Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département : Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Thème présenté en vue de l'obtention
du diplôme de :
Master en sciences : Chimie
Option : Chimie des matériaux
Réf. :

Présenté et soutenu par :
OUAMANE AYA

Le : 19/06/2023

Caractérisation - Valorisation - Application des Bio-polymères Issus des Biomasses

---

Jury :

Dr	Fettah Asma	MCB	Université de Biskra	Rapporteur
Dr	Djouama Hanane	MCB	Université de Biskra	Président
Dr	Boussehel Hamida	MCA	Université de Biskra	Examinateur
Dr	Foughalia Abdelhamid	MRB	Centre de recherche CRSTRA-Biskra	Co-encadrant

Année universitaire : 2022/2023

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens à remercier beaucoup mon encadreur, Dr FETTAH Asma, maitre de conférence B à l'université de Biskra, les précieuses orientations méthodologiques et scientifiques et l'assistance quelle a portée durant toutes les étapes de la réalisation de notre mémoire.

Je remercie également les membres de jury : Dr DJOUAMA Hanane (MCB) et Dr BOUSSEHEL Hamida (MCA) qui ont accepté d'évaluer ce travail de recherche.

Nos reconnaissances s'adressent à Mr FOUGHALIA Abdelhamid Maitre de recherche, d'avoir accepté de réaliser un stage au sein de son laboratoire au centre de recherche CRSTRA, Biskra.

Toutes mes expressions de respect à Pr Ahmed MEGHEZZI directeur de laboratoire de recherche (LCA) pour m'avoir autorisé de faire des essais complémentaires en DMA.

Je tiens bien sûr à exprimer mes sincères remerciements à ALLOUI Lina doctorante chercheure pour leur disponibilité et leur aide judicieuse durant la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de science de la matière, notre enseignant de chimie des matériaux particulièrement qui ont contribué à notre formation.

Nous exprimons bien entendu nos remerciements les plus sincères aux membres et techniciens du laboratoire de Chimie de l'université de Biskra. Pour leurs disponibilités et leurs aides précieuses.

OUAMANE AYA

Dédicace

"Louange à Allah, le Seigneur de l'univers, et que la paix et la bénédiction soient sur Son messager."

Tout d'abord, je remercie Allah d'avoir facilité ce travail et de m'avoir donné la force et les connaissances nécessaires pour mener à bien ce travail.

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut... Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance...Aussi, c'est tout simplement que. Je dédie ce modeste travail:

À ma chère mère O.R, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager tout au long de ma carrière universitaire. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

À ma chère frère Mohamed, qui a toujours été de mon côté, je te souhaite un avenir plein de réussit dans ton vie professionnelle.

À mes chères Lynda, Férial et Lina. Votre amour et votre soutien m'ont beaucoup aidé dans ce travail. Je ne serais pas allé aussi loin sans toi.

À mes oncles et tantes, vous n'avez aucune idée de ce que j'étudie, mais votre soutien n'a jamais cessé. Puisse Allah continuer à vous bénir.

Salutations à tous de ma famille OUAMANE.

À tous ceux qui m'ont soutenu tout au long des années passées et qui était la raison de mon succès et m'ont aidé et m'ont poussé à réaliser ce travail.

À tous mes collègues de l'université de Biskra. Et à tous ce qui ont enseigné moi au long de ma vie scolaire.

OUAMANE AYA

Abstract

This study aims to shed light on the exploitation of natural plant biomass (palm leaves, orange peel) and animals (cuttlebone and eggshells) to extract biopolymers : cellulose, pectin, chitin, and chitosan. Which were then analyzed by IRTF. Then, we used these polymers as filler in the elaboration of resin matrix composite materials (epoxy) with a filler rate of 10% and studied its mechanical properties (with the tensile, bending, and Vickers hardness test) and DMA dynamic mechanical analysis and water absorption. The results showed a good yield of biopolymers and acceptable physic-chemical, thermodynamic, and mechanical properties which can be developed in the future by improving their production methods.

Key words : biomass,biopolymer, composite materials, properties.

Résumé

Le présent travail vise à mettre la lumière sur l'exploitation des biomasses naturelles d'origine végétales (feuilles de palmier, écorces d'orange) et animales (os de seiche et coquilles d'œufs) pour en extraire des bio-polymères : cellulose, pectine, chitine et chitosane. Qui ont ensuite été analysés par la spectroscopie IRTF. Dans ce travail, nous avons appliqué ces polymères comme charge dans l'élaboration de matériaux composites, matrice résine (époxy) avec un taux de charge de 10%, et d'étudier ses propriété mécaniques avec le test de traction, flexion et dureté Vickers et mécanique dynamique DMA et l'absorption d'eau. Les résultats ont montré un bon rendement des bio-polymères et des propriétés physico-chimiques, thermodynamiques et mécaniques acceptables qui peuvent être développées à l'avenir en améliorant leurs méthodes de production.

Mots clés : biomasses,biopolymère, matériaux composites, propriétés.

ملخص

قمنا خلال هذا العمل بتسليط الضوء على استغلال الكتلة الحيوية النباتية والحيوانية لاستخراج البيوبوليمرات والمتمثلة في (السليلوز، البكتين، الكيتين والكيتوزان) التي تم تحليلها بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء IRTF، لاستخدامها لاحقا كحشو بنسبة (10%) لتطوير مواد مصفوفة الراتنج (الايبوكسي). وقع اختيارنا في هذا البحث على سعف النخيل وقشور البرتقال كمصدر نباتي، وعلى قشور البيض وعظام الحبار كمصدر حيواني.

توجهنا بعد ذلك الى دراسة الخواص الميكانيكية كاختبار الشد، الانحناء والصلادة عن طريق تحليل DMA، إضافة الى تحليل امتصاص الماء. أظهرت النتائج المتحصل عليها خصائص جيدة للمواد المركبة يمكن تطويرها مستقبلا بتحسين طرق انتاجها.

الكلمات المفتاحية: الكتلة الحيوية، البوليمرات الحيوية، المواد المركبة، الخصائص.

Sommaire

I Généralités sur les biomasses et les biopolyméres **18**
I.1 La biomasse 18
I.1.1 Définition 18
I.1.2 Les types de la biomasse 19
I.1.2.1 Biomasse thermochimique « Sèche » 20
I.1.2.2 Biomasse biochimique « humide » : 20
I.1.3 Sources de la biomasse 21
I.1.4 Les différentes générations de la biomasse 22
I.1.5 Apllications de la Biomasse 23
I.1.5.1 Biomasse comme biocombustible pour produire de la chaleur et de l'électricité 23
I.1.5.2 Biomasse comme biomatériau traditionnel ou innovant . . 23
I.1.5.3 Biomasse comme matière première de la chimie 23
I.1.5.4 Biomasse pour les biocarburants 23
I.1.6 Les avantages et inconvénients de la biomasse 23
I.1.6.1 Avantages 24
I.1.6.2 Inconvénients 24
I.2 Bio polymères 24
I.2.1 Définition 24
I.2.2 Classification des biopolymères 25
I.2.2.1 Polymères biodégradables issus des ressources fossiles . . . 26
I.2.2.2 Polymères biodégradables issus de ressources naturelles . . 27
I.2.2.2.1 Les polymères naturels 27
I.2.2.2.2 Les polymères d'origine bactérienne 27
I.2.2.2.3 Les polymères synthétiques 27
I.2.3 Propriétés des biopolymères 28
I.2.3.1 Biodégradabilité 28

I.2.3.2 Biocompatibilité et biorésorbabilité 28
I.2.3.3 Propriété de perméabilité aux gaz 29
I.2.3.4 Compostabilité 30
I.2.3.5 Propriétés chimiques 30
I.2.4 Applications des biopolymères 30
I.2.4.1 Applications médicales 32
I.2.4.2 Application dans l'emballage 33
I.2.4.3 Applications agricoles 35
I.2.5 Avantages et inconvénients des biopolymères 35
I.2.5.1 Avantages 35
I.2.5.2 Inconvénients 35

II Matériaux composites **37**
II.1 Définition des matériaux composites 37
II.2 Différents types de matériaux composites 38
II.2.1 Matériaux composites de grande diffusion (GD) 38
II.2.2 Matériaux composites de hautes performances (HP) 38
II.3 Classification des matériaux composites 38
II.3.1 Classification des matériaux composites suivant la forme des constituants 39
II.3.1.1 composites à particules 39
II.3.1.2 composites à fibres 39
II.4 Constituants des matériaux composites 39
II.4.1 Matrice 39
II.4.1.1 Différents types de matrices 40
II.4.1.1.1 Matrices thermodurcissables (TD) 40
II.4.2 Renforts 43
II.4.2.1 Différents types de renforts 43
II.4.2.1.1 Renforts naturelles 44
II.4.2.1.2 Renfort végétale 44
II.4.3 Charges et additifs 58
II.4.3.1 Charges 58
II.4.3.2 Additifs 58
II.5 Les avantages et les inconvénients des matériaux composites 59
II.6 Applications des matériaux composites 59

III Materiaux et techniques experimentales et caracterisations **60**
III.1 Matériaux utilisés 60
III.1.1 Biomasses utilisées 60
III.1.1.1 L'os de seiche 60

III.1.1.2 Les coquilles d'œufs 60
III.1.1.3 Feuilles de palmier 61
III.1.1.4 Ecorce d'orange 62
III.1.2 Polymère utilisé (Epoxy) 62
III.2 Techniques experimentales 63
III.2.1 Préparation des poudres 63
III.2.2 Tests de caractérisation physico-chimique des poudres 65
III.2.2.1 Taux de la matière sèche 65
III.2.2.2 Taux de cendres 66
III.2.3 Extraction des biopolymères 66
III.2.3.1 Extraction de la Chitine 66
III.2.3.1.1 Déminéralisation 66
III.2.3.1.2 Déprotéinisation 67
III.2.3.2 Préparation du Chitosane à partir de Chitine 68
III.2.3.3 Extraction de la Cellulose 69
III.2.3.4 Extraction de la pectine 70
III.2.3.4.1 Extraction des polysaccharides hydrosolubles 70
III.2.3.4.2 Extraction des polysaccharides pectiques 71
III.2.4 Elaboration des composites 73
III.2.4.1 Préparation et moulage des composites 73
III.2.4.2 Préparation des éprouvettes 75
III.3 Techniques de caracterisation 76
III.3.1 Analyse spectrale par IRTF 76
III.3.2 Tests mécaniques 76
III.3.2.1 Essai de traction 76
III.3.2.2 Essai de flexion 3 points 77
III.3.2.3 Essai de dureté Vickers 78
III.3.2.4 Analyse Mécanique Dynamique (DMA) 78
III.3.3 Caractérisation physique 79
III.3.3.1 Test d'absorption d'eau 79

IV Résultats et discussion **80**
IV.1 Tests de caractérisation physico-chimique des biomasses 80
IV.1.1 Taux de la matière sèche 80
IV.1.2 Taux de cendres 80
IV.2 Caractéristiques des biopolymères conçus 81
IV.2.1 Caractéristiques organoleptiques 81
IV.2.2 Taux des biopolymères produits 81
IV.3 Analyse spectrale par IRTF 83

IV.3.1 Spectre FTIR des biopolymères (Chitine et Chitosane) 83
IV.3.2 Spectre FTIR de biopolymère (Cellulose) 85
IV.3.3 Spectre FTIR de biopolymère (Pectine) 90
IV.4 Tests mécaniques 92
IV.4.1 Essai de traction 92
IV.4.2 Essai de flexion 3 points 93
IV.4.3 Essai de dureté Vickers 94
IV.4.4 Analyse Mécanique Dynamique (DMA) 95
IV.5 Caractérisation physique 97
IV.5.1 Test d'absorption d'eau 97

Conclusion et travaux futurs **101**

Bibliographie **101**

Table des figures

I.1 les principales voies de la biomasse[9]. 19
I.2 Quelques biomasses ligno-cellulosiques. [11]. 20
I.3 Quelques biomasses humides [12]. 20
I.4 Les différentes sources de la biomasse [14]. 21
I.5 Différentes génération du biocarburant et biomasse correspondante [17]. . . 22
I.6 Cycle de vie des bio-polymères[23]. 25
I.7 Classifications des polymères biodégradables [26]. 26
I.8 Sources et biodégradabilité de certains polymères [31]. 28
I.9 Applications des polymères biosourcés : libération contrôlée des principes actifs [33]. 29
I.10 Polymère poreux perméable aux gaz [35]. 29
I.11 Un bioplastique compostable [36]. 30
I.12 Applications des polymères biosources dans le domaine médical [41]. 32
I.13 L'emballage alimentaire et l'encapsulation médicale [42]. 34
I.14 Les films plastiques qui sont utilisés par les cultivateurs [43]. 35

II.1 Composition d'un matériau composite[48]. 37
II.2 Différentes types de matrices. 40
II.3 La structure de l'époxyde [59] 41
II.4 Différents types de renforts. 44
II.5 Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres végétales à l'échelle micrométrique [68]. 45
II.6 Représentation de molécule de la cellulose[76]. 46
II.7 Représentation schématique de la cellulose [69]. 47
II.8 Représentation schématique des liaisons hydrogènes intramoléculaire (bleues) et intermoléculaire (rouge) des chaines de cellulose[78]. 47
II.9 Schéma de la structure d'une microfibrilles de cellulose[83]. 48
II.10 Molécule de la pectine [91]. 50

II.11 Pectines hautement méthylées [93]. 51
II.12 Pectines faiblement méthylées [93]. 51
II.13 Structure chimique de la chitine [116]. 54
II.14 Structure chimique du chitosane [117]. 54
II.15 Désacétylation de la chitine, formation du chitosane [122]. 56

III.1 L'os de seiche [130]. 60
III.2 La coquille d'œuf [133]. 61
III.3 Washingtonia Rubusta. 61
III.4 Ecorce d'orange. 62
III.5 Epoxy. 63
III.6 Préparation de la poudre de l'os de seiche. 64
III.7 Préparation de la poudre de La coquille d'œuf. 64
III.8 Préparation de la poudre des palmes. 64
III.9 Préparation de la poudre de l'écorce d'orange. 65
III.10 Les différentes poudres obtenues après séchage dans l'étuve. 65
III.11 Poudres après calcination dans le four à moufles. 66
III.12 Etape de déminéralisation. 67
III.13 Etape de déprotéinisation. 68
III.14 Etape de désacétylation de la chitine. 69
III.15 Etapes d'extraction de cellulose. 70
III.16 Cellulose a) Palmes b) Ecorce d'orange. 70
III.17 Schéma d'extraction des polysaccharides hydrosolubles. 71
III.18 Schéma d'extraction des pectines faiblement méthylées. 72
III.19 Schéma d'extraction des pectines hautement méthylées. 73
III.20 Etapes de préparation et moulage des composites. 75
III.21 Préparation des éprouvettes. 75
III.22 Spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S. 76
III.23 Machine de traction type INSTRON modèle 5969. 77
III.24 Machine de flexion 3 points type INSTRON modèle 5969. 77
III.25 Duremètre Vickers INNOVATESTVERZUS 750. 78
III.26 Instrument d'analyse mécanique dynamique DMA type TA, Q800. 79
III.27 Test d'absorption d'eau pour les composites Epoxy/ Fibres. 79

IV.1 Résultat de Teneur en matière sèche 80
IV.2 Résultat de Cendres totales. 81
IV.3 Résultat de rendement des biopolymères. 83
IV.4 Spectres IRTF des biomasses non traitées et biopolymères : chitine et chitosane (-a- L'os de seiche, -b- Coquille d'œuf). 84

IV.5 Spectres IRTF des biomasses non traitées (PWNT et ORNT) et biopolymère cellulose (CPW et COR). 86
IV.6 Réaction entre la cellulose et la soude (NaOH). 90
IV.7 Spectres IRTF de biomasse non traitée (ORNT) et biopolymères Pectine faiblement et hautement méthylée (PFM et PHM). 91
IV.8 Contrainte à la rupture et module d'Young de la résine époxy et ces composites renforcées 93
IV.9 Contrainte et module de flexion de la résine époxy et ces composites renforcées 94
IV.10 Evolution de la dureté Vickers de EP vierge et ses composites. 95
IV.11 Paramètres dynamiques mécaniques (a) module de conservation, (b) module de perte, (c) tangente delta de l'époxy et des différents composites époxy / Biopolymère 97
IV.12 Evolution de taux d'absorption d'eau de EP vierge et ces composites en fonction du temps d'immersion. 98

Liste des tableaux

I.1 Propriétés spécifiques des polymères biosourcés et les applications entendues [38]. 31
I.2 Les applications médicales des polymères biosourcés [34, 38]. 32
I.3 Les applications des polymères biosourcés dans l'emballage [38]. 34

II.1 Propriétés mécaniques des résines époxydes [52]. 41
II.2 Teneur en cellulose (%) de quelques fibres naturelles [72]. 45
II.3 Principale propriétés de la cellulose [84, 85]. 49
II.4 Différentes applications des pectines. 52
II.5 Propriétés de la chitine et du chitosane et leurs principales applications [126]. 57

III.1 Caractéristiques de la résine époxy d'après la fiche technique [136]. 62
III.2 Composition des différentes fibres. 73

IV.1 Caractéristiques organoleptiques des biopolymères 82
IV.2 Les bandes caractéristiques de la chitine et le chitosane. 84
IV.3 Principales bandes infrarouges observées dans les fibres lignocellulosiques [145]. 88
IV.4 Principales bandes infrarouges observées de la pectine (FM) et (HM). . . . 91
IV.5 Paramètre dynamique des composites d'époxy et des différents composites Époxy /biopolymère 97

Liste des abréviations

ASTM	American Society for Testing and Materials
FTIR	Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourrier
DMA	Analyse dynamique mécanique
HV	Dureté vickers
MC	Matériau Composite
EP	La formulation d'Epoxy non chargée.
EP/CTO	La formulation d'Epoxy et chitine l'os de seiche
EP/CTQ	La formulation d'Epoxy et chitine coquille
EP/CSO	La formulation d'Epoxy et chitosane l'os de seiche
EP/CSQ	La formulation d'Epoxy et chitosane coquille d'œuf
EP/COR	La formulation d'Epoxy et cellulose écorce d'orange
EP/CPW	La formulation d'Epoxy et cellulose palme washingtonia robusta
EP/PFM	La formulation d'Epoxy et pectine faiblement méthylée
E'	Modules de conservation élongation
E"	Module de perte
Tan δ	Angles de pertes
Tg	température de transition vitreuse
F	Force de traction (N)

Introduction générale

Les énergies renouvelables sont des énergies primaires qui se renouvellent naturellement et assez rapidement pour être considérées comme des énergies inépuisables vue qu'elle est issue directement de phénomènes naturels à savoir : l'énergie éolienne, du soleil, de l'eau, de la biomasse ou encore de la géothermie. Le caractère renouvelable d'une énergie dépend de la vitesse à laquelle la source se régénère et de la vitesse à laquelle elle est consommée [1].

La biomasse est la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers [2].

Les fibres naturelles ont récemment attiré l'attention des scientifiques grâce à leurs propriétés peu coûteuses, peu denses, renouvelables, biodégradables et non abrasives. Sous le terme « fibres naturelles » se trouvent des fibres, d'origine végétale et animale, et des fibres minérales .

L'utilisation de fibres naturelles comme renfort de matériaux composites se justifie pour valoriser une ressource locale dans des pays peu industrialisés, de développer des matériaux et des technologies prenant en compte les impacts sur l'environnement [3].

Les matériaux composites à base de fibres se sont surtout développés pendant le vingtième siècle, grâce à la création des résines et des fibres synthétiques. En plus des composites naturels comme le bois, les hommes ont depuis l'Antiquité élaboré un grand nombre de matériaux ou de structures composites [4].

Dans ce contexte notre travail s'inscrit,et l'objectif principal consacré de valoriser les biomasses, notamment animales (l'os de seiches et coquilles d'œufs) et végétales (palme et écorce d'orange) pour en extraire les biopolymères (chitine, chitosane, cellulose et pectine) et appliquer ces composés dans le domaine des matériaux composites, afin d'évaluer leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques.

Ce manuscrit est divisé en deux parties, la première partie renferme une synthèse bibliographique qui regroupe deux chapitres dont le premier présente un aperçu général sur les biomasses et les biopolymères avec leurs utilisations et l'intérêt scientifique et industriel

pour le développement de nouvelles ressources d'énergie et de nouveaux matériaux. Le deuxième chapitre exprime les matériaux composites : définition, constituants.... puis nous nous sommes focalisés sur les composites renforcées par des fibres à base de matériaux naturels.

La deuxième partie inclut le travail personnel, elle est subdivisée en deux chapitres : -Le troisième chapitre expose : « Matériels, méthodes et techniques de préparation et de caractérisation», ce chapitre sera composé de trois volets :

- Dans le premier, nous aborderons les matériaux utilisés lors de cette étude, à savoir les produits chimiques, la biomasse et le polymère.
- Le deuxième volet englobe les méthodes d'extraction et de préparation des biopolymères : chitine, chitosane, cellulose et pectine. Nous utilisons ces derniers pour l'élaboration des composites époxy/biopolymère.
- Dans le troisième volet nous expliquerons les différentes techniques utilisées pour caractériser les composites préparés.

Le dernier chapitre sera consacré à la discussion de tous les résultats obtenus lors de ce travail.

Notre manuscrit est ponctué d'une conclusion générale permet de résumer les résultats des travaux présentés et quelques perspectives envisageables.

Chapitre I

Généralités sur les biomasses et les biopolyméres

I.1 La biomasse

Il y a beaucoup de débats sur la définition légale de la biomasse, donc Nous présentons dans cette section une terminologie de la biomasse et fournit une couverture complète des principaux types de la biomasse.

I.1.1 Définition

Selon Hakeem et al[5],le terme biomasse fait référence à toutes les matières provenant des plantes et des animaux.[6]considèrent comme biomasse toute matière d'origine biologique récente et renouvelable, telle que le matériel végétal, les cultures énergétiques herbacées et ligneuses, les cultures utilisées pour l'alimentation humaine et animale, les déchets et résidus de cultures, les déchets et résidus de bois, plantes aquatiques et autres déchets, y compris certains déchets municipaux et même du fumier animal. A également ajouté que la biomasse a une composition hétérogène et chimiquement complexe composée de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O) et d'azote (N), similaire aux fossiles contenant du carbone (C) et de l'hydrogène (H).Cependant[7] définit la biomasse comme la matière organique produite à partir de déchets solides municipaux ou de plantes vivantes telles que les arbres, les herbes, les cultures et les résidus agricoles. Dans le même cadre, [8] a ajouté que la biomasse fait référence à toute matière organique extraite de plantes ou d'animaux ayant vécu ou vécu dans un passé récent. Autrement dit, cela n'inclut pas la matière organique convertie en combustibles fossiles, comme le charbon ou le pétrole, par des processus géologiques sur des millions d'années. Par conséquent, il ne comprend que les espèces biologiques vivantes et récemment mortes qui peuvent être utilisées comme combustible ou matière première chimique.

Selon[7],la biomasse est chimiquement composée de trois composants principaux : eau

(humidité), composés organiques (protéines, lipides, glucides) et impuretés inorganiques telles que les cendres. Les composés organiques comprennent quatre éléments principaux : le carbone (C), l'hydrogène (H), l'oxygène (O) et l'azote (N). La biomasse peut également contenir de petites quantités de chlore (Cl) et de soufre (S). Cette composition peut être obtenue par analyse élémentaire de la biomasse.

I.1.2 Les types de la biomasse

La biomasse est un combustible difficilement exploitable dans son état brut. Sa transformation permet d'obtenir des combustibles plus intéressants sous forme :

- Particules solides, copeaux de bois, semi-coke, coke, charbon de bois, etc...
- Liquides tels que l'éthanol, le biodiesel, l'huile de pyrolyse.
- Gaz tels que gaz de décharge, biogaz, gaz de bois ou autres gaz qui peuvent être utilisés sur les résidus de moteurs, chaudières ou turbines.

Cette transformation peut être réalisée par voie thermochimique (sèche), biochimique ou mécanique (humide). Le choix dépendra du type et de la quantité de biomasse disponible, du type d'énergie finale requise, des conditions économiques, de l'environnement et d'autres facteurs. La plupart des matrices de transformation peuvent être divisées en deux groupes :

- Méthodes de conversion thermochimique ou méthodes sèches (combustion, gazéification, pyrolyse).
- Processus de transformation biochimique ou voie humide (digestion, fermentation).figure I.1

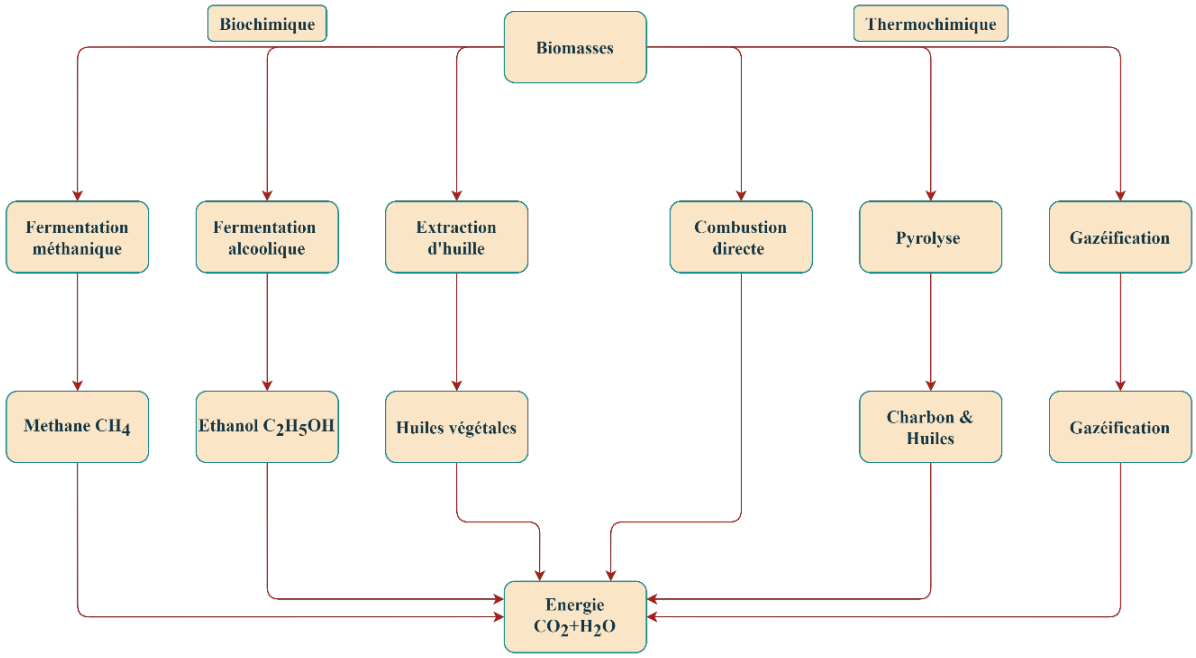


Figure I.1 – les principales voies de la biomasse[9].

I.1.2.1 Biomasse thermochimique « Sèche »

Le procédé, dit de « conversion thermochimique », sont encore en cours de développement. Ils combinent une conversion thermique (sous l'effet de la chaleur) et une conversion chimique (réaction entre deux substances ou plus). La voie thermochimique (ou sèche) regroupe ainsi les technologies de la combustion, de la gazéification et de la pyrolyse[9]. La " biomasse sèche" comprend la "biomasse ligneuse " (grumes, bois de déforestation et de haie, sous-produits de la transformation du bois, élagage urbain et en bord de route, déchets de bois, paille et autres résidus de culture)[10].

Figure I.2 – Quelques biomasses ligno-cellulosiques. [11].

I.1.2.2 Biomasse biochimique « humide » :

La conversion humide ou biochimique de la biomasse est un processus de décomposition sous l'action de bactéries. Il peut être contrôlé pour obtenir Carburant facile à utiliser[9]. « Biomasse humide », y compris les flux de déchets organiques issus des activités agricoles (fumiers animaux), agro-industrie (abattoirs, laiteries, cidreries, caves, etc.) et collectivité (déchets verts, boues d'épuration, fractions fermentescibles des ordures ménagères, graisses organiques et produits résiduels) [11].

Figure I.3 – Quelques biomasses humides [12].

I.1.3 Sources de la biomasse

La biomasse peut être classée en fonction de ses propriétés ou de ses composants, mais les émissions peuvent également être prises en compte. La source de biomasse diffère selon cette dernière classification. [13] citent cinq sources de biomasse, à savoir les résidus agricoles, les cultures énergétiques, la biomasse aquatique, le fumier animal et les déchets municipaux :

1 Les résidus agricoles, y compris le bois et ses dérivés, les sous-produits primaires tels que les tiges de maïs et les pailles de céréales, et les sous-produits secondaires de la transformation de la biomasse tels que les coques de café, les noyaux d'olive et la bagasse.

2 Peuplier, saule, eucalyptus et autres cultures et plantes énergétiques Des herbes comme la canne à sucre, le sorgho et l'artichaut, et des plantes riches en huile végétale comme le canola et le tournesol.

3 La biomasse aquatique, comme les algues, est considérée comme de la biomasse de production de biocarburants de troisième génération.

4 Fumier animal et autres déchets animaux (fumier de vache, fumier de volaille, porcs et dindes et plumes de poulet, etc...).

5 Déchets municipaux, tels que les ordures ménagères et certains déchets et sous-produits tels que les boues d'épuration, boues de papier, carton, résidus textiles, etc .

Figure I.4 – Les différentes sources de la biomasse [14].

I.1.4 Les différentes générations de la biomasse

Rechercher de nouvelles sources d'énergie alternatives pour remplacer les combustibles fossiles et développer des idées à mesure que les niveaux de CO_2,CH_4 et NO_2 dans l'atmosphère augmentent (principalement responsables des problèmes de couche d'ozone causés par la combustion de combustibles fossiles et les activités agricoles). Dans le même temps, les préoccupations concernant la dépendance énergétique vis-à-vis des pays exportateurs, l'épuisement des réserves de combustibles fossiles et la volatilité des prix du pétrole ont accru la nécessité de rechercher de nouvelles ressources propres et renouvelables. Ces ressources ont un faible impact environnemental, de faibles émissions de gaz à effet de serre (GES) et peuvent être utilisées comme sources d'énergie alternatives ou complémentaires. Parmi diverses propositions, la biomasse en tant que matière première pour la production d'énergie renouvelable peut aider à résoudre ce problème, non seulement en raison de son potentiel énergétique, mais aussi en raison de sa capacité à lutter contre le réchauffement climatique et le changement climatique [15].

Au cours des dernières décennies, les scientifiques se sont penchés sur le développement de nouvelles générations de biocarburants à partir de différentes générations de biomasse. Jusqu'à présent, quatre générations de biomasse ont été développées pour produire quatre générations de biocarburants.

Les biocarburants de première, deuxième, troisième et quatrième générations sont réparties selon la matière première et la technologie de production figure I.5. Ils sont produits sous forme de solides (par exemple, le charbon de bois), de liquides (éthanol, biodiesel, huile de pyrolyse et bio-huile) ou de gaz (biogaz (biométhane et biohydrogène)) [16].

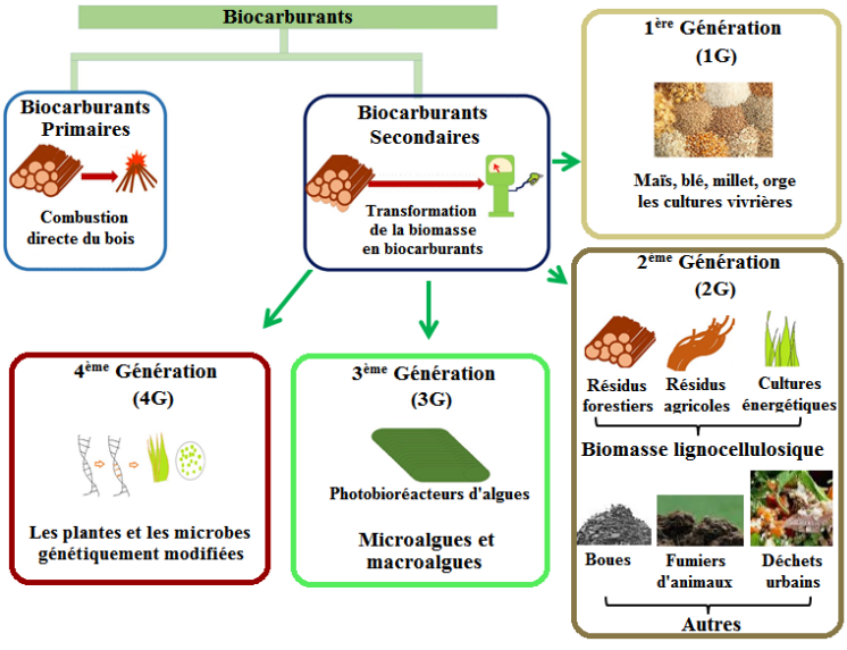


Figure I.5 – Différentes génération du biocarburant et biomasse correspondante [17].

I.1.5 Apllications de la Biomasse

Les applications de la biomasse sont multiples et souvent anciennes. Hormis les usages alimentaires pour la fumure des champs, la biomasse a de tout temps été utilisée comme combustible et comme matériau. Les applications de la biomasse comme matière première de la chimie et comme carburants, qui étaient importantes au XIXème et au début du XXème siècle, sont redevenues attractives, avec la hausse du prix du pétrole. Nous nous proposons de citer quelques applications de la biomasse [18].

I.1.5.1 Biomasse comme biocombustible pour produire de la chaleur et de l'électricité

Le bois, sous différentes formes (bûches, plaquettes forestières comme sous-produits d'exploitation forestière broyés, d'écorces, de bois de récupération) est utilisé comme combustible. Ces combustibles peuvent être brûlés dans des appareils de chauffage domestique (chaudières, poêles, cuisinières) [18].

I.1.5.2 Biomasse comme biomatériau traditionnel ou innovant

Le bois et ses dérivés (papiers, cartons, panneaux de process), mais aussi le chanvre et autres plantes textiles sont de plus en plus utilisés comme isolants y compris dans du béton composite. L'amidon de céréales ou de pomme de terre peut être utilisé dans la production de plastiques biodégradables et de nombreux autres polymères [18].

I.1.5.3 Biomasse comme matière première de la chimie

Elle est utilisée pour produire des tensioactifs, des bitumes fluxés, encres, peintures, résines, liants, lubrifiants, produits antigel... sans oublier les nombreux principes actifs et huiles essentielles utilisés en pharmacie et cosmétique [18].

I.1.5.4 Biomasse pour les biocarburants

Les huiles de colza, tournesol, soja ou palme sont les matières premières de base pour fabriquer du biodiesel. L'utilisation des huiles végétales pures comme carburant est possible [18].

I.1.6 Les avantages et inconvénients de la biomasse

Lors de l'utilisation et la transformation de la biomasse pour produire de l'énergie, cette dernière offre de nombreux avantages et inconvénients qui ont une influence sur l'économie et l'environnement. Parmi ces avantages et ces inconvénients, on cite :

I.1.6.1 Avantages

- La biomasse participe au traitement et à la destruction des déchets organiques.
- A l'heure où le prix des carburants ne cesse d'augmenter, cette énergie serait une bonne alternative au pétrole.
- Les ressources de la biomasse sont disponibles à grande échelle.
- La biomasse est une ressource renouvelable lorsqu'elle serait utilisée et gérée de façon durable.
- La biomasse peut être convertie en différentes formes d'énergie [10, 18].

I.1.6.2 Inconvénients

- La production de biocarburants à un prix conséquent n'est pas encore totalement développée.
- Pour produire de la biomasse, il faut des terres agricoles, sauf qu'il y en a peu de disponible.
- La biomasse peut être polluante si elle est mal utilisée.
- L'inconvénient majeur de la mise en pratique de la biomasse est que le bois, qui devient source d'énergie après combustion, est souvent surexploité par les industriels. Ce qui provoque une déforestation. Cela peut avoir des effets nocifs sur la biodiversité. De plus, la combustion du bois rejette des éléments néfastes dans l'atmosphère [10, 18].

I.2 Bio polymères

I.2.1 Définition

D'après l'European Bioplastics Association, un bioplastique doit satisfaire au moins à l'une de ces conditions :

- L'élément du carbone du matériau doit provenir d'une ressource renouvelable.
- Le matériau doit être biodégradable [19].

Les biopolymères sont des macromolécules biologiques formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques et même des polysaccharides. Lorsque l'on parle de polymères biosourcés, le terme biosource signifie que le polymère est partiellement ou totalement composé ou issu de la biomasse. Cette caractéristique est avantageuse car elle limite l'utilisation des ressources fossiles. Cependant, il convient de noter que les polymères biosourcés ne sont pas nécessairement respectueux de l'environnement, biodégradables ou biocompatibles [20, 21].
Habituellement, les polymères en question se décomposent dans des conditions très spécifiques

(aérobie ou anaérobie) en CO_2 et/ou CH_4 et H_2O et une nouvelle biomasse est produite. Cet aspect du matériau lui confère un réel avantage dans la gestion des déchets. En revanche, les polymères biodégradables ne sont pas nécessairement issus de ressources renouvelables mais peuvent également être obtenus par voie pétrochimique. Cependant, après considération du caractère épuisable du pétrole, l'aspect durable de la biomasse semble bien plus intéressant. Le terme dégradation rassemble les phénomènes biotiques et abiotiques que le matériau subit lorsqu'il est placé dans un milieu particulier pour être traité en fin de vie, sans distinction d'origine. Un matériau est considéré comme dégradable dans certaines conditions s'il subit une dégradation quelconque déterminée dans un temps donné et selon une méthode de mesure standardisée adaptée [22].

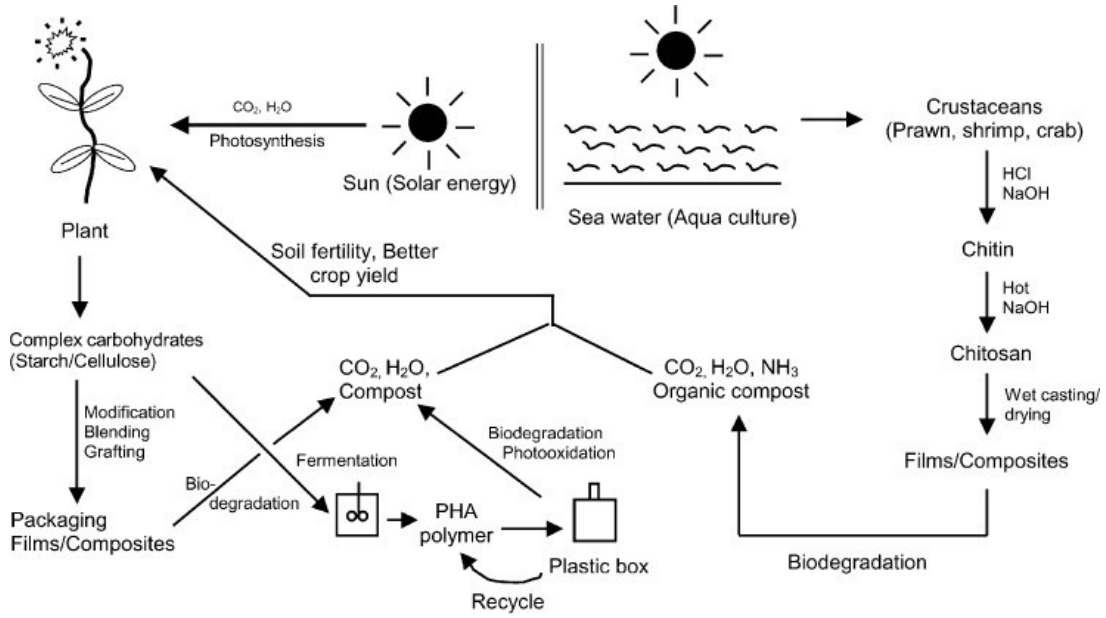


Figure I.6 – Cycle de vie des bio-polymères[23].

I.2.2 Classification des biopolymères

Comme le montre la figure I.7, il existe quatre grandes voies de production des polymères biodégradables. Cependant, trois d'entre elles sont directement et indirectement issues de ressources renouvelables alors que la dernière est issue de la pétrochimie. De plus, la famille de polymères biodégradables qui est la plus étudiée et exploitée est celle des polyesters qui peuvent être d'origine synthétique ou microbienne.
Les deux autres types de polymères biodégradables qui sont largement exploités sont la cellulose et l'amidon qui interviennent souvent dans des mélanges avec d'autres types de polymères [24, 25].

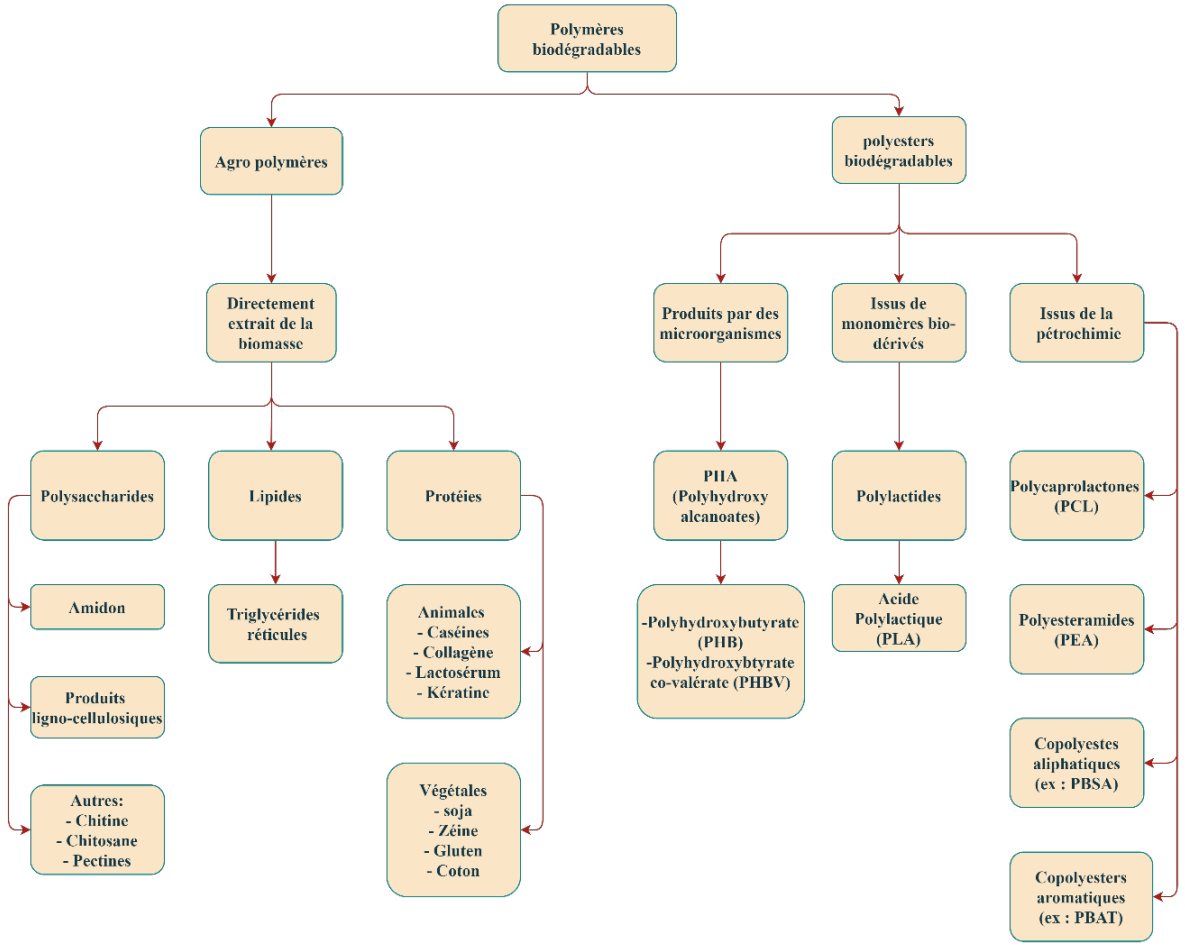


Figure I.7 – Classifications des polymères biodégradables [26].

I.2.2.1 Polymères biodégradables issus des ressources fossiles

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de sources fossiles, notamment la polycaprolactone (PCL), le polyéthylène téréphtalate modifié (PET), le polyester carbonate (PEC) et d'autres polymères aliphatiques, les esters ainsi que les copolyesters aliphatiques et les aromatiques. Les premiers développements de ces matériaux remontent au début des années 1970, dans le but de développer des polymères alliant les bonnes propriétés de performance des polymères traditionnels à la capacité d'être dégradés par les micro-organismes. Dans cette catégorie se trouvent les matériaux "dégradables", qui sont obtenus à partir de la combinaison de polymères traditionnels d'origine pétrochimique, tels que le polyéthylène, avec des composés naturellement biodégradables, qui peuvent être de l'amidon ou de la cellulose.

Les polyoléfines, le polyéthylène et en particulier le polypropylène peuvent être instables à l'oxydation dans l'environnement. Cette instabilité est causée par la présence d'impuretés au sein du polymère, le plus souvent des molécules portant des groupes hydroperoxydes, qui provoquent une instabilité oxydative [24]. Les matériaux oxo-dégradables, parfois appelés matériaux oxo-biodégradables, sont des thermoplastiques additifs. C'est

un polyéthylène qui contient un agent oxydant, qui selon certains experts peut être du dithiocarbamate de fer, du nickel, du manganèse ou du stéarate de nickel pour favoriser la « biodégradation ». Par conséquent, ils ne sont pas biodégradables, mais "dégradables". Ces métaux ne sont pas assimilables par les micro-organismes et peuvent poser des problèmes d'écotoxicité [27].

I.2.2.2 Polymères biodégradables issus de ressources naturelles

Ils sont d'origine agricole ou microbienne et peuvent être mélangés entre eux (copolymères) pour améliorer les propriétés physiques et mécaniques. Il existe trois grandes familles [28] :

a) Les polymères naturels.

b) Les polymères d'origine bactérienne.

c) Les polymères synthétiques (non issus de la pétrochimie) .

I.2.2.2.1 Les polymères naturels

Ils sont synthétisés par bio : plantes, animaux et micro-organismes [28].

- Les polysaccharides tels que l'amidon dont la principale source est le maïs, Blé et pomme de terre, cellulose, lignine (bois) ou chitine et chitosane.
- Protéines de plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), Protéagineux (pois, haricot), céréales, sang ou tissus animaux (collagène, gélatine).
- Elastomères hydrocarbonés d'origine végétale (caoutchouc naturel).

I.2.2.2.2 Les polymères d'origine bactérienne

Ils sont issus de la fermentation bactérienne (comme Sorangium cellulosum NUST06), qui sont : polyhydroxybutyrate (PHB), polyhydroxyvalérate (PHV) et 3PolyHydroxyButyrate3HydroxyValerate (PHBV). Les matières premières fermentescibles sont principalement les sucres et les amidons [28].

I.2.2.2.3 Les polymères synthétiques

Ce sont des polymères issus de ressources renouvelables qui sont également obtenus par fermentation, comme l'acide polylactique (PLA) provenant de l'estérification de l'acide lactique obtenu par fermentation bactérienne de l'amidon ou synthèse chimique [28].

I.2.3 Propriétés des biopolymères

De par leur structure chimique, les biopolymères présentent des propriétés particulières et intéressantes qui peuvent concurrencer celles des polymères classiques issus de ressources pétrolières. Parmi par ces propriétés, on cite :

I.2.3.1 Biodégradabilité

La biodégradabilité est la propriété la plus importante pour caractériser l'impact Produits bio pour l'environnement. C'est une propriété liée à la phase de fin de vie d'un matériau, définie par sa capacité à se biodégrader. La biodégradation est le processus naturel de décomposition de la matière organique. Ceci est dû à la présence de liaisons facilement clivables telles que les liaisons ester ou amide. Conduit à la formation de molécules simples et de fragments plus gros. Quatre facteurs y contribuent : le plus important, la biodégradation n'est pas possible sans micro-organismes, humidité, oxygène et température [29, 30].

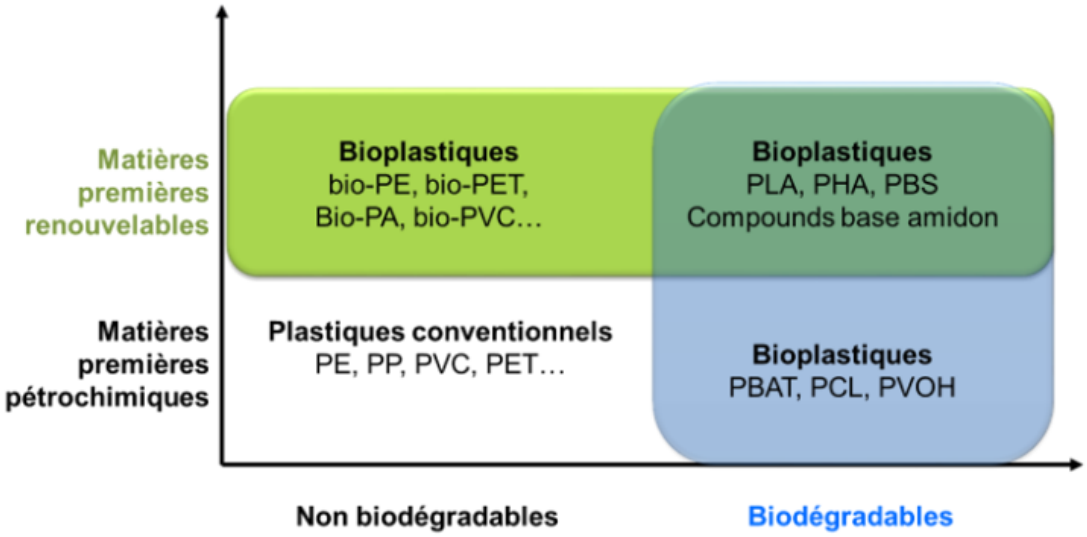


Figure I.8 – Sources et biodégradabilité de certains polymères [31].

I.2.3.2 Biocompatibilité et biorésorbabilité

Un matériau biocompatible est un matériau qui assure une fonction de réponse appropriée et n'affecte pas négativement l'environnement biologique dans lequel il doit fonctionner. Outre la biocompatibilité, nous recherchons également des applications médicales spécifiques pour les matériaux bioabsorbables qui se décomposent naturellement dans le corps humain et sont ensuite remplacés par des tissus vivants.

Les biopolymères se dégradent naturellement dans le corps humain par hydrolyse (enzymatique) et libèrent des molécules résorbables et non toxiques [32].

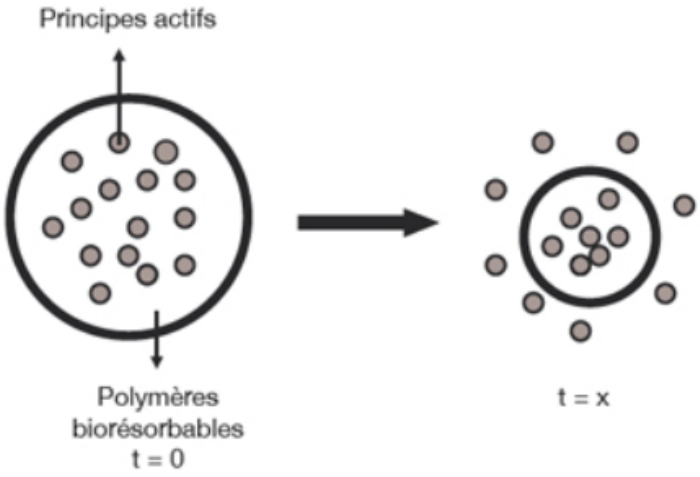


Figure I.9 – Applications des polymères biosourcés : libération contrôlée des principes actifs [33].

I.2.3.3 Propriété de perméabilité aux gaz

L'utilisation de polymères biosourcés dans les emballages alimentaires nécessite des matériaux aux propriétés contrôlées en termes de barrières aux gaz (principalement l'eau et l'oxygène) pour remplacer les emballages en verre ou en métal à très haute capacité barrière. Outre l'alimentation, ce type d'emballage est très demandé dans divers domaines tels que le traitement médical et l'optoélectronique. La plupart des polymères biosourcés (amidon, cellulose et protéines) sont hydrophiles et ont une perméabilité naturelle à la vapeur d'eau. La présence de fonctions polaires hydroxyle ou amine facilite la formation de liaisons hydrogène [29, 34].

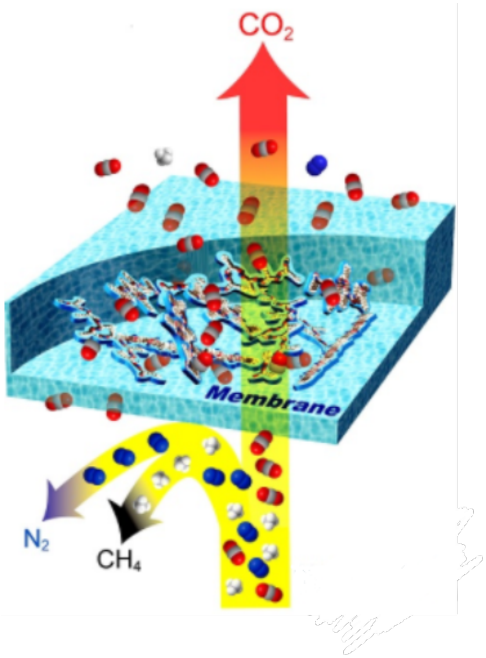


Figure I.10 – Polymère poreux perméable aux gaz [35].

I.2.3.4 Compostabilité

Le compostage est une mise en œuvre maîtrisée et optimisée de processus naturels Biodégradable. De plus, les matériaux biodégradables sont toujours, par définition, compostables. Les solutions compostables offrent l'avantage d'un meilleur contrôle du processus en intervenant sur le volume d'air, le pourcentage d'humidité et la température. L'optimisation du système peut réduire le temps de compostage de 6 mois à seulement 45 jours. Par conséquent, selon les normes ASTM, les matériaux compostables doivent pouvoir se biodégrader pour former du compost[29, 34].

Figure I.11 – Un bioplastique compostable [36].

I.2.3.5 Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur confère des propriétés et facilités de réaction avec d'autres molécules. Leur réaction est due à Il existe des fonctions alcool, acide, amine ou aldéhyde, qui sont facilement réactives du fait de leurs sites nucléophiles et électrophiles. La présence de certains groupes insaturés et de groupes hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, de polyamides ou de polyesters. Ainsi, les propriétés physiques et mécaniques des polymères et leurs applications peuvent être altérées [37].

I.2.4 Applications des biopolymères

En raison des propriétés ci-dessus, les polymères biosourcés ont de plus en plus applications industrielles. Les polymères sont utilisés dans de nombreux domaines et industries Remplacement biosourcé des polymères dérivés du pétrole en raison de la tendance de l'industrie Ses réserves ne sont pas une source inépuisable de composés biodégradables. Ils sont appelés bioplastiques. Ils sont appelés bioplastiques. Les principaux domaines d'application concernent l'emballage, la médecine et l'agriculture.

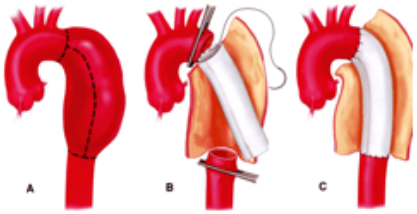
Table I.1 Propriétés spécifiques des polymères biosourcés et les applications entendues [38].

Polymères biosourcés	**Propriétés particulières**	**Application ciblées**
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anticondensation, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaires
Polymères à base d'huile	Siccativité	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide l'actique	Anticondensations, brillances, antibactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens (polyhydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, antioxydants,insolubilité dans l'eau	Médical matériau ostéosynthétique, emballage rigide
Caoutchouc	Elastomère	Vulcanisation

I.2.4.1 Applications médicales

Travailler avec des biomatériaux dans ce domaine nécessite une bonne maîtrise des techniques de traitement. Par conséquent, une compréhension approfondie de la relation contrôlée entre les propriétés mécaniques et le temps de dégradation est essentielle lors de la sélection de matériaux biosourcés pour une utilisation in vivo [39]. On peut trouver ces polymères biosourcés dans les fils de sutures chirurgicales, le greffage vasculaire, les peaux artificielles et comme système de libération contrôlée de médicaments [40].

Les fils de sutures chirurgicales



Le greffage vasculaire

Les peaux artificielles

Figure I.12 – Applications des polymères biosources dans le domaine médical [41].

Les applications médicales des polymères biosourcés sont données dans le tableau I.2 suivant :

Table I.2 Les applications médicales des polymères biosourcés [34, 38].

Polymères biosourcés	**Applications médicales**
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Fil de suture, galénique, implant vasculaire, vêtement et accessoire médicaux, ostéosynthèse
Polyglycolydes (PGA)	Fil de suture, clip, agrafe, et adhésif

Polyacides (PLA)	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiels, matrice de régénération de tissu, galénique
Polyglactine (PLA-PGA) polydioxanone	Fil de suture, fixation orthopédique, vis et broche, ligament, tendon et vaisseau artificiel
Cellulose	Encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse
Alginates	Encapsulation de médicament, implantation cellulaire
polyaspartates	Encapsulation de médicaments, fil de suture, peau artificielle
Poly-lysine	Encapsulation des médicaments, biosenseur, bactéricide

I.2.4.2 Application dans l'emballage

L'utilisation continue des plastiques traditionnels dans le secteur de l'emballage entraîne des problèmes de gestion et d'élimination des déchets ; en raison de leur biocompatibilité, de leur biodégradabilité et de leur recyclabilité, cela permet aux matériaux polymères biosourcés de représenter une part importante de cette industrie en expansion ; les exemples incluent les emballages alimentaires, emballages industriels et médicaux. De plus, leur transparence et leur résistance aux contraintes mécaniques sous-tendent également l'utilisation de matériaux polymères biosourcés dans des domaines spécifiques [39].

Figure I.13 – L'emballage alimentaire et l'encapsulation médicale [42].

Les applications des polymères biosourcés dans l'emballage sont résumées dans le tableau I.3 suivant :

Table I.3 Les applications des polymères biosourcés dans l'emballage [38].

Polymères biosourcés	**Applications**
Amidon (PHA)	Emballages films alimentaires et produit d'hygiène, sacs de pomme de terre, couverts jetables,....
Cellulose	Emballages films alimentaires, emballages films divers
Polylactide (PLA)	Raviers et pots, bouteilles d"eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, emballages films divers
Polyhydroxyalcanoates (PHA)	Emballages (cosmétiques, films, ...)

I.2.4.3 Applications agricoles

En agriculture, il est important de comprendre les enjeux économiques et environnementaux. Les polymères biosourcés utilisés doivent répondre à certains critères, tels que la biodégradabilité et la durée de conservation. Parmi les applications figurent les films plastiques que les producteurs utilisent pour stimuler la croissance des plantes et éviter les coûts de collecte lorsqu'ils se photodégradent dans les champs. Ces films sont utilisés pour :

- Conserver l'humidité.
- Réduction des mauvaises herbes.
- Augmenter la température du sol. L'objectif est d'améliorer la croissance des plantes.

Les polymères biosourcés sont également utilisés dans les nouvelles technologies de libération contrôlée d'engrais [39] pour contrôler le débit, la durée de vie, la fluidité et l'efficacité des produits chimiques, etc. Les autres différentes applications sont [40]le conditionnement de sols, la protection de graines et la protection de plants.

Figure I.14 – Les films plastiques qui sont utilisés par les cultivateurs [43].

I.2.5 Avantages et inconvénients des biopolymères

I.2.5.1 Avantages

- Neutre vis-à-vis du cycle du dioxyde de carbone CO_2 [44].
- Faciliter la gestion en fin de vie grâce au compostage [44].
- Large gamme de biopolymères disponibles [44].
- Provient de ressources renouvelables abondantes [44].
- Peut être transformé par des procédés traditionnels (extrusion, extrusion pneumatique, moulage par injection, thermoformage) [44].
- Haute valeur ajoutée [44].

I.2.5.2 Inconvénients

- Prix de vente élevé (coût + faible production) [44].
- Parfois, les caractéristiques physiques sont limitées [44].

- Ambiguïté des normes et de la législation concernant le concept de biodégradabilité (industrie des polymères peu structurée au niveau international) [44].
- Le compostage industriel des déchets de biopolymères est sous-développé [44].
- Le principal inconvénient de ces biopolymères est leur coût élevé. Proximité 7,5 euros/kg [44].

Chapitre II

Matériaux composites

II.1 Définition des matériaux composites

Le terme « composite » vient du mot latin compositus, issu de la racine du mot composant, qui signifie « rassembler » [45]. Un composite est une combinaison de différents constituants qui sont fusionnés pour créer un nouveau matériau avec des propriétés différentes. Les composants sont principalement composés d'un renfort et d'une matrice[46].Ce dernier lie le renfort et détermine la forme du composite [47].

Sa composition est montrée dans la figure II.1

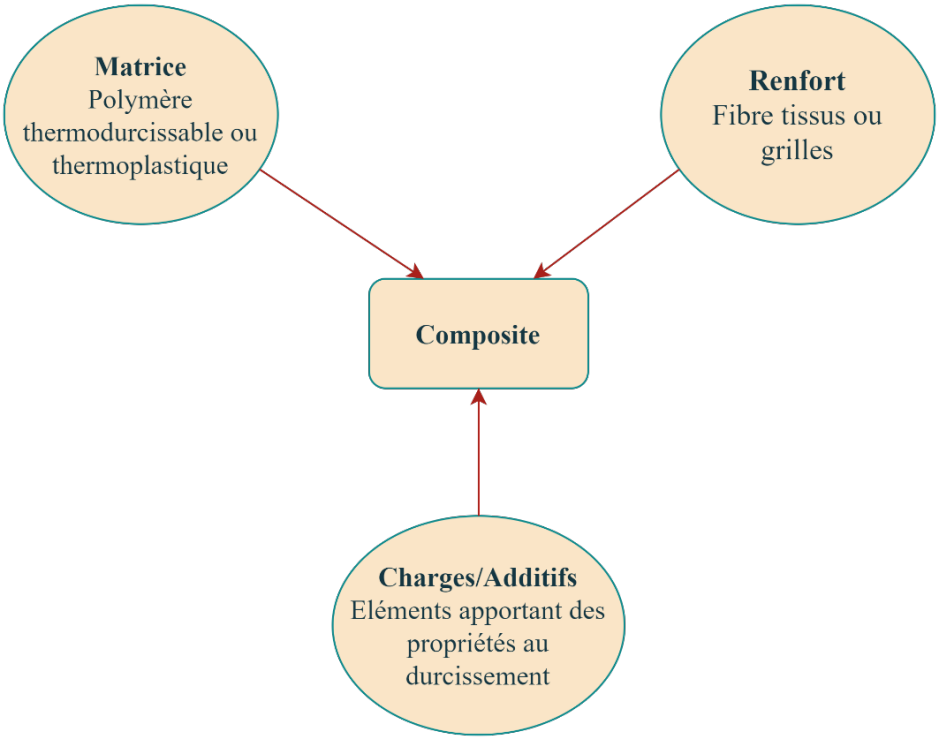


Figure II.1 – Composition d'un matériau composite[48].

II.2 Différents types de matériaux composites

Les propriétés des matériaux composites résultent les propriétés de ses constituants, de leur distribution géométrique ainsi que de leur interaction. Pour la description d'un composite, il est donc nécessaire de spécifier :

- La nature des constituants et leurs propriétés.
- La géométrie du renfort (sa forme, sa taille et son orientation) et sa distribution.
- La nature de l'interface matrice/ renfort.

On distingue deux grandes familles de matériaux composites [49] :

II.2.1 Matériaux composites de grande diffusion (GD)

Ce sont généralement réalisés à partir de fibre de verre et de résine polyester insaturée ou phénolique. Ils constituent plus de 95% de la production et les demandeurs les plus importants sont l'industrie des transports (Automobile, ferroviaire) et la construction électrique. Cette classe de matériau est destinée à des fabrications en grande série et souvent automatisés [49, 50].

II.2.2 Matériaux composites de hautes performances (HP)

Les constituants sont surtout des résines époxydes renforcées par des fibres longues de verre, mais principalement de carbone ou d'aramide. L'industrie aéronautique et spatiale, l'automobile sportive et les chantiers navals pour des embarcations expérimentales sont les demandeurs intéressés par leurs caractéristiques mécaniques et thermiques élevées, mais aussi par des séries de productions très faibles ou le prix est très élevé [49, 50].

II.3 Classification des matériaux composites

Il existe de nombreuses géométries possibles au niveau des constituants eux-mêmes de la façon dont ils sont disposés. Selon l'organisation géométrique choisie, les propriétés du composite peuvent varier du tout au tout. Cette ressource s'intéresse sur les choix des constituants élémentaires où la nature de matrice et de renfort font ce choix. Le type de renforts, la nature de la matrice et les quantités relatives de ces éléments entrants dans la formulation, ainsi que le procédé de mise en œuvre, ont une incidence déterminante sur les caractéristiques du produit fini [51].

Les composites peuvent être classés suivants la forme de leurs constituants ou suivant leurs natures.

II.3.1 Classification des matériaux composites suivant la forme des constituants

Les renforts peuvent se présenter sous forme de fibres ou de particules, on distingue deux grandes classes [52].

II.3.1.1 composites à particules

Le matériau est dit composite à particule si le renfort se trouve sous forme de particule. Une particule est une fibre ne possédant pas une direction privilégiée [52].

II.3.1.2 composites à fibres

le renfort se trouve sous forme de fibres, qui à leurs tour se divisent en :

a **Composites à fibres longues :**Représentés par un ensemble de fibres continues alignées et immergées dans une matrice qui assure leur cohésion [52].

b **Composites à fibres courtes :** Le renfort se trouve sous forme de fibres discontinues disposées de façon aléatoire non orientée [52].

c **Composites à renfort tissu :**Un tissu est constitué de fils tissés dans deux directions perpendiculaires, qui sont la direction de chaîne (associée à la direction longitudinale de la couche composite) et la direction de trame (associée à la direction transversale de la couche composite). Les tissus diffèrent par le type de fils utilisés et par le mode d'entrecroisement des fils de chaîne et de trame [52].

II.4 Constituants des matériaux composites

En général les constituants principaux d'un matériau composite sont :

- La matrice (liant).
- Le renfort.
- Les charges et les additifs.

II.4.1 Matrice

La matrice est un matériau organique léger, facilement déformable. Le rôle de matrice est : lier les fibres du renfort fibreux entre elle, la répartition de la charge mécanique et les efforts (résistance à la compression ou à la flexion) sur tous les renforts, permet la cohésion des fibres pour une meilleure homogénéisation de l'ensemble et assure leur protection chimique. La matrice doit avoir une masse volumique faible afin de conserver aux matériaux composites des caractéristiques mécaniques spécifique élevées [53, 54].

II.4.1.1 Différents types de matrices

. Il existe différents types de matrices qui sont utilisées dans les matériaux composites comme représenté sur la figure II.2

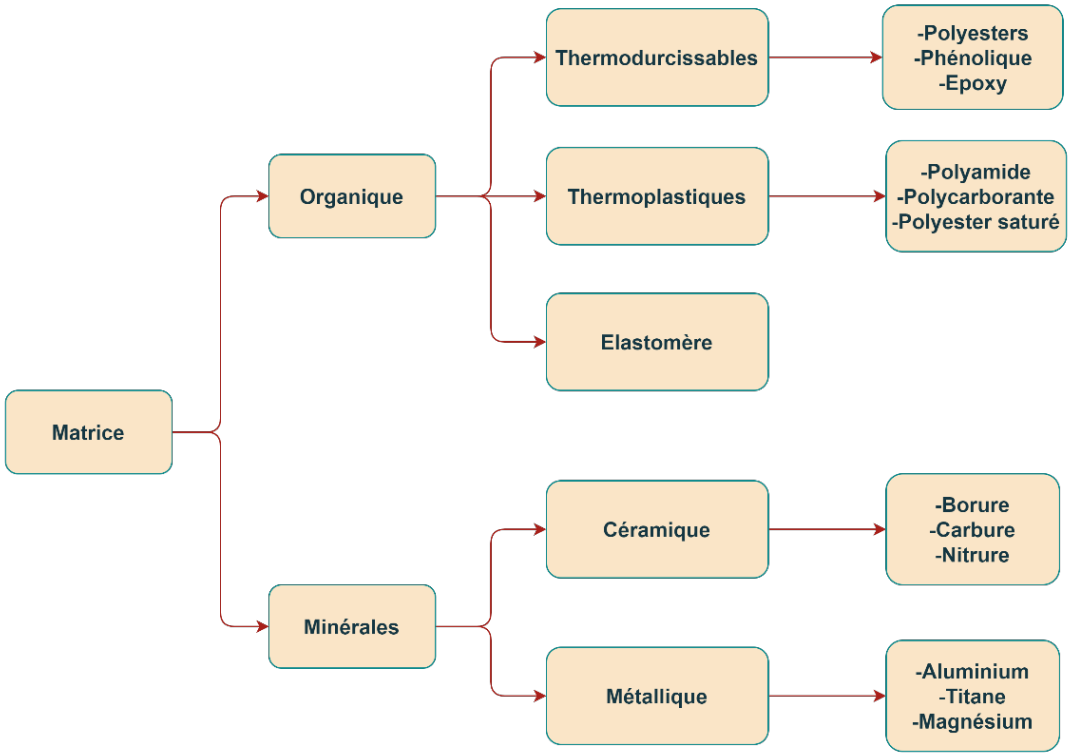


Figure II.2 – Différentes types de matrices.

II.4.1.1.1 Matrices thermodurcissables (TD)

Les thermodurcissables sont jusqu'à présent les plus utilisées dans l'industrie des composites à matrice organique du fait de leurs propriétés mécaniques et de leur stabilité une fois transformés. Elles subissent une transformation irréversible et durcit lors montée en température au cours de la polymérisation lors de la montée en température en formant un réseau tridimensionnel de monomères liés par liaisons covalentes. Après le traitement thermique les résines transforment en produits essentiellement infusibles et insolubles, ne peut être formé qu'une seule fois, Généralement associées à des fibres longues ou continues. Aussi Ces résines sont exceptionnellement utilisées avec renforts, en raison de leur fragilité [55, 56].

Les résines thermodurcissables comprennent principalement : la résine époxy, la résine polyester insaturée, la résine phénolique. Nous nous concentrerons sur la résine époxy. C'est la résine la plus utilisée après la résine polyester insaturée. Elles ne représentent cependant que de l'ordre de 5% du marché mondial des composites, à cause de leur prix élevé (de l'ordre de cinq fois plus que celui des résines polyesters). Du fait de leurs bonnes caractéristiques mécaniques, les résines époxydes, généralement utilisées sans charges, sont les matrices des composites à hautes performances (construction aéronautiques, espace, missiles, etc.) [57].

a **Epoxyde**

- **Définition**

  Les époxydes sont des éthers à trois membres dont la structure en anneau à forte contrainte contient deux atomes de carbone et d'oxygéné (par ex., oxyde d'éthylène).

  En raison de la contrainte sur la structure, les époxydes sont très réactifs et représentent un groupe fonctionnel précieux pour effectuer une grande variété de réactions.

  Par conséquent, les époxydes sont très utiles dans la synthèse des polymères, des composés en pharmaceutiques et des produits de chimie fine [58].

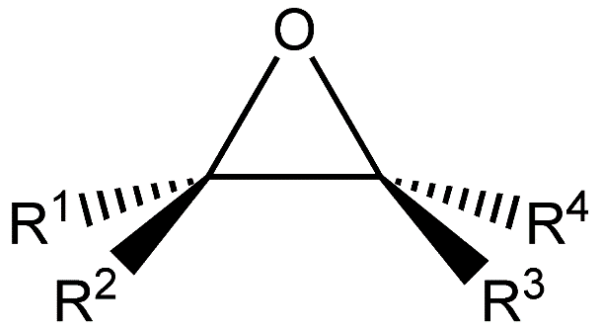


Figure II.3 – La structure de l'époxyde [59] .

- **Domaines d'applications**

  Ce sont des produits performants pour un grand nombre d'applications dont certaines sont incontestablement élevé [60] :

  - Industries aéronautique et automobile (collage de structures et de panneaux).
  - Industrie électrique moyenne et haute tension (matériel électrique).
  - Électronique.
  - Sports (skis, raquettes, arcs de compétition, cadres de vélo en fibre de carbone, double came, etc.).
  - Outils (duplicatas, maîtres modèles, boîtes à noyaux, etc.).
  - Stratifiés et composites (nids d'abeilles, structures triangulaires, arbres de transmission, carrosseries de voitures de sport, etc.).
  - Revêtement résistant aux produits chimiques, réparation de fissures de barrage, etc.

Table II.1 Propriétés mécaniques des résines époxydes [52].

Caractéristique	**Norme (1)**	**Valeur moyenne pour la formule de référence**
Contrainte à la rupture en traction	ISO 527	70 à 80 N/mm^2 ou MPa

Allongement à la rupture en traction	ISO 527	1 à 1,5 %
Contrainte à la rupture en compression	ISO 604	140 à 150 N/mm^2 ou MPa
Contrainte à la rupture en flexion	ISO 178	110 à 130 N/mm^2 ou MPa
Allongement maximal à la rupture en flexion	ISO 178	1,2 à 1,7 %
Module d'Young en traction	DIN 53457	10 200 N/mm^2 ou MPa
Coefficient de Poisson	....	0,35
Résistance au choc Charpy	ISO 179	7 à 10 kJ/m^2

[61] a étudié le vieillissement des composites qui se caractérise par l'apparition de fissures. Ces fissures dépendent de la ductilité et du type de matrice, ainsi que du module de la fibre. L'humidité se disperse dans le composite et augmente les fissures entre les fibres et la matrice. Les mesures montrent une réduction progressive de la résistance et de la dureté avec une augmentation d'humidité dans le matériau.

L'effet de l'humidité influence :

a) La viscoélasticité de la matrice chargée de fibre.

b) L'atténuation de la thermo élasticité.

c) L'atténuation de la friction de Coulomb due au glissement.

d) L'énergie de dissipation et l'amorce de fissure ou du délaminage.

- **Les avantages et les inconvenants**

Les avantages

Parmi les avantages de l'époxyde, on retiendra [62] :

- De bonnes propriétés mécaniques (en traction, flexion, compression, choc, fluage, etc.) supérieures à celles des polyesters.

- Une bonne tenue aux températures élevées : 150°C à 190°C.
- Une excellente résistance chimique.
- Un faible retrait au moulage (de 0.5 à 1 %).
- Une très bonne mouillabilité des renforts.
- Une excellente adhérence aux matériaux métalliques.

Les inconvenants

Parmi les inconvénients, nous citerons [62] :

- Un temps de polymérisation long.
- Un coût élevé.
- La nécessité de prendre des précautions lors de la mise en œuvre.
- Une sensibilité à la fissuration

II.4.2 Renforts

Le rôle de renfort se varie en fonction de son type dans la structure du matériau .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 certaines propriétés physiques : comportement thermique, tenue en température, tenue au feu, résistance à l'abrasion, propriétés électriques. . .etc. Le renfort doit également être compatibles avec la matrice du composite sur le plan chimique. Il peut se présenter sous de nombreuses formes : fibres courtes ou particules (mat) ou fibres continues (unidirectionnel, tissus ou textures multidirectionnelles) [63, 64] .

II.4.2.1 Différents types de renforts

Il y a différents types de renforts la figure II.4.

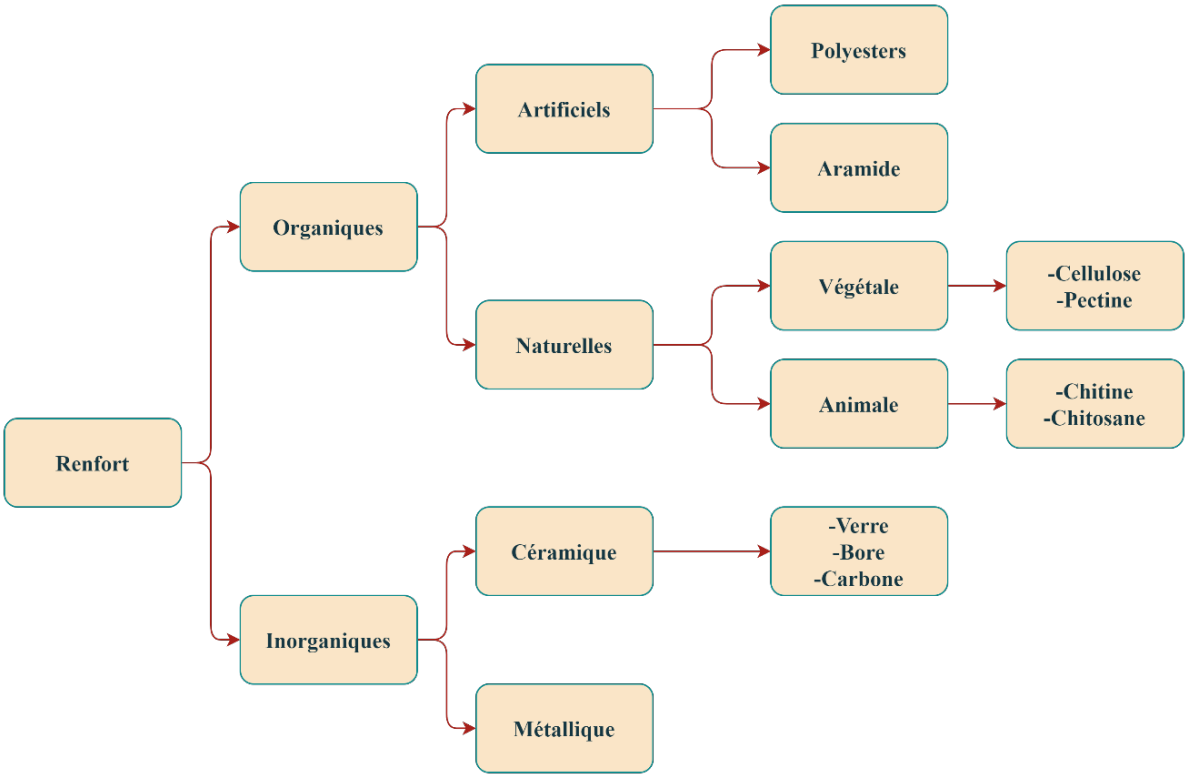


Figure II.4 – Différents types de renforts.

II.4.2.1.1 Renforts naturelles

C'est une matière que l'on trouve dans la nature et qui n'a pas besoin d'être transformée avant d'être travaillée [65]. Les fibres naturelles conduisent les composites bistournée, peuvent aussi être classées selon leur origine, végétale et animale, minérale [66].

II.4.2.1.2 Renfort végétale

Les fibres végétales sont issues de la biomasse, elles peuvent être extraites du fruit, de la tige ou des feuilles d'une plante. Elles sont principalement composées de cellulose, d'hémicelluloses, de lignines et de pectines. Elles sont surtout utilisées pour leurs avantages inégalés : leur faible densité, leur pouvoir d'isolant thermique, leurs propriétés mécaniques, et notamment pour leur biodégradabilité et atouts écologiques [67].

Composition chimique des renfort végétales

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 composées les plus majoritaire 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 (Figure II.5). 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 (polymères de polysaccharides acides) augmente

la complexité de la matrice. Le réseau polysaccharidique peut également être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxy-proline Rich Glyco Proteins).

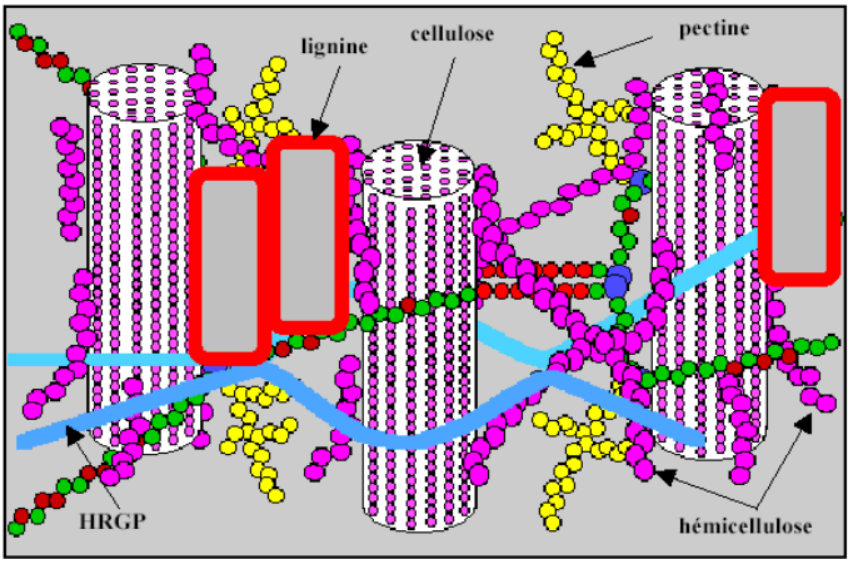


Figure II.5 – Exemple de représentation schématique de l'agencement des différents composants des fibres végétales à l'échelle micrométrique [68].

Cellulose

La cellulose est un polymère naturel très courant dans le règne végétal et représente plus de 50% de la biomasse. Considérée comme une ressource inépuisable à cause de son caractère renouvelable. Donc la cellulose constitue le biopolymère le plus abondant sur notre planète.

La cellulose présente majoritairement dans les paroi cellulaire des plantes et du bois [69] et de certaines algues comme valonia ou cladophora [70] et les champignons. Elle peut être aussi biosynthétisée par certaines bactéries tel que l'acétobacter xylinum [71] , et uniquement dans la famille des tuniciers pour le règne animal. La cellulose est le constituant majoritaire du coton et d'autres fibres textiles comme le lin, le chanvre, le jute et la ramie [72].

Table II.2 Teneur en cellulose (%) de quelques fibres naturelles [72].

Fibres	**% de cellulose**
Coton	82.7 %
Jute	64.4 %

Lin	64.1 %
Rami	68.6 %
Sisal	65.8 %

1)Structure et composition de la cellulose

Le nom cellulose indique qu'il s'agit d'un sucre « ose » issu de cellules [73]. La composition élémentaire massique des macromolécules de cellulose est de 49,4 % en oxygène, 44,4 % en carbone et de 6,2 % en hydrogène [74].

La formule brute de la cellulose ($C_6H_{10}O_5$) a été déterminée par Willtatter et Zechmeister en 1913. La cellulose est un homopolymère semi-cristallin de type polysaccharide, à une longue chaine linéaire stéréorégularité, constituée d'un enchaînement de monomères formés de deux molécules de β-glucose (anhydroglucopyranos) dite cellobiose liée par des liaisons β $(1 \rightarrow 4)$ glucosidiques, il possède des hydroxyles (OH) libres sur les positions C_2,C_3 et C_6 (FigureII.6) [75].

Le nombre d'unités anhydroglucopyranose (**n**), ou degré de polymérisation (**DP**), détermine la longueur des chaînes, et varie selon l'origine végétale et pariétale. Il peut être compris entre 150 et 26500.

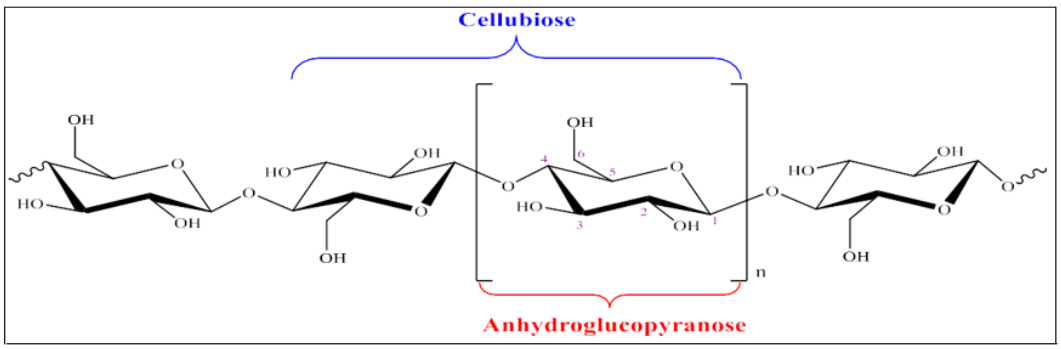


Figure II.6 – Représentation de molécule de la cellulose[76].

Les groupements terminaux de cellulose sont des fonctions alcool dite extrémité non- réductrice et aldéhyde dite extrémité réductrice [77] (Figure II.7).

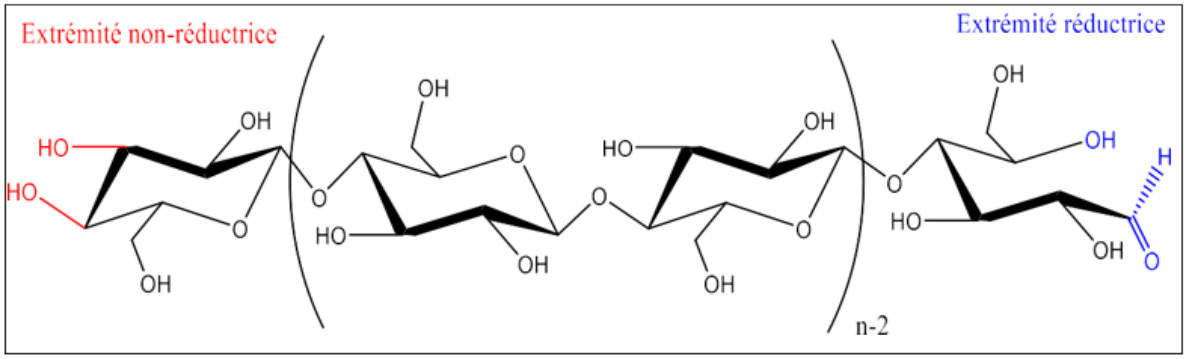


Figure II.7 – Représentation schématique de la cellulose [69].

Les groupements hydroxyles sont nombreux dans la chaine, sont responsables du comportement physicochimique de la cellulose. On outre, les chaines moléculaires de la cellulose relient entre elles par des laissons d'hydrogènes intermoléculaire et intramoléculaire (Figure II.8).

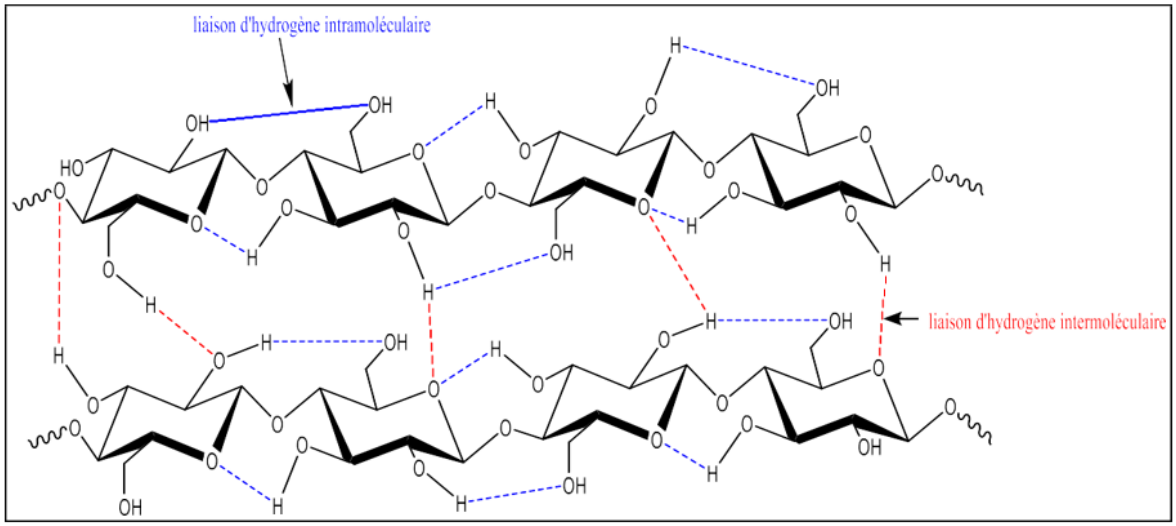


Figure II.8 – Représentation schématique des liaisons hydrogènes intramoléculaire (bleues) et intermoléculaire (rouge) des chaines de cellulose[78].

L'association des chaines de cellulose forme des faisceaux appelés microfibrilles stabilisées latéralement par des liaison d'hydrogènes ainsi par des liaisons de Van der Waals [79, 80] sont fixées dans une matrice composée de lignine et d'hémicellulose [81, 82] Sa structure organisée en microfibrilles est illustrée dans la Figure II.9

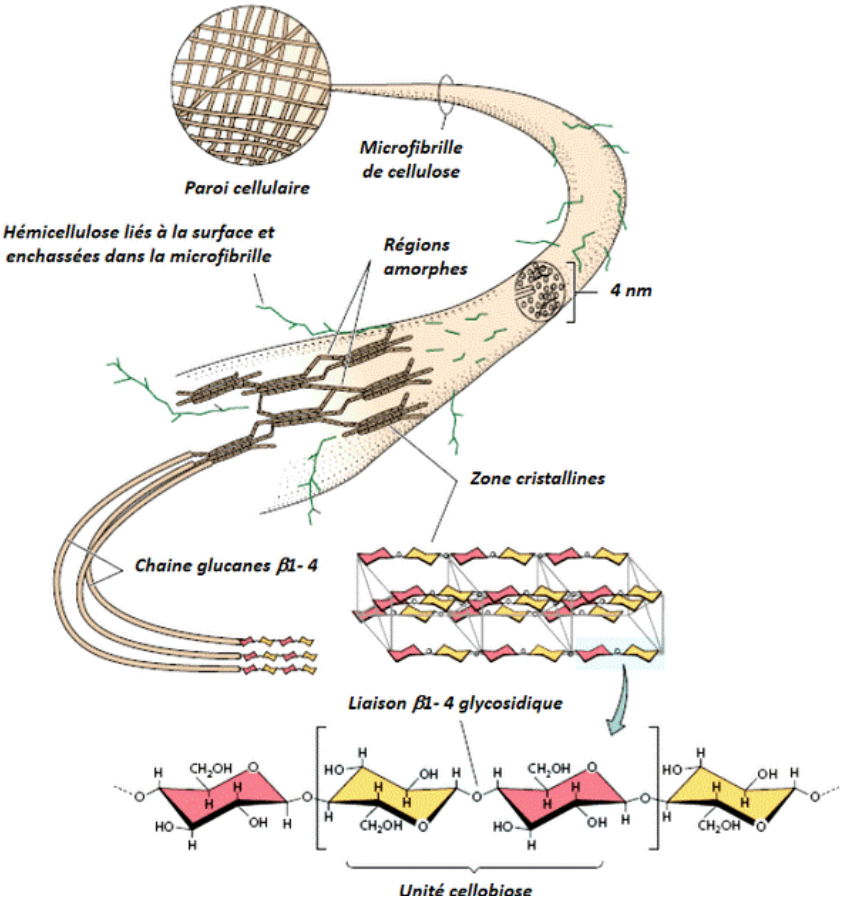


Figure II.9 – Schéma de la structure d'une microfibrilles de cellulose[83].

2)Propriétés de la cellulose

La cellulose présente des propriétés inhabituelles par rapport aux autres polysaccharides grâce à sa structure, et à la forte densité des interactions moléculaires qui se développent entre les chaines de la macromolécule.Les propriétés mentionnées dans le tableau II.3 ci-dessous.

Table II.3 Principale propriétés de la cellulose [84, 85].

Propriétés	**Descriptions**
Physique	• Masse molaire :**162.1406 g/mol.** • Masse volumique :**1.48-1.55 g/cm3** cm^2**.** • Formule brute :$(\mathbf{C}_6H_{10}O_5)_n$**.** • Solide blanc. • Polymère biodégradable, homo-polysaccharide, renouvelable, non toxique, thermoplastique. • Structure fibrillaire. • Polymère semi-cristallin. • Porosité faible, surface spécifique basse. • Grand stabilité structurelle en raison de nombreux liaisons d'hydrogènes. • Une résistance mécanique très élevée.
Chimique	• DP= 8000-10000. • Caractère polaire, surface hydrophile. • Insoluble dans l'eau et la plus part des solvants organique . • Insensible au attaques chimiques et enzymatiques, sa synthèse est assurée par des protéines complexes de grandes tailles. • Une très faible conductivité et une résistivité électrique élevée.

3)Utilisation de la cellulose

Les matériaux à base de cellulose et de ses dérivés ont été utilisés pour plus de 150 ans[86] dans une grande variété d'applications telles que :

- Biomatériaux
- La production de papier
- L'industrie alimentaire (emballages films alimentaires, emballages films divers, agent de dispersion, antiagglomérant, émulsifiant, épaississant et stabilisant).
- L'industrie pharmaceutique (diluant et agent de remplissage dans les comprimés et les gélules).
- Application médicale (encapsulation de médicaments, membrane d'hémodialyse).

- Application cosmétique (agent adsorbant et épaississant).
- Pour les composites comme agent de renfort.
- Agent de barrière à l'oxygène.

Pectines

Les pectines sont des substances d'origine végétale qui sont des biopolymères d'un caractère hydrocolloïde, à savoir des substances capables de piéger l'eau et de former des gels à faible concentration. Ce sont des polysaccharides complexes que l'on retrouve principalement dans la lamelle moyenne et la paroi primaire des parois cellulaires des plantes supérieures. Elles sont considérées comme des additifs alimentaires (enregistrées sous le n° E440), elles participent à la cohésion de la cellule et au maintien des parois par le biais d'interactions mécaniques et chimiques avec les autres constituants de la paroi [87].

1)Structure de pectine

La structure principale des pectines est formée de chaînes faiblement polymérisées d'acides galacturoniques liés en α-(1→4) par une liaison glycosidique, appelée acides polygalacturoniques, et dans une faible proportion 1 à 4 %, d'unités L-rhamnose liées en α (1-2) [88, 89]. Chaque unité rhamnose introduit dans la chaîne un coude et confère donc à l'ensemble une configuration en zigzag (Figure II.10). Des chaînes latérales de natures diverses, arabinane, galactane et arabinogalactane sont aussi greffées sur le squelette rhamnogalacturonique, d'où la grande diversité de ces polymères. Les fonctions acides sont souvent estérifiées par des groupements méthyles ou salifiées par des ions monovalents ou divalents tels que K^+,Na^+ et Ca^{2+} [90].

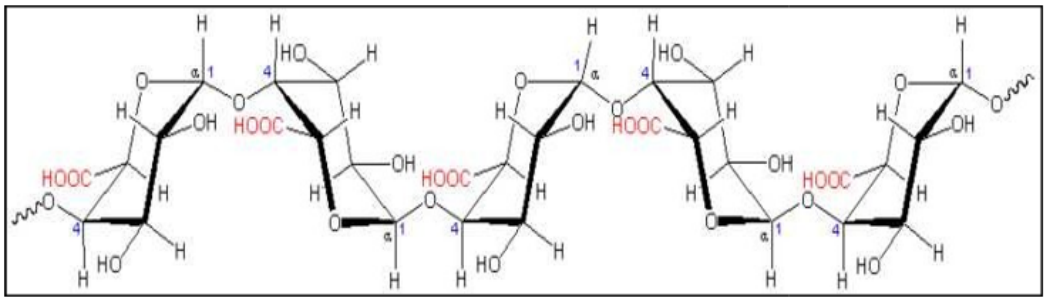


Figure II.10 – Molécule de la pectine [91].

Du point de vue chimique, les pectines sont des polysaccharides anioniques ramifiés, se composant d'une chaîne linéaire de molécules d'acide galacturonique liées les unes aux autres. Elles renferment 39 à 46 % de carbone, 48 à 55 % d'oxygène et 5 à 6 % d'hydrogène. En présence d'eau, les pectines augmentent de volume et prennent la consistance d'une gelée ayant des propriétés laxatives et émollientes (ramollissant et relâchant les tissus).

2)Types de pectines

Les fonctions acides carboxyliques sont plus ou moins estérifiées par du méthanol. On définit ainsi le degré de méthoxylation (DM) des pectines, plus communément appelé degré d'estérification (DE), comme étant le nombre de fonctions carboxyliques méthylées pour cent motifs d'acide galacturonique de la chaîne principale [92]. Les pectines sont divisées en deux catégories. Selon leur degré de méthylation, on distingue :

- Les pectines hautement méthylées (HM) : ce sont des pectines dont plus de 50% des groupements carboxyles sont estérifiés avec le méthanol (Figure II.11) [93].

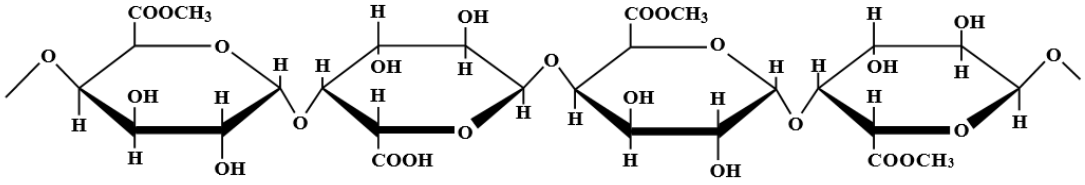


Figure II.11 – Pectines hautement méthylées [93].

- Les pectines faiblement méthylées (FM) : ce sont des pectines dont moins de 50% de groupements carboxyles sont estérifiés Figure II.12 [93].

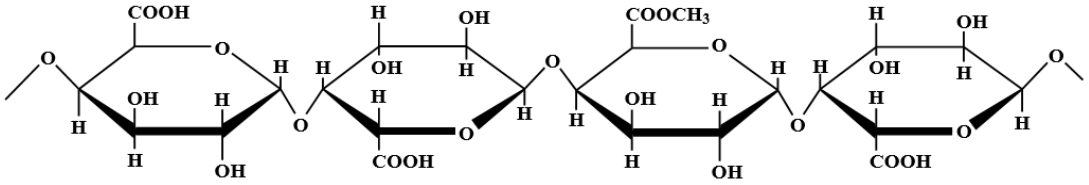


Figure II.12 – Pectines faiblement méthylées [93].

3)Principales propriétés fonctionnelles des pectines :

Les principales propriétés fonctionnelles des pectines sont essentiellement liées aux interactions que ces macromolécules établissent avec l'eau, elles fournissent des dispersions colloïdales en phase aqueuse et sont appelées pour cela hydrocolloïdes.

La viscosité et/ou le pouvoir gélifiant sont les propriétés les plus souvent recherchées, reposant sur le comportement de ces macromolécules en milieu aqueux.

La pectine est soluble dans l'eau pure et insoluble dans la plupart des solvants organiques, la solubilité de la pectine est fonction de l'état ionique, sous forme saline, elle est facilement solubilisée grâce aux répulsions électrostatiques, tandis que sous forme acide, elle est pratiquement insoluble.

La présence de chaînes latérales (glucides neutres), mais aussi de groupes galacturoniques, contribue à l'écartement des chaînes et facilite l'hydratation des pectines, et plus le DE est élevé, plus celle-ci est facilement soluble à froid.

Il subsiste souvent dans les solutions des agrégats ou des microgels ce qui nécessite un chauffage pour améliorer la solubilité [94].

La pectine, comme de nombreux hydrocolloïdes, a la propriété d'augmenter considérablement la viscosité du milieu aqueux, même à de très faibles concentrations [95].

Les molécules pectiques portent des charges négatives dont l'effet est, d'une part d'augmenter la viscosité de la solution en étirant les chaînes, et d'autre part d'entraîner une répulsion des chaînes entre elles [96].

La viscosité et la solubilité des pectines sont affectées par les cations polyvalents et le pH, les pectines gélifient dans des conditions différentes selon leurs DE.

Les PHM forment des gels en présence de sucre et en milieu acide, les chaînes s'associent sous la forme d'empilement, par des liaisons hydrogènes dont la formation est favorisée par la réduction de l'activité de l'eau (addition de sucre) et par des interactions électrostatiques [96, 97, 98] , crées par rétrogradation de la dissociation des groupes carboxyliques (acidification).

Les PFM gélifient en présence de cation divalent (Ca+2 Ca^{+2}) [99],selon le modèle de la ≪boîte à œufs≫ suggéré pour les alginates par [100].

Grâce aux liaisons ioniques assurées par le Ca+2, les ions se fixent sur les pectines au niveau des groupements carboxyliques ionisés (COO^{-}), favorisant la cohésion des chaînes [101, 96].

L'amidation des pectines permet leur gélification à haute température, et à des taux de Ca^{+2} plus faibles que dans le cas des PFM.

4)Utilisations des pectines

D'un point de vue nutritionnel, les pectines sont considérées comme des fibres solubles ayant une forte capacité de rétention d'eau. Plusieurs effets bénéfiques pour la santé ont été rapportés concernant l'élimination des métaux lourds et la diminution du taux de cholestérol plasmatique. Les pectines connaissent un développement remarquable depuis ces dernières années en raison de leurs nombreuses applications. Quelques exemples d'applications sont cités dans le tableau II.4

Table II.4 Différentes applications des pectines.

Domaine	**Propriété et application**
Alimentaire	Gélifiant, épaississant, stabilisant. La formation des complexes de protéine-polysaccharide, amélioration des propriétés fonctionnelles des protéines [102]
Cosmétique	Fabrication des vernis, des biles et des crèmes. Agent épaississant et stabilisant des gels pour les cheveux, les lotions et le shampooing [103].

Biomédical	Préparations cicatrisantes des plaies [104]. Adhésifs médical. Dispositif de prothèse implantable. Dispositif de colostomie. Diminue le cholestérol [105]. Inhibe l'oxydation des lipides. Réduire le cancer et les métastases. Stimuler la réponse immunitaire [106].
Environnement	Matière première pour la production de produits comestibles films biodégradables, adhésifs, substituts de papier, mousses, plastifiants [107].
Pharmaceutique	Matrices d'encapsulation et de vectorisation de molécules d'intérêt Antioxydants, antimicrobiens, huiles essentielles, principes actifs,...) [108, 109], agents anti diarrhée, pour la désintoxication et l'élimination du cholestérol dans le sang.
Biomatériaux	Microsphères injectables composées de pectine et de phosphate de calcium dans le but de les utiliser comme support dans une régénération osseuse [110]. Composites hydroxyapatite/pectine utilisés dans les applications relatives à l'ingénierie tissulaire [111].

Chitine et Chitosane

1)Définition de la chitine :

La chitine est, après la cellulose, le polysaccharide le plus répandu dans la nature. Dans le règne animal, elle existe sous forme de complexe avec les protéines et les minéraux. Elle est présente en particulier chez les invertébrés marins, constituant la carapace de crustacés et de mollusques. La chitine est présente également dans l'exosquelette des insectes. Dans le règne végétal, la chitine se trouve dans la paroi de la plupart des champignons et de certaines algues chlorophycées. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, elle contribue au contrôle de la pression osmotique. La chitine est présente aussi dans certaines levures et bactéries [112].

2)Définition du chitosane :

Le chitosane est un enchainement de monomères β –D-glucosamine reliés par une liaison glycosidique β (1-4). Il obtenu par désacétylation partielle ou totale et peut être décrit comme étant un copolymère composé d'unités D-glucosamine et N-acétyleglucosamine [113]. Dans la nature, le chitosane est rare. Il est présent uniquement dans les parois Cellulaire de certains

micro-organismes fongiques (champignons, zygomycètes) et chez certains insectes comme dans la paroi abdominale des reines. Ce qui explique qu'il n'y a pas de sources primaires exploitables. Sa production sera systématiquement assurée à partir de transformation de la chitine[114].

3)Structure de la chitine et du chitosane :

La chitine est le deuxième produit naturel le plus omniprésent polysaccharide après la cellulose sur terre et est composé de 2-acétamido-2-désoxy-b- lié au β (1- 4) D-glucose1 (N-acétylglucosamine) (Figure II.13). Il est souvent considéré comme un dérivé de la cellulose, même s'il ne se produit pas dans les organismes produisant de la cellulose. Il est structurellement identique à la cellulose, mais il a des groupements acétamide ($-NHCOCH_3$) aux positions C^{-2}. De même le dérivé principal de la chitine, le chitosane est un polymère linéaire d'un 2-amino-2-désoxy- lié (1-4) β-D-glucopyranose et est facilement dérivé par N-désacétylation, et est par conséquent un copolymère de N-acétylglucosamine et de glucosamine (Figure II.14). On estime que la chitine est produite annuellement presque autant que la cellulose. Il est devenu d'un grand intérêt non seulement en tant que ressource sous-utilisée mais aussi comme nouveau biomatériau fonctionnel de haut potentiel dans divers domaines et les progrès récents en la chimie de la chitine sont assez importantes [115].

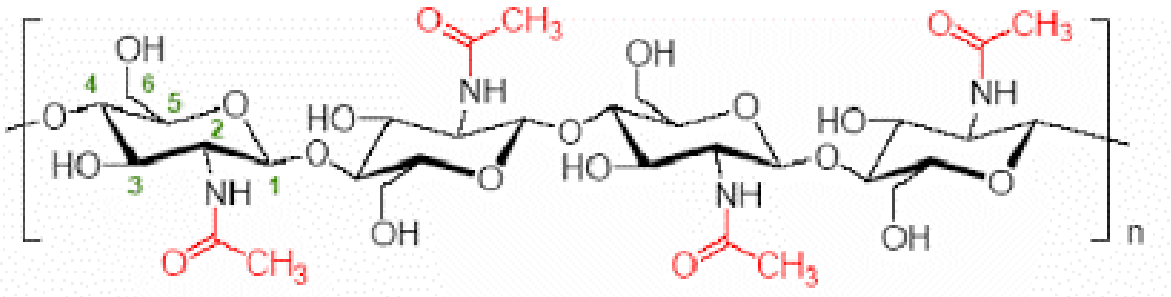


Figure II.13 – Structure chimique de la chitine [116].

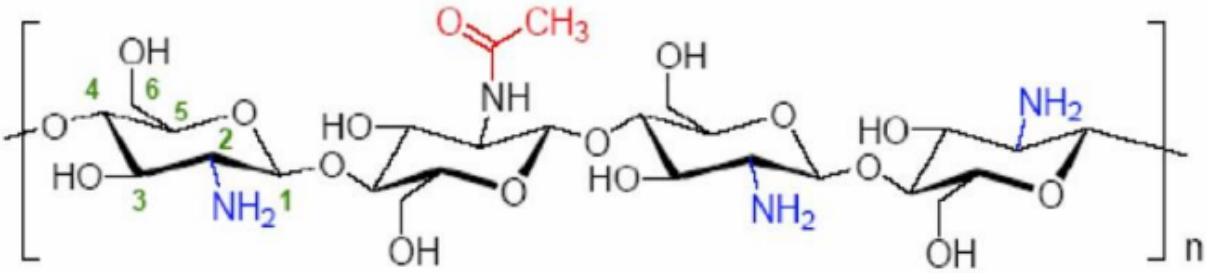


Figure II.14 – Structure chimique du chitosane [117].

4)Préparation du chitosane à partir de la chitine :

a **Extraction de la chitine**

- Déminéralisation :

  La déminéralisation de la chitine s'effectue habituellement avec une solution d'acide diluée, généralement du HCl, afin de transformer les minéraux non solubles de la carapace en sels

solubles. Le carbonate de calcium, principal composé minéral de la carapace, réagit avec le HCl pour former du chlorure de calcium, de l'eau et du gaz carbonique comme décrit dans la réaction suivante :

$$\mathbf{CaCO_{3(s)} + 2\ HCl_{(aq)} \rightarrow CaCl_{2(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}}$$

La plupart des autres minéraux présents réagissent de façon similaire et donnent des sels solubles en présence d'acide. Les sels formés peuvent être séparés de la chitine par simple filtration suivie de lavage. Une grande quantité de mousse est produite durant la déminéralisation résultant du dégagement du gaz carbonique. La vitesse d'expansion de la mousse produite dépend de la vitesse de la réaction de déminéralisation et peut conduire au débordement du milieu réactionnel. L'ajout d'un agent anti-moussant permet une libération plus constante du gaz limitant le risque de débordement de la solution [118].

- Déprotéination :

  La déprotéination de la chitine consiste à solubiliser les protéines présentes dans la matrice de chitine dans une solution aqueuse. Elle peut être effectuée de façon douce ou sévère. Les méthodes douces utilisent des enzymes qui dégradent les protéines en peptides solubles dans l'eau. Ces méthodes sont peu coûteuses, mais ne permettent pas l'élimination complète des protéines. L'emploi de soude à température élevée est généralement utilisé pour solubiliser une plus grande partie des protéines. Plusieurs études font état de divers protocoles afin d'optimiser le processus [119].

  Mais aucun procédé n'est parvenu à éliminer entièrement les protéines dans une période inférieure à six heures. Dans les meilleurs cas, il reste toujours quelques résidus protéiques attachés à la chitine. Il semble que les liens entre les protéines et la chitine diffèrent d'une espèce à l'autre et que le traitement doit varier. Dans ces tests d'optimisation, seuls le temps, la température, la concentration de base et le ratio soluté : solvant de chitine sont étudiés. L'ajout de co-solutés facilitant la solubilisation des protéines, tels certains sels chaotropiques, n'est mentionné dans aucun ouvrage.

- Décoloration :

  Pour les applications industrielles, la chitine obtenu a partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitement acides et alcalin [118]. Le pigment dans les carapaces de crustacés forme un complexe avec la chitine. Il peut être par des réactive tels que l'éthanol, l'éther, solution d'hypochlorite de sodium NaOCl, peroxyde d'hydrogène H_2O_2[120].

- Obtention du chitosane :

  La désacétylation signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N-désacétylation alcalines. La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium ou potassium concentré (Figure II.15)[121].Il y a plusieurs facteurs essentiels qui affectent le rendement de désacétylation comme la température, la durée de traitement, la concentration d'alcalin, l'atmosphère (air ou azote), la quantité de chitine par

rapport à la solution alcaline, la densité de la chitine et la taille des particules. Compte tenu de ces paramètres, l'objectif idéal de désacétylation est de préparer un chitosane qui est non dégradé et parfaitement soluble dans l'acide dilué (acides acétique, lactique, citrique, etc.)[112].

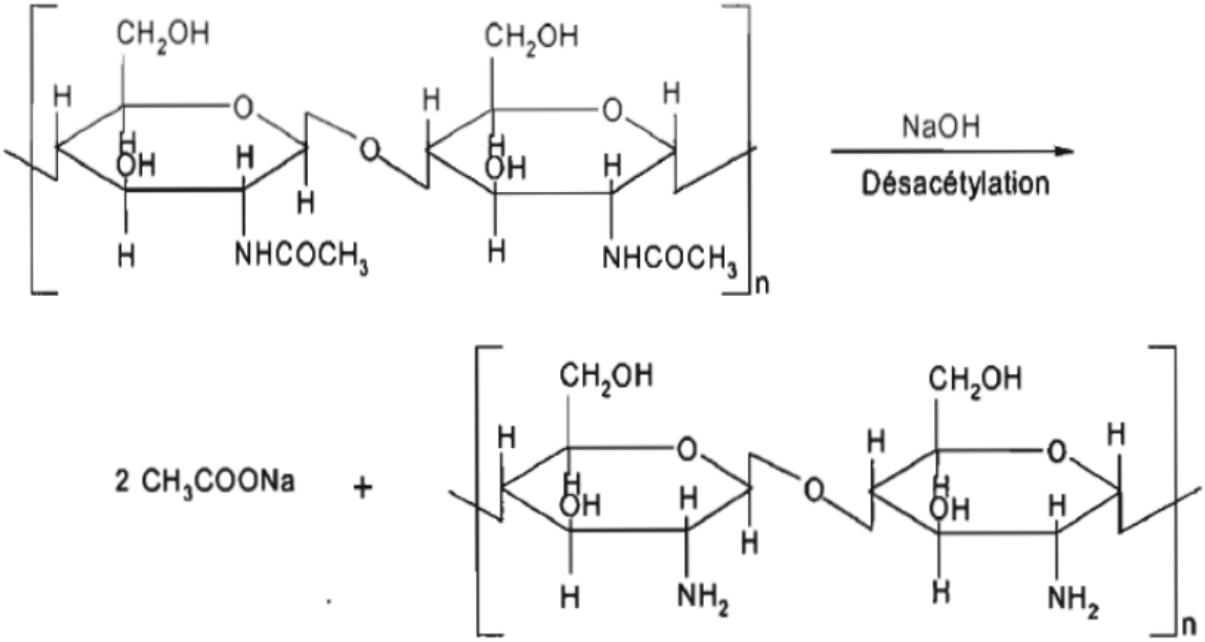


Figure II.15 – Désacétylation de la chitine, formation du chitosane [122].

Propriétés et applications de chitine et de chitosane :

La chitine est un polysaccharide azoté, basique, cationique, de couleur blanchâtre et non toxique. Elle est caractérisée par sa rigidité, sa faible réactivité chimique, ses propriétés biologiques et physico-chimiques [123, 124, 125]

Table II.5 Propriétés de la chitine et du chitosane et leurs principales applications [126].

PROPRIÉTÉS	DOMAINES D'APPLICATION	APPLICATIONS
Propriétés chimiques • Polyamine linéaire. • Réactivité des groupements amino. • Réactivité des groupements hydroxyle. **Propriétés polyélectroly-tes (en milieu acide)** • Polymère cationique. • Forte densité de charge. • Excellent floculant. • Adhésion à des surfaces chargées négativement. **Propriétés Biologiques** • **Biocompatibilité** - non toxique. - biodégradable. • **Bioactivité** - accélère la cicatrisation des plaies. - réduit le niveau de cholestérol. - stimule le système immunitaire. **Propriétés de rétention d'eau.** **Propriétés antifongiques**	AGRICULTURE	Enrobage des semences Alimentation des volailles Fertilisant
	ALIMENTAIRE	Additifs alimentaires(liant, émulsifiant, stabilisant..). Clarification des boissons.
	BIOMÉDICAL	Agent hémostatique, bactéristatique, spermicide. Anticoagulant. Vaisseaux sanguins artificiels Gel dentaire. Lentille cristalline (ophtalmologie) Membrane pour dialyse. Capsules pour le relargage des médicaments. Réduction du taux de cholestérol Peaux artificielles. Pansements. Accélération de la cicatrisation des blessures. Fils de suture chirurgicaux biorésorbables.

	COSMÉTIQUE	Agent de liaison dans les crèmes. Émulsifiant. Humidifiant Soins capillaires.
	ENVIRONNEMENT (Traitement des eaux usées et des déchets)	Purification des eaux par floculation Formation de complexes avec les métaux.
	AUTRES Acoustique Propriétés chélatantes Acoustique Membrane des hauts-parleurs Biotechnologie. Industrie papetière . Textile Photographie	Membrane des hauts-parleurs Immobilisation des cellules et des enzymes Additifs Additifs (imperméabilisant...) Films

II.4.3 Charges et additifs

Les charges et additifs sont des substances d'origine minérale, végétale, synthétique ou organique se présentant sous forme pulvérulente ou fibreuse, chimiquement pures et inertes vis-à-vis des résines [48].

II.4.3.1 Charges

La charge est une matière inerte, minérale ou végétale qui peut être ajoutée au polymère de base. Ils peuvent modifier considérablement les caractéristiques mécaniques, électriques ou thermiques. En plus de leur résistance à l'eau et à la température, ils ont une surface lisse, rigide et indéformable [48].

II.4.3.2 Additifs

Le produit peut être incorporé dans la matrice pour améliorer ses propriétés mécaniques [127].

Les additifs ne se trouvent pas en grande quantité et ils fonctionnent comme :

- Des lubrifiants et agents de démoulage.
- Pigments et colorants.
- Agents anti-retraits, anti-ultraviolets.
- Catalyseur.

II.5 Les avantages et les inconvénients des matériaux composites

Récemment, l'utilisation des matériaux composites s'est accrue dans plusieurs domaines en raison de leurs avantages sont [128] :

* légèreté
* Inertie
* Déformation
* L'insensibilité à l'humidité, à la chaleur et à la corrosion

Cependant, les composites présentent certains inconvénients suivants [128] :

* Ils sont incassables.
* Il est assez difficile de détecter les dommages structurels.
* Ils sont difficiles à réparer en raison de la rigidité lors de la fabrication et de l'assemblage

II.6 Applications des matériaux composites

Les matériaux composites sont utilisés dans de nombreux secteurs [48] :

- Industrie aérospatiale.
- Industrie des transports terrestres et maritime.
- Industrie des articles de sport et de loisir.
- La robotique et de la machinerie.
- La santé.
- génie civil.

Les matériaux composites sont utilisés dans le génie civil pour fabriquer des éléments importants comme des poutres, des plafonds, les murs et les colonnes.

Chapitre III

Materiaux et techniques experimentales et caracterisations

III.1 Matériaux utilisés

III.1.1 Biomasses utilisées

III.1.1.1 L'os de seiche

Un os de seiche est la coquille interne dorsale de la seiche, formée d'une plaque allongée poreuse et calcaire (aragonite), faisant fonction de stabilisateur pour le céphalopode. L'os de seiche n'est pas un os, mais plutôt la coquille interne de l'animal. Chez la seiche, cette pseudo-coquille, solide et pleine de trous, est remplie de gaz et aide à contrôler la flottabilité dans l'eau. Le terme équivalent plus scientifique est une sépiolite [129].

Figure III.1 – L'os de seiche [130].

III.1.1.2 Les coquilles d'œufs

La coquille de l'œuf est une structure parfaitement définie, son premier rôle est de protéger le contenu de l'œuf de l'environnement physique et microbien, le second est de permettre les échanges d'eau et de gaz au travers de pores pour assurer le développement extra-utérin de l'embryon et le troisième de fournir le calcium pour assurer la calcification osseuse de ce même embryon [131].La coquille d'œuf de poule représente environ 8,5% du poids total de l'œuf et

son épaisseur est d'environ 355 µm. La coquille est en grande partie composée de carbonate de calcium (94 %), de carbonate de magnésium (1 %), de phosphate de calcium (1 %) et de matière organique, principalement des protéines (4 %). La coquille d'œuf avec les membranes respectives est composée de membranes de coquille interne et externe, d'une couche mamillaire, d'une couche de palissade, d'une couche de cristaux de surface et de la cuticule [132].

Figure III.2 – La coquille d'œuf [133].

III.1.1.3 Feuilles de palmier

Washingtonia robusta, le palmier mexicain, est un palmier appartenant à la famille des Arécacées. Il est originaire de Californie et du Mexique, mais est très largement cultivé partout où il n'est pas limité par le gel. En effet, outre sa silhouette fine et élancée, il est tolérant sur ses conditions de culture et montre, de plus, une croissance très rapide pour un palmier [134].

Dans notre étude, nous utilisons les feuilles de ce palmier pour extraire la cellulose

Figure III.3 – Washingtonia Rubusta.

III.1.1.4 Ecorce d'orange

Les différentes parties qui forment l'écorce d'orange sont : l'albédo (mésocarpe) et le flavédo (épicarpe).

- **Flavédo ou épicarpe**

  La couche colorée la plus extérieure est appelée flavédo car elle contient des glandes à huiles essentielles. Cette couche représente 8 à 10 % du fruit, elle contient des pigments caroténoïdes, des vitamines, etc.

- **Albédo ou mésocarpe**

  L'albédo est la couche intérieure, elle est blanche et spongieuse. Cette partie est riche en pectines, elle peut constituer 12 à 30% du fruit [135].

Figure III.4 – Ecorce d'orange.

III.1.2 Polymère utilisé (Epoxy)

Le polymère utilisé est la résine époxy, sous forme de liquide visqueux de couleur transparente. Il est fabriqué par la société « PUREPOX », Zone d'activité Bou-Ismail, Tipaza, Algérie. Ses caractéristiques sont résumées dans le tableau III.1.

Table III.1 Caractéristiques de la résine époxy d'après la fiche technique [136].

Forme	Liquide visqueux
Couleur	Transparente

Densité	1.3 ± 0.05
Viscosité mPa.s	6000 ± 300
Temps de durcissement	24 heures
Résistance à la compression	55 N/mm²
Résistance à l'arrachement	3 N/mm²
Dureté SHORE D	80

Figure III.5 – Epoxy.

III.2 Techniques experimentales

III.2.1 Préparation des poudres

- Lavage avec de l'eau froide afin d'éliminer les impuretés solubles dans l'eau froide.

- Lavage avec de l'eau chaude pour éliminer les impuretés solubles dans l'eau chaude.
- Séchage à l'air libre pendant 24 heures.
- Broyage avec un mortier et un pilon pendant un certain temps pour obtenir une poudre fine et uniforme.

Figure III.6 – Préparation de la poudre de l'os de seiche.

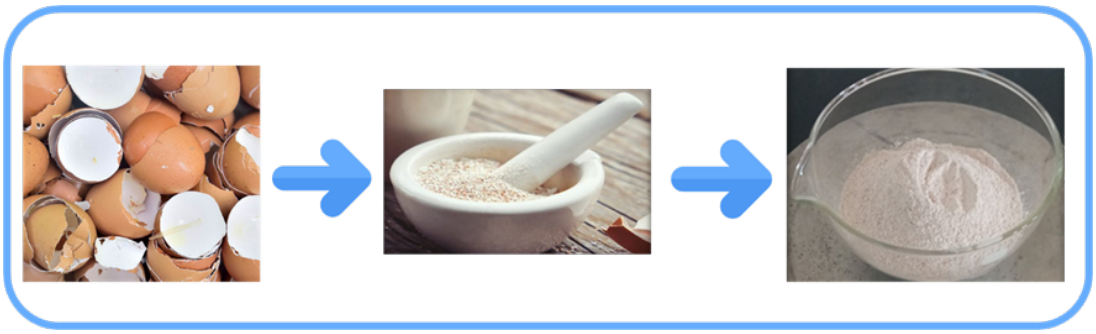


Figure III.7 – Préparation de la poudre de La coquille d'œuf.

Figure III.8 – Préparation de la poudre des palmes.

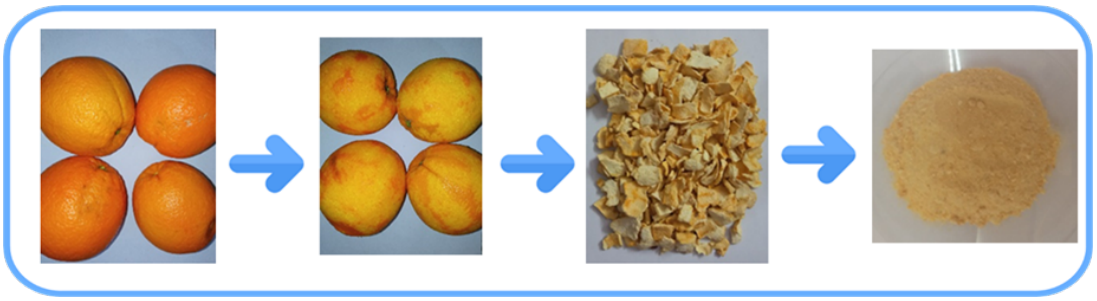


Figure III.9 – Préparation de la poudre de l'écorce d'orange.

III.2.2 Tests de caractérisation physico-chimique des poudres

III.2.2.1 Taux de la matière sèche

a) **Principe**

Chauffées pendant un temps suffisant à 100-105°C, les drogues convenablement divisées subissent une perte de masse qui correspond sensiblement à la quantité d'eau qu'elles contenaient. D'après les normes décrites dans la pharmacopée européenne (2000), Cette teneur ne dépasse pas 10% [137].

b) **Technique**

Nous avons opéré sur un échantillon homogène, broyé ou concassé. Nous avons, ensuite introduit 2g de la poudre dans un verre de montre préalablement taré. Le verre et son contenu est placé dans l'étuve à 105°C pendant 24h. Après refroidissement dans un dessiccateur renfermant un desséchant, le verre de montre est pesé.

c) **Calcul**

$$X\% = \frac{m - m'}{m} \times 100 \tag{III.1}$$

m : masse de l'échantillon avant le séchage.
m' : masse de l'échantillon après le séchage = masse après séchage (creuset + échantillon) – masse du creuset vide.

Figure III.10 – Les différentes poudres obtenues après séchage dans l'étuve.

III.2.2.2 Taux de cendres

a) **Principe**

Il s'agit d'évaluer la quantité de substances résiduelles non volatilisées lorsque l'échatillon est complètement calcinée. D'après les normes décrites dans la pharmacopée européenne (2007), teneur en cendres totales est au maximum 14,0 % pour les matières végétales [137].

b) **Technique** Dans un creuset en porcelaine, préalablement taré, on introduit 2g de notre poudre four à moufle à 600°C pendant 6h (toute la matière organique brûle et on ne récupère que la partie inorganique de l'échantillon), on laisse refroidir dans un dessiccateur et on pèse.

c) **Calcul**

$$T\% = \frac{M - M'}{E} \times 100 \tag{III.2}$$

M :masse finale (creuset + cendres totales) .

M' :masse du creuset vide

E :prises d'essais de la matière.

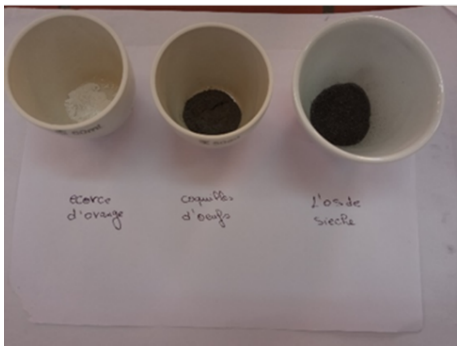


Figure III.11 – Poudres après calcination dans le four à moufles.

III.2.3 Extraction des biopolymères

III.2.3.1 Extraction de la Chitine

III.2.3.1.1 Déminéralisation

La déminéralisation de l'os de seiche et la coquille d'œuf est une étape cruciale pour obtenir du chitine et du chitosane à partir de ces organismes. La méthode utilisée dans ce travail pour la déminéralisation implique l'utilisation d'un acide fort tel que l'acide chlorhydrique (HCl).

Comme il a été déjà motionné dans l'étude bibliographique, cette étape consiste à éliminer par un traitement acide les carbonates de calcium et les chlorures de calcium présents dans la chitine.

$$\mathbf{CaCO_{3(s)} + 2\ HCl_{(aq)} \rightarrow CaCl_{2(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}}$$

Dans un bécher de 2000 ml, on introduit 100 g de poudre bien broyée et 625ml d'une solution d'HCl 1M. La solution est mélangée à température ambiante pendant 2h pour permettre à l'acide chlorhydrique de dissoudre les sels minéraux présents, tels que les carbonates de calcium. Le produit obtenu est ensuite récupéré, filtré et lavé plusieurs fois jusqu'à obtention d'un pH neutre de 7. Le produit récupéré est ensuite séché à l'étuve à 80 °C pendant 24h.

Figure III.12 – Etape de déminéralisation.

III.2.3.1.2 Déprotéinisation

Cette étape consiste à éliminer les protéines adhérentes à la chitine.

On introduit la poudre séchée dans un bécher de 2000 ml avec une solution alcaline de NaOH (2N) pendant 2H à température ambiante. Le produit traité est filtré de la solution basique puis laver à l'eau distillée et enfin mis à l'étuve pour sécher à 60 °C pendant au moins 48 h jusqu'à obtention d'un poids stable. Ce produit constitue la chitine brute qui a servi à la préparation ultérieure du chitosane par réaction de désacétylation.

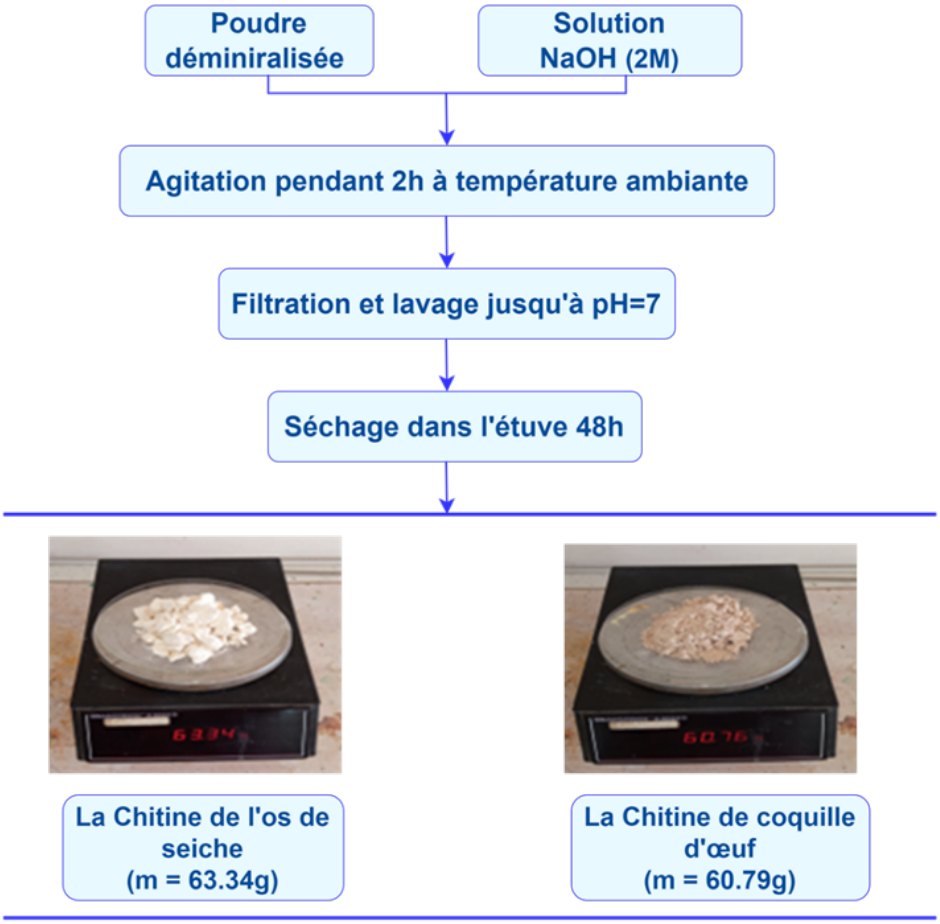


Figure III.13 – Etape de déprotéinisation.

III.2.3.2 Préparation du Chitosane à partir de Chitine

C'est l'étape la plus délicate qui met en œuvre la substitution d'un nombre maximal et suffisant de groupements acétyles pour aboutir au chitosane. La désacétylation est géénéralement réalisée par le traitement à chaud de la chitine avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) concentré.

Figure III.14 – Etape de désacétylation de la chitine.

III.2.3.3 Extraction de la Cellulose

Dans cette partie on va extraire la cellulose à partir de palme et l'écorce d'orange. On a trois étapes :

Macération : On fait la macération des fibres dans un mélange hydro-alcoolique (éthanol : eau) (70 :30) pendant 24h à température ambiante, à fin d'éliminer les impuretés, les cire et les composés extractibles par ce mélange pour obtenir une matière première plus propre et plus homogène pour le traitement alcalin.

Traitement alcalin : On traite les fibres macérées dans la solution NaOH (2%) à température 50°C pendant 2heures avec agitation, afin de décomposer les composants indésirables des fibres végétales, tels que les hémicelluloses, les lignines et les pectines.

Blanchiment :A la dernière étape, on fait la macération des fibres traitées dans sodium hypochlorite (NaCIO) à température ambiante pendant une heure.

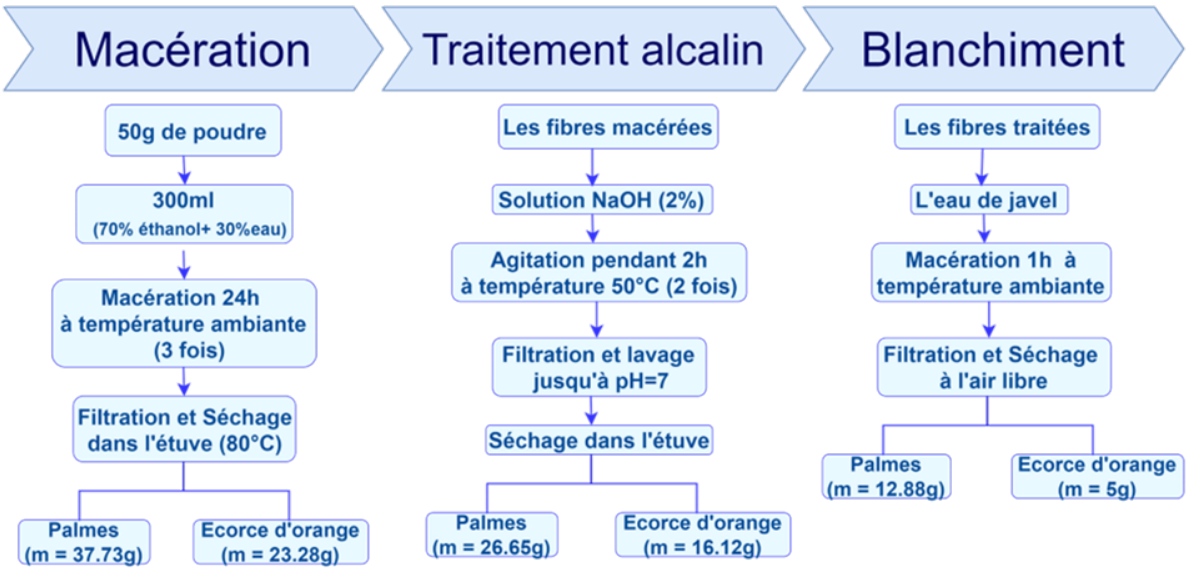


Figure III.15 – Etapes d'extraction de cellulose.

Figure III.16 – Cellulose a) Palmes b) Ecorce d'orange.

III.2.3.4 Extraction de la pectine

Nous nous concentrons principalement sur l'extraction des polysaccharides pectiques, à savoir la pectine hautement méthylée et faiblement méthylée, extraites par polysaccharides hydrosolubles.

Dans notre étude, nous avons adopté le protocole de ≪Youssef Habibi ≫ pour l'extraction des polysaccharides de l'écorce d'orange.

Ce protocole correspond à une extraction chimique résumée en deux étapes distinctes :

III.2.3.4.1 Extraction des polysaccharides hydrosolubles

Tous d'abord, une macération dans 300ml l'éther de pétrole de 50g de poudre d'Albédo d'écorce d'orange est réalisée pendant 24h sous agitation douce à température ambiante, suivie

d'une filtration l'aide d'une passoire, puis la poudre est récupérée pour une 2ème macération dans l'éthanol pendant 24h, la poudre est récupérée encore une fois.
Les substances pectines sont également insolubles dans les solvants organiques, de cette façon les impuretés restent dans la solution. Cette étape préliminaire a pour but d'éliminer les substances de nature lipidiques ou phénoliques (cires, tanins, polyphénols) de la paroi végétale qui peuvent altérer les extraits polysaccharidiques par la suite. Le résidu dégraissé est séché à température ambiante à l'air libre et à l'abri de la lumière pendant 24 h.

Extraire le résidu après dégraissage à l'étape précédente avec de l'eau (résidu : eau 1 :10) Agiter doucement à 60 °C en deux cycles de 2 h. Cette étape est importante pour éliminer les polysaccharides hydrosolubles, et le résidu I, insoluble, Il a donc été séparé de l'extrait et utilisé à l'étape suivante [138].

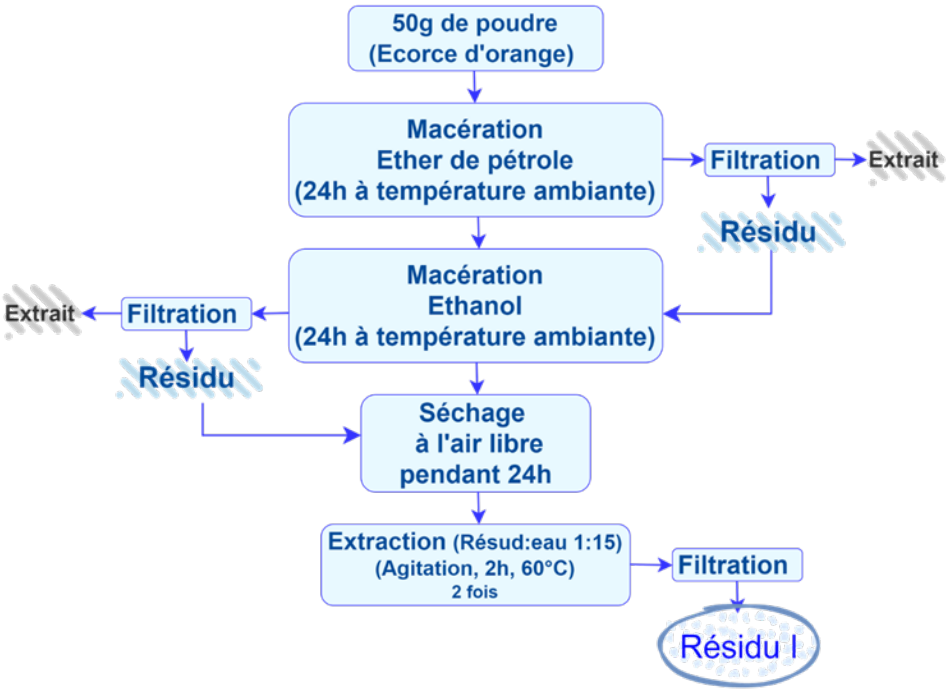


Figure III.17 – Schéma d'extraction des polysaccharides hydrosolubles.

III.2.3.4.2 Extraction des polysaccharides pectiques

L'extraction de la pectine s'effectue en plusieurs étapes, permettant l'extraction différents groupes de polysaccharides pectiques. Des pectines faiblement méthylées sont présentes dans les parois complexées avec des ions calcium, elles sont donc extractibles par un agent chélatant du calcium, qui forme avec les pectines des pectates aisément solubles dans l'eau à chaud. Le résidu I séparé de l'étape précédente est ensuite traité par une solution d'EDTA 0,7% Deux cycles de 2 heures ont été réalisés à 60°C sous agitation. Chaque extraction est suivie d'une Filtrer et laver à l'eau chaude. Les extraits I sont séparés du résidu II, puis ils seront concentrés jusqu'à 1/3 du volume initial, et après ils seront traités par trois volumes d'isopropanol en vue de faire précipiter les extraits des pectines faiblement méthylées [138].

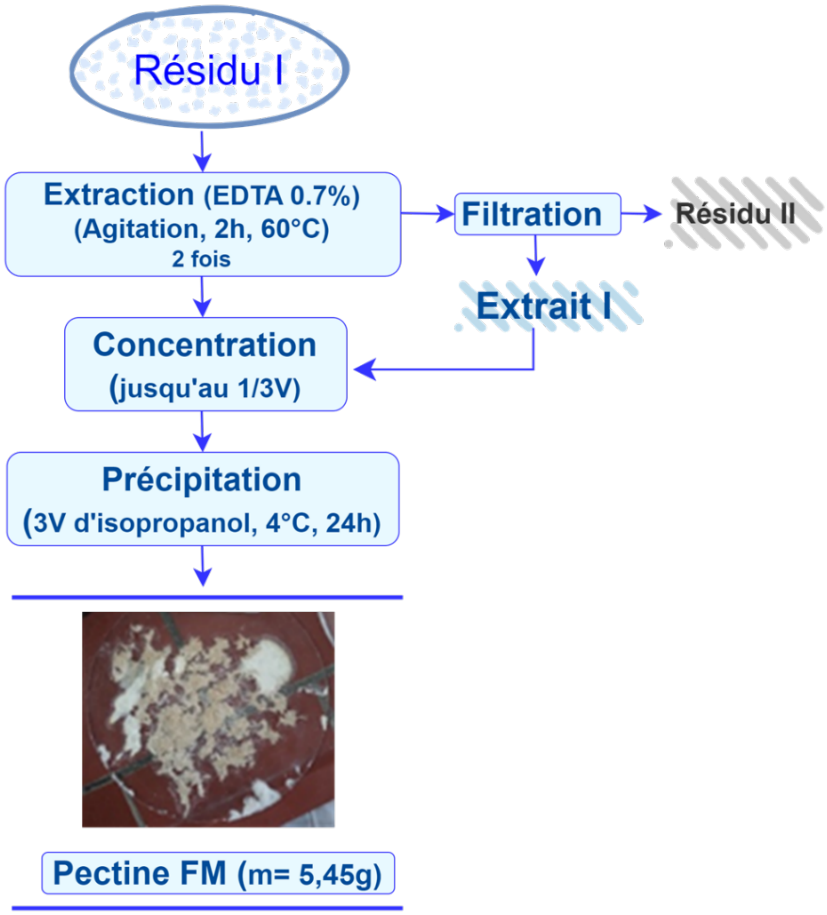


Figure III.18 – Schéma d'extraction des pectines faiblement méthylées.

Les pectines hautement méthylées peuvent être extraites à l'eau chaude, elles sont extraites du résidu II de l'étape précédente avec une solution d'acide chlorhydrique (HCl, 0,05 M, pH=2) à 80°C pendant deux cycles d'une heure chacun. L'extrait est concentré jusqu'à 1/3 du volume initial, puis précipité par trois volumes d'isopropanol.

Le précipité est ensuite séché dans l'étuve à 55°C, puis broyé en poudre fine pour obtenir des pectines hautement méthylées [138].

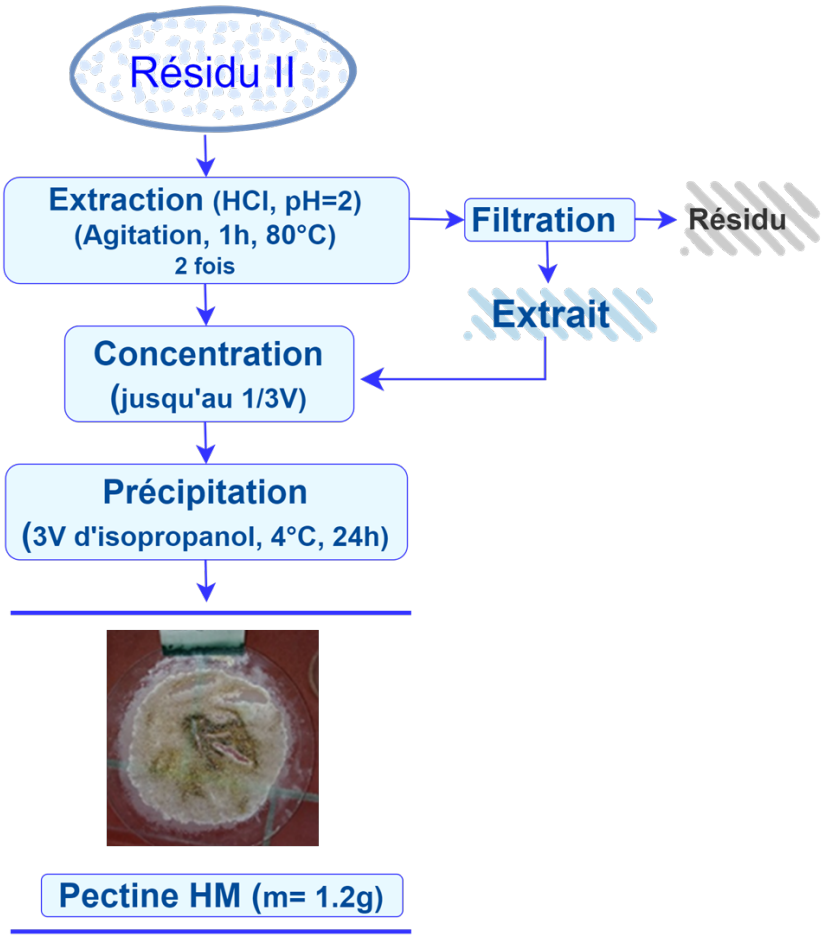


Figure III.19 – Schéma d'extraction des pectines hautement méthylées.

III.2.4 Elaboration des composites

III.2.4.1 Préparation et moulage des composites

Les formulations choisies pour la préparation de nos échantillons sont données dans le tableau suivant :

Table III.2 Composition des différentes fibres.

Formulation	EPOXY	FIBRE
EP	100%	0%

EP/CTO	90%	10%
EP/CTQ	90%	10%
EP/CSO	90%	10%
EP/CSQ	90%	10%
EP/COR	90%	10%
EP/CPW	90%	10%
EP/PFM	90%	10%

- **EP :**La formulation d'Epoxy non chargée.
- **EP/CTO :**La formulation d'Epoxy et chitine l'os de seiche.
- **EP/CTQ :**La formulation d'Epoxy et chitine coquille.
- **EP/CSO :**La formulation d'Epoxy et chitosane l'os de seiche.
- **EP/CSQ :**La formulation d'Epoxy et chitosane coquille d'œuf.
- **EP/COR :**La formulation d'Epoxy et cellulose écorce d'orange.
- **EP/CPW :**La formulation d'Epoxy et cellulose palme washingtonia robusta.
- **EP/PFM :**La formulation d'Epoxy et pectine faiblement méthylée.

On pèse les quantités appropriées d'époxy et de biopolymère en fonction du poids total de mélange souhaité. Pour l'époxy, on a besoin de mélanger la résine époxy et du durcisseur (Composant A et B 66/34).

On ajoute le biopolymère au mélange époxy durci. On bien mélange manuellement le biopolymère avec l'époxy pour obtenir une répartition uniforme des deux matériaux. Une fois le mélange composite préparé (Epoxy 90% et biopolymère 10%) :

On prépare notre moule on assure qu'il est propre et sec, on applique un agent de démoulage pour faciliter le retrait du composite une fois qu'il a durci.

On verse lentement et uniformément le mélange dans le moule préparé pour éviter les bulles d'air emprisonnées. On le laisse sécher à l'air libre pendant 24 heures.

Une fois le temps de durcissement écoulé, on démoule délicatement notre composite pour éviter de le casser ou de l'endommager.

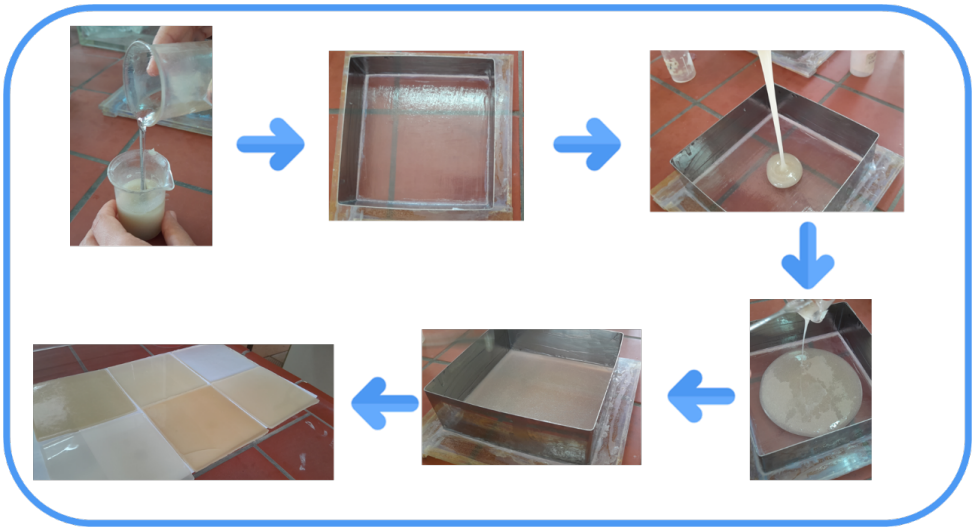


Figure III.20 – Etapes de préparation et moulage des composites.

III.2.4.2 Préparation des éprouvettes

Nous avons découpé les plaques préparées en éprouvettes à l'aide d'un appareil de laser, pour chaque échantillon sept éprouvettes ont été découpées pour servir dans les différents tests de caractérisation.

- Flexion (12cm,1cm)
- Traction (7.5cm,1cm)
- DMA (59.71mm, 12.85mm)

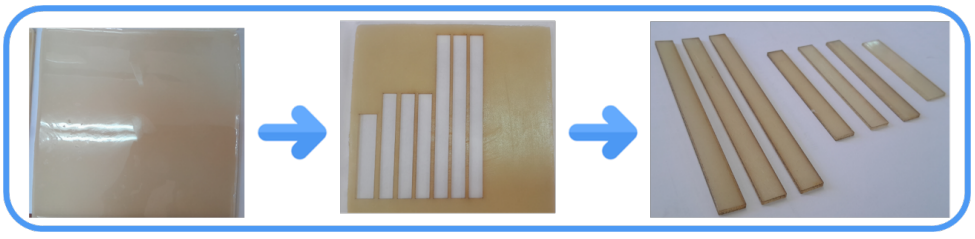


Figure III.21 – Préparation des éprouvettes.

III.3 Techniques de caracterisation

III.3.1 Analyse spectrale par IRTF

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse chimique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. La spectroscopie IR est fondée sur le principe que les molécules absorbent des fréquences qui sont caractéristiques de leur structure. Ces absorptions sont des fréquences résonantes, c.à.d. la fréquence de la radiation absorbée correspond à l'énergie de transition de la liaison vibrante. Le spectre IR qui en résulte permet d'identifier les liaisons [139].

L'analyse des fibres non traitées et traitées par mercerisation est faite par l'appareil SHIMADZU FTIR – 8400 S dans la plage comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} :

Figure III.22 – Spectrophotomètre SHIMADZU – FTIR 8400S.

III.3.2 Tests mécaniques

III.3.2.1 Essai de traction

L'essai de traction est la méthode expérimentale qui est utilisée couramment pour la détermination des comportements mécaniques des matériaux. Ces comportements sont décrits par un ensemble de relations entre les contraintes, les déformations et leur évolution au cours du temps. On exerce une force de traction sur un cylindre de longueur qu'on a déterminé, car les résultats d'essai sont influencés par la précision de mesure des dimensions de l'éprouvette, Jusqu'à sa rupture. En enregistrant la force F appliquée à l'éprouvette par la machine de traction et son allongement progressif, on remarque que l'effort fourni augmente avec l'allongement puis atteint un maximum et commence à décroître [140].

Les essais de traction sont effectués à l'aide d'une machine de traction universelle INSTRON 5969.

- La vitesse de traction utilisée est égale à 2 mm/min.
- L'essai se fait à la température ambiante (laboratoire).

Pour chaque mélange on utilise trois éprouvettes et on prend les valeurs moyennes de l'allongement à la rupture et de la résistance à la traction.

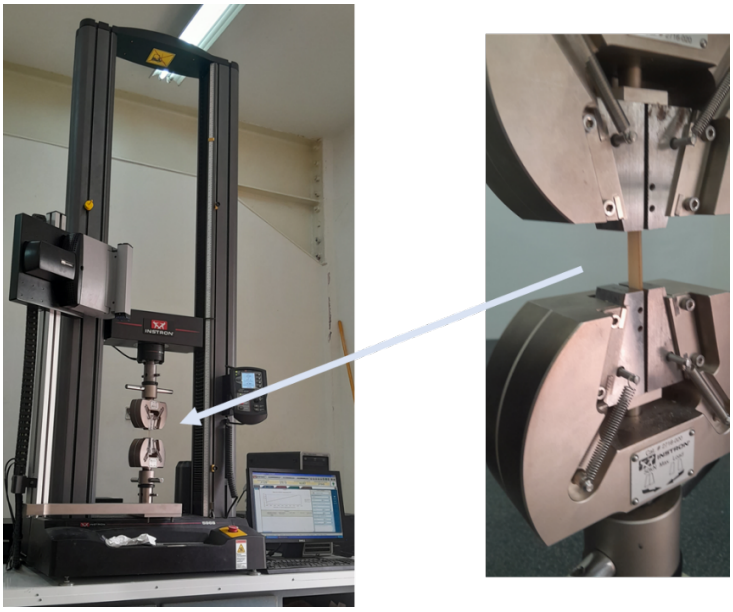


Figure III.23 – Machine de traction type INSTRON modèle 5969.

III.3.2.2 Essai de flexion 3 points

Les essais de flexion 3 points sont effectués à l'aide d'une machine universelle INSTRON constituée d'un système déflexion, un système de mesure les déplacements et un système de mesures des efforts engendrés. La machine est reliée à un ordinateur permettant le calcul direct de la charge appliquée en fonction des dimensions de l'éprouvette préalablement enregistrées avec une vitesse de traverse 2mm/min.

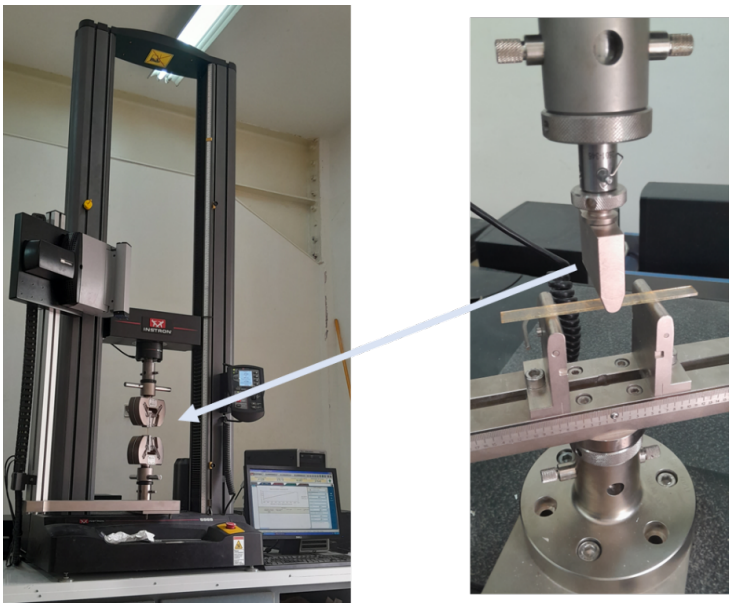


Figure III.24 – Machine de flexion 3 points type INSTRON modèle 5969.

III.3.2.3 Essai de dureté Vickers

Les essais de duretés Vickers consistent à estimer la valeur de la dureté HV, à partir de la longueur de la diagonale d'une empreinte (ou indentation) laissée, par le pénétrateur sur la surface de l'échantillon. Équipé d'un oculaire pour permettre de positionner l'empreinte, qui est nécessaire pour déterminer HV à partir d'un double clic sur le bouton de HV de l'appareil, où bien à l'aide de la formule suivante [141] :

$$Hv = 1.854\frac{p}{d^2} \tag{III.3}$$

p :charge appliquée.
d :longueur moyenne des diagonales de l'empreinte (mm).

Pour cela, nous avons opté pour la dureté Vickers, avec un duremètre de type INNOVATEST VERZUS 750.

Les mesures de dureté ont été effectuées par la méthode de Vickers et sous une charge de 1Kgf.
Chaque mesure correspond à une moyenne de 3 points.

Figure III.25 – Duremètre Vickers INNOVATESTVERZUS 750.

III.3.2.4 Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

Cette technique d'analyse expérimentale, couramment utilisée dans l'étude des polymères, permettant d'extraire les propriétés thermiques et mécaniques d'un matériau viscoélastique.

L'étude dynamique par la technique DMA a été effectuée pour nos composites en utilisant un appareil DMA de type TA, DMA Q800 au laboratoire de recherche de chimie appliquée LCA de l'Université de Biskra.

Cette analyse a été réalisée dans les conditions suivantes : de la température ambiante à 120°C, avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min. Nos composites ont été coupés pour effectuer

l'analyse mécanique dynamique [142].

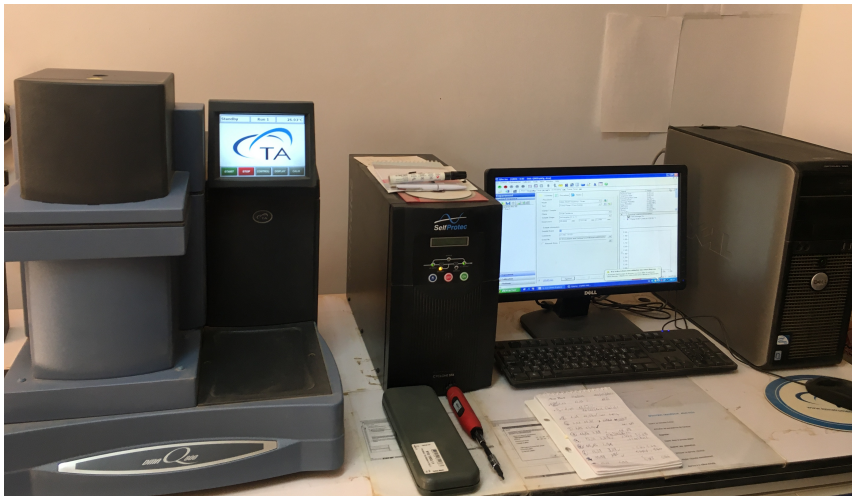


Figure III.26 – Instrument d'analyse mécanique dynamique DMA type TA, Q800.

III.3.3 Caractérisation physique

III.3.3.1 Test d'absorption d'eau

L'essai d'absorption d'eau a été effectué conformément à la procédure décrite dans la norme ASTM D570. Les échantillons requis pour les essais sont découpés de chaque mélange puis émergés dans l'eau distillée à la température ambiante, Chaque 24h, on fait un prélèvement, on enlève toute l'eau superficielle avec du papier absorbant. On pèse de nouveau la masse des échantillons (mt), l'opération continue jusqu'à le poids des échantillons se stabilise. Le taux d'absorption d'eau a été calculé suivant la formule [143] :

$$\Delta m(\%) = \frac{mt - m0}{m0} \tag{III.4}$$

Figure III.27 – Test d'absorption d'eau pour les composites Epoxy/ Fibres.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 Tests de caractérisation physico-chimique des biomasses

IV.1.1 Taux de la matière sèche

Les résultats de ce paramètre montrent que la proportion de la matière sèche dans la biomasse des modalités étudiées variait entre 90 et 99,50%. La biomasse visible est diversifiée : l'os de seiche avait la teneur en matière sèche la plus élevée (99,50 %), suivie des autres échantillons : la coquille d'œuf, la palme et l'écorce d'orange utilisées sont : 99 %, 96,35 % et 90 % de matière sèche respectivement. Nous avons également remarqué que le taux d'humidité s'est amélioré par une réduction maximale de 10%, ce qui donne à notre poudre un meilleur stockage à long terme.

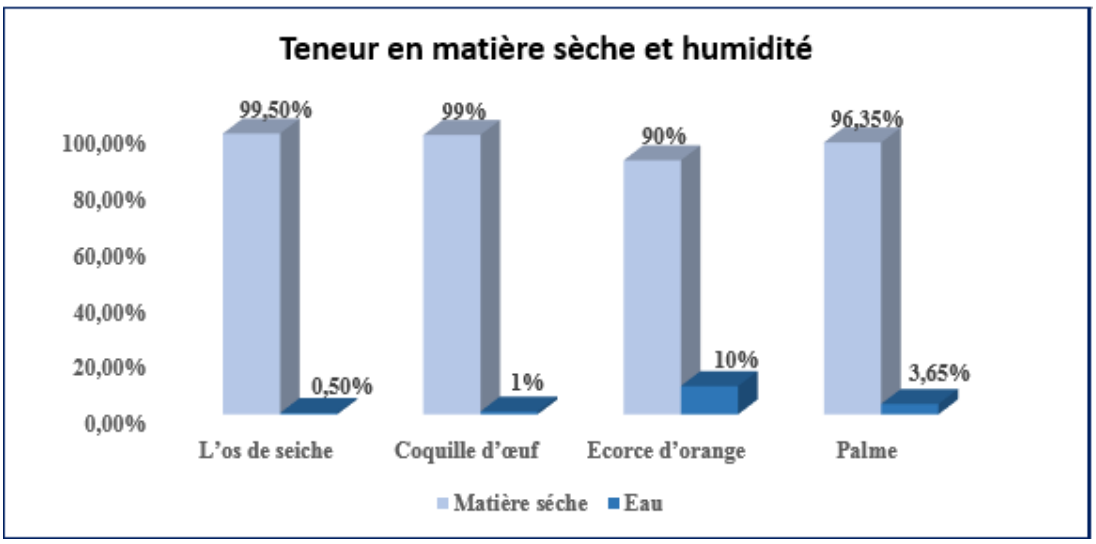


Figure IV.1 – Résultat de Teneur en matière sèche

IV.1.2 Taux de cendres

Nous avons enregistré des valeurs allant de 5,5 à 98% de la biomasse des espèces étudiées.

Pour la matière organique issue de la biomasse végétale, l'écorce d'orange a enregistré un taux de 98 %, alors que celle des palmes est de 82,95 %, cette expérience à permet de réduire la teneur en matière inorganique à savoir 2 % pour les écorces d'orange et 17,05 % pour les palmes.

Pour la matière organique issue de la biomasse animale, les coquilles d'œufs et l'os de seiche avait une teneur élevée en éléments minéraux (94,50 % et 91 %, respectivement), tandis que la teneur en matière organique était inférieure à 9 % dans les coquilles d'œufs et à 5,50% en os de seiche.

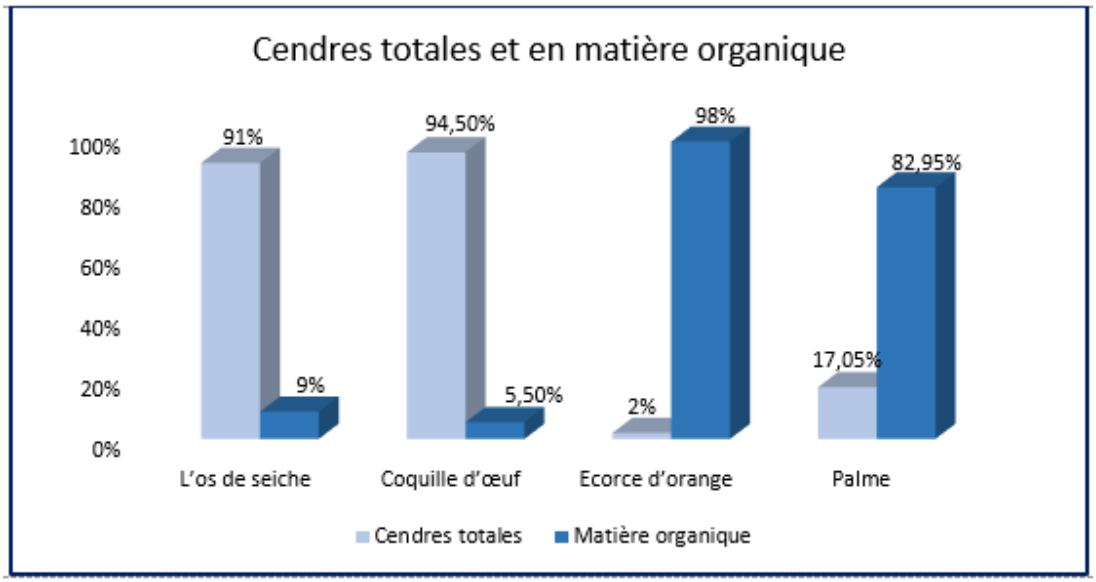


Figure IV.2 – Résultat de Cendres totales.

IV.2 Caractéristiques des biopolymères conçus

Dans cette étape, nous nous concentrerons sur la caractérisation des biopolyméres (la chitine, le chitosane, la cellulose et la pectine) obtenus à partir des biomasse citées citée précédemment, expliqués rigoureusement au chapitre III ci-dessus.

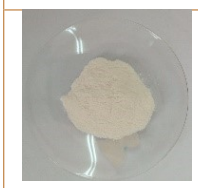
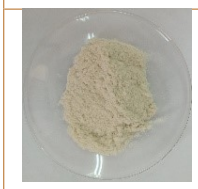
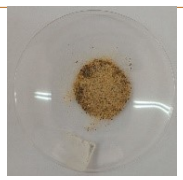
IV.2.1 Caractéristiques organoleptiques

IV.2.2 Taux des biopolymères produits

Nous avons calculé le taux de rendement en utilisant la relation :

$$Rendementdubiopolymère(\%) = \frac{massedebiopolymèresrécupérée(g)}{massedepoudre(g)} \times 100 \qquad \text{(IV.1)}$$

Table IV.1 Caractéristiques organoleptiques des biopolymères

Source	Biopolymère		Aspect	Couleur	Image
L'os de seiche	Chitine		Solide	Blanc	
	Chitosane				
Coquille d'œuf	Chitine			Blanc chamrousse	
	Chitosane			Blanc	
Palme	Cellulose				
Ecorce d'orange	Cellulose	FM			
		HM		Vert	

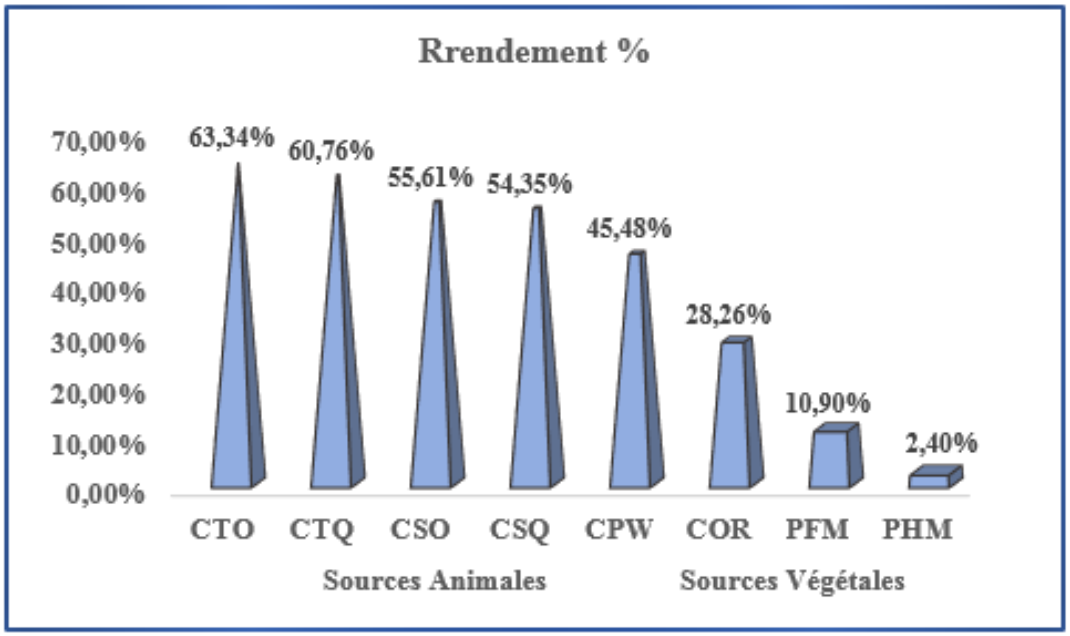


Figure IV.3 – Résultat de rendement des biopolymères.

D'après ces résultats, on constate que :

. L'os de seiche a fourni un rendement plus élevé en chitine que la coquille d'œuf.

. Le rendement en chitine fourni par la source d'os de seiche a été supérieur à celui de la coquille d'œuf.

. La conversion de la chitine en chitosane issu de l'os de seiche fournissait un rendement plus important que celle issue de coquille d'œuf.

. Les palmiers fournissaient un rendement plus important en cellulose que celle issu des écorces d'orange.

. Pour la pectine issue des écorces d'orange, Le rendement en pectine faiblement méthylée est supérieur à celui de la pectine hautement méthylée.

IV.3 Analyse spectrale par IRTF

IV.3.1 Spectre FTIR des biopolymères (Chitine et Chitosane)

L'analyse infrarouge permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans la chitine et le chitosane. La figure montre le spectre IR de la chitine (CTO, CTQ) le chitosane (CSO,CSQ) et le tableau regroupe les principales bandes caractéristiques identifiées à partir de ce spectre. Révèle une large bande de longueur 3670 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valences des groupements hydroxyles O-H et aux vibrations d'étirement N-H des groupes amine et amide [144]. Les bandes observées à 2924 cm^{-1} et 2867 cm^{-1} correspondent à l'étirement symétrique et asymétrique des liaisons C-H respectivement [145]. La présence de groupe N-acétyle a été confirmée l'apparition des bandes

carbonyle (C=O) de l'amide I à 1633 cm^{-1} [146].Les bandes d'absorption à 1530 cm^{-1} et 1360 cm^{-1} correspondent respectivement à la bande de l'amide II (déformation N-H) et d'amide III (étirement C-N) [145].Tandis que les bandes à 1082 cm^{-1} et 1019 cm^{-1}correspondent l'étirement C-O [146].

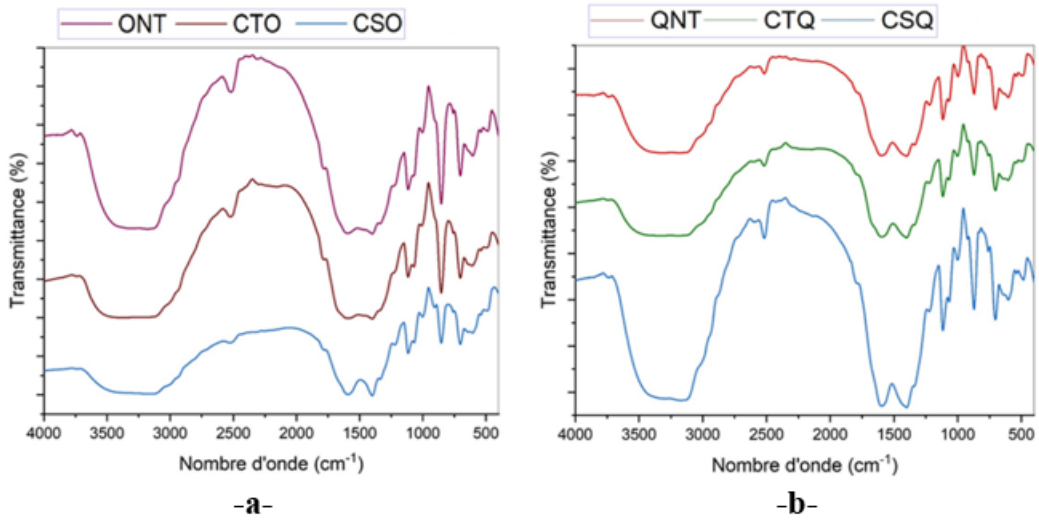


Figure IV.4 – Spectres IRTF des biomasses non traitées et biopolymères : chitine et chitosane (-a- L'os de seiche, -b- Coquille d'œuf).

Table IV.2 Les bandes caractéristiques de la chitine et le chitosane.

Nombre d'onde (cm^{-1})	**Attribution**
3300-3650	Vibration d'élongation de la liaison O-H
3290	Vibration d'élongation de la liaison N-H
2700-2980	Vibration d'élongation de la liaison C-H,CH_2,CH_3

1620-1800	Vibration d'élongation de la liaison C=O de cétone (Chitine)
1450-1620	Vibration déformation de la liaison $O-CH_3$ et $O-CH_2$
1400	Vibration d'élongation de la liaison C-N et C-H
1111	Vibration d'élongation et déformation des liaisons C-O-C, C-C-O et C-C-H
1400-400	Vibration déformation de la liaison C-O

IV.3.2 Spectre FTIR de biopolymère (Cellulose)

Les spectres infrarouge des fibres de palmier et écorce d'orange non traitées (PWNT et ORNT) et cellulose extraite par traitement alcalin sont donnés dans la figure IV.5.

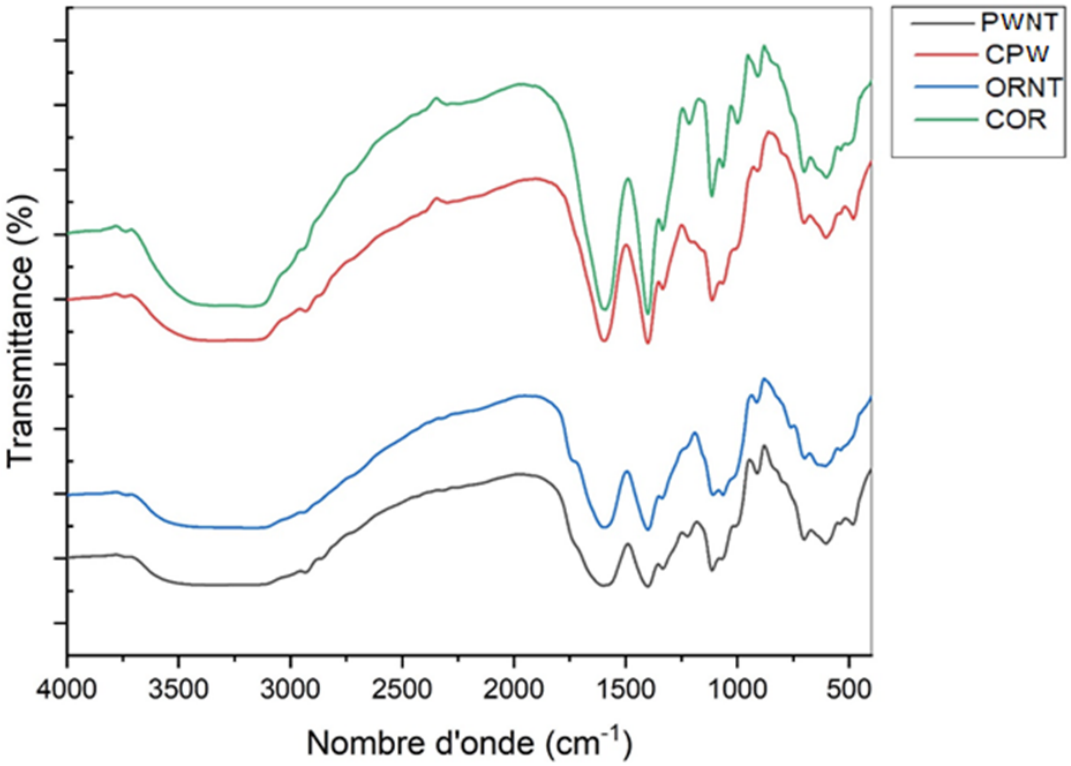


Figure IV.5 – Spectres IRTF des biomasses non traitées (PWNT et ORNT) et biopolymère cellulose (CPW et COR).

L'attribution des fonctions chimiques pour chaque bande d'absorption montrée dans le tableau IV.3 a été réalisée à partir des travaux d'El Oudiani et Al [147].

- A 3338 cm^{-1} une large bande correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-H intramoléculaire de la cellulose et hémicellulose.
- A 2930 cm^{-1} une bande fine correspond à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-H de groupement méthyle et méthylène de chaînes latérales de la cellulose et hémicellulose [148].
- On observe à 1600 cm^{-1} une bande fine de faible intensité correspondent à la vibration d'élongation des groupements carbonyles C=O présentent dans les hémicelluloses et lignine extractives [149].
- On observe à 1402 cm^{-1} une bonde fine correspond à la vibration de déformation de la liaison CH asymétrique des groupements OCH_3, CH_2 de la lignine et l'hémicellulose.
- On observe à 1341 cm^{-1} deux bandes fines correspond à la vibration de flexion de la liaison O-H dans le plan de la cellulose et hémicellulose.
- On observe à 1290 cm^{-1} une bande fine correspond à la vibration de déformation de la liaison C-H groupement méthyle et méthylène de chaînes latérales de la cellulose et hémicellulose.
- On observe à 1213 cm^{-1} une bande fine de faible intensité correspond à la Vibration d'élongation C-C plus C-O plus C=O de la cellulose et hémicellulose [150].
- On observe à 1110 cm^{-1} une bande fine correspond à la Vibration déformation de la liaison C-H aromatique dans le plan de la cellulose et hémicellulose.

- On observe à 1074 cm^{-1} une bande fine de moyenne intensité qui correspond à la Vibration déformation de la liaison C-H d'alcool secondaire et éther aliphatique de la cellulose et de l'hémicellulose.
- On observe à 1024 et à 995 cm^{-1} deux bandes fines de moyennes intensités qui correspondent à la vibration d'élongation de la liaison C-O de la cellulose et de l'hémicellulose [151].
- On observe à 917 cm^{-1} une bande fine de faible intensité correspond à la vibration d'élongation et déformation des liaisons C-O-C, C-C-O et C-C-H de la cellulose et de l'hémicellulose.
- On observe à 896 cm^{-1} une bande fine de faible intensité correspond à la Vibration d'élongation et déformation des liaisons C-O-C, C-C-O et C-C-H de la cellulose et de l'hémicellulose [152].
- On observe à 703 cm^{-1} une bande fine de très faible intensité correspond à la vibration de déformation des hydroxyles O-H.
- A 650 cm^{-1} une bande fine de moyenne intensité correspond à la vibration de flexion en dehors du plan de la liaison C-O-H.

Table IV.3 Principales bandes infrarouges observées dans les fibres lignocellulosiques [145].

Nombre d'onde (cm^{-1})	**Attribution**
3375–3340	Vibration d'élongation de la liaison OH intramoléculaire
3310–3230	Vibration d'élongation de la liaison OH intermoléculaire
2938–2920	Vibration d'élongation symétrique de la liaison C-H
2840–2835	Vibration d'élongation asymétrique de la liaison C-H
1770–1760	Vibration d'élongation de la liaison C=O conjuguée de cétone
1740–1720	Vibration d'élongation de la liaison C=O non conjugué de cétone.
1650–1640	O-H flexion de l'eau absorbée
1610–1590	Vibration d'élongation de la liaison C=C aromatique
1515–1505	
1470–1455	Vibration déformation de la liaison C-H asymétrique de groupements OCH_3 , CH_2.
1430–1422	
1375–1365	Vibration en mode de flexion de la liaison C-H dans le plan

1330–1350	Vibration en mode de flexion de la liaison O-H dans le plan
1315	Vibration de rotation de CH_2 dans leC_6
1282–1277	Vibration déformation de la liaison C-H
1268	Vibration d'élongation du cycle de Guaiacyle
1235–1230	Vibration d'élongation C-C plus C-O plus C=O
1162–1125	Vibration d'élongation de la liaison C-O-C asymétrique
1140 1128–1110	Vibration déformation de la liaison C-H Aromatique dans le plan
1086–1075 1128–1110	Vibration déformation de la liaison C-H d'alcool secondaire et éther aliphatique
1047–1004 1128–1110	Vibration d'élongation de la liaison C-O

895–894 1128–1110	Vibration d'élongation et déformation des liaisons C-O-C, C-C-O et C-C-H
662–663 1128–1110	Vibration en mode flexion en dehors du plan de la liaison C-OH

Après la modification chimique avec NaOH pendant 2h, on observe la diminution du pic située vers 3338 cm^{-1} qui correspond aux groupements hydroxyles -OH. Cette diminution de l'intensité a été attribuée à la diminution des groupements hydroxyles -OH et la solubilisation de lignine. Ainsi la disparition de la bande à 1736cm^{-1} dans le spectre de CPW et aussi pour COR, ces bandes sont associées à la vibration d'élongation des groupements carbonyles C=O des esters ou des groupes acétyles des hémicelluloses, des pectines et des cires du fibre de bois. Par comparaison, on note que l'intensité de la bande à 1402 cm^{-1} de la liaison C-H asymétrique des groupements OCH_3, CH_2 de la lignine et l'hémicellulose est diminuée après le traitement [153, 154].

Les spectre obtenus montre aussi un abaissement du pic à 917 cm^{-1} assigné à l'élongation des groupements éthers C-O-C de la lignine, cette diminution essentiellement dues à la solubilisation de la lignine, des cires et des pectines dans l'hydroxyde de sodium et aussi on observe que cette traitement est influée sur les bandes de la liaison O-H dans le plan ; la liaison C-O-C asymétrique et sur les vibrations d'élongation et déformation des liaisons C-O-C, C-C-O et C-C-H de la cellulose et de l'hémicellulose [155, 156]. D'après Kumar et al [**kumar2014studies**], la réaction entre la cellulose et la soude est décrite Par :

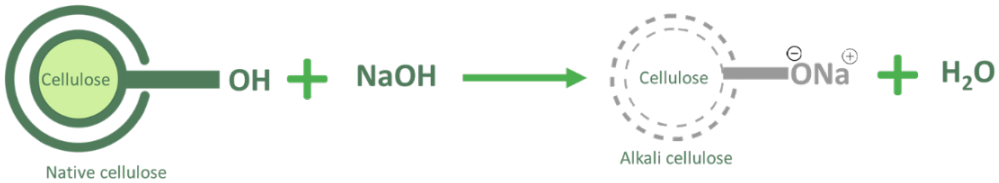


Figure IV.6 – Réaction entre la cellulose et la soude (NaOH).

IV.3.3 Spectre FTIR de biopolymère (Pectine)

Une bande entre 3600 cm^{-1} -3100 cm^{-1} possédant plusieurs pics montrant qu'il y a plusieurs groupes hydroxyles O-H dans la molécule de pectine HM et FM [157]. La région entre 3100 cm^{-1} et 2810 cm^{-1} correspond à l'étirement C-H qui reflète la composition monosaccharidique de la

pectine [157]. Les pics en 1741 cm^{-1} pour la PHM et en 1716 cm^{-1} pour la PFM, sont attribués à la vibration d'élongation de groupement carboxyle d'ester, ainsi que les bandes à environ 1662 cm^{-1} et à 1675 cm^{-1} pour la PHM et PFM respectivement, sont attribuées aux fonctions carbonyles des acides. Ces spectres montrent que l'intensité de la bande de C=O d'ester est plus élevée à celle d'acide ce qui est le cas de PHM, contrairement à la PFM qui montre une bande de groupe C=O d'ester moins intense que celle des acides, cela peut être justifié par la différence en degré de méthylation (DM) [158]. Enfin, Le domaine compris entre 1100 cm^{-1} -1000 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation des groupements latéraux C-OH et à la vibration glycosidique C-O-C [159].

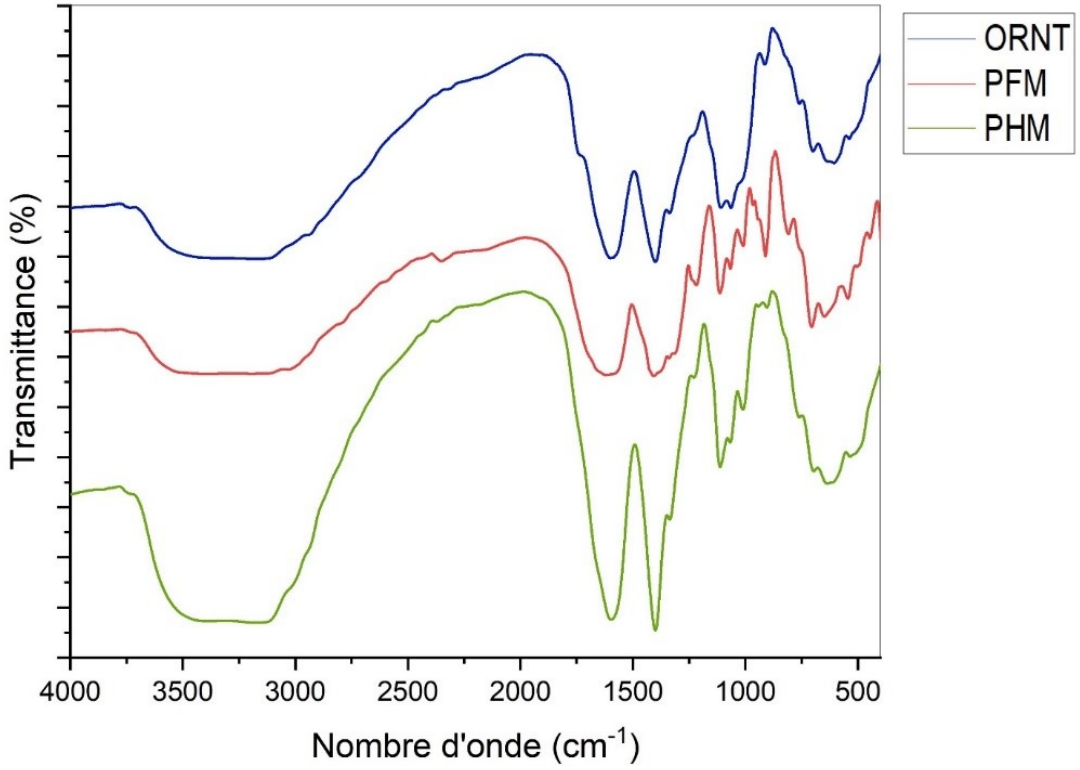


Figure IV.7 – Spectres IRTF de biomasse non traitée (ORNT) et biopolymères Pectine faiblement et hautement méthylée (PFM et PHM).

Table IV.4 Principales bandes infrarouges observées de la pectine (FM) et (HM).

Nombre d'onde (cm^{-1})	**Attribution**
$3396cm^{-1}$	Vibration d'élongation de la liaison OH

$2935cm^{-1}$	Vibration d'élongation de la liaison C-H
$1714cm^{-1}$	Vibration d'élongation de groupement carboxyle d'ester
$1605cm^{-1}$	Vibration des fonctions carbonyles des acides
$1475cm^{-1}$	Vibration déformation de la liaison C-H et O-H
$1402cm^{-1}$	Vibration déformation de la liaison C-O et C-C
$1313cm^{-1}$ -$1020cm^{-1}$	Vibration d'élongation des groupements latéraux C-OH et à la vibration glycosidique C-O-C

IV.4 Tests mécaniques

IV.4.1 Essai de traction

Les propriétés de traction de l'époxy vierge et de ses composites renforcés par 10 % de charge sont présentées dans la figure IV.8. Dans cette étude, l'époxy vierge présente la résistance à la traction la plus élevée, soit 50,56 MPa. Cela s'explique par le fait que l'époxy est un matériau homogène [160].Les résines époxydes renforcées par des fibres naturelles présentent une déformation élastique, mais elles ne présentent pas vraiment de déformation plastique. La présence des fibres diminue cependant la valeur de la contrainte à la rupture, mais augmente le module élastique. On remarque que l'incorporation de 10 % en poids de la charge cellulosique de palmier CPW et d'écorce d'orange COR provoque un abaissement de la contrainte à la rupture du polyépoxyde EP, la réduction de la résistance à la traction était de l'ordre de 26.88 % et 33.99 % respectivement. Il est possible que la présence des fibres cellulosiques dans le polymère accroisse l'inhomogénéité de l'échantillon en introduisant plus de défauts dans le volume. Tandis que les composites renforcés par la pectine EP/PFM marquent une amélioration de la contrainte

à la rupture, elle est de l'ordre de 43.41 MPa. Cela peut être expliqué que la pectine agit comme un liant avec la résine époxyde et la mobilité des fibres était limitée. Cela peut être provoqué une répartition plus uniforme de la contrainte entre les fibres [161].Liu et al.[162] ont déclaré que l'élimination de la pectine entraînait un affaiblissement des comportements de traction en raison de la diminution de la liaison entre les microfibrilles de cellulose et la matrices non cellulosiques

Par ailleurs, les composites renforcés par des fibres de chitine et chitosane d'origine animale présentent une amélioration de la résistance à la traction du mélange époxy. Cette mineure amélioration peut être due à un transfert de contrainte approprié de la matrice à la fibre [163].

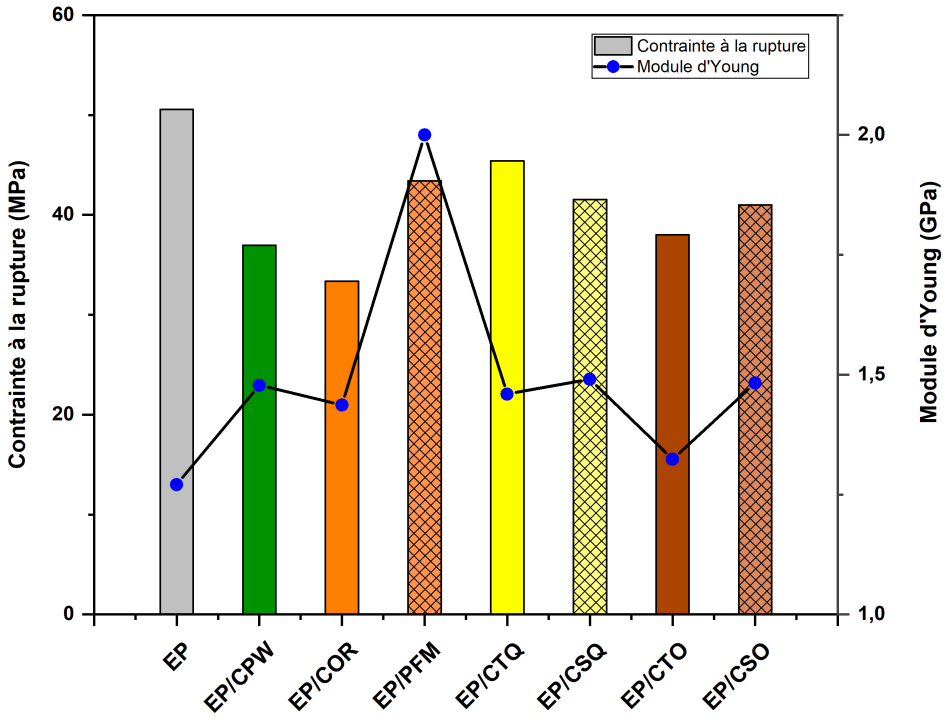


Figure IV.8 – Contrainte à la rupture et module d'Young de la résine époxy et ces composites renforcées

A partir des résultats de la traction on constate que le module de traction E (module d'Young) augmente de 1.27 à 1.49 GPa quand la matrice d'époxyde est renforcée par les fibres de cellulose, chitine et de la chitosane. L'incorporation de la charge dans la matrice EP augmente la rigidité des composites. Cette augmentation du module est plus significative en présence des fibres de pectine, le module de traction dans ce cas atteint 1.99 GPa. Cela peut être expliqué par la bonne orientation des particules de la charge.

IV.4.2 Essai de flexion 3 points

La Figure IV.9 présente l'évolution de la contrainte et module de flexion de sept types de fibres naturelles à différente origine (cellulose, chitine, chitosane et de pectine) utilisées comme

renforcement pour les résines époxydes pour une concentration de 10 %. On remarque que les modules de flexion sont bien différents pour chacun d'eux parce que leur morphologie et composition chimique sont différentes. On observe que le module en flexion le plus élevé que l'époxy pur est obtenu avec le chitosane de coquilles d'œufs (EP/CSQ). Suivi par ces composites dans l'ordre, qui étaient moins que l'époxy pur (EP/COR), (EP/CSO), (EP/PFM) après (EP/CPW) et (EP/CTQ). En dernière place se trouvent les fibres de chitine d'origine de l'os de seiche (EP/CTO). Ceci est dû à l'amélioration de l'adhésion entre la matrice et les fibres et également à la capacité de la fibre à supporter la contrainte de flexion au détriment de la fragilité de la résine [164].

On peut également observer que la résistance à la flexion est faible dans les composites EP/CTO, du fait du remplissage non homogène de la chitine dans la matrice, ce qui réduit l'appui à la flexion. Lorsque le composite est soumis à une charge les particules de renfort se décollent facilement pouvant entraîner la formation de microvides [165].

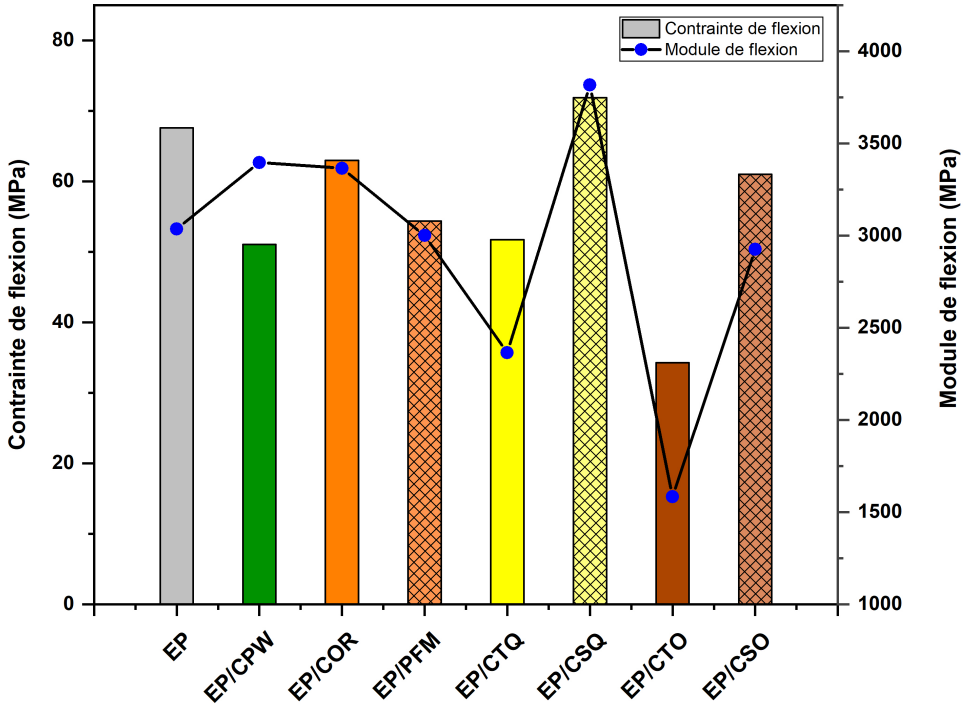


Figure IV.9 – Contrainte et module de flexion de la résine époxy et ces composites renforcées

IV.4.3 Essai de dureté Vickers

La dureté d'un matériau se rapporte à sa rigidité ou sa résistance à la rupture pour changer sa forme de manière permanente quand la charge est appliquée. C'est une indication de la résistance du matériau à la propagation des fissures une fois soumis à un impact. Pour les matériaux composites, la dureté dépend de la distribution du renfort dans la matrice Jamil et al

[166].La dureté dépend de plusieurs facteurs, tels que la nature des fibres utilisées, leur volume de chargement, la distribution des fibres dans la matrice époxyde, ainsi que le type et la quantité d'additifs utilisés.

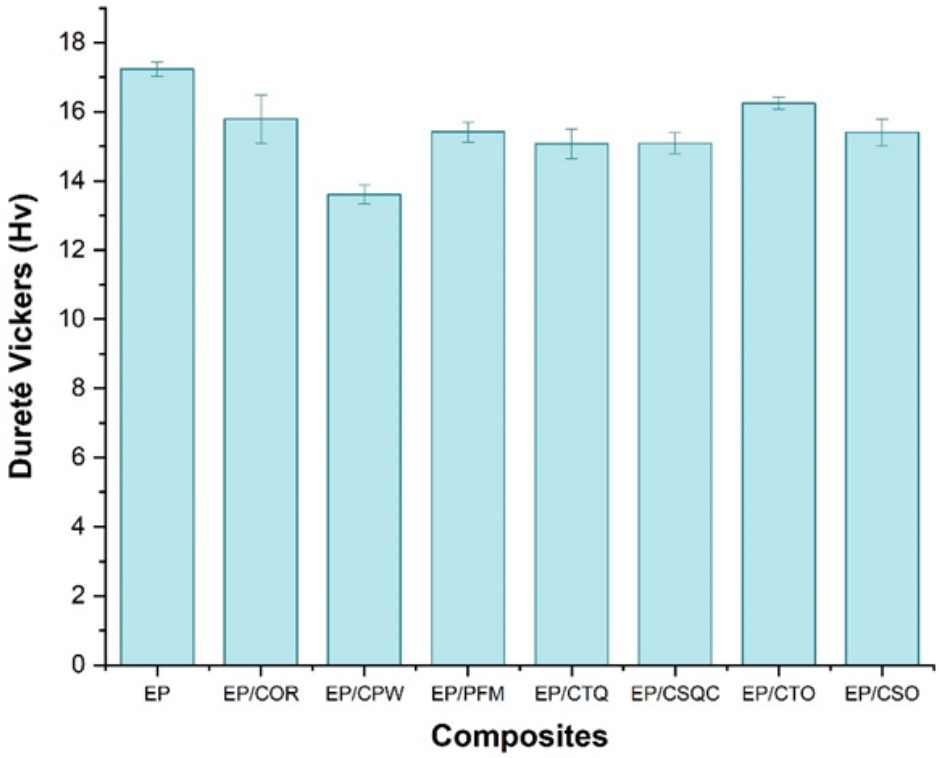


Figure IV.10 – Evolution de la dureté Vickers de EP vierge et ses composites.

D'après cette figure, nous remarquons que la dureté diminue par rapport l'époxy vierge, Ce résultat indique la diminution de la rigidité et l'augmentation de la flexibilité.

La diminution de la dureté dans les composites époxy/biopolymère peut être causée par plusieurs facteurs :

. Adhérence insuffisante entre les fibres et la matrice peut entraîner une diminution de la dureté du matériau.

. La méthode de moulage n'était pas dans de bonnes conditions et il y avait donc un vide à l'intérieur des composites, ce qui a entraîné une diminution de la dureté.

. La distribution uniforme des charges et des renforts dans la matrice époxy est essentielle pour obtenir des propriétés mécaniques optimales. Certains processus de moulage peuvent entraîner une distribution non uniforme des charges, ce qui peut entraîner une diminution de la dureté.

IV.4.4 Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique est une technique couramment utilisée pour caractériser les propriétés thermomécaniques des matériaux, y compris les composites époxy. Cette méthode per-

met d'évaluer le comportement mécanique du matériau sous différentes conditions de contrainte et de température.

Les courbes DMA ont été représentées par le module de stockage, le module de perte, tan delta (δ) comme les montres la figure IV.11 et le tableau IV.5. La rigidité des matériaux fabriqués est décrite en termes de module de stockage. Le matériau avec un module de stockage maximal a une meilleure rigidité. Ces résultats sont attendus et corrélé avec les rapports des études précédentes [167, 168, 167] : La courbe DMA a montré que l'incorporation de CSO, CSQ, CPW et PFM dans l'époxy augmentait significativement le module de stockage (rigidité) du matériau. L'augmentation du module de stockage est devenue plus importante avec l'ajout de chitosane de l'os de seiche. Cette amélioration peut être attribuée à une excellente liaison interfaciale entre la matrice époxy et ces biopolymères.

Comparativement, le module de stockage a diminué après l'incorporation de cellulose d'écorce d'orange (COR) dans l'époxy.

Il convient noter que le module de conservation mesure la capacité du matériau à stocker de l'énergie élastique lorsqu'il est soumis à une contrainte oscillatoire. Une augmentation du module de stockage peut indiquer une augmentation de l'élasticité du matériau, ce qui signifie qu'il peut stocker plus d'énergie élastique sans se déformer de manière significative.

Nous notons qu'il y a une augmentation du coefficient de perte et de conservation des composites EP/CSO, EP/CSQ et EP/PFM par rapport au EP, ce qui indique une augmentation de la viscoélasticité du matériau, et donc la rigidité du matériau diminue.

Le composite CPW a enregistré le module de perte le plus bas, indiquant une faible dissipation d'énergie lorsqu'il est soumis à une contrainte oscillatoire. En comparaison, le composite EP/CSO est enregistré le module de perte le plus élevé. Cela peut être attribué à une mobilité moléculaire élevée, entraînant une dissipation thermique accrue. Ce comportement est attendu et corrélé avec les rapports des études précédentes.

Le tan delta est le rapport entre le module de perte (E") et le module de stockage (E') d'un matériau. Il représente la quantité d'énergie dissipée par rapport à l'énergie stockée lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte oscillatoire. Plus le tan delta est bas, moins d'énergie est dissipée et plus le matériau est élastique et rigide.

La diminution des valeurs de tan delta des composites par rapport à l'époxy pur peut indiquer une amélioration des propriétés mécaniques et une réduction de la dissipation d'énergie dans le matériau composite.

Table IV.5 Paramètre dynamique des composites d'époxy et des différents composites Époxy /biopolymère

Composition	Module de conservation E' (MPa)	Module des pertes E"(MPa)	Tangente delta δ
EP	2437,11	352,3918	1,018337
EP/CSO	2917,616	399,0839	0,913688
EP/CSQ	2814,411	383,8857	0,875007
EP/CPW	2539,041	340,8598	0,800704
EP/COR	2377,123	351,4182	0,890546
EP/PFM	2510,539	393,0239	0,848302

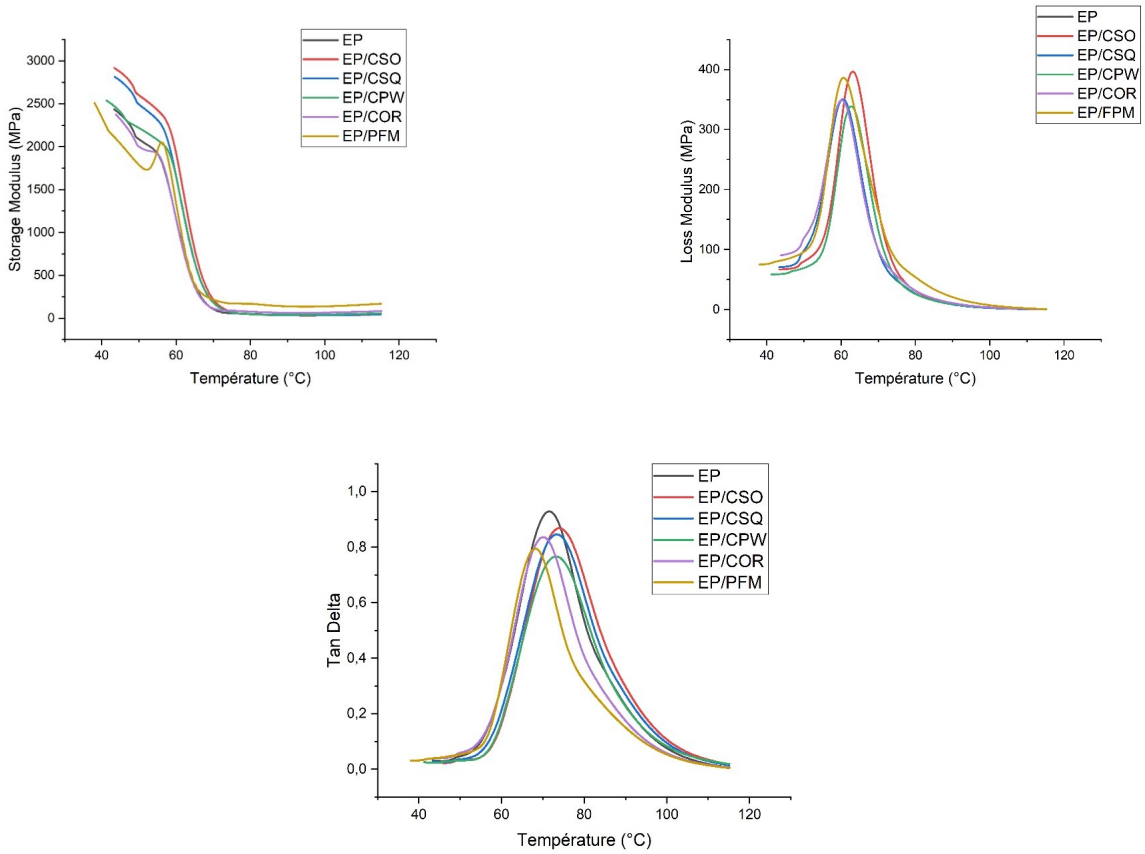


Figure IV.11 – Paramètres dynamiques mécaniques (a) module de conservation, (b) module de perte, (c) tangente delta de l'époxy et des différents composites époxy / Biopolymère

IV.5 Caractérisation physique

IV.5.1 Test d'absorption d'eau

Pour évaluer l'absorption des fibres, une étude accélérée d'absorption d'eau distillée de 15 jours a été menée. Les valeurs d'absorption d'eau de l'époxy vierge et des composites sont

montrées dans la figure IV.12.

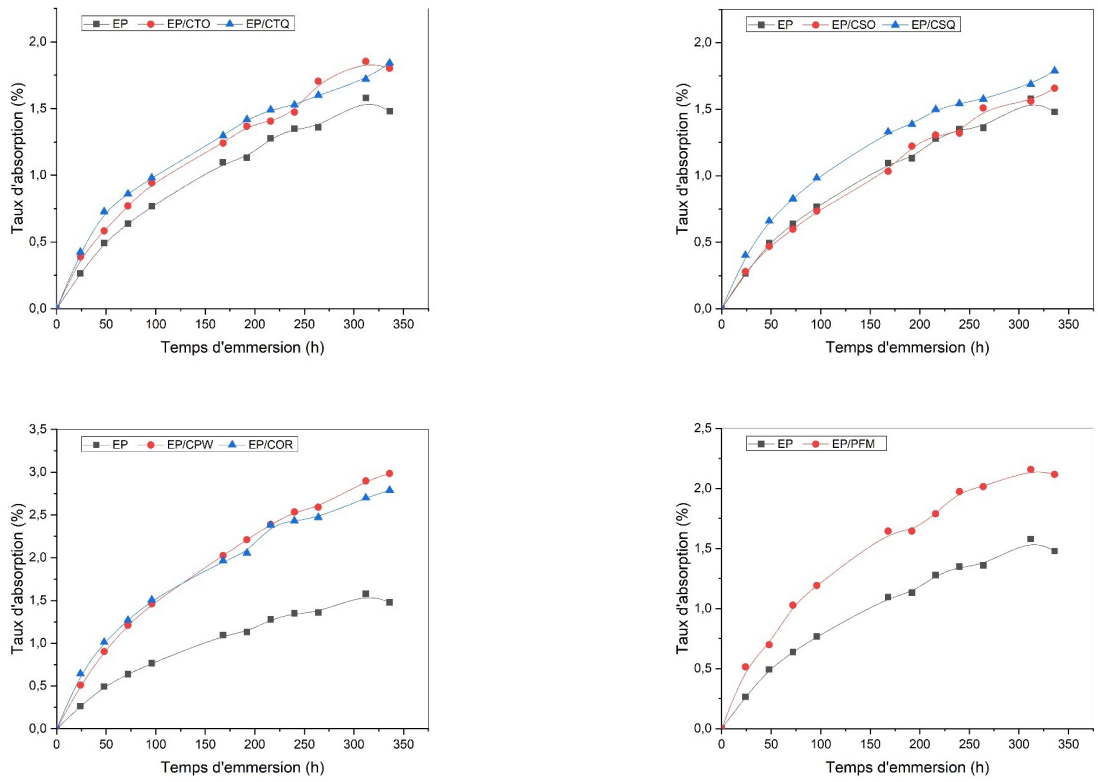


Figure IV.12 – Evolution de taux d'absorption d'eau de EP vierge et ces composites en fonction du temps d'immersion.

L'absorption d'eau est due à la présence des groupements hydroxyles qui sont hydrophiles. D'après les résultats obtenus, on peut voir qu'après 24h d'immersion de l'échantillon brute, la teneur en eau absorbée augmente jusqu'au dixième jour d'immersion. Ensuite le taux d'absorption est très lent jusqu'à la fin du test, ce qui indique le stade de saturation [169].

On peut remarquer aussi que l'absorption d'eau du composite change avec le changement des types de fibres, et on note également que l'absorption d'eau des fibres végétales est supérieure à celle des fibres animales. Il convient de noter que l'absorption d'eau de la cellulose de palme était supérieure à celle de la cellulose dans écorce d'orange et que l'absorption d'eau de la cellulose dans écorce d'orange était supérieure à celle de la pectine faible méthyle, qui étaient de 2,59 %, 2,47 % et 2,02 %, respectivement.

La chitine d'os de seiche a une capacité d'absorption plus élevée que la chitine de coquille d'œuf dans les proportions suivantes,1,70% et 1,60% respectivement, tandis que le chitosane de coquille d'œuf a une absorption plus élevée que le chitosane d'os de seiche dans les proportions suivantes,1,58% et 1,50% respectivement.

Ces résultats peuvent être expliqués que les fibres naturelles ont un caractère hydrophile qui absorbe facilement de l'eau, et à la composition chimique des fibres naturelles parce que l'oxygène dans les biopolymères réagit à l'hydrogène dans l'eau et forme les liens hydrogène-oxygène avec elle [169].

Conclusion générale

Cette étude est consacrée à l'extraction de biopolymères à partir de déchets naturels plus durables et respectueux de l'environnement. Les polysaccharides naturels, qui comprennent la cellulose, la chitine, le chitosane et la pectine, sont des matériaux durables en raison de leurs propriétés structurelles distinctes, de leur disponibilité abondante, de leur non-toxicité, facilité de modification, biocompatibilité, et capacités prometteuses polysaccharides développer de nouveaux matériaux composites à base de résines époxy renforcées de polysaccharides à 10% en masse pour améliorer et renforcer ce polymère afin d'obtenir l'affinité et l'adhésion des résines époxy aux fibres nécessite l'utilisation de traitements chimiques, dont le traitement à la soude, en plus de l'utilisation de nombreuses techniques de caractérisation sur différents composés Il s'est avéré nécessaire.

L'analyse des résultats expérimentaux nous ont permis de tirer les principales conclusions suivantes :

- L'étude préliminaire montre un taux d'humidité ne dépassant pas 10%, ce qui donne à nos échantillons une meilleure conservation à long terme. Cependant la calcination à 600°C montre un taux élevé en matière organique pour les biomasses végétales contrairement aux biomasses animales exhibant une richesse en éléments minéraux.
- En général, le rendement en biopolymère était acceptable, en particulier pour la chitine et le chitosane. Cependant, les rendements peuvent également être influencés par d'autres facteurs, tels que la qualité de la biomasse utilisée, les conditions de croissance des organismes, ainsi que les méthodes de purification et de séchage utilisées après l'extraction. Une bonne caractérisation de la biomasse et une optimisation des procédés peuvent permettre d'obtenir des rendements plus élevés et une meilleure pureté des biopolymères extraits.
- Les résultats donnés par l'analyse IRTF montre le changement structural des fibres après les traitements alcalin présenté par la réduction de l'intensité des bandes. Les changements structuraux observés dans les spectres IRTF dépendent du type de biopolymère spécifique, ainsi que des conditions du traitement, telles que la concentration, la durée du traitement et la température. Par conséquent, une analyse IRTF approfondie et comparative des biopolymères avant et après les traitements peut fournir des informations précieuses sur les modifications structurales spécifiques qui se sont produites.
- L'étude mécanique complète des composites préparés a montré que l'incorporation de la charge

dans la matrice EP augmente la rigidité des composites, spécialement en les composites renforcés avec la pectine. Cela peut être souhaitable dans de nombreuses applications où la stabilité et la résistance à la déformation sont essentielles.

- Les résultats de la dureté vickers n'ont pas montré une grande variation des valeurs, car la résine époxy est considérée comme polymère thermodurcissable. Cependant, nous avons noté une légère déficience dans ces valeurs, contrairement aux études précédentes. Nous en avons expliqué certaines raisons, et il est possible de suggérer l'utilisation du moulage sous pression, qui peut réduire le vide à l'intérieur des composites.
- Les performances mécaniques dynamiques de la matrice époxy pure, et ses composites ont été étudiées expérimentalement. Les composites EP/biopolymère ont démontré d'excellentes propriétés mécaniques dynamiques, meilleures que la matrice époxy pure. Cet excellent comportement mécanique dynamique a été attribué à une excellente liaison interfaciale entre la matrice époxy et les biopolymères.
- Le taux d'absorption d'eau dépend du temps d'immersion, et aussi du type de biopolymère traitée qui confère un caractère plus au moins hydrophobe aux matériaux, qui se traduit par une diminution ou augmentation du taux d'absorption d'eau.

Enfin, il convient de souligner que la recherche et le développement se poursuivent dans le domaine de l'extraction des biopolymères afin d'améliorer les rendements et d'explorer de nouvelles sources de biomasse. Des innovations sont en cours pour optimiser les procédés d'extraction, réduire les coûts et minimiser l'impact sur l'environnement, ce qui pourrait conduire à de meilleures performances et à une utilisation plus répandue de ces biopolymères dans diverses applications industrielles et médicales.

Bibliographie

[1] *purepox*. URL : https://youmatter.world/fr/definition/energies-renouvelables-definition/.

[2] François Ricoul. "Association d'un procédé de gazéification avec une pile à combustion haute température (SOFC) pour la production d'électricité à partir de biomasse". Thèse de doct. Nantes, 2016.

[3] Fei Yao. *Rice straw fiber polymer composites : thermal and mechanical performance*. Louisiana State University et Agricultural & Mechanical College, 2008.

[4] HASSANINE ABLA BENTRAH CHEIMA. "Etude des propriétés mécaniques et dynamique de composite époxy_fibre". In : ().

[5] Khalid Rehman Hakeem, Mohammad Jawaid et Othman Y Alothman. *Agricultural biomass based potential materials*. Springer, 2015.

[6] Satinder Kaur Brar, Gurpreet Singh Dhillon et Carlos Ricardo Soccol. *Biotransformation of waste biomass into high value biochemicals*. Springer, 2013.

[7] SA Ashter. "Biomass and its sources". In : *Technology and Applications of Polymers Derived from Biomass ; Elsevier Inc. : Amsterdam, The Netherlands* (2018), p. 11-36.

[8] Manoj K Raut, Prabir Basu et Bishnu Acharya. "The effect of torrefaction pre-treatment on the gasification of biomass". In : *Int. J. Renew. Energy Biofuels* 2016 (2016), p. 1-14.

[9] BOUGUERRA Ilham-BOUSBAA Ghaniya HAMZA Lamya. "La biomasse". Thèse de doct. Faculté des Sciences et Technologies, 2015.

[10] Badra FEDDAL BENABED. "Etude des propriétés thermophysiques des mélanges contenant des composés dérivés de la biomasse". Thèse de doct.

[11] Sarita Shrestha et al. "Different facets of lignocellulosic biomass including pectin and its perspectives". In : *Waste and biomass valorization* 12 (2021), p. 4805-4823.

[12] *L'énergie de la Biomasse*. URL : http://eise.lutterbach.free.fr/exposes2013/biomasse/biomasse.html.

[13] Mejdi JEGUIRIM, Besma KHIARI et Lionel LIMOUSY. "Biomass feedstocks". In : *Char and carbon materials derived from biomass*. Elsevier, 2019, p. 1-38.

[14] *La Biomasse*. URL : https://www.biomasse-conseil.fr/content/la-biomasse.

[15] Carlos MIRET et al. "Design of bioethanol green supply chain : Comparison between first and second generation biomass concerning economic, environmental and social criteria". In : *Computers & Chemical Engineering* 85 (2016), p. 16-35.

[16] K GHASEMZADEH, E JALILNEJAD et A BASILE. "Production of bioalcohol and biomethane". In : *Bioenergy systems for the future*. Elsevier, 2017, p. 61-86.

[17] Bikash KUMAR et al. "Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass : An emerging biorefinery concept". In : *Fuel Processing Technology* 199 (2020), p. 106244.

[18] H DE CHERISEY, C ROY et JC POUET. "La valorisation de la biomasse. Guide d'information à l'attention des administrations et des établissements publics". In : *Mars* (2007).

[19] *bioplastics*. URL : https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/.

[20] U PAGGA, DB BEIMBORN et M YAMAMOTO. "Biodegradability and compostability of polymers—Test methods and criteria for evaluation". In : *Journal of environmental polymer degradation* 4 (1996), p. 173-178.

[21] Anne CALMON-DECRIAUD, Véronique BELLON-MAUREL et Françoise SILVESTRE. "Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives". In : *Blockcopolymers-Polyelectrolytes-Biodegradation* (1998), p. 207-226.

[22] Isabelle VROMAN et Lan TIGHZERT. "Biodegradable polymers". In : *Materials* 2.2 (2009), p. 307-344.

[23] RN THARANATHAN. "Biodegradable films and composite coatings : past, present and future". In : *Trends in food science & technology* 14.3 (2003), p. 71-78.

[24] Morgan DEROINÉ. "Étude du vieillissement de biopolymères en milieu marin". Thèse de doct. Université de Bretagne Sud, 2014.

[25] Luc AVEROUS. "Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch : a review". In : *Journal of Macromolecular Science, Part C : Polymer Reviews* 44.3 (2004), p. 231-274.

[26] *Classification des polymeres biodegradables*. URL : https://www.researchgate.net/figure/Classification-des-polymeres-biodegradables-6-11-13_fig1_278640183.

[27] Pierre Feuilloley et al. "Degradation of polyethylene designed for agricultural purposes". In : *Journal of Polymers and the Environment* 13 (2005), p. 349-355.

[28] Solène Gaudin et al. "Durabilité de composites bois–polymères biodégradables". In : *Matériaux & Techniques* 95.2 (2007), p. 143-148.

[29] Aimesther Ojito Betancourt. "Analyse, extraction et récupération de poly-3-hydroxybutyrate présent dans la biomasse". In : (2008).

[30] Olivier Mailleux. *Les Bioplastiques comme source d'innovation pour l'industrie wallonne de l'emballage plastique*. T. 38. Presses univ. de Louvain, 2010.

[31] *Bioplastiques : état des lieux de la production mondiale*. URL : https://www.polyvia.fr/fr/economie-circulaire/bioplastiques-production-mondiale.

[32] Nina Quelenis. "Les bioplastiques : caractéristiques et réglementation". In : *Fiche technique emballage, Fiche* 45 (2008).

[33] *Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique*. URL : https://popups.uliege.be/1780-4507/index.php?id=1035.

[34] ZEDADRA Abir RAGGAB Roufaida. "Extraction et caractérisation du biopolymère à partir d'une plante médicinale et Optimisation des procédés d'extraction". In : (2021).

[35] *Des polymères poreux pour lutter contre les gaz à effet de serre*. URL : https://www.bassetti-data-provider.com/des-polymeres-poreux-pour-lutter-contre-les-gaz-a-effet-de-serre/.

[36] *Bioplastique : qu'est-ce que c'est ? Quels sont ses avantages et ses inconvénients ?* URL : http://www.fours-guyon.fr/general/bioplastique-quest-ce-que-cest-quels-sont-ses-avantages-et-ses-inconvenients/.

[37] Holy-Nadia Rabetafika, Michel Paquot et Philippe Dubois. "Les polymeres issus du vegetal : materiaux a proprietes specifiques pour des applications ciblees en industrie plastique." In : *Biotechnologie, agronomie, société et environnement* 10.3 (2006).

[38] Nathalie Jarroux. *Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications*. Ed. Techniques Ingénieur, 2008.

[39] Mohammed MANSOURI. "ETUDE DES PROPRIETES THERMIQUES ET MECANIQUES DES BIOPOLYMERES SOUS FAISCEAU D'ELECTRONS." Thèse de doct. 28-05-2017, 2017.

[40] A Boukerrou, Lounes Hamdaoui et al. “Effet d’un renfort biodégradable sur lés propriétés physico-mécaniques d’un biopolymère PHBV.” Thèse de doct. Universite de bejaia, 2016.

[41] *Des polymères pour une santé de fer*. URL : https://plastic-lemag.com/des-polymeres-pour-une-sante-de-fer.

[42] *Quel avenir pour l’emballage plastique alimentaire ?* URL : https://www.agro-media.fr/analyse/quel-avenir-pour-lemballage-plastique-alimentaire-31057.html.

[43] *Recherche et développement en plasticulture – RAFU*. URL : https://www.plastiques-agricoles.com/agriculture-plastique-et-environnement-ape-commission-ape/recherche-et-developpement-en-plasticulture-rafu/.

[44] HOCINE Tayeb. “ACETATE DE CELLULOSE, SYNTHESE, PROPRIETES ET APPLICATIONS”. Thèse de doct.

[45] Liang Gong et al. “Sustainable utilization of fruit and vegetable waste bioresources for bioplastics production”. In : *Critical Reviews in Biotechnology* (2023), p. 1-19.

[46] Jean-Marie Berthelot. “Mécanique des matériaux et structures composites”. In : *Institut Supérieur des Matériaux et Mécaniques Avancés* (2010), p. 176.

[47] C Baley. “Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites [Natural fibres as reinforcements in composite materials]”. In : *Saint-Denis : Techniques de l’Ingénieur. Ref. AM* (2004), p. 5-130.

[48] MOUISSA Fadhila. “Contribution à la Compréhension et à la Modélisation du Comportement Mécanique Thermique et Acoustique de Matériaux Composites à Base de Déchets”. Thèse de doct. Université de M’sila, 2022.

[49] Kestur G Satyanarayana, Gregorio GC Arizaga et Fernando Wypych. “Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview”. In : *Progress in polymer science* 34.9 (2009), p. 982-1021.

[50] NOUIOUA Khaoùla BELAADA Hanane DAHMOUNE Karima. “Elaboration et Caractérisation d’un Matériau Inorganique (destiné à la Préparation des Matériaux Composites)”. Thèse de doct. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M’SILA, 2021.

[51] Jean-Marie Berthelot. *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*. Editions Tec & Doc, 2012.

[52] Jean-Marie Berthelot. *Matériaux composites : comportement mécanique et analyse des structures*. Editions Tec & Doc, 2005.

[53] Ericka Jao Jules. "Couplages entre propriétés thermiques, réactivité chimique et viscosité des matériaux composites thermodurcissables en relation avec les conditions de leur élaboration fondée sur l'hystérésis diélectrique". Thèse de doct. Arts et Métiers ParisTech, 2001.

[54] Brahim Hami. "Elaboration et caractérisation physico-mécanique d'une structure sandwiche multicouches". Thèse de doct. Université M'hamed Bougara de Boumerdès, Département Génie, 2018.

[55] Christophe Paris. "Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice thermodurcissable". Thèse de doct. 2011.

[56] Laurent Gornet. "Généralités sur les matériaux composites". In : (2008).

[57] ETUDE DES FACTEURS D'IMPORTANCES POUR et EVALUER L'ENDOMMAGEMENT D'UN MATERIAU. "MEMOIRE DE FIN D'ETUDE MASTER ACADEMIQUE". In : ().

[58] *Synthèse organique*. URL : https://www.mt.com/ch/fr/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ReactionAnalysis.html.

[59] *LA RÉSINE ÉPOXY ?* URL : http://www.sogap.org/resine-epoxy/.

[60] *Résines époxydes (EP) - Composants et propriétés*. URL : https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermodurcissables-monographies-42146210/resines-epoxydes-ep-a3465/?fbclid=IwAR21.

[61] Samit Roy et al. "Modeling of moisture diffusion in the presence of bi-axial damage in polymer matrix composite laminates". In : *International Journal of Solids and Structures* 38.42-43 (2001), p. 7627-7641.

[62] Jochen Gassan. "A study of fibre and interface parameters affecting the fatigue behaviour of natural fibre composites". In : *Composites part A : applied science and manufacturing* 33.3 (2002), p. 369-374.

[63] Laarej Merad. "Etude par Spectroscopie Raman et modélisation d'une résine composite RTM". Thèse de doct. Université de Metz, 2010.

[64] Er-romeyssa Fathi, Hesna Boudjellal et al. "Élaboration et caractérisation d'un matériau composite à base d'une résine thermodurcissables renforcé par la sciure de bois". Thèse de doct. UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF-M'SILA, 2020.

[65] Chérifa Belkacemi. "Etude expérimentale du comportement mécanique des stratifiés à renfort en matière végétale". Thèse de doct. Boumerdes, Université M'hamed Bougara. Faculté des sciences de l'ingenieur, 2006.

[66] T Bezato. “Les palmiers dattiers ≪Phoenix dactylifera L≫ à Toliara : Étude De La Filière, Utilisation Et Diversité Variétale”. In : *Mémoire d'étude approfondie en biodiversité et environnement. Université de Toliara des sciences Madagascare. French* (2013).

[67] *Fibres et renforts. végétaux. Solutions composites.* URL : `https://docplayer.fr/18774668-Fibres-et-renforts-vegetaux-solutions-composites-date-mars-2012.html`.

[68] Carole Couhert. “Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés : production de gaz de synthèse”. Thèse de doct. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007.

[69] H Kraessig. “[Cellulose : morphology, structure, accessibility and reactivity].[Colloqium paper].[German]”. In : *Papier* (1990).

[70] KH Gardner et J Blackwell. “The hydrogen bonding in native cellulose”. In : *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects* 343.1 (1974), p. 232-237.

[71] Milda E Embuscado, Jay S Marks et James N Bemiller. “Bacterial cellulose. I. Factors affecting the production of cellulose by Acetobacter xylinum”. In : *Food Hydrocolloids* 8.5 (1994), p. 407-418.

[72] Louis Berreur, Bertrand de Maillard et Stanislas Nösperger. “L'industrie française des matériaux composites”. In : *Etude stratégique (Rapport de synthèse) réalisée par Nodal consultants pour le compte de la Digitip/SIM* 14 (2002).

[73] Anselme Payen. “Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux”. In : *Comptes rendus* 7.lu 17 décembre 1838 (1838), p. 1052-1056.

[74] Florent Fischer. “Synthèse et étude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques”. Thèse de doct. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.

[75] Camille Decroix. “Développement d'un matériau à base d'acétate de cellulose par plastification réactive en extrusion”. Thèse de doct. Université de Lyon, 2019.

[76] Assad Mogni. “Fractionnement des complexes lignine-polysaccharides issus de différentes biomasses lignocellulosiques par extrusion bi-vis et séparation chromatographique”. Thèse de doct. 2015.

[77] Diana Ciolacu et al. “Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels : Structure, properties and application for controlled release”. In : *Carbohydrate polymers* 151 (2016), p. 392-400.

[78] Raluca-Andreea Nastase. “Préparation de nanocelluloses aux propriétés interfaciales innovantes fonctionnalisées par traitement plasma non thermique à pression atmosphérique”. Thèse de doct. Nantes, 2019.

[79] Mohamad Roumani. “Modification Chimique de Surface de Cristaux de Cellulose : Oxydation TEMPO et Couplage avec des amines”. Thèse de doct. Grenoble 1, 2004.

[80] Martin Andresen et al. “Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose”. In : *Cellulose* 13 (2006), p. 665-677.

[81] KG Satyanarayana et al. “Natural fibre-polymer composites”. In : *Cement and Concrete composites* 12.2 (1990), p. 117-136.

[82] Min Zhi Rong et al. “The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites”. In : *Composites Science and technology* 61.10 (2001), p. 1437-1447.

[83] *Schéma de la structure d'une microfibrille de cellulose*. URL : https://www.researchgate.net/figure/Schema-de-la-structure-dune-microfibrille-de-cellulose-3_fig3_336460543.

[84] Julien Ruelle. “Analyse de la diversité du bois de tension de 3 espèces d'angiospermes de forêt tropicale humide de Guyane Française”. In : (2006).

[85] Jérémy Rebiere. “Nouvelle méthodologie pour la caractérisation de distributions de masses molaires d'échantillons cellulosiques complexes”. Thèse de doct. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2017.

[86] *Cellulose : définition*. URL : https://www.aquaportail.com/definition-1555-cellulose.html.

[87] Diana Gawkowska, Justyna Cybulska et Artur Zdunek. “Structure-related gelling of pectins and linking with other natural compounds : A review”. In : *Polymers* 10.7 (2018), p. 762.

[88] Francisco M Goycoolea et Adriana Cárdenas. “Pectins from Opuntia spp. : a short review”. In : *Journal of the Professional Association for Cactus Development* 5.1 (2003), p. 17-29.

[89] BR Sharma et al. “An overview on pectins”. In : *Times Food Processing Journal* 23.2 (2006), p. 44-51.

[90] *glossaire definition*. URL : https://www.techno-science.net/glossaire-definition/Pectine.html#ref_1.

[91] Joaquim Mahé. “La Pectine, Applications d'un polymère biodégradable dans le domaine de la santé”. Thèse de doct. Thèse pour le diplôme d'État de Docteur en Pharmacie soutenue publiquement ..., 2018.

[92] Gérard TILLY. “Pectines”. In : (2010).

[93] Irina Serguschenko, Elena Kolenchenko et Maxim Khotimchenko. “Low esterified pectin accelerates removal of lead ions in rats”. In : *Nutrition research* 27.10 (2007), p. 633-639.

[94] Alan P Imeson. *Thickening and gelling agents for food*. Springer Science & Business Media, 2012.

[95] Sanna AHMED-NACER. “Influence des pectines sur les propriétés nutritionnelles et physico-chimiques d’une protéine allergène”. Thèse de doct. 2011.

[96] JC Cheftel et H Cheftel. “Introduction à la biochimie et à la technologie des aliments. 7e éd”. In : *Paris : Lavoisier Technique & Documentation* (1992).

[97] Romano Lapasin et al. “Rheology of polysaccharide systems”. In : *Rheology of industrial polysaccharides : Theory and applications* (1995), p. 250-494.

[98] P Béguin. “An introduction to polysaccharide biotechnology”. In : *Biochimie* 4.80 (1998), p. 347.

[99] Nicole Moll et Manfred Moll. *Additifs alimentaires et auxiliaires technologiques : chimie et sant’e*. Masson, 1990.

[100] Pushkar Atul Saralkar. *Curcumin and resveratrol loaded calcium alginate nanopaticles for anti-cancer therapy*. Creighton University, 2016.

[101] D_A Rees. “Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks”. In : *Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry* 24 (1969), p. 267-332.

[102] Dipjyoti Saha et Suvendu Bhattacharya. “Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food : a critical review”. In : *Journal of food science and technology* 47 (2010), p. 587-597.

[103] Pranati Srivastava et Rishabha Malviya. “Sources of pectin, extraction and its applications in pharmaceutical industry- An overview”. In : (2011).

[104] AGJ Voragen et al. *In AM Stephen (Ed.), Food polysaccharides and their applications (pp. 287–339)*. 1995.

[105] Crystal L Jackson et al. “Pectin induces apoptosis in human prostate cancer cells : correlation of apoptotic function with pectin structure”. In : *Glycobiology* 17.8 (2007), p. 805-819.

[106] Debra Mohnen. “Pectin structure and biosynthesis”. In : *Current opinion in plant biology* 11.3 (2008), p. 266-277.

[107] Wujie Zhang et al. “Novel pectin-based carriers for colonic drug delivery”. In : *Pharmaceutical development and technology* 21.1 (2016), p. 127-130.

[108] LinShu Liu et al. “Pectin-based systems for colon-specific drug delivery via oral route”. In : *Biomaterials* 24.19 (2003), p. 3333-3343.

[109] W Zam et al. “FORMULATION AND IN-VITRO RELEASE OF POMEGRANATE PEELS’POLYPHENOLS MICROBEADS”. In : *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research* 4.9 (2013), p. 3536.

[110] Fabiola Munarin et al. “Pectin-based injectable biomaterials for bone tissue engineering”. In : *Biomacromolecules* 12.3 (2011), p. 568-577.

[111] Murugan Sumathra et al. “Sustainable pectin fascinating hydroxyapatite nanocomposite scaffolds to enhance tissue regeneration”. In : *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 5 (2017), p. 46-53.

[112] Amal DJELAD. “Préparation des matériaux composites Chitosane-Zéolithes : Application dans l’adsorption du cuivre”. Thèse de doct. Université d’Oran1-Ahmed Ben Bella, 2011.

[113] Nadjia Taouint Aissa. “Préparation de chitosanes à partir de la biomasse marine. Application au conditionnement des boues urbaines”. Thèse de doct. UMMTO, 2016.

[114] Grégorio Crini et al. “Chitine et chitosane. Préparation, propriétés et principales applications”. In : *Chitine et chitosane (du biopolymère à l’application)*. 2009, p. 19-54.

[115] Pradip Kumar Dutta, Joydeep Dutta et VS Tripathi. “Chitin and chitosan : Chemistry, properties and applications”. In : (2004).

[116] Meriem Keddou. “Elaboration, caractérisation et application de membranes polymères à base de chitosane”. Thèse de doct. Boumerdes, Universitè M’hamed Bougara. Facultè des Sciences, 2008.

[117] Khadidja Menasri, Amina Zaidi et W ARBIA. “Formulation d’une crème cicatrisante à base de chitosane”. Thèse de doct. 2020.

[118] Hong Kyoon No et Eun Young Hur. “Control of foam formation by antifoam during demineralization of crustacean shell in preparation of chitin”. In : *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46.9 (1998), p. 3844-3846.

[119] Józef Synowiecki et Nadia Ali Al-Khateeb. “Production, properties, and some new applications of chitin and its derivatives”. In : (2003).

[120] J Brugnerotto et al. “An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization”. In : *Polymer* 42.8 (2001), p. 3569-3580.

[121] J Hafsa et al. “Antioxidant and antimicrobial proprieties of chitin and chitosan extracted from Parapenaeus Longirostris shrimp shell waste”. In : *Annales pharmaceutiques francaises*. T. 74. 1. Elsevier. 2016, p. 27-33.

[122] Louiza GACEM. “Modification par voie physique et par voie chimique du chitosane synthétisé à partir de la chitine obtenue des carapaces de crevettes.” Thèse de doct. université akli mohand oulhadj-bouira, 2021.

[123] Majeti NV Ravi KUMAR. “A review of chitin and chitosan applications”. In : *Reactive and functional polymers* 46.1 (2000), p. 1-27.

[124] Minoru MORIMOTO, Hiroyuki SAIMOTO et Yoshihiro SHIGEMASA. “Control of functions of chitin and chitosan by chemical modification”. In : *Trends in Glycoscience and Glycotechnology* 14.78 (2002), p. 205-222.

[125] Mrunal R THATTE. *Synthesis and antibacterial assessment of water-soluble hydrophobic chitosan derivatives bearing quaternary ammonium functionality*. Louisiana State University et Agricultural & Mechanical College, 2004.

[126] Jacques DESBRIERES. “Chitine et chitosane”. In : *Actualite Chimique* 11/12 (2002), p. 39-44.

[127] Jean-Marie BERTHELOT et Frederick F LING. *Composite materials : mechanical behavior and structural analysis*. T. 435. Springer, 1999.

[128] Manel HADDADI. “Etude numérique avec comparaison expérimentale des propriétés thermophysiques des matériaux composites à matrice polymère”. In : *Mémoire de fin de cycle de Mater en physique. Université EL Hadj Lakhdar BATNA* (2011).

[129] *Os de seiche : définition*. URL : https://www.aquaportail.com/definition-7231-os-de-seiche.html.

[130] *L’os de seiche : quel intérêt pour les oiseaux ?* URL : https://www.culture-generale.fr/divers/3731-los-de-seiche-quel-interet-pour-les-oiseaux.

[131] M-T HINCKE et al. “Structure, propriétés et minéralisation de la coquille de l’œuf : rôle de la matrice organique dans le contrôle de sa fabrication”. In : *INRA Productions Animales* 23.2 (2010), p. 143-154.

[132] A mes sœurs SELSABIL et A WISSAL. “Dédicace”. In : ().

[133] *Créée par trois étudiants, la startup Circul’EGG valorise les coquilles d’œufs*. URL : https://www.carenews.com/fr/news/creee-par-trois-etudiants-la-startup-circul-egg-valorise-les-coquilles-d-oeufs.

[134] *Palmier du Mexique*. URL : https://www.aujardin.info/plantes/washingtonia-robusta.php.

[135] Maria C STRANO et al. “Advance in citrus postharvest management : diseases, cold storage and quality evaluation”. In : *Citrus pathology* 10 (2017), p. 66518.

[136] *purepox*. URL : https://purepox.net/.

[137] Asma Fettah. "Étude phytochimique et évaluation de l'activité biologique (antioxydante-antibactérienne) des extraits de la plante Teucrium polium L. sous espèce Thymoıdes de la région Beni Souik, Biskra". Thèse de doct. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, 2019.

[138] Youssef Habibi. "Contribution à l'étude morphologique, ultrastructurale et chimique de la figue de barbarie. Les polysaccharides pariétaux : charactérisation et modification chimique". Thèse de doct. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2004.

[139] Alloui Lina Achour Achouak. "Elaboration et caractérisation des matériaux composites polyéthylène PE/Farine de bois". In : ().

[140] Houria LADJABI. "Etude Expérimentale du Comportement Mécanique des Polymères". In : *Université Badji Mokhtar-Annaba* (2011).

[141] Chahira Amrane et Djamel Hamana. "Etude des réactions de précipitation continue et des propriétés mécaniques des alliages à base d'aluminium." Thèse de doct. Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2018.

[142] Abir Berkouk. "Etude des propriétés thermiques, mécaniques et dynamiques mécaniques de composites à base de polymères thermodurcissables". Thèse de doct. Université de mohamed kheider biskra, 2022.

[143] Amraoui Samir. "Effet du traitement de surface sur les propriétés physico-chimique de composite PVC". In : ().

[144] P Coimbra et al. "Preparation and chemical and biological characterization of a pectin/chitosan polyelectrolyte complex scaffold for possible bone tissue engineering applications". In : *International Journal of Biological Macromolecules* 48.1 (2011), p. 112-118.

[145] Hajer Chakroun. "Préparation, étude du matériau Chitosane et son application dans le domaine des biocapteurs". In : (2020).

[146] Moacir Fernandes Queiroz et al. "Does the use of chitosan contribute to oxalate kidney stone formation ?" In : *Marine drugs* 13.1 (2014), p. 141-158.

[147] Asma El Oudiani, Slah Msahli et Faouzi Sakli. "In-depth study of agave fiber structure using Fourier transform infrared spectroscopy". In : *Carbohydrate polymers* 164 (2017), p. 242-248.

[148] Dasong Dai et Mizi Fan. "Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourier-transform infrared spectroscopy". In : *Vibrational Spectroscopy* 55.2 (2011), p. 300-306.

[149] MA AlMaadeed et al. "Characterization of untreated and treated male and female date palm leaves". In : *Materials & Design* 43 (2013), p. 526-531.

[150] R Bodirlau et CA Teaca. “Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analysis of lignocellulose fillers treated with organic anhydrides”. In : *Rom. J. Phys* 54.1-2 (2009), p. 93-104.

[151] FZ Arrakhiz et al. “Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers : Impact of chemical treatments”. In : *Materials & Design* 37 (2012), p. 379-383.

[152] Tao Yu et al. “Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly (lactic acid)/ramie composites”. In : *Composites part a : applied science and manufacturing* 41.4 (2010), p. 499-505.

[153] PA Sreekumar et al. “Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding”. In : *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 40.11 (2009), p. 1777-1784.

[154] Ana Espert, Francisco Vilaplana et Sigbritt Karlsson. “Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties”. In : *Composites Part A : Applied science and manufacturing* 35.11 (2004), p. 1267-1276.

[155] Feng Zhou, Guangxu Cheng et Bo Jiang. “Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers”. In : *Applied Surface Science* 292 (2014), p. 806-812.

[156] E Franco-Marquès et al. “Influence of coupling agents in the preparation of polypropylene composites reinforced with recycled fibers”. In : *Chemical engineering journal* 166.3 (2011), p. 1170-1178.

[157] Çağlayan AÇIKGÖZ et Zakir POYRAZ. “Extraction and characterization of pectin obtained from quince (Cydonia vulgaris pers.)” In : *Journal of Science and Technology of Dumlupınar University* 012 (2006), p. 27-34.

[158] Vania Urias-Orona et al. “A novel pectin material : extraction, characterization and gelling properties”. In : *International journal of molecular sciences* 11.10 (2010), p. 3686-3695.

[159] Ouiza MME SEBAOUI. “Modélisation et optimisation de l’extraction de la pectine à partir du zeste de citron et de son utilisation dans l’encapsulation des composés phénoliques des margines de l’industrie oléicole”. Thèse de doct. Université de Tizi Ouzou-Mouloud Mammeri, 2018.

[160] Anizah Kalam et al. “Fatigue behaviour of oil palm fruit bunch fibre/epoxy and carbon fibre/epoxy composites”. In : *Composite structures* 71.1 (2005), p. 34-44.

[161] Gorkem Gedik. “Extraction of new natural cellulosic fiber from Trachelospermum jasminoides (star jasmine) and its characterization for textile and composite uses”. In : *Cellulose* 28 (2021), p. 6899-6915.

[162] Ming Liu et al. “Effect of pectin and hemicellulose removal from hemp fibres on the mechanical properties of unidirectional hemp/epoxy composites”. In : *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing* 90 (2016), p. 724-735.

[163] Sushanta K Sahoo, Smita Mohanty et Sanjay K Nayak. “Mechanical, thermal, and interfacial characterization of randomly oriented short sisal fibers reinforced epoxy composite modified with epoxidized soybean oil”. In : *Journal of Natural Fibers* 14.3 (2017), p. 357-367.

[164] AV Ratna Prasad et K Mohana Rao. “Mechanical properties of natural fibre reinforced polyester composites : Jowar, sisal and bamboo”. In : *Materials & Design* 32.8-9 (2011), p. 4658-4663.

[165] Xi Peng et al. “Properties of natural fiber composites made by pultrusion process”. In : *Journal of Composite Materials* 46.2 (2012), p. 237-246.

[166] Mohd Suzeren Jamil, Ishak Ahmad et Ibrahim Abdullah. “Effects of rice husk filler on the mechanical and thermal properties of liquid natural rubber compatibilized high-density polyethylene/natural rubber blends”. In : *Journal of Polymer Research* 13 (2006), p. 315-321.

[167] C Ekwedigwe, K Nnakwo et C Nwambu. “Viscoelastic properties of alkaline treated walnut shell/rice straw fiber/epoxy biocomposite”. In : *J Civil Eng Environ Sci* 9.1 (2023), p. 009-013.

[168] Chidume Nwambu, Colin Robert et Parvez Alam. “Tensile behaviour of unaged and hygrothermally aged discontinuous Bouligand structured CFRP composites”. In : *Oxford Open Materials Science* 3.1 (2023), itac016.

[169] Kamel Garet et al. “Caractérisations thermiques et structurelles des matériaux composites à base d’une matrice époxy-amine et fibres naturelles.” Thèse de doct. université Abderahmane Mira Bejaia, 2021.