



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

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Chimie des Matériaux

Réf. : ...CH10.....

Présenté et soutenu par :
CHERIET Samiha

Le :

Impact des agents de couplage et des charges renforçantes dérivées du grignon d'olive sur les propriétés des composites époxy

Une approche pour des matériaux composites écologiques et durables

Jury :

Mr	MEGHEZZI Ahmed	Pr	Université de Biskra	Président
Mlle	BOUSSEHEL Hamida	Dr	Université de Biskra	Encadreur
Mlle	LARAOUI Habiba	Dr	Université de Biskra	Examinatrice

Année universitaire : **2023-2024**

REMERCIEMENTS

Nous remercions avant tout le Bon Dieu de nous avoir donné le savoir et la faculté de pouvoir pour suivre nos études.

Nous souhaitons adresser nos remerciements les plus sincères à notre promotrice Dr. BOUSSEHEL Hamida qui nous a permis de bénéficier de la qualité de son encadrement, les conseils qu'elle nous a prodigués, la patience et la confiance qu'elle nous a témoignée.

Nos vifs remerciements vont au Pr MEGHEZZI Ahmed d'avoir accepté la présidence du jury, nous tenons compte à exprimer toute nos reconnaissances à Dr LARAOUI Habiba qui nous a fait l'honneur d'examiner notre travail, leur regards critiques ne sauront que rehausser le niveau de notre savoir-faire.

Nous exprimons nos sincères gratitude et remerciements au Mlle ALOUI Lina et Mr OUAAZ ABBES pour leurs disponibilités et leurs précieuses aides pour l'extraction chimique, modification, élaboration et la caractérisation de nos composites élaborées.

Nous exprimons bien entendu nos remerciements les plus sincères pour tout l'ensemble du personnel de l'Enterprise Nationale des Industries des Câbles Biskra (ENICAB) pour leurs accueils et leurs aides. Nous tenons à remercier aussi tous les membres du laboratoire de chimie de l'université de Biskra pour leurs disponibilités et leurs précieuses aide, ainsi que l'ensemble des ingénieurs du laboratoire de département de génie mécanique à la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Biskra, pour leurs disponibilités et ces précieuses aides pour la caractérisation de nos composites élaborées.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	5
LISTE DES TABLEAUX.....	7
INTRODUCTION GENERALE	9
CHAPITRE I : ÉTAT DES LIEUX DES BIOCOMPOSITES.....	12
I.1 DEFINITIONS ET TOPOLOGY DES BIOCOMPOSITES.....	12
I.1.1 Définition.....	12
I.1.2 Typologies des biocomposites	13
I.1.2.a Nature de la matrice.....	13
I.1.2.b Nature du renfort.....	13
I.1.2.c Forme des renforts	13
I.1.2.d Application finale	13
I.2 MATERIAUX DE RENFORT ET MATRICES BIOSOURCEES.....	14
I.2.1 Matériaux de renfort	14
I.2.1.a Fibres naturelles.....	14
I.2.1.b Particules naturelles	14
I.2.2 Matrices biosourcées.....	14
I.2.2.a Polylactide (PLA)	15
I.2.2.b Polyhydroxyalcanoates (PHA)	15
I.2.2.c Résines époxy biosourcées	16
I.3 PROPRIETES DES BIOCOMPOSITES	17
I.3.1 Propriétés mécaniques	17
I.3.2 Propriétés thermiques	18
I.3.3 Propriétés environnementales	18
I.4 APPLICATIONS DES BIOCOMPOSITES	18
I.4.1 Industrie automobile	18
I.4.2 Construction.....	19
I.4.3 Emballage	19
I.4.4 Produits de consommation.....	19
I.4.5 Aéronautique et spatial	20
I.4.6 Biomatériaux médicaux	20

REFERENCES.....	21
CHAPITRE II : ELABORATION CARACTERISATION DES BIOCOMPOSITES...25	
II.1 MATERIAUX UTILISE	25
II.1.1 Résine époxy	25
II.1.2 (3-Mercatopropyl) trimethoxy-silane.....	25
II.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES	26
II.2.1 Préparation de fibre de grignon d'olive.....	26
II.2.2 Préparation de biocharbon à partir de fibre de grignon d'olive (pyrolyse).....	26
II.2.3 Modification chimique par un agent de couplage	27
II.2.4 Elaboration des composites.....	27
II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION.....	28
II.3.1 Analyse spectrale par IRTF.....	28
II.3.2 Diffraction des rayons X	29
II.3.3 Microscope électronique à balayage	29
II.3.5 Test d'absorption d'eau.....	30
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	32
III.1 CARACTERISATION DE LA CHARGE DE RENFORCEMENT.....	32
III.1.1 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier	32
I.4.7 Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	35
I.4.8 Analyse par microscope électronique à balayage	36
I.5 CARACTERISATION DES COMPOSITES.....	38
I.5.1 Caractérisation Morphologique (MEB).....	38
I.5.2 Test de la dureté Shore.....	40
I.5.3 Test d'absorption d'eau	41
REFERENCES.....	43
CONCLUSION GENERALE	47

Liste des Figures

Figure I.1: Conversion de la biomasse en composites [4].....	12
Figure I.2: Voie de synthèse du poly(acide lactique) [15]	15
Figure I.3: Structure générale du poly(hydroxyalcanoate) [15]	16
Figure I.4: Classifications des différents polymères biodégradables [15].....	16
Figure I.5: Pièces automobiles fabriquées à partir de composites polymères [26].....	19
Figure I.6: Profilé (a) et toiture (b) en composites de bambou à renfort thermoplastique [27].....	19
Figure I.7: Les différentes prothèses du corps humain.....	20
Figure II.1: Structure chimique de (3-Mercatopropyl) trimethoxy-silane.....	26
Figure II.2: Préparation de biocharbon par procédé de pyrolyse.....	27
Figure II.3 : Préparation de biocharbon après pyrolyse.....	27
Figure II.4 : Préparation des composites	28
Figure II.5: Spectrophotomètre Agilent Cary 630 FTIR.....	29
Figure II.6: Duromètre utilisé.....	30
Figure III.1: Spectre FTIR des fibres de grignon d'olive non traitées (FNT), traitées par l'agent de couplage silane (FTS), biochar non modifié (BNT), biochar modifié par silane (BTS)	32
Figure III.2: Spectre FTIR des fibres de grignon d'olive non traitée (FNT), traitées par l'agent de couplage silane (FTS) de la région $2600-1500\text{ cm}^{-1}$	33
Figure III.3: Spectre FTIR des fibres de biochar non traitée (BNT), traitée par l'agent de couplage silane (BTS) de la région : (a) $2600-2500\text{ cm}^{-1}$, (b) $2400-800\text{ cm}^{-1}$	34
Figure III.4: Diagrammes de diffraction des rayons X des fibres de grignon d'olive non traitées (FNT), traitées par l'agent de couplage silane (FTS), biochar non modifié (BNT), biochar modifié par silane (BTS).....	35

Figure III.5: Micrographies MEB des fibres de grignon d'olive non traitée (a), traitée par l'agent de couplage silane (b)	36
Figure III.6: Micrographies MEB du biochar ; (a, b) non modifié (BNT), (c, d) modifié par silane (BTS)	37
Figure III.7: Micrographies MEB des composites d'époxy : (a) matrice à 100 wt % (EP ₁₀₀), (b) renforcée par 10 wt% de fibres de grignon d'olive non traités à (EP/FNT ₁₀); (c) renforcée par 10 wt% par fibres traité par agent silane (EP/FTST ₁₀).....	39
Figure III.8: Micrographies MEB des composites d'époxy : (a) renforcée par 10 wt% du biochar non traités (EP/BNT ₁₀); (b) renforcée par 10 wt% par le biochar traité par agent silane (EP/BTST ₁₀)	40
Figure III.9: Dureté Shore des composites d'époxy renforcés par fibre de grignon d'olive et biochar traité et non traité par (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane à 5 et 10 wt%	41
Figure III.10: Absorption d'eau des composites d'époxy renforcés par fibre de grignon d'olive et biochar traité et non traité par (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane à 5 wt%	42
Figure III.11: Absorption d'eau des composites d'époxy renforcés par fibre de grignon d'olive et biochar traité et non traité par (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane à 10 wt%	42

.

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Propriétés mécaniques des fibres naturelles et autres [18–21].....	17
Tableau II.2: Composition des différentes formulations.....	28

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs décennies, les matériaux composites suscitent un intérêt croissant dans de nombreux secteurs industriels, de par leurs propriétés mécaniques remarquables combinées à leur faible densité. L'association synergique de différents constituants au sein d'un composite permet en effet d'obtenir des caractéristiques spécifiques, bien supérieures à celles qu'auraient les matériaux constitutifs pris séparément.

Qu'il s'agisse de composites à matrice organique, céramique ou métallique, renforcés par des fibres continues, des fibres courtes ou des particules, ces matériaux d'ingénierie avancés offrent aujourd'hui de larges perspectives pour la conception de structures légères et hautes performances. Leur développement représente ainsi un enjeu technologique et économique majeur dans des domaines aussi variés que les transports, l'aéronautique, les énergies renouvelables, le bâtiment ou encore les équipements sportifs.

Cependant, face aux défis environnementaux actuels, l'émergence de composites biosourcés, à base de matériaux issus de ressources renouvelables, constitue une évolution incontournable. Combinant avantages techniques et respect de l'environnement, ces biocomposites ouvrent la voie vers une nouvelle génération de matériaux éco-responsables pour un avenir plus durable.

Ce projet de fin d'études se propose d'explorer en profondeur l'univers des matériaux composites, en abordant leurs principes fondamentaux, leur grande diversité de constituants et d'architectures, ainsi que leurs procédés d'élaboration et leurs multiples champs d'application actuels et à venir.

Afin d'atteindre tous les objectifs mentionnés ci-dessus, le renforcement de résine époxy par les fibres végétales de grignon d'olive et biocharbon a été proposé, axé sur l'obtention de produits à haute valeur ajoutée, qui pourraient ensuite être utilisés pour obtenir d'autres matériaux polymères aux performances avancées.

Pour une étude détaillée et approfondie, ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- Le chapitre I ; sera consacré aux généralités et aux concepts théoriques concernant le monde des biocomposites, des matériaux innovants qui révolutionnent l'industrie des matériaux en intégrant des éléments naturels dans des matrices polymères pour créer des produits plus respectueux de l'environnement. Nous examinons les différentes catégories de biocomposites, des matrices aux renforts, en passant par leur classification par application finale.

- Le chapitre II ; est la partie expérimentale qui présente les matériaux utilisées, un protocole expérimental pour la modification chimique de la charge cellulosique et les processus de mise en œuvre pour l'élaboration des composites à base de résine époxy. En plus la caractérisation des biocomposites, en détaillant les méthodes utilisées pour étudier leurs composants et leurs propriétés, ainsi que les techniques d'analyse utilisées pour évaluer la structure et les performances des composites finis.
- Le dernier chapitre sera consacré à la présentation et discussion de nos résultats obtenus.

Enfin, la conclusion générale résume les résultats de base obtenus au cours de cette étude.

CHAPITRE I
ÉTAT DES LIEUX DES
BIOCOMPOSITES

CHAPITRE I : ÉTAT DES LIEUX DES BIOCOMPOSITES

I.1 DEFINITIONS ET TOPOLOGY DES BIOCOMPOSITES

I.1.1 Définition

Les biocomposites sont des matériaux composites constitués d'une matrice et d'un renfort, tous deux dérivés de sources naturelles. Contrairement aux composites traditionnels, qui utilisent souvent des matrices polymères à base de pétrole et des fibres synthétiques, les biocomposites intègrent des composants renouvelables et biodégradables, ce qui réduit leur impact environnemental tout au long de leur cycle de vie

[1, 2].

Les biocomposites sont de plus en plus populaires en raison de la prise de conscience croissante des enjeux environnementaux et de la nécessité de développer des matériaux plus durables et respectueux de l'environnement. Leur utilisation permet de réduire la dépendance aux ressources fossiles, de diminuer les émissions de gaz à effet de serre, et de promouvoir l'économie circulaire [3].

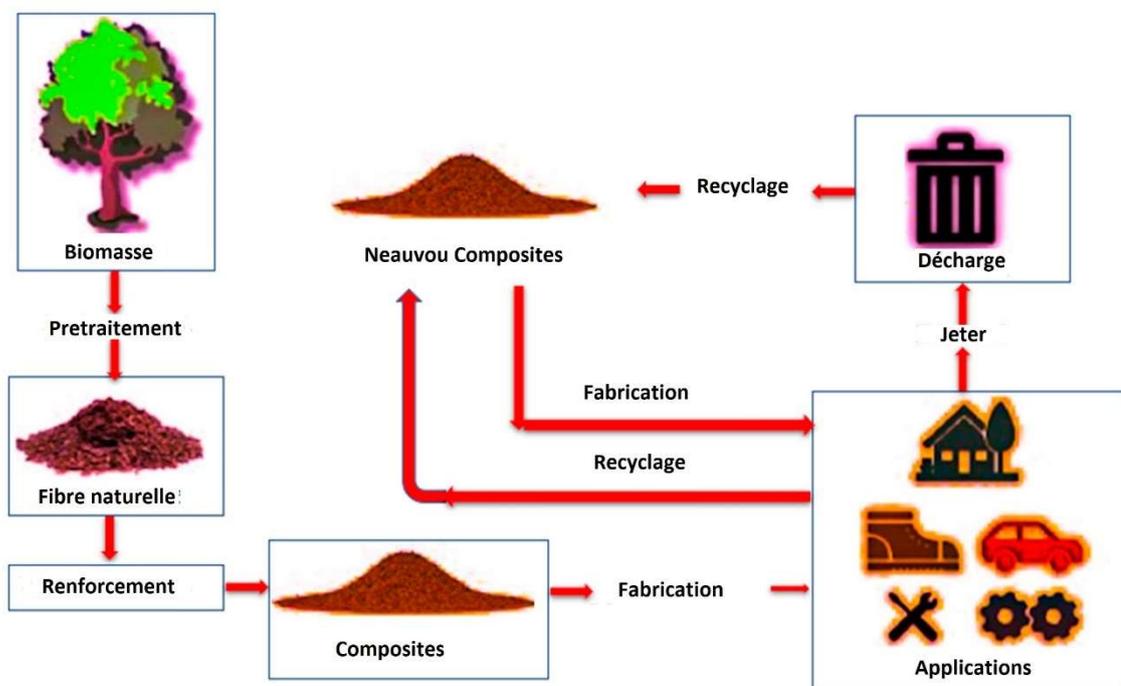


Figure I.1: Conversion de la biomasse en composites [4]

I.1.2 Typologies des biocomposites

Les biocomposites peuvent être classés selon plusieurs critères :

I.1.2.a Nature de la matrice

- Matrices polymères naturelles : Ces matrices sont directement extraites de matières premières renouvelables. Par exemple, les polyesters naturels, les polyhydroxyalcanoates (PHA), et certains polyuréthanes naturels. Ils sont souvent biodégradables et peuvent être compostés après usage [5, 6].
- Matrices polymères synthétiques biosourcées : Bien qu'ils soient produits par des procédés chimiques, ces polymères sont dérivés de matières premières renouvelables. Le polylactide (PLA) et certaines résines époxy biosourcées en sont des exemples. Ils offrent une bonne combinaison de durabilité et de performance mécanique [6].

I.1.2.b Nature du renfort

- Fibres naturelles : Les fibres végétales comme le lin, le chanvre, le jute, et le sisal sont largement utilisées en raison de leur disponibilité, leur coût relativement bas, et leurs bonnes propriétés mécaniques. Ces fibres sont également biodégradables et contribuent à la réduction de l'empreinte carbone des matériaux composites [7].
- Particules naturelles : Les charges telles que le grignon d'olive, la coque de noix, et la paille de riz sont utilisées comme renforts pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des matrices polymères [8].

I.1.2.c Forme des renforts

- Fibres courtes : Utilisées dans les procédés de moulage par injection et de compression, elles permettent une dispersion homogène dans la matrice, améliorant ainsi la résistance et la rigidité du composite [9].
- Fibres longues : Utilisées dans les procédés de stratification et de tissage, elles offrent des performances mécaniques supérieures, notamment en termes de résistance à la traction et de module de Young [10, 11].

I.1.2.d Application finale

- Biocomposites structurels : Destinés à des applications nécessitant de hautes performances mécaniques, ces biocomposites sont souvent utilisés dans l'industrie automobile, la construction, et l'aérospatiale.
- Biocomposites fonctionnels : Utilisés pour des applications spécifiques telles que les emballages, les matériaux isolants, et les produits de consommation courante.

I.2 MATERIAUX DE RENFORT ET MATRICES BIOSOURCEES

I.2.1 Matériaux de renfort

I.2.1.a Fibres naturelles

Les fibres naturelles proviennent principalement des plantes, et leur utilisation dans les biocomposites offre plusieurs avantages en termes de performance et d'environnement. Les fibres végétales contiennent principalement de la cellulose, de l'hémicellulose, et de la lignine, ce qui leur confère une combinaison unique de légèreté, de rigidité et de résistance [3, 12].

- Fibres de lin : Les fibres de lin sont très appréciées pour leur haute résistance à la traction, leur faible densité, et leur capacité à être cultivées de manière durable. Elles sont utilisées dans des applications nécessitant des matériaux légers et robustes.
- Fibres de chanvre : Le chanvre offre une rigidité et une résistance comparables au lin, avec l'avantage supplémentaire d'être une culture à croissance rapide et nécessitant peu d'intrants chimiques.
- Fibres de jute : Bien que moins résistantes que le lin et le chanvre, les fibres de jute sont économiques et largement disponibles, ce qui les rend attrayantes pour des applications à moindre coût [1, 8, 13].
- Fibres de sisal : Utilisées principalement dans les composites pour des applications de renforcement modéré, les fibres de sisal sont rigides et offrent une bonne adhérence avec les matrices polymères [1].

I.2.1.b Particules naturelles

- Grignon d'olive : Sous-produit de l'extraction de l'huile d'olive, le grignon d'olive est riche en lignine et en cellulose. Il est utilisé comme charge renforçante pour améliorer la rigidité et la stabilité thermique des composites [14].

- Coque de noix : Les coques de noix, après broyage, sont incorporées dans les matrices polymères pour augmenter la résistance mécanique et la dureté des biocomposites.

- Paille de riz : Abondante et économique, la paille de riz est utilisée comme charge pour réduire le coût des composites et améliorer leurs propriétés de renforcement [13].

I.2.2 Matrices biosourcées

Les matrices biosourcées sont dérivées de ressources renouvelables et peuvent être conçues pour être biodégradables. Elles jouent un rôle crucial dans les biocomposites en liant les matériaux de renfort et en transmettant les contraintes mécaniques.

I.2.2.a Polylactide (PLA)

Le PLA est un polymère thermoplastique biosourcé, dérivé de l'acide lactique obtenu par fermentation de sources renouvelables telles que le maïs, la canne à sucre, et la betterave. Le PLA est biodégradable, compostable, et offre de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Il est couramment utilisé dans les applications d'emballage, les produits de consommation, et les biomatériaux médicaux [5].

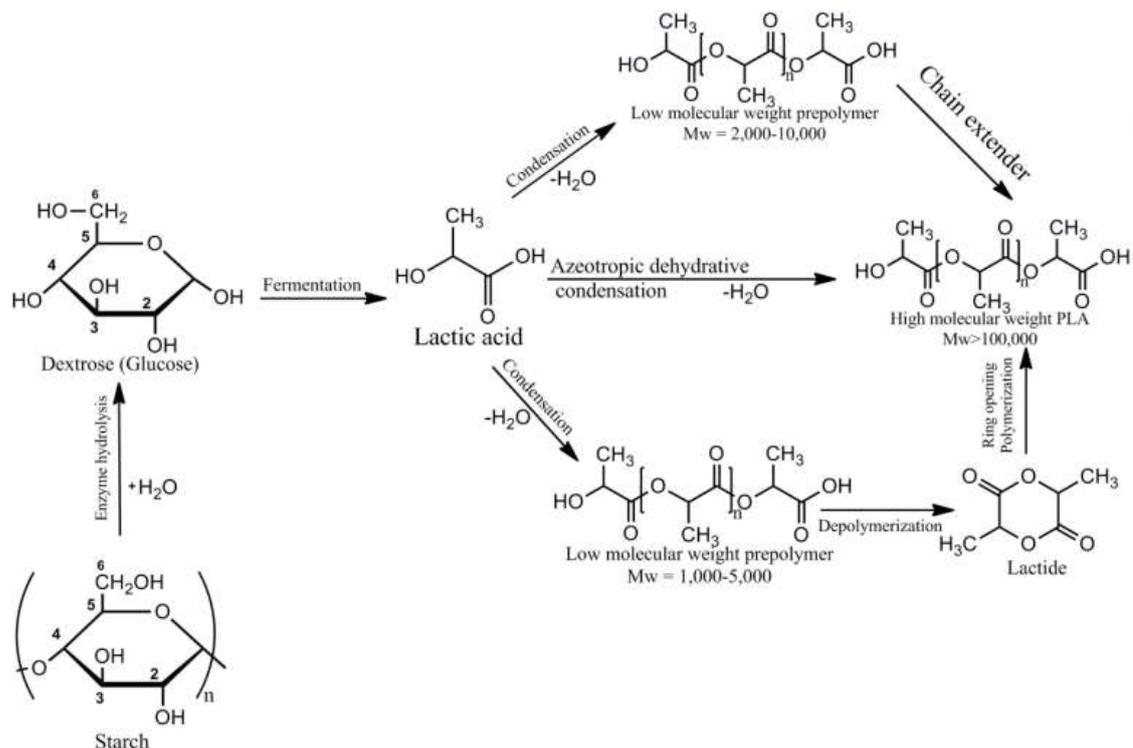
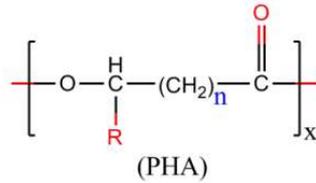


Figure I.2: Voie de synthèse du poly(acide lactique) [15]

I.2.2.b Polyhydroxyalcanoates (PHA)

Les PHA sont une famille de polyesters produits par des bactéries à partir de matières premières renouvelables. Ils sont entièrement biodégradables et présentent de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Les PHA sont utilisés dans des applications allant des emballages alimentaires aux dispositifs médicaux biodégradables [15].



$x = 100-30000$

PHA

$n = 1$	$R = H$	Poly(3-hydroxypropionate)	(P3HP)
	$R = \text{methyl}$	Poly(3-hydroxybutyrate)	(P3HB)
	$R = \text{ethyl}$	Poly(3-hydroxyvalerate)	(P3HV)
	$R = \text{propyl}$	Poly(3-hydroxyhexanoate)	(P3HHx)
	$R = \text{pentyl}$	Poly(3-hydroxyoctanoate)	(P3HO)
	$R = \text{nonyl}$	Poly(3-hydroxydodecanoate)	(P3HDD)
$n = 2$	$R = H$	Poly(4-hydroxybutyrate)	(P4HB)
$n = 3$	$R = H$	Poly(5-hydroxyvalerate)	(P5HV)

Figure I.3: Structure générale du poly(hydroxyalcanoate) [15]

I.2.2.c Résines époxy biosourcées

Les résines époxy biosourcées sont formulées à partir de ressources naturelles comme les huiles végétales. Elles conservent les excellentes propriétés mécaniques et de résistance chimique des résines époxy traditionnelles tout en réduisant leur empreinte carbone. Elles sont utilisées dans des applications structurelles nécessitant une haute performance mécanique.

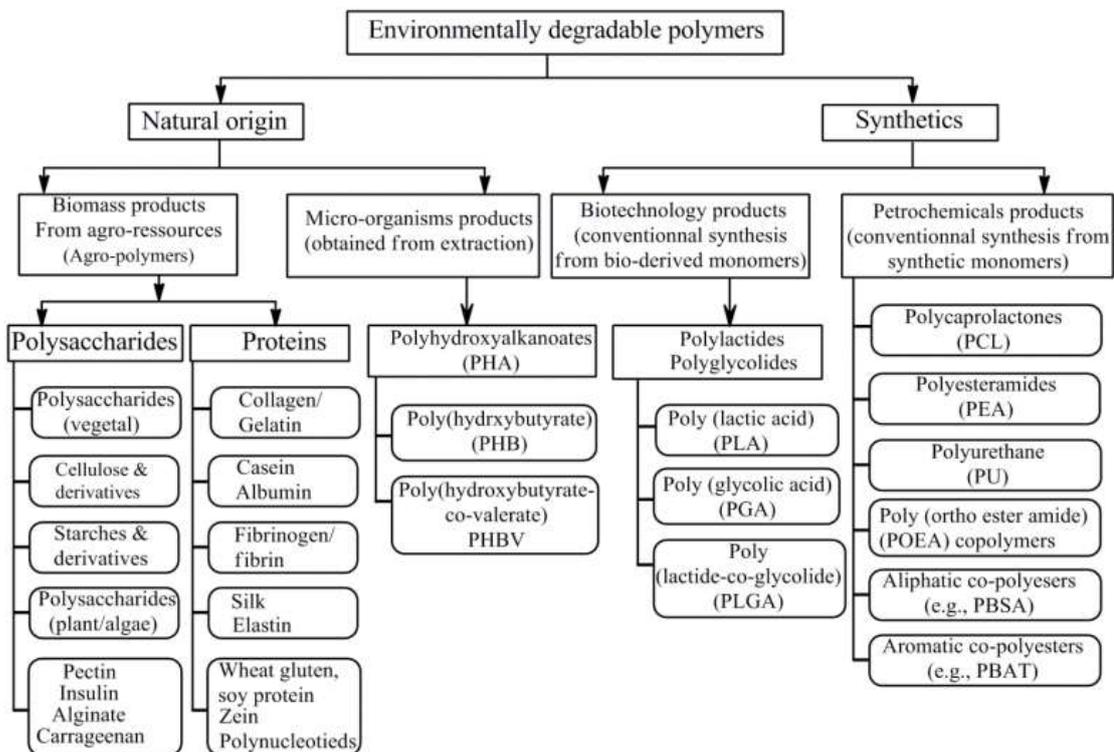


Figure I.4: Classifications des différents polymères biodégradables [15]

I.3 PROPRIETES DES BIOCOMPOSITES

I.3.1 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des biocomposites sont fortement influencées par la nature et la forme des renforts ainsi que par la qualité de l'interface entre la matrice et les renforts [16]. Les principaux paramètres mécaniques incluent :

- Résistance à la traction : Les biocomposites renforcés de fibres naturelles bien alignées peuvent atteindre des résistances à la traction comparables à celles des composites traditionnels.
- Module de Young : La rigidité des biocomposites dépend de la proportion de fibres et de leur orientation. Les fibres longues et bien dispersées dans la matrice offrent un module de Young élevé [17].
 - Résistance à l'impact : Les biocomposites ont généralement une résistance à l'impact inférieure à celle des composites renforcés de fibres synthétiques, mais cette propriété peut être améliorée par un traitement approprié des fibres et une bonne compatibilité entre la matrice et les renforts.

Tableau I.1: Propriétés mécaniques des fibres naturelles et autres [18–21]

Type de fibre	Module d'élasticité [GPa]	Résistance à la traction [MPa]	Densité [g cm ⁻³]
Chanvre	35–65	690	1.5
Lin	30–70	400–1000	1.4
Jute	25–50	210–750	1.3
Kénaif	53	925	1.4
Sisal	10–20	125–800	1.5
Coco	5	180	1.3–1.5
Bamboo	12–16	150–220	0.8–1.1
Coton	6–12	300–480	1.6
Carbone	275–500	3300–4000	1.4–1.7
Verre	65	2200–3550	2.5

I.3.2 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques des biocomposites varient selon la nature des renforts et des matrices :

- Conductivité thermique : Les biocomposites ont une conductivité thermique généralement inférieure à celle des composites synthétiques, ce qui les rend utiles pour des applications nécessitant une bonne isolation thermique [22]
- Stabilité thermique : La stabilité thermique des biocomposites dépend de la dégradation thermique des fibres naturelles et de la matrice. Les traitements thermiques et chimiques des fibres peuvent améliorer la stabilité thermique des composites [16].

I.3.3 Propriétés environnementales

Les biocomposites offrent plusieurs avantages environnementaux :

- Réduction des émissions de CO₂ : Les matériaux biosourcés capturent du CO₂ lors de leur croissance, contribuant ainsi à la réduction de l’empreinte carbone des biocomposites.
- Biodégradabilité : De nombreux biocomposites sont biodégradables et compostables, ce qui réduit les déchets plastiques et la pollution environnementale [5, 23].
- Renouvelabilité : Les ressources utilisées pour produire les biocomposites sont renouvelables, contrairement aux ressources fossiles utilisées pour les composites traditionnels [24, 25].

I.4 APPLICATIONS DES BIOCOMPOSITES

I.4.1 Industrie automobile

Les biocomposites sont de plus en plus utilisés dans l’industrie automobile pour la fabrication de pièces intérieures telles que les tableaux de bord, les panneaux de porte, et les consoles centrales. Leur légèreté contribue à la réduction du poids des véhicules, ce qui améliore l’efficacité énergétique et réduit les émissions de CO₂ [2, 26].



Figure I.5: Pièces automobiles fabriquées à partir de composites polymères [26]

I.4.2 Construction

Dans le secteur de la construction, les biocomposites sont utilisés pour fabriquer des matériaux de construction comme les panneaux de particules, les revêtements, et les isolants. Leur bonne isolation thermique et acoustique, combinée à leur durabilité, en fait des choix attrayants pour les constructions écologiques [27].



Figure I.6: Profilé (a) et toiture (b) en composites de bambou à renfort thermoplastique [27]

I.4.3 Emballage

Les biocomposites sont utilisés pour produire des matériaux d'emballage biodégradables, contribuant à la réduction des déchets plastiques. Les emballages alimentaires, les films de protection, et les matériaux de remplissage sont quelques-unes des applications courantes [2, 13].

I.4.4 Produits de consommation

Les biocomposites trouvent des applications dans la fabrication de produits de consommation tels que les meubles, les équipements de sport, et les appareils électroniques. Leur esthétique naturelle, leur

légèreté, et leur rigidité en font des matériaux de choix pour des produits durables et respectueux de l'environnement.

I.4.5 Aéronautique et spatial

Bien que moins courants que dans d'autres secteurs, les biocomposites commencent à être explorés pour des applications dans l'aéronautique et le spatial. Leur potentiel à réduire le poids des composants tout en maintenant des performances mécaniques élevées est particulièrement attrayant pour ces industries où la légèreté est cruciale [28].

I.4.6 Biomatériaux médicaux

Les biocomposites sont également utilisés dans le domaine médical pour fabriquer des dispositifs biodégradables tels que des sutures, des implants temporaires, et des systèmes de libération de médicaments. Leur biocompatibilité et leur capacité à se dégrader de manière contrôlée en font des matériaux idéaux pour ces applications [29].



Figure I.7: Les différentes prothèses du corps humain

REFERENCES

- [1] TG, Y.G., Ballupete Nagaraju, S., Puttegowda, M., Verma, A., Rangappa, S.M., Siengchin, S.: Biopolymer-based composites: an eco-friendly alternative from agricultural waste biomass. *Journal of Composites Science* 7(6), 242 (2023) <https://doi.org/10.3390/jcs7060242>
- [2] Kashytskyi, V., Sadova, O., Malets, V.: PROPERTIES AND FORMATION TECHNOLOGY OF GLUTINOUS BIOCOMPOSITE MATERIALS. International Science Group, (2023). <https://doi.org/10.46299/979-8-88955-328-1>
- [3] De, S., James, B., Ji, J., Wasti, S., Zhang, S., Kore, S., Tekinalp, H., Li, Y., Ureña-Benavides, E.E., Vaidya, U., *et al.*: Biomass-derived composites for various applications. In: *Advances in Bioenergy* vol. 8, pp. 145–196. Elsevier, ??? (2023). <https://doi.org/10.1016/bs.aibe.2023.01.001>
- [4] Zhao, X., Copenhaver, K., Wang, L., Korey, M., Gardner, D.J., Li, K., Lamm, M.E., Kishore, V., Bhagia, S., Tajvidi, M., *et al.*: Recycling of natural fiber composites: Challenges and opportunities. *Resources, Conservation and Recycling* 177, 105962 (2022) <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105962>
- [5] Kumar, D.P., Nair, A.S., Balakrishnan, P., Gopi, S.: Biopolymers from renewable sources. In: *Handbook of Biopolymers*, pp. 27–56. Springer, (2023). https://doi.org/10.1007/978-981-19-0710-4_2
- [6] Singh, S.: *Biopolymers Towards Green and Sustainable Development*. Bentham Science Publishers, ??? (2022). <https://doi.org/10.2174/97898150793021220101>
- [7] AlHarmoodi, K.M., Idrisi, A.H., Mourad, A.H.I.: A recent trend in the natural fiber polymer composites: An overview. In: *2022 Advances in Science and Engineering Technology International Conferences (ASET)*, pp. 1–5 (2022). <https://doi.org/10.1109/ASET53988.2022.9735113>. IEEE
- [8] Sultana, N., Hasan, M., Habib, A., Saifullah, A., Azim, A.Y.M.A., Alimuzzaman, S., Sarker, F.: Short jute fiber preform reinforced polypropylene thermoplastic composite: Experimental investigation and its theoretical stiffness prediction. *ACS omega* 8(27), 24311–24322 (2023) <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c01533>
- [9] Jia, D., He, P., Wang, M., Yan, S., Jia, D., He, P., Wang, M., Yan, S.: Short carbon fiber (c sf)reinforced geopolymer matrix composites. *Geopolymer and Geopolymer Matrix Composites*, 179–241 (2020) https://doi.org/10.1007/978-981-15-9536-3_6
- [10] Xavier, S.: Long fiber reinforced composites. *Thermoplastic Polymer Composites: Processing, Properties, Performance, Applications and Recyclability*, 369–477 (2022) <https://doi.org/10.1002/9781119865544.ch4>
- [11] Kim, Y., Park, O.O.: Effect of fiber length on mechanical properties of injection molded longfiber-reinforced thermoplastics. *Macromolecular Research* 28, 433–444 (2020) <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8056-6>

- [12] Ferrari, F., Striani, R., Fico, D., Alam, M.M., Greco, A., Esposito Corcione, C.: An overview on wood waste valorization as biopolymers and biocomposites: Definition, classification, production, properties and applications. *Polymers* 14(24), 5519 (2022) <https://doi.org/10.3390/polym14245519>
- [13] Banerjee, C., Datta, D., Mohanty, S., Samanta, S., Halder, G.: Development of rice starch/recycled polypropylene biocomposites with jute waste nanofiber-based filler. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 33, 101101 (2023) <https://doi.org/10.1016/j.scp.2023.101101>
- [14] Al-Ghouti, M.A., Dib, S.S.: Utilization of nano-olive stones in environmental remediation of methylene blue from water. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 18, 63–77 (2020) <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00438->
- [15] Gurunathan, T., Mohanty, S., Nayak, S.K.: A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 77, 1–25 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007>
- [16] Li, Y., Susan Sun, X.: Mechanical and thermal properties of biocomposites from poly (lactic acid) and dds. *Journal of Applied Polymer Science* 121(1), 589–597 (2011) <https://doi.org/10.1002/app.33681>
- [17] Chan, C.M., Pratt, S., Laycock, B.: Effects of natural weathering on aesthetics, thermal and mechanical properties of completely biodegradable composites. In: *Aging Effects on Natural Fiber-Reinforced Polymer Composites: Durability and Life Prediction*, pp. 173–188. Springer, (2022). https://doi.org/10.1007/978-981-16-8360-2_10
- [18] Ramachandran, A., Mavinkere Rangappa, S., Kushvaha, V., Khan, A., Seingchin, S., Dhakal, H.N.: Modification of fibers and matrices in natural fiber reinforced polymer composites: A comprehensive review. *Macromolecular rapid communications* 43(17), 2100862 (2022) <https://doi.org/10.1002/marc.202100862>
- [19] Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoop, N., Trada, M.: A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering* 42(4), 856–873 (2011) <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.010>
- [20] Akil, H.M., Omar, M.F., Mazuki, A.M., Safiee, S., Ishak, Z.M., Bakar, A.A.: Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Materials & Design* 32(8-9), 4107–4121 (2011) <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.008>
- [21] Yu, Y., Wang, H., Lu, F., Tian, G., Lin, J.: Bamboo fibers for composite applications: a mechanical and morphological investigation. *Journal of materials science* 49, 2559–2566 (2014) <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7951-z>
- [22] Rudnik, E.: Thermal properties of biocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 88(2), 495–498 (2007) <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8127-8>
- [23] Das, O., Babu, K., Shanmugam, V., Sykam, K., Tebyetekerwa, M., Neisiany, R.E., Försth, M., Sas, G., Gonzalez-Libreros, J., Capezza, A.J., *et al.*: Natural and industrial wastes for sustainable

- and renewable polymer composites. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 158, 112054 (2022) <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.112054>
- [24] Ponnusamy, P.G., Mani, S.: Material and environmental properties of natural polymers and their composites for packaging applications—a review. *Polymers* 14(19), 4033 (2022) <https://doi.org/10.3390/polym14194033>
- [25] Dumontel, B., Conejo-Rodríguez, V., Vallet-Regí, M., Manzano, M.: Natural biopolymers as smart coating materials of mesoporous silica nanoparticles for drug delivery. *Pharmaceutics* 15(2), 447 (2023) <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics15020447>
- [26] Muhammad, A., Rahman, M.R., Bains, R., Bakri, M.K.B.: Applications of sustainable polymer composites in automobile and aerospace industry. In: *Advances in Sustainable Polymer Composites*, pp. 185–207. Elsevier, ??? (2021). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820338-5.00008-4>
- [27] Suhaily, S.S., Khalil, H.A., Nadirah, W.W., Jawaid, M.: Bamboo based biocomposites material, design and applications. In: *Materials Science-advanced Topics*. IntechOpen, ??? (2013). <https://doi.org/10.5772/56057>
- [28] Leao, A.L., Cesarino, I., Chanes, M., Botelho, E.C., Dias, O.A.T., Jawaid, M.: Ecologically enhanced natural/synthetic polymer hybrid composites for aviation-interior and secondary structures. *Green Hybrid Composite in Engineering and Non-Engineering Applications*, 43–59 (2023) https://doi.org/10.1007/978-981-99-1583-5_4
- [29] Jiang, Z., Song, Z., Cao, C., Yan, M., Liu, Z., Cheng, X., Wang, H., Wang, Q., Liu, H., Chen, S.: Multiple natural polymers in drug and gene delivery systems. *Current Medicinal Chemistry* (2024) <https://doi.org/10.2174/0929867330666230316094540>

CHAPITRE II
ELABORATION
CARACTERISATION DES
BIOCOMPOSITES

CHAPITRE II : ELABORATION CARACTERISATION DES BIOCOMPOSITES

II.1 MATERIAUX UTILISE

II.1.1 Résine époxy

La résine utilisée est de la marque **MEDAPOXY AN** : est un liant polymère réactif constitué de deux composants, une base en polymère réactif et un durcisseur qui polymérisent à température ambiante. C'est une résine synthétique de scellement et d'ancrage verticaux à base de résine époxy. Il est est fourni sous forme de kit pré dosé comprenant 2 composants :

- **Elément A:** Résine
- **Elément B:** Durcisseur

Le **MEDAPOXY AN** est utilisé pour :

- Scellement et ancrage de machines, rails de ponts roulants ; rails d'engins portuaires.
- Scellements de barres d'acier
- Fixation d'enseignes, de mâts d'antenne...
- Ancrages de boulons,
- Calage et scellement de : assises de pont, câbles, compresseurs, concasseurs ...
- Collage de carreaux sur support béton, métal, bois

Le **MEDAPOXY AN** est caractérisé par :

- Très bonne adhérence sur béton, mortier, parpaing, béton cellulaire, brique, métaux...
- Résistances mécaniques élevées
- Durcissement sans retrait
- Bonne tenue aux produits chimiques courants

II.1.2 (3-Mercatopropyl) trimethoxy-silane

L'agent de couplage utilisé est le (3-Mercatopropyl) trimethoxy-silane de formule chimique $C_6H_{16}O_3SSi$, masse molaire de 196.34 g/mol et pureté de 95%, fourni par SIGMA-ALDRICH sous

forme de liquide incolore, miscible avec le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone, le benzène, le toluène et le xylène. Sensible à l'air et à l'humidité. Incompatible avec les agents oxydants forts, les acides forts, les alcools et l'eau. Se décompose dans l'eau.

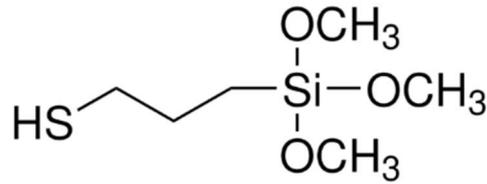


Figure II.1: Structure chimique de (3-Mercatopropyl) triméthoxy-silane

II.2 TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.2.1 Préparation de fibre de grignon d'olive

Dans notre étude, la charge utilisée est le grignon d'olive brut. Il a été récupéré au niveau d'une huilerie dans la région de Biskra située au sud de l'Algérie, ce grignon a subi plusieurs traitements :

- Lavage avec de l'eau froide afin d'éliminer les impuretés solubles dans l'eau froide, ainsi que la récupération d'une matière solide constituant du grignon d'olive (noyaux concassés).
- Lavage avec de l'eau chaude pour éliminer les impuretés insolubles dans l'eau froide.
- Séchage à l'air libre pendant 48 heures.
- Broyage à l'aide d'un moulin manuel et traditionnel, suivi par le tamisage.

II.2.2 Préparation de biocharbon à partir de fibre de grignon d'olive (pyrolyse)

Les déchets de biomasse des graines d'olive ont été broyés pour être transformés en poudre. Cette poudre a ensuite servi à la production de biocharbon via une pyrolyse lente à 800°C. Le processus de chauffage augmente la température de la température ambiante à 800°C à une vitesse de 10°C par minute. Une fois les 800°C atteints, la température est maintenue constante pendant une heure. Enfin, le four est laissé refroidir jusqu'à la température ambiante, et les matériaux de biocharbon sont recueillis.

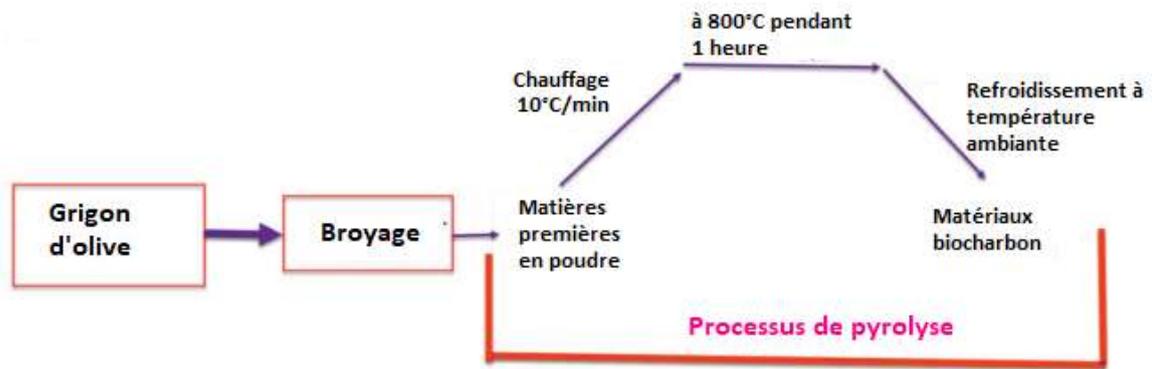


Figure II.2: Préparation de biocharbon par procédé de pyrolyse



Figure II.3 : Préparation de biocharbon après pyrolyse

II.2.3 Modification chimique par un agent de couplage

Les fibres obtenues des graines d'olive et du biocharbon, ont été soumises à un traitement à l'aide d'un agent de couplage (3-Mercatopropyl) triméthoxy-silane. Cet agent a été dissous dans une solution d'éthanol, formant ainsi un mélange homogène. Par la suite, les fibres ont été incorporées dans cette solution. Le mélange a été maintenu sous agitation constante pendant une durée de 30 minutes afin d'assurer une dispersion uniforme de l'agent de couplage sur les fibres. Après cette étape, les solutions ont été transférées dans une étuve à 105°C où elles ont été maintenues pendant une heure, permettant ainsi l'évaporation complète du solvant.

II.2.4 Elaboration des composites

Les composites époxy renforcés ont été préparés en utilisant un mélange d'époxy et de fibres préparées. Les fibres utilisées incluent les fibres de graines d'olive non traitées (FNT), les fibres traitées avec un agent de couplage au silane (FTS), les fibres issues du biochar (BNT) et les fibres de biochar traitées (BTS). Ces différentes fibres ont été intégrées dans la matrice époxy pour former des

composites, permettant ainsi d'examiner l'impact de chaque type de fibre sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques des composites résultants. Les différentes formulations choisies pour la préparation de nos composites sont données dans le tableau suivant :

Tableau 0.1:Composition des différentes formulations

Formulations	La composition en %	
	EP	FIBRE
EP ₁₀₀	100	-
EP/FNT ₅	95	5
EP/FNT ₁₀	90	10
EP/FTS ₅	95	5
EP/FTS ₁₀	90	10
EP/BNT ₅	95	5
EP/BNT ₁₀	90	10
EP/BTS ₅	95	5
EP/BTS ₁₀	90	10

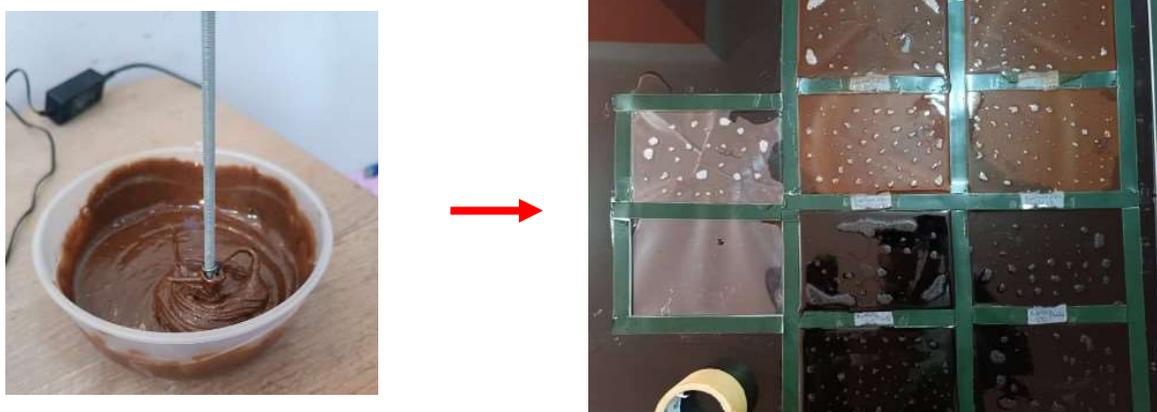


Figure II.4 : Préparation des composites

II.3 TECHNIQUES DE CARACTERISATION

II.3.1 Analyse spectrale par IRTF

Les analyses spectroscopiques infrarouges de notre échantillon ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Agilent Cary 630 FTIR au niveau du laboratoire des plateformes technologiques d'analyses physico-chimiques CRAPC Biskra. Les échantillons à analyser sont préparés sous forme

des pastilles. Il s'agit d'un mélange de 0,001g de fibres préalablement broyée (traité, ou non traité) et 0,3g de bromure de potassium KBr dans la plage de balayage comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .



Figure II.5: Spectrophotomètre Agilent Cary 630 FTIR.

II.3.2 Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des fibres ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre à rayons X (D8 ADVANCE, Bruker, Rheinstetten, Allemagne). Les mesures ont été réalisées sous une tension de 40 kV et un courant de 40 mA, en utilisant une radiation $\text{CuK}\alpha$ avec une longueur d'onde de 1,5406 Å. La vitesse de balayage a été fixée à 0,010° par minute, couvrant une plage de 2θ allant de 5° à 60°. Pour déterminer le pourcentage de cristallinité de chaque échantillon, l'équation suivante a été utilisée :

$$Cr(\%) = \frac{A_c}{A_c - A_a} \times 100 \quad (1)$$

Dans cette équation, A_c représente la surface sous la courbe correspondant aux régions cristallines, tandis que A_a représente la surface sous la courbe correspondant aux régions amorphes du diffractogramme. Les régions cristallines et amorphes ont été identifiées et quantifiées à partir des pics de diffraction et des halos amorphes respectivement. Cette analyse permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure interne des fibres, en évaluant la proportion relative de phases cristallines et amorphes présentes dans chaque échantillon.

II.3.3 Microscope électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (SEM) Quanta FEG250, opérant à une tension de 15 kV, a été utilisé pour analyser en détail la morphologie des fibres traitées et non traitées ainsi que celle des divers composites élaborés. Pour préparer les échantillons en vue de cette analyse, tous ont été traités à l'aide d'azote liquide. Cette étape de préparation à basse température a permis de préserver l'intégrité structurelle des matériaux, facilitant ainsi l'observation des microstructures et des interfaces entre les

différentes phases des composites sous le microscope électronique. Les images obtenues ont fourni des informations précieuses sur la dispersion des fibres et des particules dans la matrice polymère, ainsi que sur les éventuelles interactions entre les composants.

II.3.4 Test de dureté shore D

Des mesures de dureté Shore D ont été réalisées au laboratoire « UNICAB » à Biskra. Le test consiste à appliquer une force sur une plaque de 5 x 5 cm² selon NF ISO T 51-123, qui tend à pousser l'aiguille du duromètre Shore. Prenez la lecture directement sur l'uromètre après 15 secondes d'infiltration.

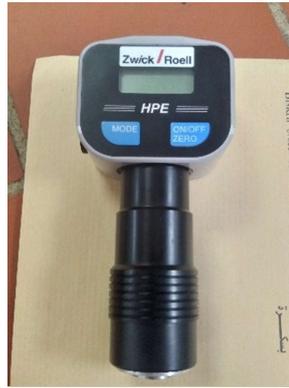


Figure II.6: Duromètre utilisé.

II.3.5 Test d'absorption d'eau

L'absorption d'eau des composites formulés a été réalisé selon la procédure décrite dans la norme ASTM D570. Les échantillons requis pour les essais sont découpés de chaque mélange puis Ces échantillons sont ensuite placés dans de l'eau distillée à température ambiante. Quotidiennement, toutes les 24 heures, échantillons est prélevé et l'eau de surface est méticuleusement éliminée à l'aide de papier absorbant. Ce processus a été répété jusqu'à ce que le poids de l'échantillon se stabilise. Le poids de l'échantillon avant immersion (m_0) et après stabilisation (m_t) ont été enregistrés.

Le taux d'absorption d'eau a été calculé suivant la formule :

$$\Delta m(\%) = \frac{m_t - m_0}{m_t} \times 100 \quad (2)$$

- m_0 : La masse de l'échantillon avant l'immersion.
- m_t : La masse de l'échantillon après l'immersion à l'instant (t).

CHAPITRE III
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 CARACTERISATION DE LA CHARGE DE RENFORCEMENT

Afin de mieux comprendre l'effet de processus de pyrolyse et de la modification avec les agents de couplage silane des fibres de grignon d'olive, les échantillons ont été analysés pour détecter la présence de groupes fonctionnels à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et de la diffraction des rayons X (DRX). De plus, l'impact de la modification de surface sur la morphologie a été étudié par microscopie électronique à transmission (MEB).

III.1.1 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier

On a étudié les fibres des graines d'olive brutes, le biochar et les fibres modifiées en utilisant la spectroscopie FT-IR (Figure III. 1).

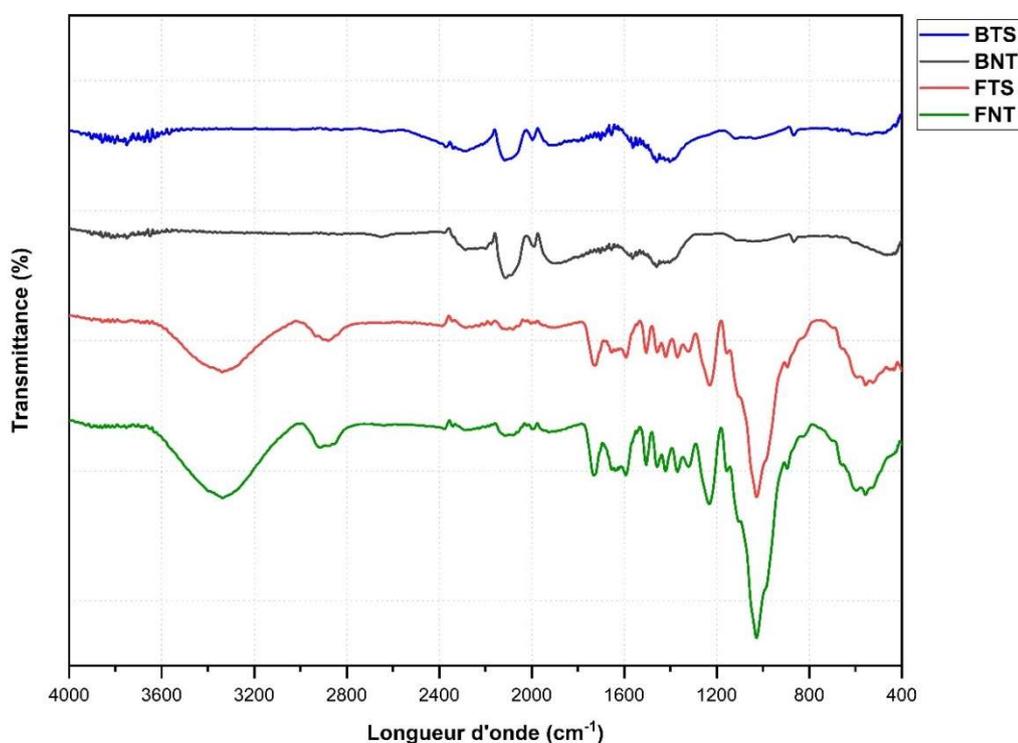


Figure III.1: Spectre FTIR des fibres de grignon d'olive non traitées (FNT), traitées par l'agent de couplage silane (FTS), biochar non modifié (BNT), biochar modifié par silane (BTS)

Le spectre de la fibre de grignon d'olive non traitée (FNT) présente de nombreux pics et bandes caractéristiques. La large bande intense à 3333 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons hydrogène des groupes hydroxyles (-OH) des polysaccharides. Les pics à 2920 et 2854 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des groupements méthylènes (-CH₂) des chaînes aliphatiques [1, 2]. Un pic intense à 1728 cm^{-1} provient des vibrations d'élongation des doubles liaisons C=O des groupes carbonyles [3]. Les bandes à 1642 , 1596 , 1505 , 1459 , 1419 , 1367 , 1321 , 1236 et 1158 cm^{-1} résultent des vibrations de déformation des liaisons C-H, C-O et O-H présentes dans les polysaccharides [1, 4, 5]. D'autres pics sont également observés à 1026 , 895 , 863 , 594 et 554 cm^{-1} , correspondant à divers groupements fonctionnels de la fibre lignocellulosique naturelle [6].

Comparé à FNT, le spectre de la fibre FTS traitée avec l'agent de couplage (3mercaptopropyl) triméthoxysilane présente plusieurs changements notables. L'intensité de la bande à 3333 cm^{-1} (groupes hydroxyles) diminue, indiquant une réduction des groupes OH libres par les interactions avec le silane greffé. Un nouveau pic apparaît à 2520 cm^{-1} (Figure III. 2), attribué aux vibrations S-H des groupements mercaptans du silane greffé. Les intensités des pics à 2920 , 2854 cm^{-1} (CH₂), 1728 cm^{-1} (C=O), ainsi que des bandes entre 1600 - 1200 cm^{-1} (déformations C-H, C-O, O-H) diminuent, suggérant des modifications de ces groupements par le silane. Les bandes entre 1200 - 1000 cm^{-1} , notamment à 1095 et 1026 cm^{-1} , sont amplifiées en raison des vibrations Si-O-Si et Si-O-C du réseau polymérique du silane greffé [7].

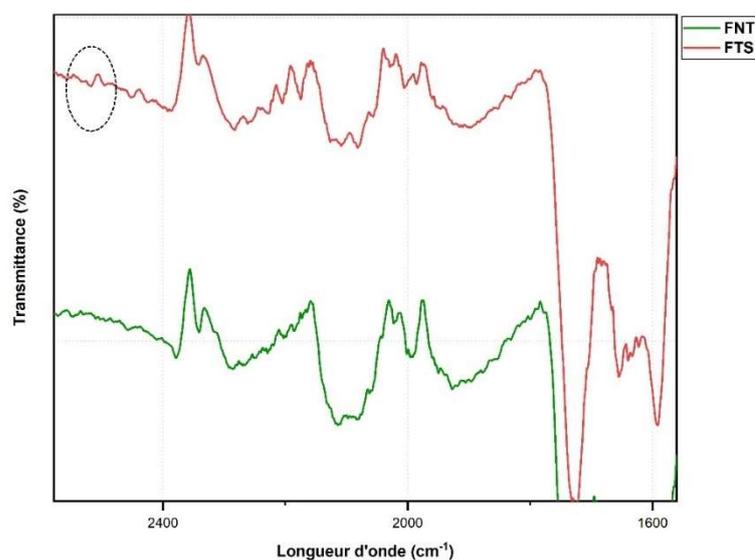


Figure III.2: Spectre FTIR des fibres de grignon d'olive non traitée (FNT), traitées par l'agent de couplage silane (FTS) de la région 2600 - 1500 cm^{-1}

Le biochar dérivé de fibre de grignon d'olive (BNT) présente un spectre très différent de la fibre lignocellulosique. La bande autour de 3400 cm^{-1} disparaît complètement, suggérant l'absence de groupes hydroxyles résiduels après le traitement thermique de pyrolyse. Les pics à 2920 et 2850 cm^{-1}

proviennent des groupements méthylène et méthyle aliphatiques qui disparaissent complètement, reflétant la dégradation des chaînes aliphatiques pendant la pyrolyse à haute température. Le pic à 1600 cm^{-1} provient des vibrations d'élongation des liaisons C=C aromatiques des cycles aromatiques condensés du carbone graphitique formé pendant la pyrolyse [8]. La bande large et complexe entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations C-O des groupes phénoliques résiduels. La plupart des autres bandes caractéristiques de la fibre lignocellulosique ont disparu après la pyrolyse [9].

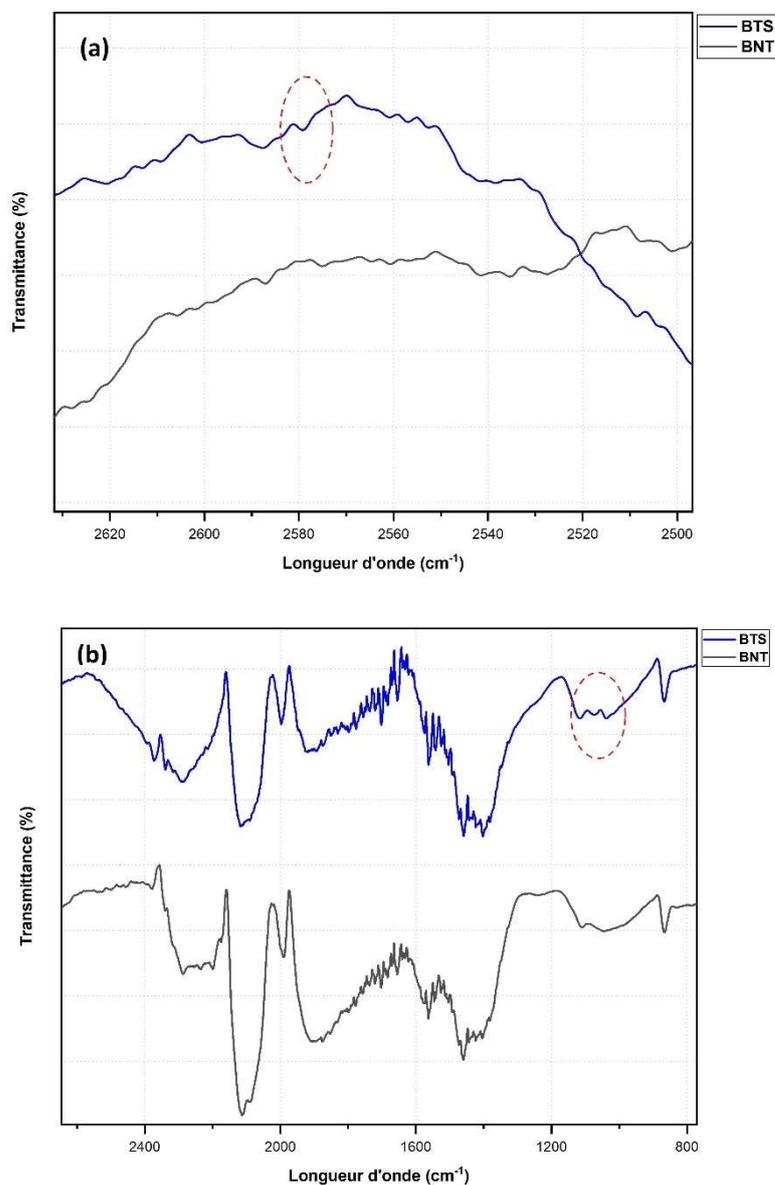


Figure III.3: Spectre FTIR des fibres de biochar non traitée (BNT), traitée par l'agent de couplage silane (BTS) de la région : (a) $2600\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$, (b) $2400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$

Pour le biochar traité avec le (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane (BTS), on observe l'apparition d'un pic distinct à 2579 cm^{-1} (Figure III.3a), confirmant la présence des groupements mercaptans (-SH) du silane greffé, comme pour FTS. Les bandes à 3400 cm^{-1} (hydroxyles) et $2920, 2850\text{ cm}^{-1}$ (groupes aliphatiques) disparaissent, indiquant une meilleure stabilisation de la surface par le silane greffé. Les bandes entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (Figure III.3b), particulièrement à $1118, 1072\text{ et }1033\text{ cm}^{-1}$,

sont amplifiées en raison du réseau polymérique Si-O-Si et Si-O-C du silane greffé [7, 10]. De nouveaux pics apparaissent également à 1905, 1564 et 1400 cm^{-1} , probablement liés aux vibrations des groupements organiques du silane greffé [11].

I.4.7 Analyse structurale par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X permettent d'étudier la structure cristalline et l'organisation moléculaire des matériaux fibreux. La figure III.4 présente les diagrammes de diffraction des rayons X pour quatre types de fibres : FNT (fibres de grignon d'olive non traitées), FTS (fibres traitées par l'agent de couplage silane), BNT (biochar non modifié) et BTS (biochar modifié par silane).

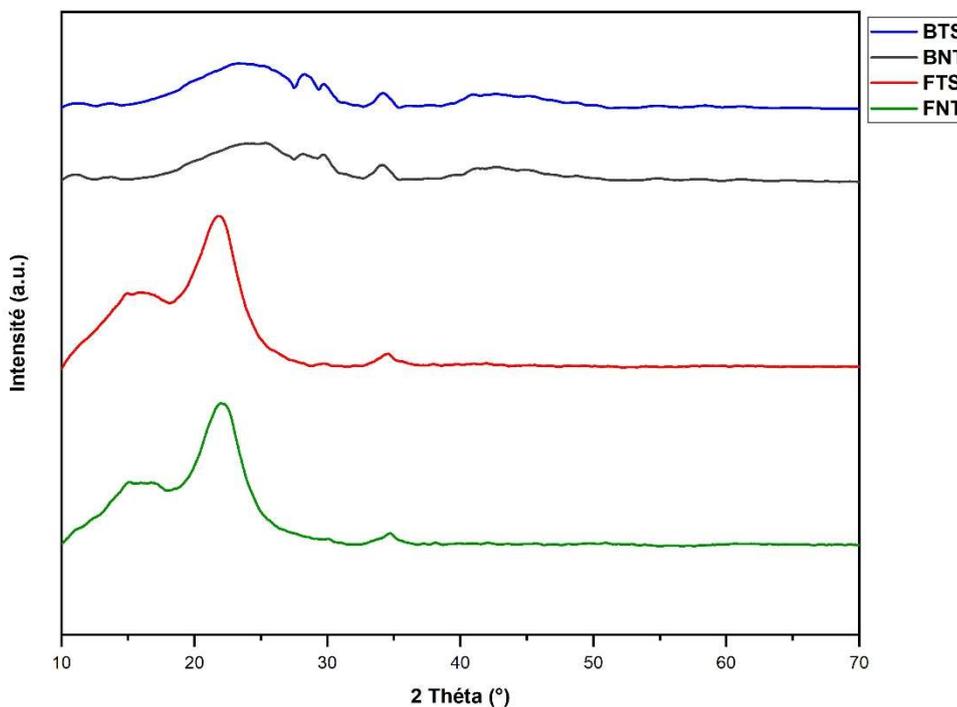


Figure III.4: Diagrammes de diffraction des rayons X des fibres de grignon d'olive non traitées (FNT), traitées par l'agent de couplage silane (FTS), biochar non modifié (BNT), biochar modifié par silane (BTS)

Pour les fibres de grignon d'olive non traitées (FNT), le large pic à environ $2\theta = 22^\circ$ indique une faible cristallinité globale, typique de la cellulose semi-cristalline présente dans les fibres végétales naturelles. Après traitement par l'agent de couplage silane (FTS), ce pic devient plus étroit et intense, traduisant une augmentation significative de la cristallinité jusqu'à environ 49%. Le silane semble favoriser une réorganisation structurale et un accroissement de l'ordre cristallin au sein des fibres végétales.

Le biochar non modifié (BNT) présente un large pic autour de $2\theta = 25^\circ$, caractéristique des structures carbonées désordonnées avec une faible cristallinité d'environ 18%. Cependant, après modification par le silane (BTS), ce pic se rétrécit et s'intensifie, révélant une augmentation remarquable de la cristallinité jusqu'à environ 46%. Là encore, le traitement au silane semble induire une organisation structurale accrue au sein du matériau carboné du biochar.

I.4.8 Analyse par microscope électronique à balayage

Le rôle principal du traitement aux silanes est d'améliorer l'adhésion interfaciale entre les fibres naturelles hydrophiles et une matrice polymère hydrophobe dans les composites. Les groupements silanes réagissent avec les groupes hydroxyles présents à la surface de la cellulose des fibres pour former des liaisons covalentes stables. Cela augmente considérablement le mouillage et la compatibilité des fibres avec la matrice, résultant en un meilleur transfert des contraintes à l'interface fibre-matrice et donc de meilleures propriétés mécaniques pour le composite final. La surface lisse et régulière observée sur l'image (b) témoigne de cette meilleure adhésion interfaciale apportée par le traitement silane, qui favorise également une meilleure dispersion des fibres dans la matrice.

Les micrographies présentées (Figure III.5) permettent d'observer la morphologie des fibres de grignon d'olive à l'échelle microscopique. La comparaison des images (5a) et (5b) met en évidence l'impact significatif d'un traitement de surface par un agent de couplage silane sur la structure des fibres. Le grignon d'olive est un résidu abondant de l'industrie oléicole qui peut être valorisé comme renfort naturel dans les matériaux composites, offrant ainsi une solution durable et respectueuse de l'environnement.

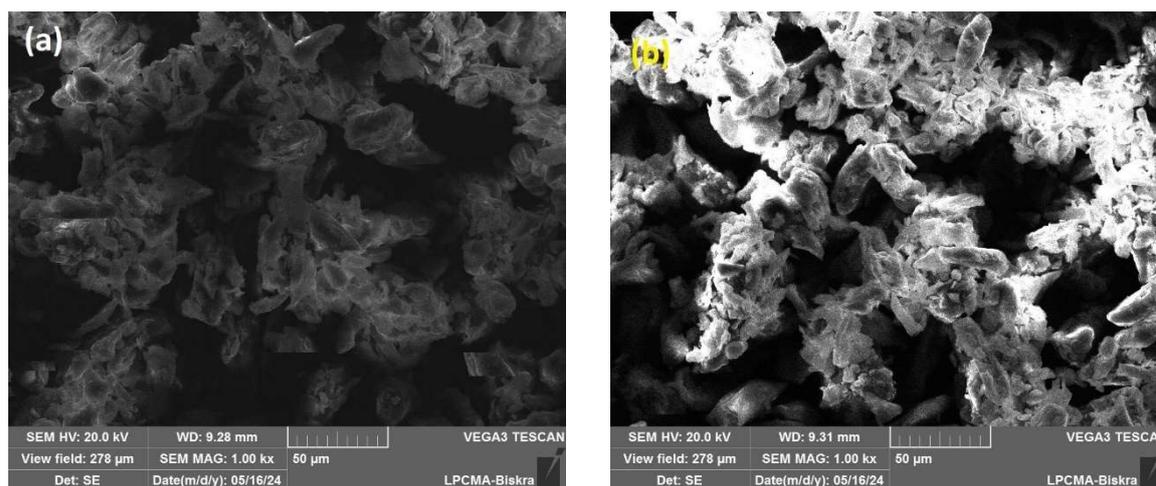


Figure III.5: Micrographies MEB des fibres de grignon d'olive non traitée (a), traitée par l'agent de couplage silane (b)

Les fibres de grignon d'olive non traitées (FNT) (Figure III.5a) présentent une surface extrêmement rugueuse et irrégulière. Leur structure fibreuse apparaît désordonnée, avec de nombreuses aspérités, creux et protubérances à l'échelle microscopique. Cette topographie accidentée est caractéristique des fibres végétales brutes, dont la surface est recouverte d'une couche complexe de différents composés naturels tels que la lignine, les cires, les pectines et d'autres substances lipophiles. Cette morphologie peut limiter l'adhésion et la compatibilité de ces fibres avec les matrices polymères utilisées dans les composites [12].

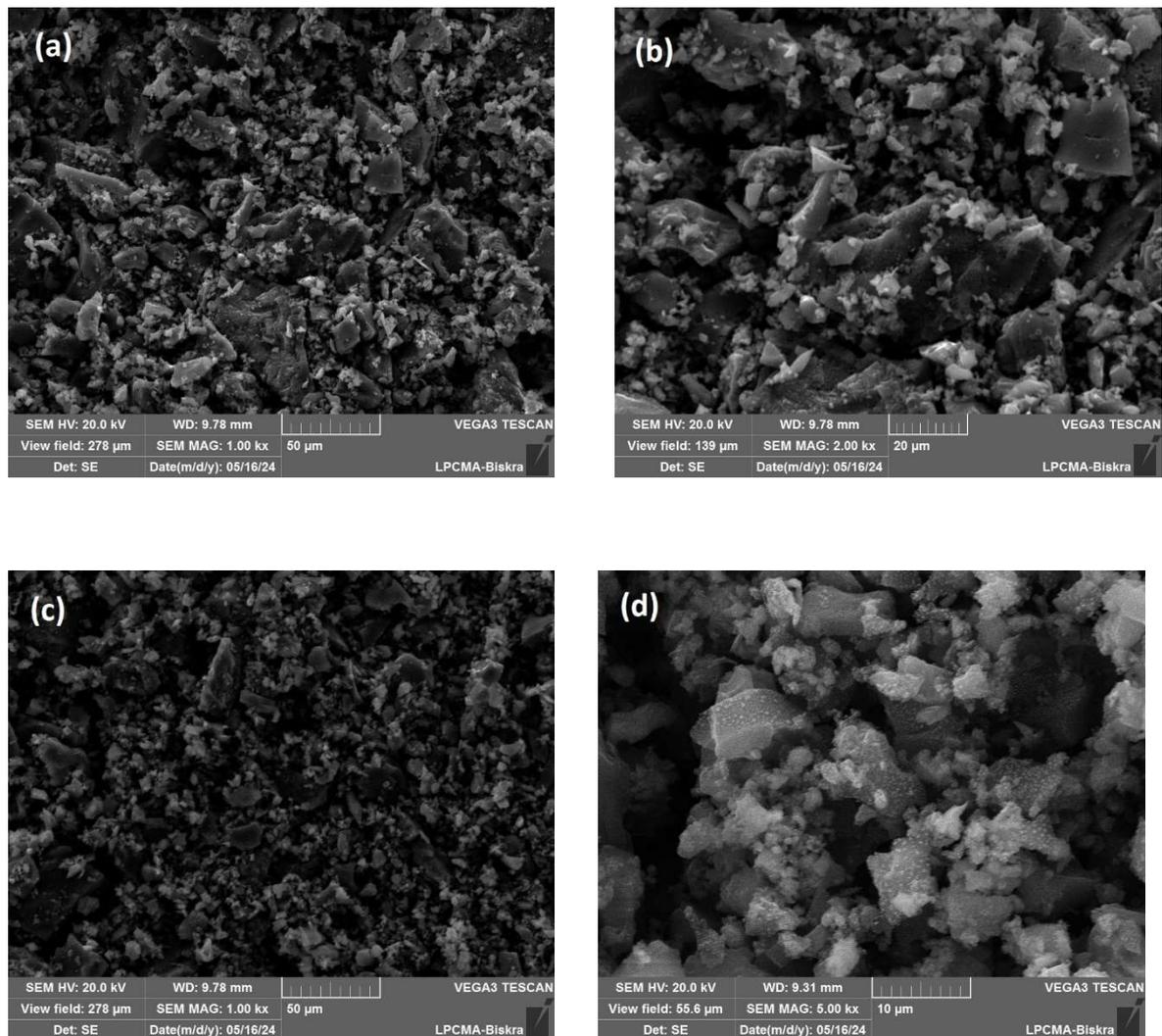


Figure III.6: Micrographies MEB du biochar ; (a, b) non modifié (BNT), (c, d) modifié par silane (BTS)

Les fibres ont subi un traitement par un agent de couplage silane spécifique, le (3mercaptopropyl) triméthoxysilane (Figure III.5b). On observe alors une transformation remarquable de la surface des fibres, qui apparaît beaucoup plus lisse et uniforme à l'échelle microscopique. Les fibres individuelles sont mieux définies et semblent former des faisceaux compacts avec une meilleure adhésion entre

elles. Cette morphologie lisse et ordonnée résulte de l'effet du traitement silane, qui modifie chimiquement la surface des fibres en y greffant des groupements fonctionnels organo-silanes [13].

La morphologie du biochar non modifié (BNT) et modifié par silane (BTS) a été analysée par SEM. Les images sont montrées sur les figures III.6. Sur les figures III.6a, III.6b, les BNT ont une surface lisse. Cette concentration d'agrégats peut affaiblir la résistance mécanique des composites polymères en agissant comme un point de contrainte dans les matrices, entraînant un affaiblissement local [14, 15]. Ainsi, pour améliorer la compatibilité entre le BNT et la résine époxy, le biocharbon non modifié a été silanisé avec du (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane. Les figures III.6c, III.6d montrent que la silanisation n'a pas altéré la morphologie des fibres, notamment leur longueur, ce qui indique que le processus n'est pas destructeur pour la structure du biochar. Cependant, la silanisation a créé une fine couche supplémentaire sur la surface du BTS grâce au revêtement de silane. La modification au silane a changé les propriétés de surface du BTS sans altérer les dimensions des fibres.

I.5 CARACTERISATION DES COMPOSITES

I.5.1 Caractérisation Morphologique (MEB)

La micrographie de la résine époxy à 100 wt% (Figure III.7a) montre une surface relativement lisse et homogène, caractéristique d'une matrice époxy pure sans renfort. On peut distinguer quelques défauts ponctuels sous forme de petites cavités ou porosités, probablement dues à la présence de bulles d'air piégées lors de la mise en œuvre [16, 17].

Pour les composites époxy renforcé par 10wt% de fibres végétales de grignon d'olive non traitées EP/FNT₁₀ (Figure III.7b), on observe clairement la présence de fibres végétales dispersées au sein de la matrice époxy. Les fibres ont une structure fibreuse et rugueuse typique des fibres naturelles. Cependant, on peut noter une faible adhésion entre les fibres et la matrice, avec des zones de décohésion et de vides interfaciaux visibles. Cela s'explique par la nature hydrophile des fibres végétales, peu compatible avec la matrice époxy hydrophobe, ce qui nuit à la qualité de l'interface fibre/matrice [4, 12, 18]. Les composites époxy renforcé par 10 wt% de fibres traitées par agent silane EP/FTST₁₀ (Figure III.7c, les fibres FTS sont nettement mieux liées à la matrice époxy. On observe une meilleure adhésion à l'interface fibre/matrice, avec moins de zones de décohésion. Cela est dû au traitement des fibres par un agent de couplage silane, qui améliore la compatibilité entre les fibres hydrophiles et la matrice hydrophobe, favorisant ainsi le mouillage et l'adhésion interfaciale [13, 17].

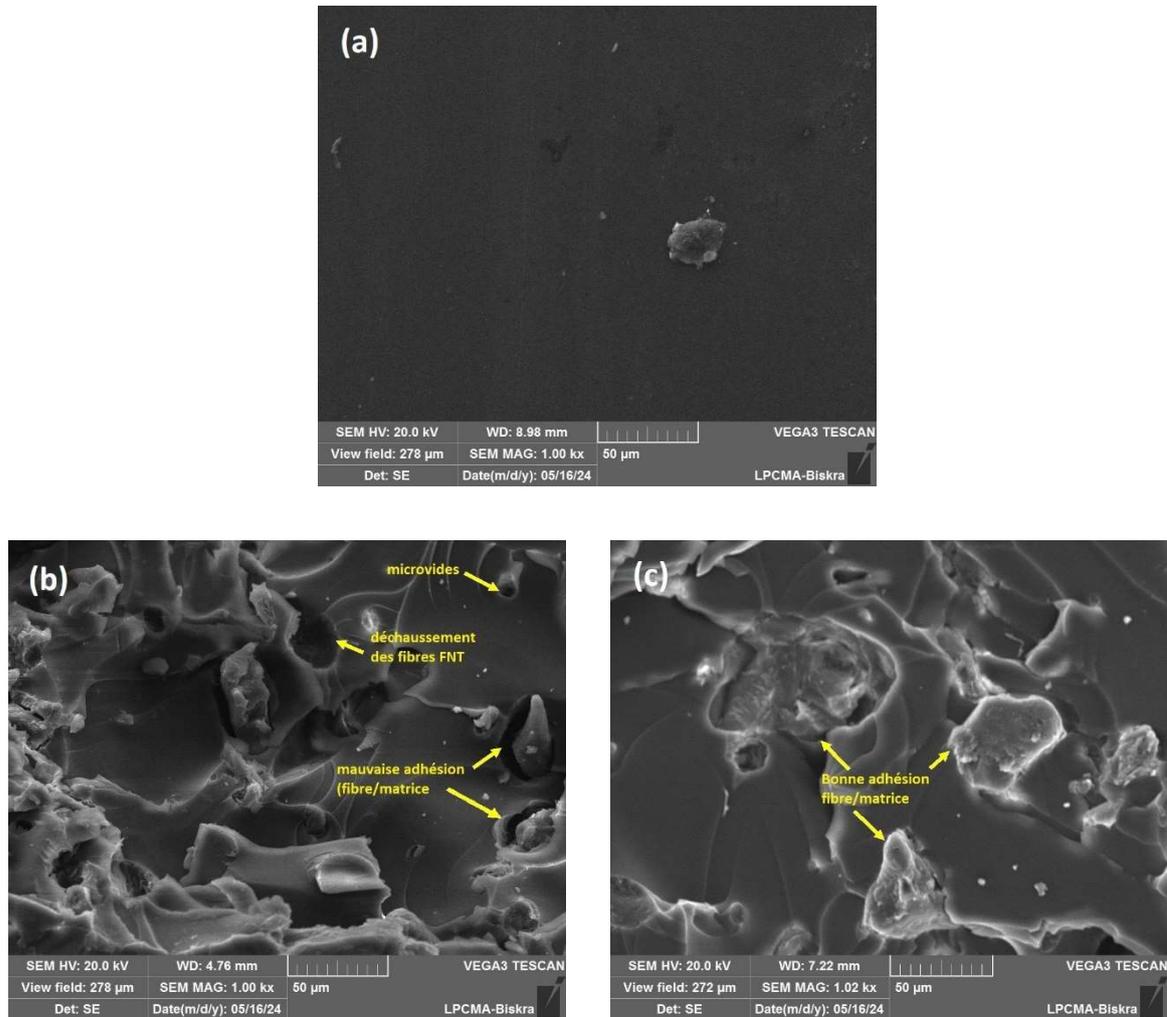


Figure III.7: Micrographies MEB des composites d'époxy : (a) matrice à 100 wt % (EP₁₀₀), (b) renforcée par 10 wt% de fibres de grignon d'olive non traitées à (EP/FNT₁₀); (c) renforcée par 10 wt% par fibres traitées par agent silane (EP/FTST₁₀)

Les composites époxy renforcé par 10 wt% de biochar non traitées obtenu par pyrolyse des fibres végétales EP/BNT₁₀ (Figure III.8a), présente une structure plus rigide et plus dense que les fibres naturelles brutes. On distingue des particules de biochar dispersées dans la matrice, mais avec une faible adhésion à l'interface, similaire au cas des fibres non traitées. Des zones de décohésion et de vides sont clairement visibles autour des particules de biochar [19].

Les composites époxy renforcé par 10 wt% de biochar traité par agent de couplage EP/BTS₁₀ (Figure III.8b): Grâce au traitement des particules de biochar par un agent de couplage, on observe une nette amélioration de l'adhésion à l'interface avec la matrice époxy. Les particules de biochar semblent mieux liées à la matrice, avec moins de zones de décohésion apparentes. Cela s'explique par la création de liaisons chimiques entre l'agent de couplage et les groupes fonctionnels présents à la surface du biochar et de la matrice, favorisant ainsi l'adhésion interfaciale [20].

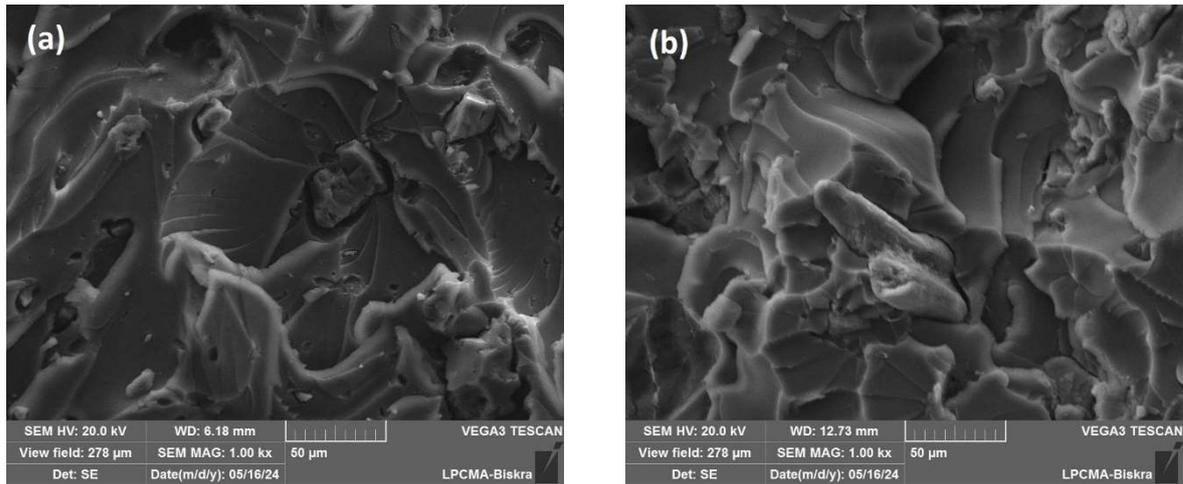


Figure III.8: Micrographies MEB des composites d'époxy : (a) renforcée par 10 wt% du biochar non traités (EP/BNT₁₀); (b) renforcée par 10 wt% par le biochar traité par agent silane (EP/BTST₁₀)

I.5.2 Test de la dureté Shore

La résine époxy pure (EP₁₀₀) (Figure III.9) possède une dureté Shore relativement basse autour de 96 unités. L'incorporation de fibres de grignon d'olive non traitées (FNT) à 5 wt% et 10 wt% dans la matrice époxy améliore légèrement la dureté jusqu'à environ 92 et 90 unités respectivement pour EP/FNT₅ et EP/FNT₁₀. Ceci est dû à l'effet de renfort des fibres/particules qui transfèrent une partie des charges mécaniques de la matrice époxy vers les renforts plus rigides [21]. Cependant, cette amélioration reste modeste en raison de la faible adhésion interfaciale entre les renforts non traités et la matrice époxy. Cependant, le traitement de ces fibres par le (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane (FTS) augmente considérablement la dureté des composites EP/FTS₅ et EP/FTS₁₀ à environ 90 et 98 unités respectivement. Ce traitement de surface permet la formation de liaisons covalentes entre les groupes fonctionnels des agents de couplage silanes et les groupes hydroxyles des fibres d'une part, et les groupes époxydes de la matrice d'autre part. Ceci renforce considérablement l'adhésion interfaciale renforts/matrice.

De même, l'ajout de biochar non traité dérivé de pyrolyse de grignon d'olive (BNT) à 5 wt% et 10 wt% améliore modérément la dureté jusqu'à environ 94 unités pour les deux formulations EP/BNT₅ et EP/BNT₁₀ [22, 23]. Mais le traitement de ce biochar par le (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane (BTS) entraîne une augmentation significative de la dureté jusqu'à environ 97 et 92 unités pour les composites EP/BTS₅ et EP/BTS₁₀ respectivement. Le traitement améliorant grandement l'adhésion interfaciale. Ceci conduit à un transfert de charge plus efficace vers les renforts lors de la déformation. Les charges peuvent ainsi être mieux réparties et supportées conjointement par la matrice et les renforts traités, rigidifiant le composite [20].

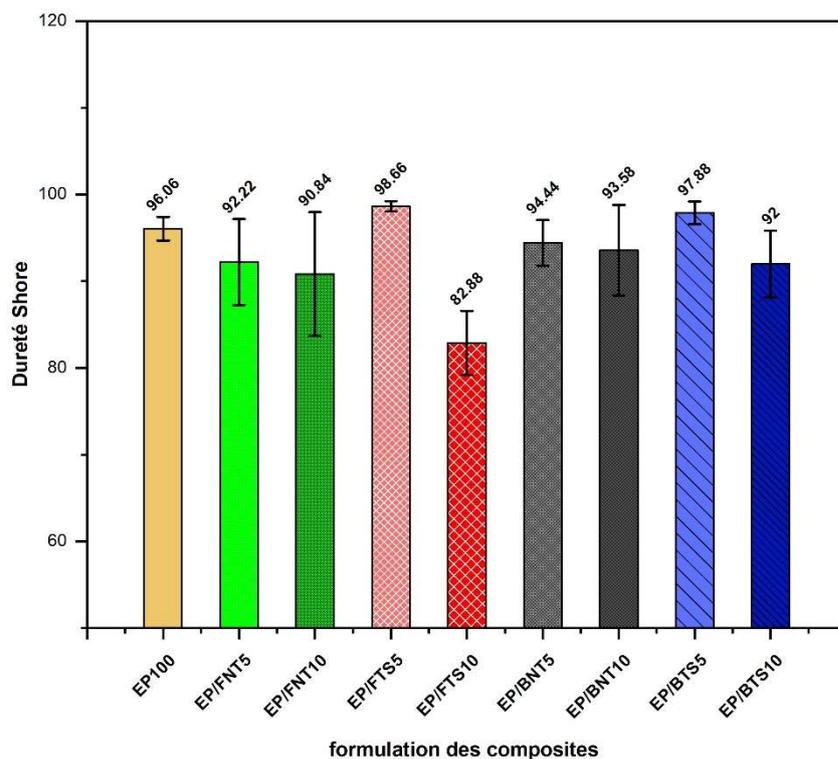


Figure III.9: Dureté Shore des composites d'époxy renforcés par fibre de grignon d'olive et biochar traité et non traité par (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane à 5 et 10 wt%

I.5.3 Test d'absorption d'eau

L'absorption d'eau dans les composites polymères est principalement due à la diffusion des molécules d'eau à travers le réseau polymérique et le long des interfaces fibres/matrices. La résine époxy pure EP₁₀₀ présente une faible absorption d'eau, autour de 1% après 400 heures d'immersion (Figures III.10 et III.11) [24]. L'ajout de fibres de grignon d'olive non traitées (FNT) à 5% et 10% dans les composites EP/FNT5 et EP/FNT10 augmente légèrement l'absorption d'eau par rapport à la résine pure, jusqu'à environ 2% après 400 heures. Ceci est lié à la nature hydrophile des fibres végétales non traitées, en raison de leur composition riche en groupements hydroxyles qui peuvent former des liaisons hydrogène avec l'eau, qui facilitent la pénétration de l'humidité [25]. Cependant, le traitement de ces fibres par le (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane dans les composites EP/FTS₅ et EP/FTS₁₀ permet de réduire considérablement l'absorption d'eau, la ramenant à des niveaux comparables à la résine pure après 400 heures. Ce traitement de surface rend les fibres plus hydrophobes, limitant ainsi la diffusion de l'humidité à l'interface fibres/matrice [7, 12, 26].

Pour les composites renforcés par le biochar non traité (BNT) dérivé de pyrolyse de grignon d'olive, on observe une légère augmentation de l'absorption d'eau par rapport à la résine pure pour les formulations EP/BNT₅ et EP/BNT₁₀, mais dans une moindre mesure que pour les fibres non traitées. Le caractère hydrophobe partiel du biochar limite la prise en eau [20]. Enfin, le traitement du biochar par le (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane dans les composites EP/BTS₅ et EP/BTS₁₀ permet de

réduire davantage l'absorption d'eau, la maintenant proche des niveaux de la résine pure après 400 heures d'immersion. Comme pour les fibres traitées, ce traitement renforce l'hydrophobie des particules de biochar et l'adhésion interfaciale, bloquant les chemins de diffusion de l'humidité [27].

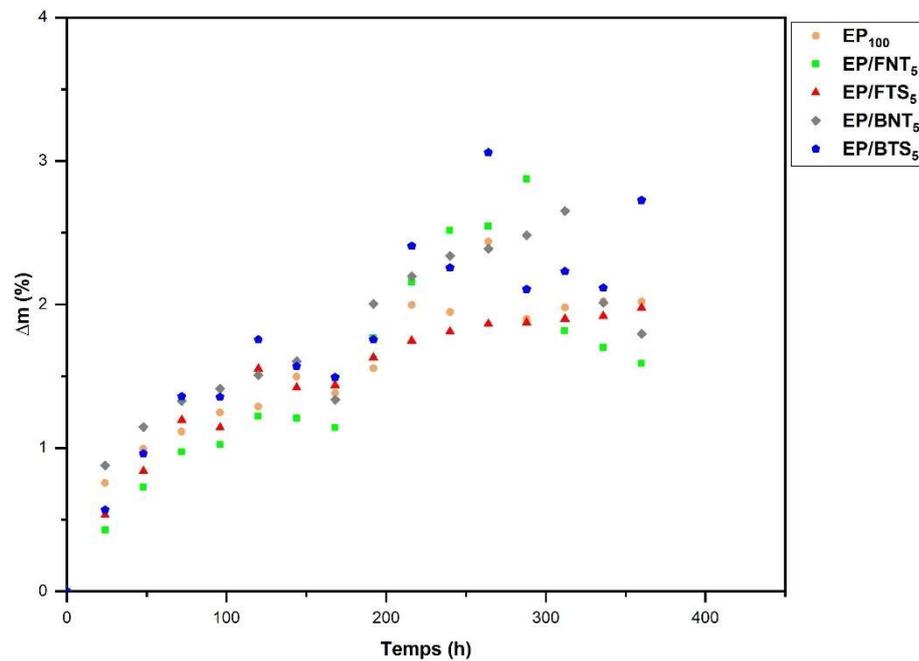


Figure III.10: Absorption d'eau des composites d'époxy renforcés par fibre de grignon d'olive et biochar traité et non traité par (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane à 5 wt%

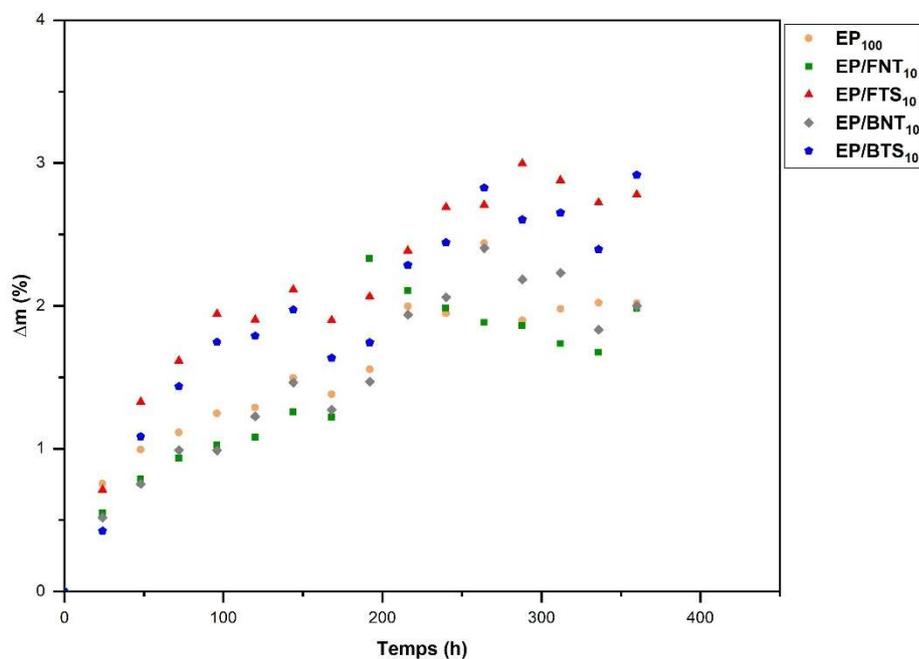


Figure III.11: Absorption d'eau des composites d'époxy renforcés par fibre de grignon d'olive et biochar traité et non traité par (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane à 10 wt%

REFERENCES

- [1] Hasanin, M.S., Kassem, N., Hassan, M.L.: Preparation and characterization of microcrystalline cellulose from olive stones. *Biomass Conversion and Biorefinery* 13(6), 5015–5022 (2023) <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01423-y>
- [2] Al-Ghouti, M.A., Al-Absi, R.S.: Mechanistic understanding of the adsorption and thermodynamic aspects of cationic methylene blue dye onto cellulosic olive stones biomass from wastewater. *Scientific Reports* 10(1), 15928 (2020) <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72996-3>
- [3] El-Sakhawy, M., Hassan, M.L.: Physical and mechanical properties of microcrystalline cellulose prepared from agricultural residues. *Carbohydrate polymers* 67(1), 1–10 (2007) <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.04.009>
- [4] Pardalis, N., Xanthopoulou, E., Zamboulis, A., Bikiaris, D.N.: Olive stone as a filler for recycled high-density polyethylene: A promising valorization of solid wastes from olive oil industry. *Sustainable Chemistry for the Environment* 6, 100090 (2024) <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100090>
- [5] Khalil, A.M., El-Nemr, K.F., Hassan, M.L.: Acrylate-modified gamma-irradiated olive stones waste as a filler for acrylonitrile butadiene rubber/devulcanized rubber composites. *Journal of Polymer Research* 26, 1–11 (2019) <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1914-2>
- [6] Moubarik, A., Grimi, N.: Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. *Food Research International* 73, 169–175 (2015) <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.07.050>
- [7] Olmedo-Navarro, M., Pérez, J.M., Gutiérrez-Segura, N., Sánchez-Sevilla, B., Soriano-Jerez, Y., Alonso, D.A., Cerón, M.C., Fernández, I.: High degree of silanization of olive wood shell stone and its use in polyester biocomposites. *RSC Sustainability* 2(4), 1030–1039 (2024) <https://doi.org/10.1039/d3su00475a>
- [8] Sánchez-Borrego, F.J., Hoyos-Limón, T.J., García-Martín, J.F., Álvarez-Mateos, P.: Production of biooils and biochars from olive stones: Application of biochars to the esterification of oleic acid. *Plants* 11(1), 70 (2021) <https://doi.org/10.3390/plants11010070>
- [9] Zouari, M., Marrot, L., DeVallance, D.B.: Effect of demineralization and ball milling treatments on the properties of arundo donax and olive stone-derived biochar. *International Journal of Environmental Science and Technology* 21(1), 101–114 (2024) <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04968-9>
- [10] Nakonieczny, D.S., Kern, F., Dufner, L., Dubiel, A., Antonowicz, M., Matus, K.: Effect of calcination temperature on the phase composition, morphology, and thermal properties of ZrO₂ and Al₂O₃ modified with aptes (3-aminopropyltriethoxysilane). *Materials* 14(21), 6651 (2021) <https://doi.org/10.3390/ma14216651>

- [11] Zhou, F., Cheng, G., Jiang, B.: Effect of silane treatment on microstructure of sisal fibers. *Applied Surface Science* 292, 806–812 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.054>
- [12] Valvez, S., Maceiras, A., Santos, P., Reis, P.N.: Olive stones as filler for polymer-based composites: A review. *Materials* 14(4), 845 (2021) <https://doi.org/10.3390/ma14040845>
- [13] Gharbi, A., Hassen, R.B., Boufi, S.: Composite materials from unsaturated polyester resin and olive nuts residue: The effect of silane treatment. *Industrial Crops and Products* 62, 491–498 (2014) <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.012>
- [14] Szadkowski, B., Marzec, A., Rybiński, P.: Silane treatment as an effective way of improving the reinforcing activity of carbon nanofibers in nitrile rubber composites. *Materials* 13(16), 3481 (2020) <https://doi.org/10.3390/ma13163481>
- [15] Gul, E., Alrawashdeh, K.A.B., Masek, O., Skreiberg, Ø., Corona, A., Zampilli, M., Wang, L., Samaras, P., Yang, Q., Zhou, H., *et al.*: Production and use of biochar from lignin and lignin-rich residues (such as digestate and olive stones) for wastewater treatment. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 158, 105263 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105263>
- [16] Perim, T.B., Carvalho, E., Barreto, G., Cruz Silva, T.L., Monteiro, S.N., Azevedo, A.R.G.d., Vieira, C.M.F.: Characterization of artificial stone produced with blast furnace dust waste incorporated into a mixture of epoxy resin and cashew nut shell oil. *Polymers* 15(20), 4181 (2023) <https://doi.org/10.3390/polym15204181>
- [17] Morino, M., Kajiyama, T., Nishitani, Y.: Influence of epoxy resin treatment on the mechanical and tribological properties of hemp-fiber-reinforced plant-derived polyamide 1010 biomass composites. *Molecules* 26(5), 1228 (2021) <https://doi.org/10.3390/molecules26051228>
- [18] Rabhi, S., Abdi, S., Halimi, R., Benghanem, N.: Green epoxy resin/date stone flour biocomposites: Effect of filler chemical treatments on elastic properties. *Polymer Composites* 42(9), 4736–4753 (2021) <https://doi.org/10.1002/pc.26183>
- [19] Schulte, S., Lübkeermann-Warwas, F., Kroll, S., Siebert-Raths, A.: Novel olive stone biochar particle network for piezoresistive strain sensing in natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites* (2024) <https://doi.org/10.1002/pc.28160>
- [20] Kumar, V., Arun, A., Rajkumar, K., Palaniyappan, S.: Effect of kigelia pinnata biochar inclusion on mechanical and thermal properties of curtain climber fiber reinforced epoxide biocomposites. *Polymer Composites* (2024) <https://doi.org/10.1002/pc.28073>
- [21] Rabhi, S., Benghanem, N., Abdi, S.: Comparative study of two biocomposites: Effect of date stone flour treated with potassium permanganate as a filler on the morphological and elastic properties. *Journal of Composite Materials* 56(7), 1071–1089 (2022) <https://doi.org/10.1177/00219983211066990>
- [22] Thippeswamy, B.H., Maligi, A.S., Hegde, G.: Roadmap of effects of biowaste-synthesized carbon nanomaterials on carbon nano-reinforced composites. *Catalysts* 11(12), 1485 (2021) <https://doi.org/10.3390/catal11121485>

- [23] Fereidooni, L., Morais, A.R.C., Shiflett, M.B.: Application of pistachio shell waste in composites, nanocomposites, and carbon electrode fabrication: A review. *Resources, Conservation and Recycling* 203, 107403 (2024) <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107403>
- [24] Jawaid, M., Awad, S., Fouad, H., Alothman, O.Y., Saba, N., Sain, M., Leao, A.: Olive cellulosic fibre based epoxy composites: thermal and dynamic mechanical properties. *Journal of Natural Fibers* 19(15), 12182–12194 (2022) <https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2053266>
- [25] Banat, R., Aljnaid, M., Al-Rawashdeh, M.: Mechanical, morphological and water absorption properties of polyethylene/olive pomace flour bio-composites. *Polyolefins Journal* 9(1), 1–14 (2022) <https://doi.org/10.22063/POJ.2021.2903.1184>
- [26] Saba, N., Jawaid, M., Alothman, O.Y., Paridah, M., Hassan, A.: Recent advances in epoxy resin, natural fiber-reinforced epoxy composites and their applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 35(6), 447–470 (2016) <https://doi.org/10.1177/0731684415618459>
- [27] Arsène, M.-A., Bilba, K., Onésippe, C.: Treatments for viable utilization of vegetable fibers in inorganicbased composites. In: *Sustainable and Nonconventional Construction Materials Using Inorganic Bonded Fiber Composites*, pp. 69–123. Elsevier, ??? (2017). <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102001-2.00004-8>

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les différentes analyses réalisées ont permis de caractériser en détail les fibres de grignon d'olive non traitées (FNT), traitées par un agent de couplage silane (FTS), le biochar non traité (BNT) et le biochar traité par silane (BTS). Les résultats obtenus montrent des modifications significatives des propriétés des fibres et du biochar après traitement par pyrolyse et greffage avec des agents de couplage silane.

Caractérisation Chimique et Structurale:

- **FT-IR:** Les fibres non traitées montrent une richesse en groupes hydroxyles et carbonyles. Le traitement silane réduit les groupes hydroxyles et introduit des groupes mercaptans, indiquant une greffe réussie du silane. Le biochar montre une structure principalement carbonée, avec une réintroduction de groupes organo-silanes après traitement.
- **XRD:** Les fibres non traitées ont une faible cristallinité. Le traitement silane augmente la cristallinité des fibres et du biochar, suggérant une meilleure organisation structurale.
- **SEM:** Les fibres non traitées ont une surface rugueuse et irrégulière, tandis que le traitement silane lisse et uniformise la surface. Le biochar non traité a une surface lisse, et la silanisation ajoute une couche fine sans altérer la morphologie.

Caractérisation des Composites:

- **Micrographie SEM:** Les composites avec des fibres non traitées montrent une faible adhésion interfaciale, améliorée par le traitement silane. Le biochar traité montre également une meilleure adhésion.
- **Dureté Shore :** Les composites avec des fibres et biochar non traités montrent une augmentation modeste de la dureté. Le traitement silane conduit à une augmentation notable de la dureté.
- **Absorption d'eau :** Les composites avec des fibres non traitées absorbent plus d'eau, tandis que le traitement silane réduit l'absorption, rendant les fibres et le biochar plus hydrophobes.

Le traitement par agent de couplage silane améliore la cristallinité, la surface, et l'adhésion des fibres de grignon d'olive et du biochar, aboutissant à des composites avec de meilleures propriétés mécaniques, une dureté accrue et une absorption d'eau réduite.

Résumé

Le développement des matériaux composites a suscité un vif intérêt dans divers secteurs industriels en raison de leurs propriétés mécaniques remarquables et de leur faible densité. Ces composites, qu'ils soient à matrice organique, céramique ou métallique, renforcés par divers types de fibres ou de particules, offrent des perspectives prometteuses pour la conception de structures légères et performantes. Face aux défis environnementaux, l'émergence de composites biosourcés constitue une évolution incontournable, combinant avantages techniques et respect de l'environnement.

Ce projet de fin d'études explore en profondeur l'univers des matériaux composites, en mettant l'accent sur les biocomposites, qui intègrent des éléments naturels dans des matrices polymères pour créer des produits respectueux de l'environnement. Les analyses réalisées ont permis de caractériser en détail les fibres de grignon d'olive et le biochar, notamment après traitement par pyrolyse et greffage avec des agents de couplage silane. Les résultats montrent des modifications significatives des propriétés chimiques et structurales, notamment une augmentation de la cristallinité, une amélioration de l'adhésion interfaciale et une réduction de l'absorption d'eau après traitement par silane. En conclusion, le traitement par agent de couplage silane améliore les propriétés des fibres de grignon d'olive et du biochar, conduisant à des composites avec des propriétés mécaniques améliorées, une dureté accrue et une résistance à l'absorption d'eau, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles applications dans divers domaines industriels.

Mots-clés : Biocomposite, fibre de grignon d'olive, agent de couplage au silane, durabilité environnementale.

Abstract

The development of composite materials has sparked significant interest across various industrial sectors due to their remarkable mechanical properties and low density. These composites, whether organic, ceramic, or metallic matrix-based, reinforced with various types of fibers or particles, offer promising prospects for designing lightweight and high-performance structures. In response to environmental challenges, the emergence of bio-sourced composites represents an inevitable evolution, combining technical advantages with environmental sustainability.

This thesis project delves deeply into the realm of composite materials, with a focus on biocomposites that integrate natural elements into polymer matrices to create environmentally friendly products. The conducted analyses have allowed for a detailed characterization of olive pomace fibers and biochar, particularly after treatment through pyrolysis and grafting with silane coupling agents. The results demonstrate significant modifications in chemical and structural properties, including increased crystallinity, improved interfacial adhesion, and reduced water absorption after silane treatment. In conclusion, silane coupling agent treatment enhances the properties of olive pomace fibers and biochar, leading to composites with improved mechanical properties, increased hardness, and resistance to water absorption, thereby opening the door to new applications in various industrial domains.

Key words: Biocomposite, Olive pomace fiber, Silane coupling agent, Environmental sustainability.



تصريح شرفي

خاص بالالتزام بقواعد النزاهة العلمية لإنجاز بحث

(ملحق القرار 1082 المؤرخ في 2021/12/27)

أنا الممضي أسفله،

السيد(ة): بشرفي اسميسة

الصفة: طالب سنة ثانية ماستر كيمياء تخصص: كيمياء المسواد.

الحامل(ة) لبطاقة التعريف الوطنية رقم: 201638400 الصادرة بتاريخ: 2017.10.6.1.5

المسجل بكلية: العلوم الأرضية وعلوم الطبيعة والحياة قسم: علوم المادة

والمكلف بانجاز أعمال بحث: مذكرة ماستر في الكيمياء

عنوانها: Impact des agents de couplage et des charges renforçantes désivées du grignon d'olive sur les propriétés des composites epoxy: une approche pour des matériaux composites écologiques et durables.

أصرح بشرفي أنني ألتزم بمراعاة المعايير العلمية والمنهجية ومعايير الأخلاقيات المهنية والنزاهة الأكاديمية المطلوبة في إنجاز البحث المذكور أعلاه وفق ما ينص عليه القرار رقم 1082 المؤرخ في 2021/12/27 المحدد للقواعد المتعلقة بالوقاية من السرقة العلمية ومكافحتها.

التاريخ: 2021.12.30.1.30

إمضاء المعني بالأمر