Technology.* 2010; 70/1742–1747.
- [108] Ragoubi M, George B, Molina S, Bienaimé D, Merlin A, Hiver JM , Dahoun A. Effect of corona discharge treatment on mechanical and thermal properties of composites based on miscanthus fibres and polylactic acid or polypropylene matrix, *Composites: Part A*2012; 43: 675–685.
- [109] Huda MS , Drzal LT , Mohanty MK , Misr M. Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites: A comparative study, *Composites Science and Technology.*2006; 66:1813–1824.
- [110] Osswald TA, *Fundamental principles of polymer composites: processing and design.* In: *Proceedings of the 5th international conference of wood fiber–plastic composites.* Madison, Wisconsin, May 26–27, 1999.
- [111] Dhanushka Hapuarachchi T, Peijs T. Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites, *Composites: Part A.*2010; 41:954–963.

- [112] Lee SH, Wang S. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent, *Composites: Part A*. 2006; 37:80–91.
- [113] Sawpan MA, Pickering KL, Fernyhough A. Effect of fibre treatments on interfacial shear strength of hemp fibre reinforced polylactide and unsaturated polyester composites, *Composites: Part A*. 2011; 42:1189–1196.
- [114] Yew GH, Mohd Yusof AM, Mohd Ishak ZA, Ishiaku US. Water absorption and enzymatic degradation of poly (lactic acid)/rice starch composites. *Polymer Degradation and Stability*. 2005; 90:488-500.
- [115] Semba T, Kitagawa K, Ishiaku US, Hamada H. The effect of crosslinking on the mechanical properties of polylactic acid/polycaprolactone blends. *J Applied Polymer Science* 2006; 101:1816–25.
- [116] Berthe V. Développement de mélanges à base de polylactide à durée de vie contrôlée, étude des relations microstructure / propriétés / mise en œuvre, thèse de doctorat l'école nationale supérieure des mines de Paris, Décembre 2010.
- [117] Lee SH, Ohkita T, Kitagawa K. Eco-composite from poly (lactic acid) and bamboo fiber. *Holzforchung*. 2004; 58: 529–536.
- [118] Ndazi BS, Karlsson S, Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures, *eXPRESS Polymer Letters*. 2011; 5.(2):119–131.
- [119] Gélinas L, étude de leur performance environnementale comparativement aux plastiques pétrochimiques, maîtrise en environnement, Université de Sherbrooke, 2013.
- [120] Li S., McCarthy S. Further investigations on the hydrolytic degradation of poly(DL-lactide). *Biomaterials*. 1999; 20(1): 35-44.
- [121] Rudeekit Y, Numnoi J, Tajan M, Chaiwutthinan P, Leejarkpai T. Determining Biodegradability of Polylactic Acid under Different Environments, *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2008; 18(2): 83-87.

Production scientifique

Les travaux de recherche qui ont été réalisés dans le cadre de cette thèse de doctorat ont fait l'objet des publications et communications scientifiques suivantes:

Publications:

Hayet Latifa Boudjema et Hayet Bendaikha, Composite materials derived from biodegradable starch polymer and *Atriplex Halimus* fibers, e-Polymers 2015; 15(6): 419–426. (**Annexe 1**)

Hayet Latifa Boudjema et Hayet Bendaikha, Studies on the Properties of Cellulose Fibers-Reinforced Thermoplastic Starch Composites, Journal of Chemistry and Materials Research Vol. 3, 2015, 21–25. (**Annexe 2**)

Communications internationales :

- Oral

Hayet Latifa Boudjema et Hayet Bendaikha, 3^{ème} conférence internationale sur les matériaux et les structures en composite - Oran – Algérie 02-03 Décembre 2014.

- Par affiches

Hayet Latifa Boudjema et Hayet Bendaikha, Properties and metal sorption of starch based biodegradable films, 2014 International Conference on Engineering of Industrial Safety and Environment (ICISE'14) 26-27 Jan, 2014 - Oran, Algeria.

Hayet Latifa Boudjema et Hayet Bendaikha, composite material derived from biodegradable starch polymer and vegetable fibers, Matériaux 2015- Mahdia (Tunisie), 22-26 mars 2015.

Communications nationales:

- Oral

Hayet Latifa Boudjema et Hayet Bendaikha, Mechanical properties of biocomposites based on starch and cellulosic fibers, Colloque National Maintenance - Qualité CNMQ-16, 16-17 mars 2016, Oran, Algeria.

Journées des doctorants :

Hayet Latifa Boudjema et Hayet Bendaikha, sorption studies of starch-based biodegradable films for CU (II) and ZN (II) ions removal from aqueous media, Université des sciences et de technologies USTO-MB ,22 avril 2014.

Hayet Latifa Boudjema et Hayet Bendaikha, élaboration de matériaux composites biodégradables issues de ressources renouvelables, journée thématique : échange constructif autour des notions de problématiques et d'hypothèses, maison du doctorant, 26 novembre 2015.

ANNEXE 1

Hayet Latifa Boudjema* and Hayet Bendaikha

Composite materials derived from biodegradable starch polymer and *Atriplex halimus* fibers

DOI 10.1515/epoly-2015-0118

Received May 8, 2015; accepted July 6, 2015; previously published online August 15, 2015

Abstract: Biocomposites from starch and cellulose fibers have gained renewed interest as environmentally friendly materials and as biodegradable renewable resources for a sustainable development. In this study, natural fibers were extracted from a Mediterranean saltbush (*Atriplex halimus*) plant found abundantly in North Africa. The composites were prepared by a solution casting method from corn starch using 0–15 wt.% of micro-cellulose fibers as a filler. The structure of the composites was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy. The physical properties of the composites were determined by mechanical tensile tests, thermogravimetric analysis and water absorption. The results showed that higher fiber content raised the elastic modulus by 92% and the temperature of degradation by up to 355°C. Optical microscopy revealed a good adhesion between the matrix and the fibers owing to their chemical similarities. Water uptake measurements showed that the composites had a much better water resistance and a more hydrophobic character than pure thermoplastic starch films. Biodegradability tests confirmed that the prepared composites are an environmentally safe material suited for different applications.

Keywords: biodegradability; cellulose fibers; mechanical properties; thermal properties; thermoplastic starch.

*Corresponding author: Hayet Latifa Boudjema, Laboratoire d'Ingénierie de la Sécurité Industrielle et du Développement Durable, Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle, Département de Sécurité Industrielle et Environnement, Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed, 31000 Oran, Algérie, e-mail: boudjema_hayet_latifa@hotmail.fr

Hayet Bendaikha: Laboratoire d'Ingénierie de la Sécurité Industrielle et du Développement Durable, Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle, Département de Sécurité Industrielle et Environnement, Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed, 31000 Oran, Algérie

1 Introduction

Because of recent environmental concerns and the uncertainty of oil resources, environmentally friendly materials from natural and renewable resources have received much attention. The use of biodegradable plastics and resources is seen as one of the many strategies for minimizing the environmental impact of petroleum-based plastics (1, 2).

Starch is one of the most used materials for producing biodegradable plastics, being naturally renewable, cheap and plentiful (3–5). However, films formed from starch are brittle and difficult to handle, so different plasticizers are normally added to the film-forming solution before doing the casting and drying procedures to obtain thermoplastic starch (TPS) (6–8). Glycerol, which is becoming nowadays a waste product generated by the biofuel industry, gives the best results in decreasing the friction between starch molecules (2, 8).

To improve the characteristics of starch-based film, many researchers have shown an interest in using fillers and fibers, particularly cellulose fibers, as a reinforcement in TPS matrices in the preparation of green composites; the cellulose fibers are obtained from different sources such as kenaf fiber (2), jute (3), ramie (4), recycled paper cellulose fibers (8), lignocellulose-based fibers (9, 10), cellulosic fibers from *Eucalyptus urograndis* pulp (11) and sisal-coir fibers (12).

The major attractions of these green composites are their good tensile properties, which are attributed to the chemical compatibility between starch and cellulose; their high resistance to water because of the hydrophobic character of fibers; and, also, their full degradability and sustainability (8, 9, 13).

In the present work, we investigated the use of new natural fibers extracted from a Mediterranean saltbush (*Atriplex halimus*) plant as a filler for the TPS matrix. This plant, which is commonly used as feed for animals, grows in the dry regions of North Africa and belongs to the Chenopodioideae family. Composites were obtained by a casting method from corn starch using glycerol as the plasticizer. The morphological, structural, mechanical and thermal properties, and the water uptake behavior of the prepared green composites were determined by optical microscopy,

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, mechanical tensile tests, thermogravimetric analysis and water absorption measurements. Also, weight loss during biodegradability in soil was investigated.

2 Materials and methods

The preparation of the TPS (matrix) and fiber composites, as well as of the materials used, is described in the following subsections. The composites were characterized by optical microscopy, mechanical tests, thermal analysis, FTIR analysis, water absorption and biodegradation tests.

2.1 Fibers

For this study, cellulose-based fibers were extracted from a saltbush (*A. halimus*) plant, which is an evergreen shrub that grows to 2–3 m in height at a medium rate, is highly resistant to drought and is found in abundance in Mediterranean zones and the Middle East. This plant is known for its remediation of degraded rangelands and salt-affected areas. It is commonly used as a forage plant for sheep and goats in arid areas. In general, researchers are interested about the plant in that context and several studies have been made to determine the chemical composition of its leaves and stems, which varies depending on the type of soil it grows in (14, 15).

In our case, the fibers of *A. halimus* were used as a reinforcement for the TPS matrix; the stems of the plant were shredded and air-dried for about a week and then oven-dried at 40°C for 12 h. The dried fibers were mixed mechanically in a Moulinex DPA141 food chopper and then sieved to obtain two sizes of cellulose fibers: short fibers (SF) (length 100 µm, diameter 80 µm, aspect ratio 1.25) and long fibers (LF) (length 1938 µm, diameter 430 µm, aspect ratio 4.5). The average length of the fibers was evaluated by microscopic observation.

The chemical composition of the fibers was estimated after various stages of chemical treatment; the α cellulose content was calculated by further treatment of the α cellulose fibers with NaOH. After determining the hollocellulose content using standard test methods (ASTM D1103-60 and ASTM D1104-56), we used the difference between the values of the hollocellulose and the α cellulose content to determine the hemicellulose content; the lignin content was measured according to the ASTM D1106-56 standard. All reagents were supplied by Sigma Aldrich (France). Table 1 presents the chemical composition of different

Table 1: Chemical composition (wt.%) of the vegetable fibers.

Fiber	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Pectin	Ash
Jute ^a	72	13	13	>1	8
Ramie ^a	76	15	1	2	5
Hemp ^a	75	13	4	1	1–2
Sisal ^a	73	13	11	1	7
Cotton ^a	93	3	–	3	1
Wheat starch ^a	51	8	16	–	3
<i>Atriplex halimus</i>	42	36	17	2	2

^aSource: Avérous and Le Digabel (10).

vegetable fibers. Compared to the other fibers, *A. halimus* fibers showed a low cellulose content and a high hemicellulose and lignin composition.

2.2 Composite preparation

Regular corn starch (15% moisture; supplied by Sigma-Aldrich) and reagent-grade glycerol with 99.5% purity were used to prepare the TPS. TPS/composites containing 0, 5, 10 and 15 wt.% of cellulose fibers added to the matrix were fabricated from the aforesaid prepared fibers. Preliminary experiments illustrated that the optimal glycerol content should be in the range of 20–35%; however, lower and higher glycerol content led to samples that were too brittle or too sticky (8). For this reason, the samples prepared in this work contained starch with 30 wt.% of glycerol.

Corn starch, glycerol and distilled water were mixed and heated to 80°C using a hot plate with continuous stirring for 35 min; when the mixture had completely gelatinized, proper amounts of the cellulose fibers were added and stirred for a further 3 min and then poured into Petri dishes. The cast solution was allowed to dry in open air for several days at room temperature. The following notations were used: H30, non-reinforced TPS; H30-SF5,10,15, TPS composites containing 5, 10 and 15 wt.% of SF added to the matrix; and H30-LF5,10,15, TPS composites containing 5, 10 and 15 wt.% of LF added to the matrix (Table 2).

2.3 Characterization

Polarized light microscopy examinations using an Olympus BX41 microscope with a capture camera (Micro Publisher 3.3 RTV) were carried out on both sides of the cast samples to determine the distribution of the fiber in the matrix and to analyze the dimensions of the fibers.

Table 2: Weight fraction of each composite component in relation to the fiber addition (wt.%).

Amount of fiber (%)	Weight fraction in composites	
	Starch/glycerol (W_{S+G})	Fiber (W_f)
0	1	0
5	0.952	0.048
10	0.909	0.091
15	0.869	0.131

The mechanical properties of the films were determined from tension tests using a VersaTest AFG100N motorized test stand. The film samples used in the tests were cut with a mold using a press machine to obtain dimensions of 6×24 mm. The materials testing machine was operated at a crosshead speed of 14 mm/min, and the data were averaged over five to eight specimens.

Thermo gravimetric analysis was carried out on a PerkinElmer thermogravimetric analyzer (Pyris 1 TGA, PerkinElmer). The TPS/fiber composites were cut into small pieces of 5–10 mg and then scanned from 40°C to 600°C at a heating rate of 20°C/min in the presence of nitrogen.

The FTIR spectra of different films were analyzed to identify the types of chemical bonds existing in the prepared composites; the powdered samples were blended with potassium bromide, and the IR spectra were recorded with a PerkinElmer spectrometer, with a wave range from 4000 to 450 cm⁻¹.

The moisture absorption of the TPS composites was determined by placing samples in a sealed glass container under controlled temperature (20°C) and relative humidity (75%). The samples were weighed daily until a constant weight was achieved.

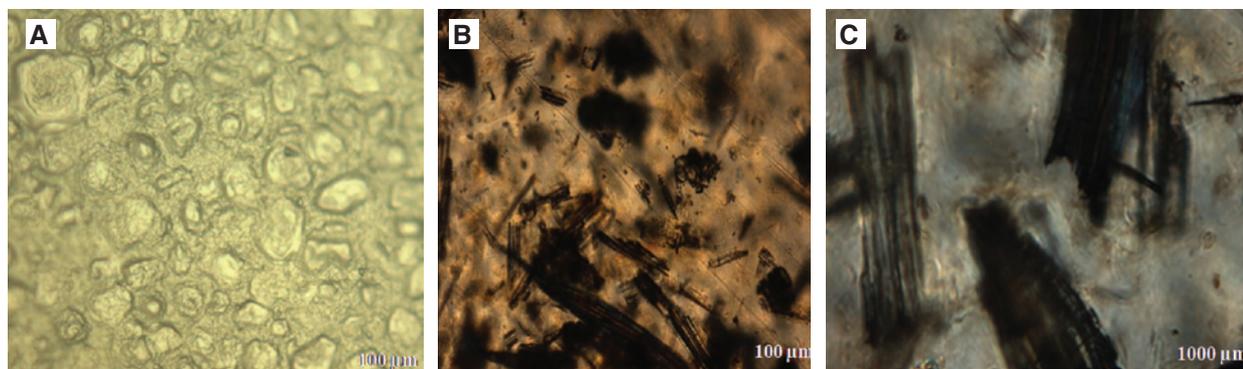
Degradation testing was performed to evaluate the biodegradability of the samples. The soil media used was a mixture of organic hummus and sand that was sieved to

remove large plant materials, stones and other inert materials. TPS/composite samples were cut into 30×30-mm squares, weighed for the first time and then each sample was placed in a vessel containing around 100 g of soil. Distilled water was added to each sample for 2 days to bring moisture, and the mixture was placed in an airy place at room temperature. The incubation time was 31 days; the samples were weighed every day to evaluate their weight loss during biodegradation.

3 Results and discussion

3.1 Biocomposite morphology

Simple naked eye examination of the films obtained by the solvent cast method indicated good filler dispersion in the TPS matrix. From Figure 1A, which shows the films made from starch and glycerol, we can see that the granules of the starch completely gelatinized and collapsed because of the temperature. This disruption of the molecular order inside the starch granule is manifested as loss of birefringence (16–18). The successive addition of fibers reduced the optical properties of the samples, but it did not prevent light completely from passing through. Figure 2B and C shows some clear images of the cellulose fibers embedded in the biodegradable matrix. The biocomposites containing SF showed better adhesion with the matrix than the biocomposites containing LF. There were no apparent differences in fiber homogeneity between the top and the bottom side of the biocomposites. However, some of the samples, particularly the biocomposites containing 15% higher filler content, showed the presence of some fiber aggregates, probably deposited by gravity, at the bottom of the cast films. This good interfacial adhesion was attributed to the strong interaction between the fiber and the TPS and to their chemical similarities (8, 11).

**Figure 1:** Optical micrographs of the (A) TPS composite (H30), (B) H30-SF10% biocomposite and (C) H30-LF10% biocomposite.

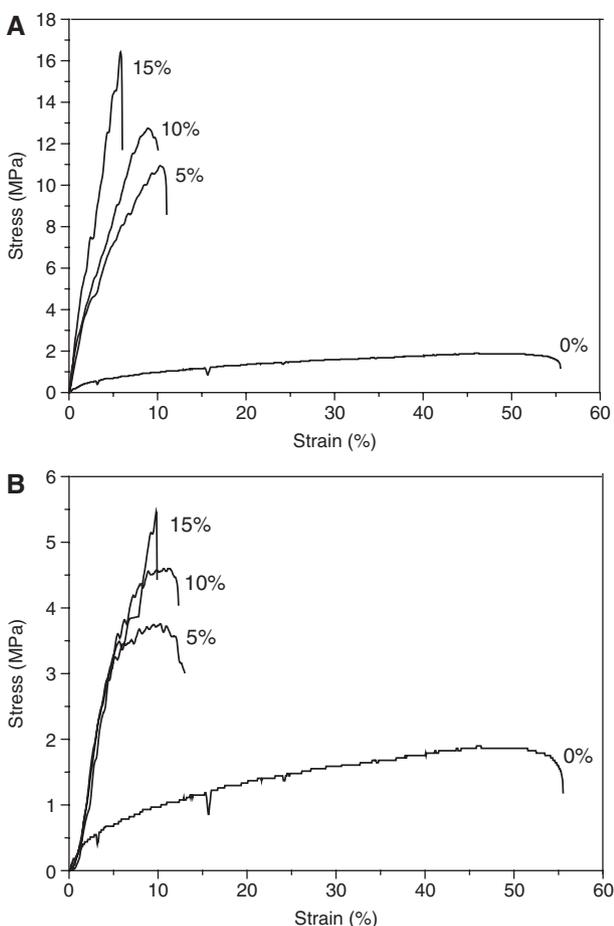


Figure 2: Stress-strain curves for the composites containing (A) long fibers and (B) short fibers.

3.2 Mechanical analysis

The tensile stress-strain curve for pure TPS and composites containing 5, 10 and 15 wt.% of cellulose fibers is shown in Figure 2. The Young's modulus and tensile strength of the biocomposites improved with increasing amount of fiber loading.

A comparison of the tensile strength and elongation at break of the composites and pure TPS film showed that the addition of 15 wt.% of SF and LF increased the tensile strength by 92% and 77%, respectively.

This improvement was due to the strong interfacial interaction between starch and fibers, which resulted in good stress transfer (8, 19). In contrast, the sensitive decrease in the elongation at break from 55% to 7% for SF and to 10% for LF was mainly due to the entanglement of the fibers inside the matrix phase, resulting in the decrease in flexibility of the molecular chains of the TPS matrix (2).

The addition of fibers contributed to the reinforcement of the polymeric matrix, and this was reflected in

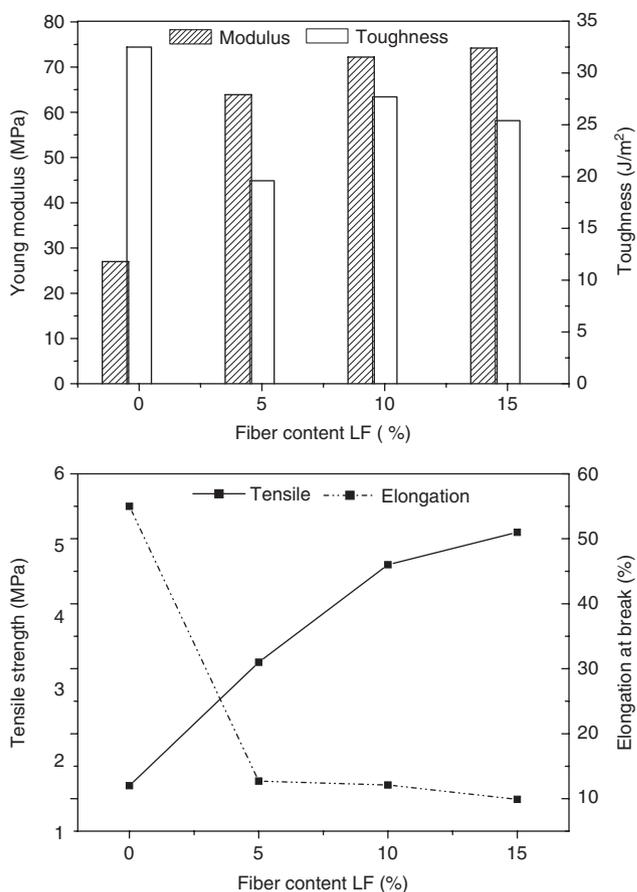


Figure 3: Effect of the content of long fibers on the mechanical properties of the composites.

the stiffness of the composites expressed as the areas below the stress-strain curves of TPS and the composites in Figures 3 and 4.

Noticeably, the composites reinforced with SF exhibited markedly superior mechanical properties when compared to the composites reinforced with LF, especially the considerable increase in the Young's modulus of the materials. This was due to their small size and good dispersion in the matrix, which resulted in the strong interfacial interaction between the starch and the cellulose (3).

The results obtained from the mechanical tests are summarized in Table 3.

3.3 Thermal properties

TGA results illustrating the thermal degradation of pure TPS and the composites are shown in Figures 5 and 6; they showed that the weight loss decreased gradually with increasing fiber content. The initial mass drop observed

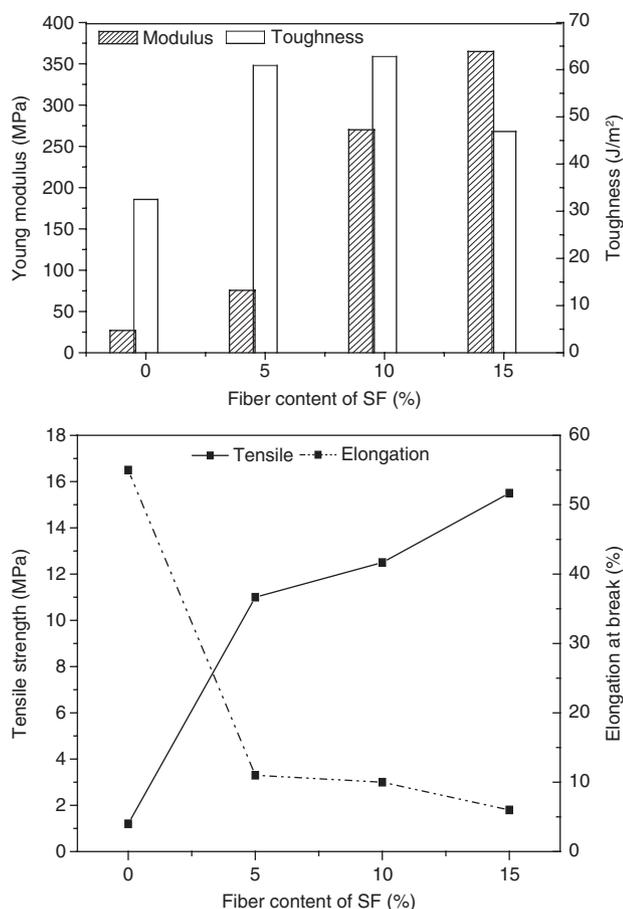


Figure 4: Effect of the content of short fibers on the mechanical properties of the composites.

at a temperature varying between 50°C and 100°C corresponded to the loss of absorbed water, which was lower in the composites than in the pure matrix.

The degradation temperatures of biocomposites obtained from derivative thermogravimetric peaks increased progressively with increasing fiber content; the addition of SF and LF increased the degradation temperatures of the composites and the neat TPS film from 352.6°C to 359.2°C and to 357.4°C, respectively.

Table 3: Mechanical properties of the cellulose/TPS composites.

Filler (%)	Tensile strength (MPa)		Young's modulus (MPa)		Elongation at break (%)		Energy at break (J/m ²)	
	SF	LF	SF	LF	SF	LF	SF	LF
0		1.2±0.54		27±4.08		55±8.89		32.5±7.23
5	11±0.67	3.1±1.92	75.6±4.61	63.9±5.52	11±7.02	12.7±9.28	60.2±12.4	19.6±5.68
10	12.5±0.47	4.6±1.61	270.1±16.27	72.2±11.71	10±3.2	12.1±3.5	62.8±13.6	27.7±4.91
15	15.5±0.75	5.1±0.97	364.9±22.68	74.2±4.19	6±2.84	9.9±1.57	46.9±9.71	25.4±4.06

“±” indicates the standard deviation.

This can be explained by the higher thermal stability of fibers compared to starch and by the good compatibility between both polysaccharides (8, 20). Moreover, the weight loss decrease with the addition of cellulose fibers is explained by the fact that, at equilibrium, the composites had lower water content when compared to the pure matrices. Hence, the presence of fibers in the matrices decreased the water content inside and the diverse interactions brought by the fibers took the original water site of the TPS matrices (3, 19).

3.4 FTIR analysis

FTIR spectroscopy was used to investigate the interactions between starch and cellulose fibers.

The infrared spectra of pure starch films, cellulose fibers and composite materials are shown in Figure 7. The spectra of the composites have similar features to those of starch films except for some changes due to the interaction with cellulose fibers. The broad band at 3425.2 cm⁻¹ was the O-H stretching; the band at 2925.4 cm⁻¹ were associated with C-H stretching; and the peak positions in the range 1639.7 cm⁻¹ referred to the bound water present in the non-reinforced TPS and composites (21, 22). The wave numbers in the range 1385.1 cm⁻¹ for the TPS matrix and the biocomposites were designed for O-H bonding (21, 23). The peaks in the range 1157, 1078, 1028 cm⁻¹ were attributed to C-O-H, C-O and C-O-C stretching in anhydroglucose, respectively (9). The bands located at 924.39, 577.72 cm⁻¹ was due to the pyranose ring stretching vibration (6, 23).

Several noticeable changes occurred in the spectra of starch films after the addition of cellulose fibers, and many new peaks appeared in the spectra of reinforced composites. The band at 3425.6 cm⁻¹ in TPS films slightly shifted to lower wave numbers by the presence of cellulose fibers to reach 3408 cm⁻¹ in composites spectra; this refers to an increase in intermolecular hydrogen bonding by the addition of cellulose fibers (20). The peaks at 1740.6 cm⁻¹ that were absent in the TPS spectra appeared clearly in

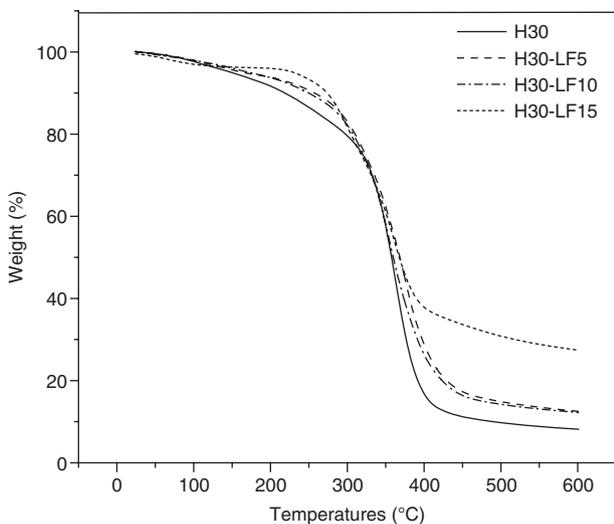


Figure 5: TGA scans for TPS composites containing 0, 5, 10 and 15 wt.% of long fibers.

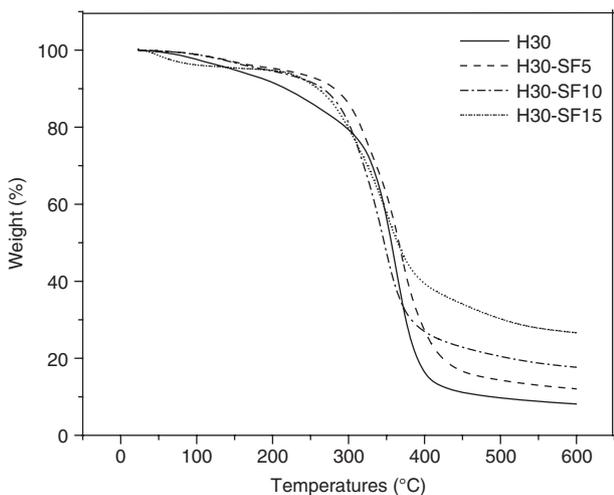


Figure 6: TGA scans for TPS composites containing 0, 5, 10 and 15 wt.% of short fibers.

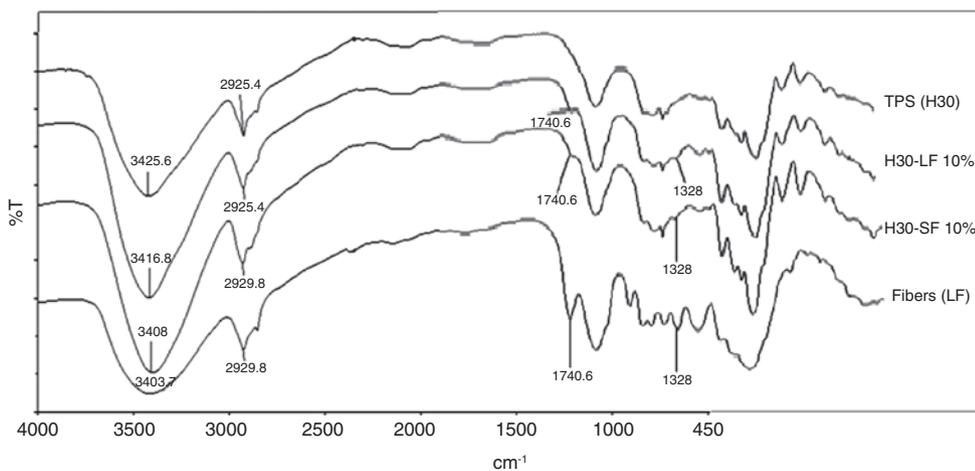


Figure 7: FTIR spectra for cellulose fibers, non-reinforced TPS and composites.

the spectra of the composites, which referred to the C-O stretching intermolecular hydrogen bonds for cellulose (23). The same behavior was mentioned for the peak at 1323 cm^{-1} due to the movement of CH_2 in cellulose chain (2, 24). According to the infrared analysis, a relatively good dispersion and compatibility between the cellulose fibers within the film were observed owing to the lower loading level.

3.5 Water uptake

One of the major drawbacks of starch-based materials is their sensitivity to moisture; they can absorb some amount of water from the environmental humidity, as a consequence of which their mechanical properties decrease radically. Figure 8 shows that the addition of long and short cellulose fibers decreased the amount of absorbed water, from 49% for neat TPS and 23% for composites containing 15 wt.% of LF. The equilibrium was reached in only 9 days instead of 15 days for the neat starch. This can be related firstly to the hydrophobic character of fiber in comparison to the hydrophilic property of starch (3) and, secondly, to the presence of strong hydrogen bonding interactions between fiber/fiber and fiber/starch matrix (21).

3.6 Biodegradability

To evaluate the biodegradation of the starchy composites in real conditions, samples of the TPS composites were visually inspected and weighed on the first day; many changes in color and shape were observed. The shape

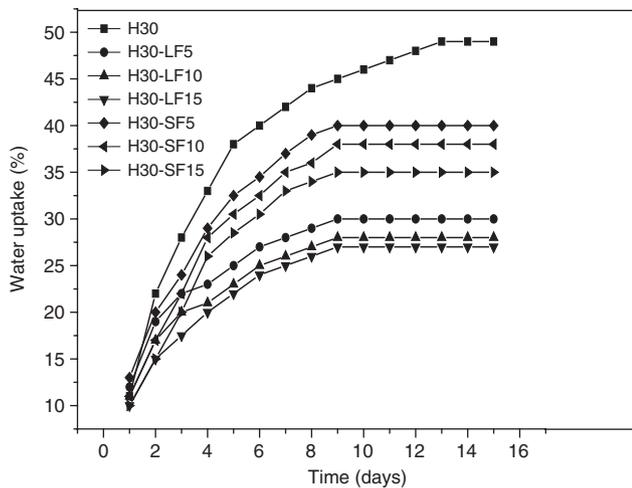


Figure 8: Water content as a function of storage time, type and content of fiber.

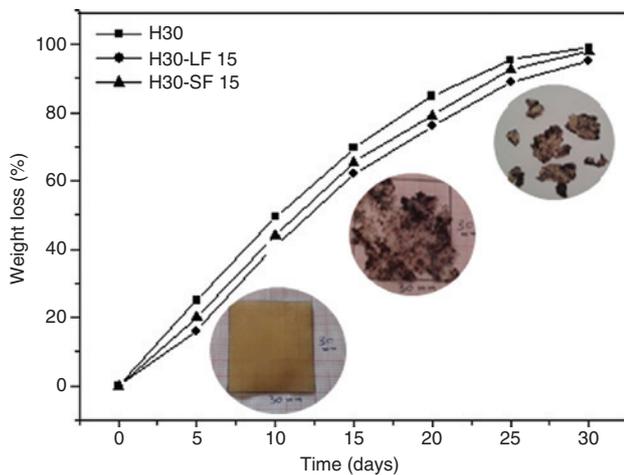


Figure 9: Weight loss curves of the TPS film and composites containing 15 wt.% of short and long fibers.

and color of the samples began to change on the fifth day when black spots started appearing, which is a sign of moldiness. After 15 days of incubation, they lost their square shapes and became too brittle. On the 25th day, the samples were already in pieces such that only a few parts could be handled. We could estimate that, after 30 days of incubation, the samples were totally biodegraded in soil (21, 25). The weight of the TPS composites decreased, leading to a total weight loss of more than 90% after 30 days. The rate of degradation was influenced by the type, moisture and temperature of the soil, which varied depending on the operating conditions (26).

Figure 9 shows that the biodegradation rates of reinforced composites were slightly lower than those of neat TPS films; the lowest percentage of weight loss was observed for TPS composites containing 15 wt.% of LF. This is related to

the more hydrophobic character of cellulose fibers when compared to starch as explained previously (3).

4 Conclusions

Biocomposite materials from TPS and natural fibers extracted from an *Atriplex halimus* plant were successfully prepared by a casting method.

The composites containing SF were more homogeneous and gave a better dispersion in the matrix because of their small size; this is why the SF were more effective than the LF as they had better mechanical properties.

The fibers gave more thermal stability to the TPS matrix, leading to higher degradation temperatures for the biocomposites. Moreover, it was proven that the addition of LF decreased the kinetics of water absorption, giving the lowest percentage of water absorption. FTIR spectroscopy revealed the changes in the structure of TPS upon the addition of cellulose fibers; the absorption peaks corresponding to the hydroxyl groups shifted to lower wave numbers, indicating the existence of a hydrogen-bonding interaction between the components. In addition, the biodegradation rates showed that the samples prepared were fully biodegradable and not harmful when disposed to the environment.

Finally, the use of *A. halimus* fibers as a filler in TPS provides an interesting alternative for the production of low-cost and ecologically friendly composites for use as a commodity plastic and as a packaging material.

References

- Sanchez-Garcia MD, Gimenez E, Lagaron JM. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. *Carbohydr Polym.* 2008;71:235–44.
- Zainuddina SY, Ahmada I, Kargarzadeha H, Abdullaha I, Dufresneb A. Potential of using multiscale kenaf fibers as reinforcing filler in cassava starch-kenaf biocomposites. *Carbohydr Polym.* 2013;92:2299–305.
- Nattakan S, Nittaya L, Atitaya N, Natthawut Y, Tawee T. Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. *Compos Sci Technol.* 2012;72:845–52.
- Yongshang L, Lihui W, Xiaodong C. Morphological, thermal and mechanical properties of ramie crystallites-reinforced plasticized starch biocomposites. *Carbohydr Polym.* 2006;63:198–204.
- Anglès MN, Dufresne A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. *Macromolecules* 2000;33:8344–53.
- Qiu L, Hub F, Peng Y. Structural and mechanical characteristics of film using modified corn starch by the same two chemical

- processes used in different sequences. *Carbohydr Polym.* 2013;91:590–6.
7. Muller CM, Laurindo JB, Yamashita F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocoll.* 2009;23:1328–33.
 8. Wattanakornsiri A, Pachana K, Kaewpirom S, Sawangwong P, Migliaresi C. Green composites of thermoplastic corn starch and recycled paper cellulose fibers. *Songklanakarin J Sci Technol.* 2011;33(4):461–7.
 9. Avérous L, Fringant C, Moro L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer* 2001;42:6565–72.
 10. Avérous L, Le Digabel F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. *Carbohydr Polym.* 2006;66:480–93.
 11. Curvelo AA, de Carvalho AJ, Agnelli JA. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydr Polym.* 2001;45:183–8.
 12. Arya A, Tomlal JE, George G, Kuruvilla J. Commingled composites of polypropylene/coir-sisal yarn: effect of chemical treatments on thermal and tensile properties. *e-Polymers* 2015;15(3):169–77.
 13. Verma D, Gope PC, Shandilya A, Gupta A, Maheshwari MK. Coir fibre reinforcement and application in polymer composites: a review. *J Mater Environ Sci.* 2013;4(2):263–76.
 14. El-Shatnawi MK, Mohawesh Y. Seasonal chemical composition of saltbush in semiarid grasslands of Jordan. *J Range Manage.* 2000;53:211–4.
 15. Headden WP. The Australian saltbush. *Bulletin* 345. Fort Collins, CO: Colorado Experiment Station; 1929. 9 p.
 16. Famá L, Gerschenson L, Goyanes S. Starch-vegetable fibre composites to protect food products. *Carbohydr Polym.* 2009;75:230–5.
 17. Paes S, Yakimets I, Mitchell JR. Influence of gelatinization process on functional properties of cassava starch films. *Food Hydrocoll.* 2008;22:788–97.
 18. Koch K, Gillgren T, Stading M, Andersson R. Mechanical and structural properties of solution-cast high-amylose maize starch films. *Int J Biol Macromol.* 2010;46:13–9.
 19. Xiaofei M, Jiugao Y, Kennedy JF. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydr Polym.* 2005;62:19–24.
 20. Amnuay W, Sampan T. Sustainable green composites of thermoplastic starch and cellulose fibers. *Songklanakarin J Sci Technol.* 2014;36(2):149–61.
 21. Bodirlau R, Teaca CA, Spiridon I. Influence of natural fillers on the properties of starch-based biocomposite films. *Compos Part B Eng.* 2013;44:575–83.
 22. Kizil R, Irudayaraj J, Seetharaman K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *J Agric Food Chem.* 2002;50(14):3912–8.
 23. Kumar A, Negi YN, Choudhary V, Bhardwaj NK. Characterization of cellulose nanocrystals produced by acid-hydrolysis from sugarcane bagasse as agro-waste. *Mater Chem Phys.* 2014;2(1):1–8.
 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. Torres FG, Troncoso OP, Torres C, Díaz DA, Amaya E. Biodegradability and mechanical properties of starch films from Andean crops. *Int J Biol Macromol.* 2011;48:603–6.
 26. Mostafa HM, Sourell H, Bockisch, FJ. The mechanical properties of some bioplastics under different soil types for use as a biodegradable drip tubes. *CIGR J.* 2010;12(1):12–21.

ANNEXE 2



ORIC Publications
www.oricpub.com

Online available since 2015 / August /18 at www.oricpub.com
© (2014) Copyright ORIC Publications

Journal of Chemistry and Materials Research
Vol. 3, 2015, 21–25

JCMR
Journal of Chemistry and
Materials Research

www.oricpub.com/jcmr

Original Research

Studies on the Properties of Cellulose Fibers-Reinforced Thermoplastic Starch Composites

H. L. Boudjema * and H. Bendaikha

Laboratoire d'Ingénierie en Sécurité Industrielle et Développement Durable " LISIDD".

Institut de Maintenance et de Sécurité Industrielle, Département de Sécurité Industrielle et Environnement, Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed, 31000 Oran, Algérie.

Received 03 December 2014; received in revised form 23 March 2015

Abstract

Green composites have gained renewed interest as environmental friendly materials and as biodegradable renewable resources for a sustainable development; in this study, cellulosic fibers are obtained from raw plant material such as Atriplex Halimus plant (found in Oran, Algeria). These fibers have been used as reinforcement for thermoplastic starch in order to improve its different properties. The composites were prepared by solution casting method from corn starch plasticized with glycerol as matrix which was reinforced with micro-cellulosic fibers with fiber content ranging from 0 to 15% (wt/wt of fibers to matrix). Physical properties of composites were determined by mechanical tensile tests and thermogravimetric analysis. The results showed that higher fibers content raised the elastic modulus and the temperature of degradation when compared to the non-reinforced thermoplastic starch. Optical microscopy revealed a good adhesion between matrix and fibers. The prepared composites present an environmentally safe material for different applications and can be one of the strongest drivers for sustainable products.

Keywords: thermoplastic starch; Cellulose fibers; Mechanical properties; Thermal properties.

3rd International Conference on Composite Materials and Structures CIMSC'2014

1. Introduction

In recent years, a large progress has been achieved in the development of biodegradable products based on agricultural materials, due to a growing concern on the environmental impact and also the uncertainty of petroleum supply [9]. One of the most studied and promising raw materials for the production of biodegradable plastics is starch, which is a natural renewable carbohydrate polymer and an available low cost material. [10]. However, films formed from starch are brittle and difficult to handle; plasticizers are normally added to the film-forming solution before casting and drying procedures, as a way to overcome films brittleness [4].

To improve starch-based film characteristics and the mechanical resistance many researchers have demonstrated the interest of using cellulose fibers as reinforcement in thermoplastic matrixes and have shown that fibers incorporation increases films tensile strength and elasticity modulus and decreases their elongation capacity [6]. Biocomposites are a new class of composite materials based on the incorporation of different types of natural fibers or fillers into a matrix. Many natural fibers are used such as jute, flax, hemp and sisal as reinforcement for thermoplastics [8] for their natural availability, low cost, good mechanical properties, eco-friendly and bio-degradability characteristics.

In the present work, we have investigated the fabrication of green composites obtained by casting method; thermoplastic starch is reinforced by cellulose fibers extracted from Atriplex Halimus plant and TPS was made from corn starch by using glycerol as plasticizer. Morphology and physical properties of biocomposites were determined by mechanical tensile tests and thermogravimetric analysis.

* Corresponding author.

E-mail address: boudjema_hayet_latifa@hotmail.fr (H. L. Boudjema).

2. Experimental

2.1. Matrix

Corn starch (food grade) supplied in powder by Corn Products Brazil Ltd and glycerol (Sigma-Aldrich) with 99.5% purity was used to prepare the TPS matrix.

2.2. Reinforcement

Cellulose-based fibers were extracted from *Atriplex Halimus* plant which is found in abundance in Mediterranean zones. First the plant is collected and shredded to small pieces then washed 4 to 5 times with running tap and distilled water. After they are dried in an oven at 40°C for 12 h and mixed mechanically in a Moulinex DPA141 with a power of 1000 watts and sieved to obtain two types of cellulose fibers; short fibers (SF) of 80 μm diameter and long fibers (LF) of 430 μm , while the average long of fibers was evaluated by microscopic observation and fibers characteristics are reported in Table 1.

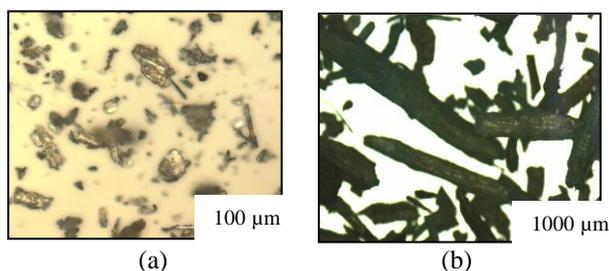


Fig. 1. Optic micrograph of SF (a) and LF (b) respectively.

Table 1 Cellulosic fiber characteristics

Fiber type	Average Fiber length (L)	Fiber Diameter (D)	(L/D) Ratio
Long fibers (LF)	1938 μm	430 μm	4,5
Short fibers (SF)	100 μm	80 μm	1,25

2.3. Composites processing

TPS/cellulose fibers composites containing 0, 5, 10 and 15% wt/wt of fibers to the matrix were fabricated with the two types of fiber; short fibers (SF) and long fibers (LF) (see Fig.1 and Table 2). Corn Starch was mixed with glycerol in distilled water and heated at 80°C under continuous stirring for 30 min. Preliminary experiments illustrated that the optimal glycerol content should be in the range of 20 - 35%.when the mixture had completely gelatinized, cellulose fibers are added and stirred for a further 2 minutes and finally poured into Petri

dishes. The cast solution was allowed to dry in the open air for several days at room temperature. The following terms (H30) and (H30-SF5,10,15), (H30-LF5,10,15) are used to define the non-reinforced TPS, and composites containing short fibers (SF) and long fibers (LF) 5, 10, 15 % wt/wt of fibers to matrix.

Table 2 weight fraction of each composite component in relation to the fiber addition

Amount of fiber (%)	Weight fraction in composites	
	Starch/ glycerol (W_{S+G})	Fiber (W_f)
0	1	0
5	0,952	0,048
10	0,909	0,091
15	0,869	0,131

2.4. Optical light polarized microscopy

Polarized light microscopy examinations using an Olympus bx41 with a capture camera Micro Publisher 3.3 RTV were carried out on both sides of the cast samples.

2.5. Mechanical tensile tests

Films mechanical properties were determined from tensile tests, using VERSA Test AFG100N. The dimensions of film samples used in tests were 6 mm x 24 mm, cut with a mold using a press machine. Materials testing machine was operated at a crosshead speed of 14 mm/min. The data was averaged over 5–8 specimens.

2.6. Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermo gravimetric analysis was carried out by a Perkin-Elmer Thermo gravimetric (ATG PYRIS 1 Perkin Elmer). TPS / fiber composites were cut into small pieces of 5 to 10 mg then scanned from 40 to 600°C at a heating rate of 20°C /min in the presence of nitrogen.

3. Results and Discussion

3.1. Biocomposites morphology

Simple naked eye examination of the films obtained by the solvent cast method indicated good filler dispersion in the TPS matrix. We observed that composites with short fibers were highly homogenous then composites containing long fibers, the successive addition of fibers reduced the optical properties of samples but it did not prevent light completely from passing through.

Microscopic photographs represented in Figs. 2 gave us clear images of the cellulose fibers embedded in the biodegradable matrix, the biocomposites contained short fiber (SF) showed better adhesion with the matrix than Long fibers (LF). No apparent differences in fiber homogeneity between the top and bottom sides of the biocomposites. However, some of the samples, particularly higher filler content biocomposites containing 15%, showed the presence of some fiber aggregates, probably deposited by gravity, at the bottom of the cast films [7].

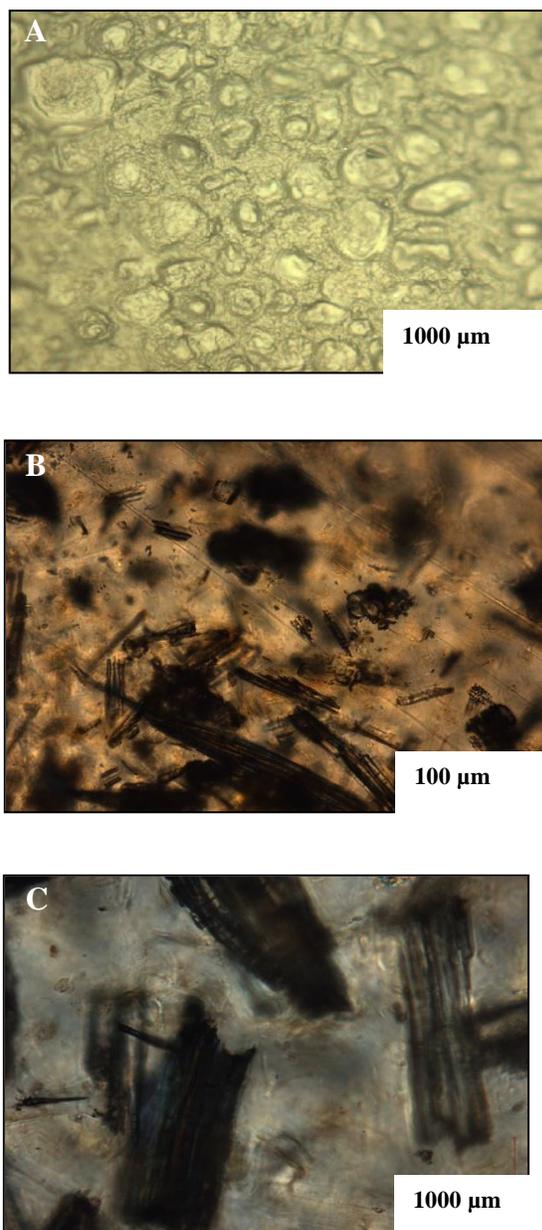


Fig. 2. Optic micrographs of: (A) TPS (H30), (B) H30-SF10% biocomposite, (C) H30-LF10% biocomposite.

3.2. Mechanical analysis

The progress of the mechanical properties as a function of cellulose fibers content is shown in Figs. 3 and 4 for the non-reinforced TPS and biocomposites.

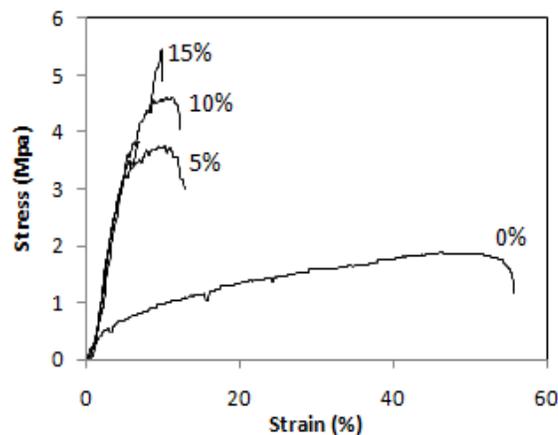


Fig. 3. The stress-strain curves for composites containing 0, 5, 10, 15 wt of/ short fibers (SF).

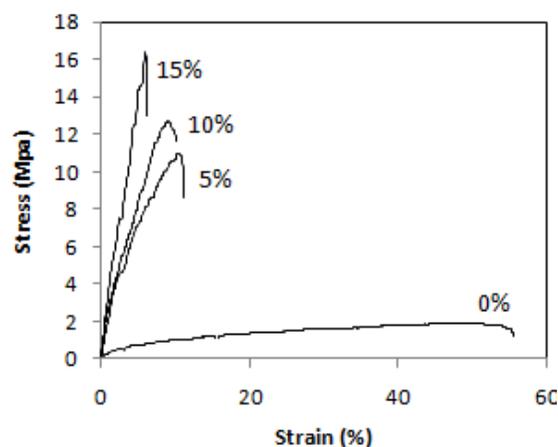


Fig. 4. The stress-strain curves for composites containing 0, 5, 10, 15 wt of long fibers (LF).

A comparison of tensile strength, elongation at break represented in Figs. 5 and 6 for both types of composites and the pure TPS film showed that the addition of 15 wt% of short and long fibers increased the tensile strength by 92,35%, 77% respectively. Similarly the same observation was noticed for the Young's modulus of composites. However the incorporation of 15% wt of fiber decreased the elongation from 55% to 6,8% for short fibers and to 9,89% for long fibers, this means that the addition of short fibers (SF) was more effective than long fibers (LF).

This considerable increase of mechanical properties in these composites was due to the remarkable intrinsic adhesion of the fiber-matrix interface caused by the chemical similarity of starch and the cellulose fibers [2].

The results obtained from mechanical tests are summarized in Table 3.

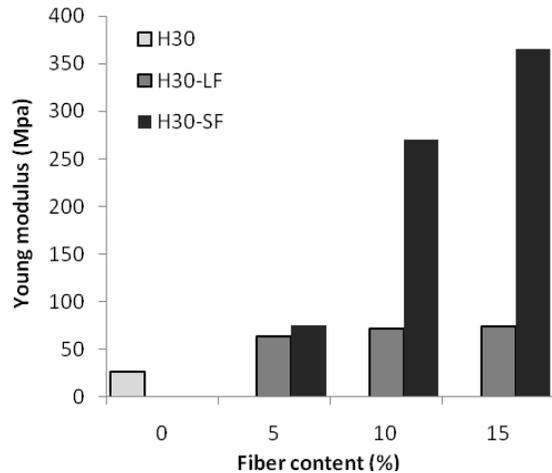


Fig. 5. The effect of the fiber content on the Young Modulus of TPS and composites.

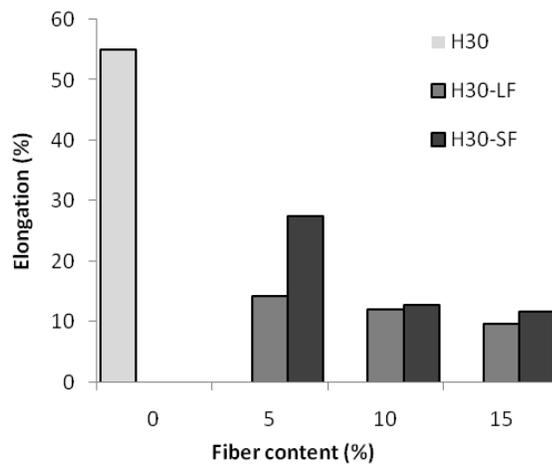


Fig. 6. The effect of the fiber content on the elongation at break of TPS and composites.

Table 3 Mechanical properties of TPS composites

fiber content (%)	Tensile strenght (MPa)		Young's modulus (MPa)		Elongation at break (%)	
	SF	LF	SF	LF	SF	LF
0	1,18		27		55	
5	10,91	3,085	75,6	63,9	11,03	12,7
10	12,45	4,58	270,1	72,2	10,07	12,1
15	15,43	5,14	364,9	74,2	6,08	9,89

3.3. Thermal properties

TGA results illustrating the thermal degradation of non-reinforced TPS and composites are reported in Figs. 7 and 8. They showed that the weight loss decreased gradually when increasing the fiber content. The initial mass drop observed at

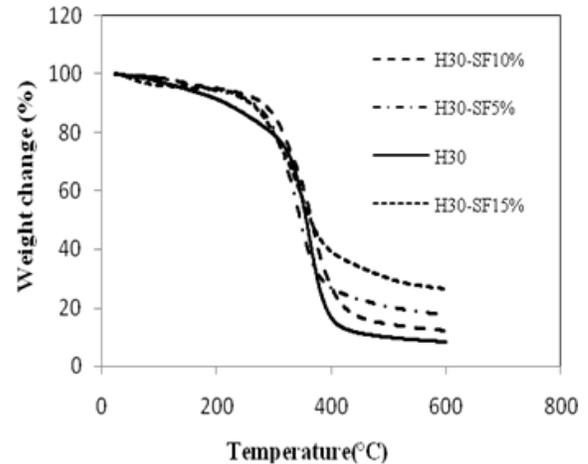


Fig. 7. TGA scans for composites containing 0, 5, 10, and 15 % wt of short fibers (SF).

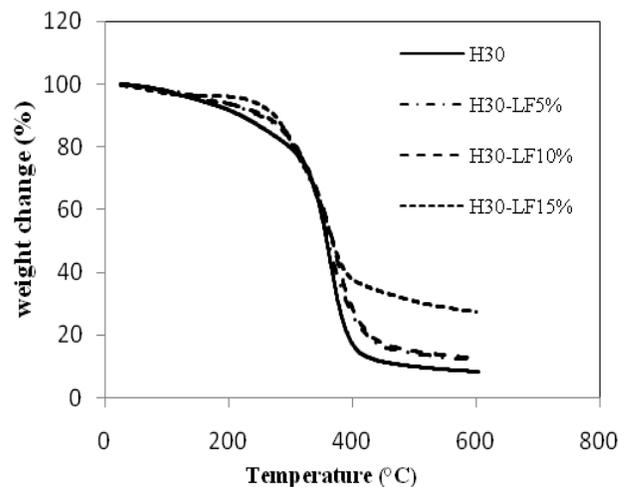


Fig. 8. TGA scans for composites containing 0, 5, 10, and 15 % wt long fibers (LF).

a temperature varying between 50 to 100°C corresponded to the loss of absorbed water, which was lower in composites compared to the pure matrix.

The biocomposites degradation temperatures obtained from derivative thermogravimetric peaks increased progressively with increasing fiber content. The addition of the short and long fibers increased degradation temperatures of composites from 352,6°C for neat TPS film to 359,26 and to 357,46°C respectively. This can be explained by the higher thermal stability of fibers compared to starch, and to the good compatibility of both polysaccharides [2]. Moreover, the weight loss decrease with the addition of cellulose fibers is explained by the fact that at equilibrium the composites had lower water content when compared to the pure matrixes. Hence, the presence of fibers in the matrices decreased the inside water content and the diverse interactions brought by the fibers took original water site of TPS matrices [3].

4. Conclusions

This work showed an initial insight to develop green composites from TPS and natural fibers extracted from *Atriplex Halimus* plant. It is also a way to take benefit of these plants existing abundantly in nature.

We had investigated the use of two sizes of natural fibers and the results showed that the introduction of both fibers had improved the different properties of the composites. Yet the short fibers were more effective than the long ones providing better mechanical properties, higher thermal resistance and better dispersion in the matrix. With increasing fiber loading short fibers had effectively improved tensile strength and Young modulus obtaining more rigid composites characterized by low elongation. For instance the addition of these fibers gave more thermal stability to the TPS matrix leading to higher degradation temperatures for the green composites. When observed by optic microscope the green composites showed good adhesion between TPS matrix and cellulose fibers due to their chemical similarities, the composites containing short fibers were more homogenous and gave a better dispersion in the matrix because of their small size.

Hence the use of *Atriplex Halimus* fibers, as reinforcements in TPS gives interesting alternatives for production of low cost and ecologically friendly composites used as commodity plastics and for packaging uses.

References

- [1] Maghchiche, A., (2013). Characterisation of Esparto Grass Fibers Reinforced Biodegradable Polymer Composites. *Biosciences biotechnology research Asia*, Vol. 10(2),665-673.
- [2] Amnuay,W., Katavut ,P., Supranee K., Pichan ,S. and Claudio, M. (2011). Green composites of thermoplastic corn starch and recycled paper cellulose fibers. *Songklanakarin J. Sci. Technol*, 33 (4), 461-467.
- [3] Amnuay,W. and Sampan ,T. (2014). Sustainable green composites of thermoplastic starch and cellulose fibers. *Songklanakarin J. Sci. Technol*, 36 (2), 149-161.
- [4] Carmen, M.O., Joao, B.L., Fabio,Y. (2009). Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. *Food Hydrocolloids*, 23 1328–1333.
- [5] Eva, S., Marta, H., Hannes, F., Norbert,M. (2009). Extrusion of five biopolymers reinforced with increasing wood flour concentration on a production machine, injection moulding and mechanical performance. *Composites: Part A*, 40 1272–1282.
- [6] Avérous, L., Fringant,C., Moro,L. (2001). plasticized starch- cellulose interactions in polysaccharides composites. *Polymer*, 426565-6572.
- [7] 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.
- [8] Kabir, M.M., Wang, H., Lau, K.T., Cardona, F. and Aravinthan, T. (2012). Mechanical properties of chemically-treated hemp fibre reinforced sandwich composites. *Composites: Part B*, 43 159–169.
- [9] Nattakan, S., Nittaya, L., Atitaya, N., Natthawut,Y. and Tawee,T. (2012). Reinforcing potential of micro- and nano-sized fibers in the starch-based biocomposites. *Composites Science and Technology*, 72 845–852.
- [10] Xiaofei ,M., Jiugao ,Y and John , Kennedy (2005). Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydrate Polymers*, 62 19–24.
- [11] Avérous, L., Boquillon,N. (2004). Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate Polymers*, 56 111–122.
- [12] Satyanarayana,K.G., Arizaga, G.G.C., Wypych,F. (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview. *Progress in Polymer Science*, 34 982–1021.

« Élaboration De Matériaux Composites biodégradables Issues Des Ressources Renouvelables »

Résumé :

L'objectif de cette étude est de développer des biocomposites 100% naturelles à partir de biopolymères telles que l'amidon thermoplastique et l'acide polylactique ; et renforcée par des fibres naturelles extraites de la plante d'une plante nommée « l'Arroche maritime » (*Atriplex Halimus*) ou « G'ttaf » en arabe qui constitue l'une des richesses végétales les plus abondantes en Algérie. Les résultats obtenus indiquent une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des composites en fonction de l'ajout de renfort fibreux. Les tests de biodégradation confirment que ces matériaux sont totalement biodégradables dans la nature et peuvent être utilisés dans plusieurs domaines notamment pour l'emballage.

Mots clés : *biocomposites, amidon thermoplastique, fibres naturelles, acide polylactique, propriétés mécaniques, stabilité thermique, biodégradabilité.*

« Development of biodegradable composite materials from renewable resources »

Abstract:

The objective of this study is to develop biocomposites made from biopolymers such as thermoplastic starch and polylactic acid; and reinforced with natural fibers extracted from *Atriplex Halimus* plant which is found abundantly in Algeria. The results showed that higher fiber content improved mechanical and thermal properties of the composites. Biodegradability tests confirmed that the prepared composites are an environmentally safe material suited for different applications in particular for packaging.

Key words : *biocomposites, thermoplastic starch, polylactic acid, natural fibers, mechanical properties, thermal stability, biodegradability.*

“ إعداد و تطوير مواد مركبة قابلة للتحلل من موارد متجددة ”

المخلص:

فكرة هذا العمل هو تصميم مركب غير مؤذي للبيئة طبيعي 100% مكون فقط من موارد متجددة وقابلة للتحلل الطبيعي. الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو تطوير نوعين من المواد المركبة اعتماداً على البوليمرات الحيوية مثل النشاء المطاطي وعديد حمض اللينيك و ألياف طبيعية مستخرجة من نبات يسمى « القطف » ، و الذي يمثل واحدة من الموارد النباتية الأكثر وفرة في الجزائر و الغير مستعملة كثيراً في يومنا هذا . تظهر النتائج التي تم الحصول عليها تحسناً في الخواص الميكانيكية والحرارية للمركبات بإضافة الألياف، اختبار التحلل البيولوجي يؤكد أن هذه المواد المركبة قابلة للتحلل تماماً في الطبيعة ، ويمكن استخدامها في العديد من التطبيقات وخاصة في مجال التعبئة والتغليف.

كلمات مفتاحية : مركب عضوي ، النشاء المطاطي، عديد حمض اللينيك، ألياف طبيعية ، المقاومة الميكانيكية، الاستقرار الحراري، قابلية التحلل .