

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse de doctorat D-LMD

Biocomposites à base d'huile de tournesol et des fibres naturelles

Présentée par :

KADEM Sihem

Ingénieur d'état et Master en Génie de l'Environnement de l'ENP

Sous la direction de Mme **N. BELHANECHÉ – BENSEMRA** (Professeur à l'ENP)

Présentée et soutenue publiquement le **13 Janvier 2019**.

Composition du Jury :

| | | | |
|--------------|--|------------|-------|
| Président : | M ^r .R.KERBACHI | Professeur | ENP |
| Rapporteur : | M ^{me} N. BELHANECHÉ – BENSEMRA | Professeur | ENP |
| Examineurs : | M ^r . A. CHERGUI | Professeur | ENP |
| | M ^{me} H.MOKRANE | MCA | ENS |
| | M ^{me} N.LARDJANE | MCA | UMMTO |
| Invité : | M ^{me} R.IRINISLIMANE | MCB | UMBB |

ENP 2019

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Thèse de doctorat D-LMD

Biocomposites à base d'huile de tournesol et des fibres naturelles

Présentée par :

KADEM Sihem

Ingénieur d'état et Master en Génie de l'Environnement de l'ENP

Sous la direction de Mme **N. BELHANECHÉ – BENSEMRA** (Professeur à l'ENP)

Présentée et soutenue publiquement le **13 Janvier 2019**.

Composition du Jury :

| | | | |
|--------------|--|------------|-------|
| Président : | M ^r .R.KERBACHI | Professeur | ENP |
| Rapporteur : | M ^{me} N. BELHANECHÉ – BENSEMRA | Professeur | ENP |
| Examineurs : | M ^r . A. CHERGUI | Professeur | ENP |
| | M ^{me} H.MOKRANE | MCA | ENS |
| | M ^{me} N.LARDJANE | MCA | UMMTO |
| Invité : | M ^{me} R.IRINISLIMANE | MCB | UMBB |

ENP 2019

الملخص :

العمل المقدم في هذه الأطروحة ينقسم إلى جزأين رئيسيين. الأول هو تركيب مركبات حيوية جديدة مستمدة من زيت عباد الشمس ومعززة بألياف الحلفاء. لهذا، تم تعديل زيت عباد الشمس كيميائياً للحصول على زيت عباد الشمس المؤكسد الأكريلي (HTEA). بعدها تم استخدام HTEA لتركيب راتنج المركبات بواسطة تفاعل البلمرة حيث تم اختيار معاملات التفاعل من خلال تجربة تركيبات مختلفة من المذيب (الستيرين)، البادئ (BF₃) والمحفز (Co)، ثم تم تقييم العينات المحضرة عن طريق خصائص الشد (إجهاد الشد، معامل يونغ، واستطالة عند الفاصل) لتحديد أفضل نسبة الستيرين/BF₃/Co من الراتنج. بعدها تمت إضافة ألياف الحلفاء بعد المعالجة القلوية (5 ٪ هيدروكسيد الصوديوم) بنسب مختلفة كعزز وقد تم تقييم المركبات البيولوجية المعدة وفقاً لخصائص الشد، الأشعة تحت الحمراء (FTIR) والمسح بالمجهر الإلكتروني (MEB)، المسعر التفرقي للمسح الصوتي (DSC) وتحليل ثيرموغرافيمترية (ATG). في الجزء الثاني من العمل، تم دراسة التحلل الحيوي لأفضل المركبات الحيوية المحضرة من خلال إجراء اختبار قياس التنفس ومتابعة فقدان الوزن في وسطين مختلفين: الوسط الصلب (الدفن في التربة) ووسط مائي (التحلل المائي في مياه الأمطار) خلال سنة. أظهرت النتائج أن المركب الحيوي تم تحضيره بنجاح باستخدام تركيبة الراتنج HTEA / ستيرين / BF₃ / Co) 50/50 / 0.5 / 0.02 ٪ من المعزز، من جهة وقدرتها العالية على التحلل، من جهة أخرى.

كلمات البحث: مركبات حيوية، زيت عباد الشمس، ألياف الحلفاء، البلمرة، الراتنج، التحلل الحيوي، قياس التنفس، التحلل المائي.

Abstract:

The present work is divided into two major parts. The first is the synthesis of new biocomposites derived from sunflower oil and reinforced with alfa fibers. For this, the sunflower oil was chemically modified by epoxidation then acrylation to obtain acrylated epoxidized sunflower oil (AESFO). After that, the AESFO was used as matrix for the synthesis of biocomposites. The operatory parameters of the reaction were optimized by varying the concentrations of solvent (styrene), the initiator (BF₃) and the catalyst (cobalt). The prepared samples were evaluated according to their tensile properties (tensile stress, Young's modulus, and elongation at break) to determine the best component ratio: styrene /BF₃/Co in the resin. Alfa fibers were added after alkaline treatment (5% NaOH) at different percentages as reinforcement. The prepared biocomposites were characterized in terms of tensile properties, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

In the second part of the work, a biodegradation study was carried out for the synthesized biocomposites, by measuring the CO₂ level obtained by means of a laboratory respirometry test as well as by the measurement of the mass loss into two different media: a solid medium (burial in the soil) and an aqueous medium (hydrolysis in rainwater) during a year. The results showed that the biocomposites were successfully prepared using a resin formulation (%): AESFO/Styrene /BF₃/Co : 50/50/0.5 /0.02 containing 7.5% reinforcement, on the one hand, and they have a great aptitude for biodegradation, on the other hand.

Key words: Biocomposites, sunflower oil, alfa fibers, epoxidation, acrylation, biodegradation, respirometry, hydrolysis.

Résumé :

Le présent travail se divise en deux grandes parties. La première consiste à synthétiser de nouveaux biocomposites à base d'huile de tournesol brute et renforcée par les fibres d'alfa. Pour cela, l'huile de tournesol a été d'abord chimiquement modifiée par époxydation puis par acrylation pour obtenir l'huile de tournesol époxydée acrylée (HTEA). L'HTEA a été, par la suite, utilisée pour la synthèse de la résine de base. Les paramètres de la réaction ont été optimisés par variation de la concentration du solvant (styrène), de l'amorceur (BF₃) ainsi que du catalyseur (cobalt). Les échantillons préparés ont été évalués en fonction de leurs propriétés en traction (contrainte à la rupture, module d'Young et allongement à la rupture), et ce, pour déterminer le meilleur rapport styrène/BF₃/Co. Les fibres d'alfa traitées (NaOH 5%) ont été ajoutées comme renfort à différents pourcentages. Les biocomposites préparés ont été caractérisés : propriétés en traction, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), microscopie électronique à balayage (MEB), calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG).

Dans la seconde partie du travail, une étude de biodégradation des biocomposites synthétisés a été réalisée, et ce, par mesure du taux de CO₂ dégagé au moyen d'un essai de respirométrie ainsi que par le calcul de la perte de masse dans deux milieux différents : un milieu solide (enfouissement dans le sol) et un milieu aqueux (l'hydrolyse dans l'eau de pluie) pendant un an. Les résultats ont montré que les biocomposites ont été préparés avec succès en utilisant une formulation de résine HTEA/Styrène/BF₃/Co (%):50/50/0,5/0,02 contenant 7,5% de renfort, d'une part, et qu'ils présentent une grande aptitude de biodégradation, d'autre part.

Mots clés: Biocomposites, huile de tournesol, fibres d'alfa, époxydation, acrylation, biodégradation, respirométrie, hydrolyse.

DEDICACES

Je dédie ce travail a :

Mon Père et ma Mère

*Mes très chères sœurs **Hadjer** et **Kawther***

*Mes très chères frères **Aissa** et **Ayoub***

*Mon mari **Merouane***

*Mon ange **Mohemmed Mehdi***

Toute ma famille et belle famille

Toutes mes amies

REMERCIEMENTS

"Je remercie le bon Dieu tout puissant pour nous avoir inspiré les bons pas pour accomplir ce travail."

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement du département de Génie de l'Environnement de L'École Nationale Polytechnique.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à ma promotrice Professeur **N.BELHANECHÉ-BENSEMRA**, de l'École Nationale Polytechnique (Alger) pour sa disponibilité, ses orientations, ses précieux conseils et son aide a réalisé et corrigé ce travail.

Mes sincères remerciements sont également pour madame **R.IRINISLIMANE** Maître de Conférences à UMBB (Boumerdes) pour sa disponibilité, ses encouragements et ses orientations tout au long de ce travail.

Je remercie vivement monsieur **R. KERBACHI**, Professeur à l'École Nationale Polytechnique (Alger), pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également monsieur **A.CHERGUI**, Professeur à l'ENP (Alger), Madame **H. MOKRANE** Maître de Conférences à l'ENS (Kouba) ainsi que madame **N.LARDJANE**, Maître de Conférences à UMMTO (Tizi-Ouzou) pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier aussi tout(e)s les enseignant(e)s du département Génie de l'Environnement.

Finalement, je remercie **H.OURIACHE**, **S.KHENCHELLAOUI**, **A.TOUAHRIA**, **H. IRINISLIMANE**, **R.HACHEMI**, **S.TOUATO** ainsi que toutes mes collègues du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement pour leur aide et leurs conseils.

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

| | |
|--|----|
| I. INTRODUCTION | 14 |
| II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES..... | 18 |
| II.1 Les huiles végétales..... | 18 |
| II.1.1 Généralités sur les huiles végétales..... | 18 |
| II.1.2 Composition chimique des huiles végétales..... | 18 |
| II.1.3 Huile de tournesol | 19 |
| II.1.3.1 Composition chimique de l'huile de tournesol | 20 |
| II.1.3.2 Modification chimique de l'huile de tournesol..... | 20 |
| a. Epoxydation..... | 21 |
| b. Acrylation..... | 21 |
| c. Polymérisation et copolymérisation | 22 |
| II.2 Les fibres végétales | 23 |
| II.2.1 Généralités sur les fibres végétales | 23 |
| II.2.2 Structure et composition des fibres végétales..... | 24 |
| II.2.3 Interfaces fibre-matrice..... | 25 |
| II.2.4 Modification et traitement chimique des fibres naturelles | 26 |
| II.2.5 Enjeux d'utilisation des fibres végétales..... | 26 |
| II.2.6 Fibre d'alfa..... | 27 |
| II.2.6.1 Structure et morphologie de la fibre d'alfa | 27 |
| II.2.6.2 Traitement alcalin des fibres..... | 29 |
| II.3 Les composites conventionnels | 29 |
| II.3.1 Définition | 29 |
| II.3.2 La matrice..... | 30 |
| II.3.2.1 Matrices thermoplastiques | 30 |
| II.3.2.2 Matrices thermodurcissables..... | 30 |
| II.3.2.3 Résines organiques..... | 31 |
| II.3.3 Les renforts..... | 31 |
| II.3.3.1 Fibres synthétiques..... | 31 |
| II.3.3.2 Fibres organiques | 32 |

| | | |
|-----------|---|----|
| II.4 | Les biocomposites..... | 32 |
| II.5 | La biodégradation..... | 33 |
| II.5.1 | Définition et généralités..... | 33 |
| II.5.2 | Biodégradation dans le sol..... | 34 |
| II.5.2.1 | Généralités sur le sol..... | 34 |
| II.5.2.2 | Etude de la texture du sol..... | 34 |
| II.5.2.3 | Etude de la composition du sol..... | 35 |
| a. | La phase solide..... | 35 |
| b. | La phase liquide..... | 36 |
| c. | La phase gazeuse..... | 36 |
| II.6 | Hydrolyse dans l'eau de pluie..... | 36 |
| II.6.1 | Qualité de l'eau de pluie..... | 36 |
| II.6.2 | Composition moyenne de l'eau de pluie..... | 36 |
| III. | METHODOLOGIE EXPERIMENTALE..... | 38 |
| III.1 | Produits chimiques..... | 38 |
| III.2 | Elaboration du biocomposite..... | 39 |
| III.2.1 | Préparation de la résine..... | 39 |
| III.2.1.1 | Modification de l'huile de tournesol..... | 39 |
| a. | Préparation de l'huile de tournesol époxydée (HTE)..... | 39 |
| b. | Préparation de l'huile de tournesol époxydée acrylée (HTEA)..... | 39 |
| III.2.1.2 | Réaction de co-polymérisation de la résine..... | 39 |
| a. | Optimisation de la concentration de l'amorceur (BF ₃) et du catalyseur (Co).... | 40 |
| b. | Optimisation de la concentration du solvant (styrène)..... | 40 |
| III.2.2 | Préparation du renfort..... | 40 |
| III.2.2.1 | Prétraitement de la fibre d'alfa..... | 40 |
| III.2.2.2 | Traitement alcalin de la fibre d'alfa..... | 41 |
| III.2.3 | Préparation des biocomposites..... | 41 |
| III.2.3.1 | Choix de la nature de la fibre d'alfa..... | 41 |
| III.2.3.2 | Variation du pourcentage de la fibre d'alfa..... | 41 |
| III.3 | Caractérisation des matériaux synthétisés..... | 42 |
| III.3.1 | Propriétés mécaniques en traction..... | 42 |
| III.3.2 | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)..... | 42 |
| III.3.3 | Microscopie électronique à balayage..... | 42 |

| | | |
|-----------|---|----|
| III.3.4 | Observation au microscope optique | 42 |
| III.3.5 | Propriétés thermiques | 43 |
| III.3.5.1 | Calorimétrie différentielle à balayage..... | 43 |
| III.3.5.2 | Analyse thermogravimétrique..... | 43 |
| III.3.6 | Test d'absorption d'eau | 43 |
| III.4 | Etude de biodégradabilité des produits synthétisés | 44 |
| III.4.1 | Caractérisation du sol | 44 |
| III.4.1.1 | Préparation des échantillons de sol | 44 |
| III.4.1.2 | Analyses du sol | 44 |
| a. | Analyses physico-chimiques du sol | 44 |
| b. | Analyse biologiques du sol (la biomasse microbienne)..... | 44 |
| III.4.2 | Test respirométrique..... | 44 |
| III.4.2.1 | Principe de l'essai | 44 |
| III.4.2.2 | Incubation dans le sol..... | 45 |
| III.4.2.3 | Dispositif de l'essai..... | 45 |
| III.4.2.4 | Calcul du taux de biodégradabilité | 46 |
| III.5 | Test d'enfouissement dans le sol | 49 |
| III.6 | Test d'hydrolyse dans l'eau de pluie | 49 |
| IV. | ELABORATION, CARACTERISATION ET DEGRADATION DES BIOCOMPOSITES | 51 |
| IV.1 | Préparation et caractérisation de la résine | 51 |
| IV.1.1 | Modification de l'huile de tournesol | 51 |
| IV.1.2 | Réaction de co-polymérisation de la résine..... | 53 |
| IV.1.2.1 | Optimisation de la concentration de l'initiateur (BF ₃) et du catalyseur (Co) | 53 |
| IV.1.2.2 | Optimisation de la concentration du solvant (styrène) | 54 |
| IV.2 | Préparation et caractérisation du renfort..... | 55 |
| IV.3 | Préparation et caractérisation des biocomposites | 60 |
| IV.3.1 | Biocomposites avec fibres traitées et non traitées..... | 60 |
| IV.3.2 | Biocomposites avec différents taux de fibres d'alfa traitées..... | 63 |
| IV.4 | Absorption d'eau de la résine et des biocomposites..... | 69 |
| IV.5 | Etude de la biodégradation des biocomposites..... | 70 |
| IV.5.1 | Caractérisation du sol utilisé | 70 |
| IV.5.2 | Essai de respirométrie | 72 |
| IV.5.2.1 | Production quotidienne de CO ₂ | 72 |

| | | |
|----------|--|----|
| IV.5.2.2 | Production cumulée de CO ₂ | 73 |
| IV.5.2.3 | Taux de biodégradation..... | 73 |
| IV.5.3 | Essai d'enfouissement dans le sol..... | 75 |
| IV.5.3.1 | Variation de la perte de masse..... | 75 |
| IV.5.3.2 | Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier des échantillons enfouis dans le sol..... | 76 |
| IV.5.3.3 | Observation au microscope optique..... | 78 |
| IV.6 | Essai d'hydrolyse dans l'eau de pluie..... | 80 |
| V. | CONCLUSION..... | 82 |
| VI. | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 85 |
| VII. | ANNEXES..... | 94 |
| | Annexe A. Calcul de l'indice d'oxirane..... | 94 |
| | Annexe B. Analyses du sol..... | 95 |

Liste des figures

| | Page |
|---|------|
| Figure II.1. Structure moyenne de l'huile de tournesol | 20 |
| Figure II.2. Schéma de la réaction d'époxydation (a) et d'acrylation (b) des triglycérides..... | 21 |
| Figure II.3. Structure de la fibre végétale..... | 24 |
| Figure II.4. Structure chimique de la cellulose..... | 25 |
| Figure II.5. Photos de la plante d'Alfa..... | 27 |
| Figure II.6. Morphologie de la plante d'Alfa..... | 28 |
| Figure II.7. Triangle de la texture des sols..... | 35 |
| Figure III.1. Dispositif de respirométrie..... | 46 |
| Figure IV.1. Schéma des modifications chimiques apportées à l'huile de tournesol..... | 51 |
| Figure IV.2. Spectres FTIR-ATR de l'HTB, l'HTE, l'HTEA..... | 53 |
| Figure IV.3. Thermogramme de la résine..... | 55 |
| Figure IV.4. Spectres FTIR-ATR des fibres d'alfa traitées et non traitées..... | 56 |
| Figure IV.5. Courbes de perte de masse des fibres d'alfa traitées et non traitées..... | 57 |
| Figure IV.6. Courbes de dérivées de perte de masse de fibre d'alfa traitée et non traitée..... | 58 |
| Figure IV.7. Photos du MEB des fibres AT (a) et ANT (b)..... | 59 |
| Figure IV.8. Les biocomposites préparés 5% ANT (a), 5% AT (b), 7,5% AT (c) et 10% AT (d)..... | 60 |
| Figure IV.9. Photos du MEB des biocomposites avec fibres AT(a) et ANT(b)..... | 62 |
| Figure IV.10. Courbes Contrainte-Allongement des matériaux préparés..... | 64 |
| Figure IV.11. Photos du MEB des biocomposites à différents pourcentages des fibres AT avec : (a) vues en surface et (b) vues en coupe..... | 65 |
| Figure IV.12. Spectres FTIR-ATR du biocomposite et de la résine..... | 66 |

| | |
|--|----|
| Figure IV.13. Courbes de perte de masse du biocomposite et de la résine..... | 67 |
| Figure IV.14. Courbes de dérivées de perte de masse du biocomposite et de la résine.. | 68 |
| Figure IV.15. Variation du taux d'absorption d'eau des matériaux préparés en fonction du temps..... | 70 |
| Figure IV.16. Variation de la production quotidienne de CO ₂ en fonction du temps... | 72 |
| Figure IV.17. Variation de la quantité de CO ₂ cumulé en fonction du temps..... | 73 |
| Figure IV.18. Variation du taux de biodégradation en fonction du temps..... | 75 |
| Figure IV.19. Evolution de la perte de masse des matériaux enfouis dans le sol en fonction du temps..... | 76 |
| Figure IV.20. Spectres FTIR-ATR de la résine avant (0 mois) et après enfouissement dans le sol, pendant 6 mois et 12 mois..... | 77 |
| Figure IV.21. Spectres FTIR-ATR du biocomposite a 7,5% AT avant (0 mois) et après enfouissement dans le sol, pendant 6 mois et 12 mois..... | 78 |
| Figure IV.22. Photos de microscope optique de la résine (a) et du biocomposite (b) avant et après enfouissement..... | 79 |
| Figure IV.23. Evolution de la perte de masse des matériaux immergés dans l'eau de pluie en fonction du temps..... | 80 |

Annexes

| | |
|--|----|
| Figure B. Courbe d'étalonnage du Phosphore..... | 96 |
|--|----|

Liste des tableaux

| | Page |
|---|------|
| Tableau II.1. Composition chimique de quelques huiles végétales..... | 19 |
| Tableau II.2. Composition chimique de quelques fibres végétales..... | 24 |
| Tableau II.3. Propriétés mécaniques en traction des principales fibres naturelles et synthétiques..... | 28 |
| Tableau III.1. Produits utilisés..... | 38 |
| Tableau IV.1: Propriétés mécaniques des formulations contenant 0,5% de BF ₃ | 53 |
| Tableau IV.2 : Propriétés mécanique des formulations contenant 1% de BF ₃ | 54 |
| Tableau IV.3 : Propriétés mécaniques des formulations contenant 30, 40 et 50% de styrène..... | 54 |
| Tableau IV.4. Résultats thermogravimétrique des fibers d'alfa traitées et non traitées..... | 58 |
| Tableau IV.5. Propriétés mécaniques des biocomposites à 5% d'ANT et 5% d'AT... | 61 |
| Tableau IV.6. Propriétés mécaniques des biocomposites à 5%, 7,5% et 10% d'AT.. | 63 |
| Tableau IV.7. Résultats thermogravimétrique du biocomposite et de la résine..... | 68 |
| Tableau IV. 8. Analyse granulométrique du sol utilisé..... | 70 |
| Tableau IV.9. Caractéristiques physico-chimiques du sol utilisé..... | 71 |
| Tableau IV.10. Analyse microbiologique du sol utilisé..... | 71 |

Liste des abréviations

| | |
|-------------------------------------|---|
| HTB | : Huile de tournesol brute |
| HTE | : Huile de tournesol epoxydée |
| HTEA | : Huile de tournesol epoxydée acrylée |
| TAG | : triacylglycérols |
| BF₃ | : trifluorure de bore |
| Co | : cobalt |
| AlCl₃ | : chlorure d'aluminium |
| TP | : thermoplastique |
| TD | : thermodurcissable |
| T_g | : la température de transition vitreuse |
| T_m | : la température de fusion |
| Ba(OH)₂ | : hydroxyde de baryum |
| Na₂CO₃ | : carbonate de sodium |
| BaCl₂ | : chlorure de baryum |
| BaCO₃ | : carbonate de baryum |
| AT | : alfa traitée |
| ANT | : alfa non traitée |
| UFC/g | : unité formant une colonie par gramme |

INTRODUCTION

I. INTRODUCTION

La plupart des plastiques et des polymères synthétiques actuels sont issus de la pétrochimie. Ils ne sont pas biodégradables, ce qui rend l'élimination de leurs déchets difficile. Ils constituent ainsi une source importante de pollution pour l'environnement. Pour ces raisons, les recherches actuelles visent à remplacer ces polymères non dégradables par des nouveaux produits non raffinés et compatibles avec l'environnement à partir des ressources naturelles renouvelables [1, 2].

Les matériaux composites constitués d'une matrice polymère renforcée par des fibres deviennent de plus en plus importants pour les applications structurelles où une combinaison de haute résistance et rigidité est exigée [3]. Ils sont maintenant largement utilisés dans les matériaux pour la construction, l'aérospatial et la défense, les produits marins, les transports et les produits spécialisés tels que les pales de turbines éoliennes. Les matrices polymères varient selon le produit particulier, mais comprennent des polyesters insaturés, des résines époxy, des polyuréthanes et des thermoplastiques. Les renforts pour composites sont généralement des fibres synthétiques comme le verre, l'aramide et le carbone. La plupart des polymères et des fibres utilisés dans les composites commerciaux proviennent de ressources pétrolières non renouvelables. Depuis quelques années, les polymères naturels renforcés par des fibres de bois ou de plantes se développent rapidement. Ils sont utilisés avec succès en tant que matériaux de construction et composants intérieurs automobiles [2]. Ces composites naturels ou biocomposites sont des matériaux où la matrice (la résine) est un polymère naturel issu généralement des huiles végétales et le renfort est une fibre naturelle.

Les huiles végétales sont des matériaux renouvelables. Leur utilisation en tant que résines pour des matériaux polymères est intéressante vu leurs prix réduits, leur disponibilité et leur aptitude à la biodégradation. Les huiles végétales telles que l'huile de soja, l'huile de palme et l'huile de colza sont extraites de plantes végétales et ont une large gamme d'applications comme produits alimentaires, lubrifiants, peintures, cosmétiques, produits pharmaceutiques, plastifiants et matériaux de construction. Elles représentent également des monomères intéressants pour la chimie macromoléculaire à cause de leur abondance naturelle et des possibilités de réactions chimiques qu'elles offrent [4].

Les biocomposites renforcés de fibres naturelles ou végétales ont été utilisés dans de nombreuses applications structurelles en raison de leur résistance mécanique élevée et de leur

faible densité qui leur donnent des avantages significatifs par rapport aux matériaux classiques. [1, 5]. La fibre végétale, elle-même assimilable à un matériau composite, est constituée d'une matrice (lignine ; hémicellulose...) renforcée par des fibrilles de cellulose. L'emploi de telles fibres, en remplacement d'autres renforts (les fibres de verre, par exemple) dans des matériaux composites permet le développement de produits ne nuisant pas à l'environnement. Ces fibres végétales sont recherchées pour leurs faibles couts et leurs propriétés mécaniques spécifiques élevées (résistance et rigidité). Par ailleurs, elles sont abondantes dans le monde et très variées (chanvre, lin, coton, jute, kénaf, alfa...). Elles se caractérisent par une grande variété d'usages. Si elles ont été de tout temps utilisées dans les secteurs traditionnels comme le textile et l'industrie papetière, elles le sont aujourd'hui dans de nouveaux secteurs comme l'automobile (habillage intérieur des voitures, composites, matériaux isolants...), la construction et les géotextiles. En effet, sur des applications spécifiques, les fibres végétales naturelles permettent aux industriels d'obtenir des matériaux dotés de performances techniques similaires et des fois supérieures à celles des matériaux traditionnels [6, 7].

Le but recherché dans ce travail est l'élaboration, la caractérisation et l'étude de la biodégradation d'un nouveau biocomposite. Ce matériau est constitué d'une résine synthétisée à partir de l'huile de tournesol (*Helianthus annuus*). Cette huile est l'une des quatre huiles végétales les plus importantes dans le monde (huile de palme, huile de soja, huile de colza et huile de tournesol) [8]. Plusieurs modifications chimiques ont été apportées à cette huile : époxydation, puis acrylation. Pour la préparation de la résine (matrice), plusieurs paramètres ont été optimisés concernant le solvant, l'initiateur et le catalyseur. Cette résine sera renforcée par la fibre d'alfa (*Stipa tenacissima L.*) ; ressource végétale abondante en Algérie de cette fibre mais peu exploitée [9, 10].

Le présent travail s'est articulé autour de deux grandes parties. La première partie comporte deux étapes :

- La synthèse et la caractérisation de la matrice de biocomposite qui a été réalisée à base d'huile de tournesol époxydée acrylée (HTEA). Pour cela, l'huile de tournesol a d'abord été modifiée selon le procédé d'époxydation et d'acrylation mis au point dans des travaux précédents [11-13]. Ensuite, les conditions opératoires de la préparation de la résine ont été optimisées concernant le solvant, l'amorceur et le catalyseur. Les différents échantillons préparés ont été soumis à des tests de sélection visuelle et de traction. La

formulation donnant les meilleurs résultats a été choisie comme une résine pour le biocomposite.

- Différents pourcentages de la fibre d'alfa (traitée et non traitée) ont été ajoutés comme renfort à la résine choisie. Le traitement utilisé est un traitement alcalin par une solution d'hydroxyde de sodium à une concentration de 5%.

Les biocomposites obtenus ont été caractérisés par plusieurs techniques, à savoir, les caractérisations structurales par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), les tests mécaniques (traction), thermiques (analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et analyse thermogravimétrique (ATG)) et le test d'absorption d'eau.

En ce qui concerne la deuxième partie, une étude de la biodégradabilité des nouveaux matériaux synthétisés a été effectuée dans un milieu solide (le sol) ainsi qu'un essai d'hydrolyse dans un milieu liquide (l'eau de pluie).

La biodégradation dans le sol a été suivie par deux méthodes: la première a consisté à doser le CO₂ libéré selon un essai de respirométrie pendant une période de 6 mois et la deuxième méthode a porté sur le suivi de la perte de masse des échantillons choisis après enfouissement dans le sol pendant un an. L'hydrolyse dans l'eau de pluie a été suivie pendant un an aussi.

La dégradation des échantillons a été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par microscopie optique.

La présente thèse est constituée de trois chapitres :

- Le premier chapitre comporte des rappels bibliographiques sur les matériaux composites, la polymérisation, les huiles végétales, les fibres végétales ainsi que quelques notions sur la biodégradation, le sol et l'eau de pluie;
- Le deuxième chapitre traite la méthodologie expérimentale;
- Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations.

Enfin, une conclusion générale résumera les principaux résultats obtenus et des recommandations seront proposées

RAPPELS
BIBLIOGRAPHIQUES

II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUE

II.1 Les huiles végétales

II.1.1 Généralités sur les huiles végétales

Les huiles naturelles sont considérées comme la catégorie la plus importante de ressources renouvelables qui peut être utilisée comme une base dans les résines époxydes. Elles ont reçu une attention renouvelée en raison de leur biodégradabilité, la sécurité et le prix ou de la compétitivité avec les produits pétrochimiques pour le développement de nouveaux produits à valeur ajoutée. Les huiles végétales sont généralement produites par extraction mécanique d'huile à partir de plantes naturelles. Il y a des parties principales de plantes qui peuvent donner l'huile. Dans la pratique, les graines sont les sources presque exclusives. Une grande partie des huiles végétales telles que la noix de coco, de palme et les huiles de palmiste proviennent des pays tropicaux. Soja, colza et tournesol sont des huiles provenant de pays à climat modéré [14, 15].

II.1.2 Composition chimique des huiles végétales

La plupart de ces huiles sont essentiellement constituées de 95% de triacylglycérols (TAG) ou triglycérides et 5% d'acides gras libres, les stérols, les cires et les diverses impuretés, Les triacylglycérols (TAG) sont des triesters, constitués de trois molécules d'acides gras pour une molécule de glycérol, ces trois acides gras diffèrent entre eux selon la longueur et/ou le nombre de doubles liaisons de la chaîne carbonée [14, 16]. En général, les TAG contiennent plus d'acides gras insaturés (avec double liaison) que d'acides gras saturés (sans double liaison), les doubles liaisons dans les TAG offrent l'opportunité de modifier leur structures chimique pour les rendre plus réactives ce qui permet la fonctionnalisation [17].

La composition des huiles végétales est variable (tableau II.1), ce qui peut expliquer leur utilisation comme matière première renouvelable pour la production chimique [15, 18].

Tableau II.1. Composition chimique de quelques huiles végétales [15]

| Acide gras | Tournesol | Soja | Colza | Palm | Olive | Noix de coco | Ricin |
|-------------------|-----------|------|-------|------|-------|--------------|-------|
| Caprique 10:0 | 0,2 | - | 0,6 | - | 7,3 | 6,4 | - |
| Laurique 12:0 | - | 0,1 | - | - | - | 48,5 | - |
| Myristique 14:0 | - | 0,3 | 0,1 | 2,5 | - | 17,6 | - |
| Palmitique 16:0 | 6,5 | 10,9 | 5,1 | 40,8 | 11 | 8,4 | 2 |
| Stearique 18 :0 | 4,5 | 3,2 | 2,1 | 3,6 | 2,2 | 2,5 | 1 |
| Oleique 18 :1 | 21 | 24 | 57,9 | 45,2 | 77 | 6,5 | 6 |
| Linoleique 18 :2 | 68 | 54,5 | 24,7 | 7,9 | 8,9 | 1,5 | 3 |
| Linolenique 18 :3 | - | 6,8 | 7,9 | - | 0,6 | - | - |
| Arachidique 20 :0 | - | 0,1 | 0,2 | - | - | - | - |
| Ricinoleique | - | - | - | - | - | - | 87 |
| Saturées | 11 | 14,7 | 8,3 | 46,9 | 13,2 | 91,9 | 4 |
| insaturées | 89 | 85,3 | 91,7 | 53,1 | 86,8 | 8 | 96 |

II.1.3 Huile de tournesol

Le tournesol fait partie des quatre plus importantes plantes oléagineuses au monde, y compris le palmier, le soja et le colza, ainsi que les deux plus importantes cultures oléagineuses en Europe avec le colza. Ces quatre espèces végétales représentent 77% de la production mondiale d'huiles végétales [8, 19].

La culture de tournesol (*Helianthus annuus* L.) a été d'abord domestiquée par les Indiens qui l'ont utilisé comme nourriture, médicament et peinture corporelle dans les cérémonies. *Helianthus* est un genre qui comprend 51 espèces, 14 annuelles et 37 vivaces. Aujourd'hui, l'huile de tournesol est parmi les huiles végétales les plus importantes sur le marché mondial. Environ 90% de la totalité de la production de l'huile de tournesol est utilisée pour l'alimentation, et seulement 10% pour la production de biodiesel et à des fins industrielles. Le tournesol est cultivé sur 23 millions d'hectares, avec un taux de production annuel d'environ 30 millions de tonnes de grains [20, 21].

Les plus gros producteurs de tournesol sont la Russie (22%), l'Union européenne (21%), l'Ukraine (19%) et l'Argentine (11%). Maintenant, le tournesol est cultivé également dans les pays où il n'a pas été auparavant, notamment en Asie et en Afrique. Cette tendance de la production de tournesol est le résultat de l'huile de tournesol de haute qualité par rapport aux autres grandes cultures oléagineuses. En tant que plante industrielle, le tournesol est principalement cultivé dans le but d'utilisation dans l'industrie alimentaire, la production de biodiesel, de lubrifiants différents et dans l'industrie cosmétique [21, 22].

II.1.3.1 Composition chimique de l'huile de tournesol

L'huile de tournesol provient des graines de tournesol, sa composition chimique comprend principalement des acides gras insaturés qui sont liquides à température ambiante. C'est un triglycéride composé de trois branches plutôt que d'être un seul composé à chaîne droite. Chacune des trois branches est un acide gras, la plupart du temps un acide gras à 18 atomes de carbone. Elle est riche en acides de la forme linoléique (C 18 :2) environ 68% et de l'acide oleique (C 18 :1) (21%). En outre, L'huile de tournesol contient aussi des traces d'autres acides gras saturés, tels que, l'acide palmitique (C 16 :0), l'acide stéarique (C 18: 0), myristique (C 14: 0) et caprique (C 10: 0). Tous ces gras représentent environ 10% de la teneur totale en acides gras dans l'huile [15, 23], cette teneur en acides gras peut varier en fonction de la zone de culture, ce qui signifie que les facteurs climatiques (température, lumière du soleil, etc.) peuvent modifier considérablement la qualité de l'huile [21]. La structure chimique de l'huile de tournesol (Figure II.1) est fortement insaturée ou polyinsaturée, ce qui montre que cette huile a une grande capacité de polymérisation (réticulation) [23].

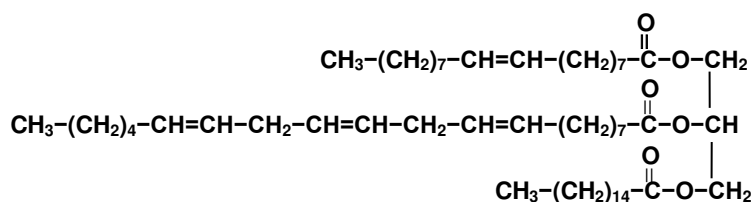


Figure II.1. Structure moyenne de l'huile de tournesol [24].

II.1.3.2 Modification chimique de l'huile de tournesol

Les polymères à base de triglycérides des huiles végétales (huile de tournesol, huile de soja, huile de lin, huile de ricin...etc.) ont été utilisés comme composant majeur de plusieurs résines naturelles, époxy et composites. Ils sont synthétisés en utilisant différents types de

polymérisations (polymérisation cationique, en chaîne ou par ouverture du cycle) pour obtenir différents types de polymères (des résines, des caoutchoucs, des thermodurcissables) et cela après plusieurs modifications chimiques de la structure de ces huiles [13, 25, 26].

a. Epoxydation

L'époxydation des huiles végétales est un greffage du cycle oxirane dans les doubles liaisons carbone-carbone (C=C) dans les acides gras par époxydation classique en utilisant l'acide formique ou l'acide acétique en présence du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂); c'est l'un des processus de fonctionnalisation le plus important. Les huiles végétales époxydées, telles que l'huile de soja époxydée, l'huile de lin époxydée, l'huile de canola époxydée et l'huile de ricin époxydée, ont été utilisées avec succès pour préparer des polymères thermodurcissables et des matériaux composites [15, 27].

Le mécanisme de l'époxydation se fait par la réaction d'un alcène avec un peracide organique, la double liaison carbone-carbone (C=C) est rompue donnant naissance à un éther cyclique triangulaire (Figure II.2), appelé époxyde ou oxirane, l'indice d'oxirane final dans ce genre de réactions peut atteindre 6,5-7,1 % et le produit obtenu est appelé Huile de Tournesol Epoxydée (HTE) [27, 28].

b. Acrylation

Les monomères d'acrylates ont été préparés en faisant réagir les groupes époxy des huiles époxydées et de triglycérides époxydés avec de l'acide acrylique.

Une fois modifiée par l'acide acrylique (avec lequel HTE est très réactive), l'HTE a plus de groupes fonctionnels à la suite du greffage des groupes acrylates sur les triglycérides (alcools, esters et doubles liaisons C = C) comme indiqué dans la figure II.2.

La réaction d'acrylation a été étudiée pour obtenir des conditions de réaction optimales. Les huiles époxydées acrylées seront utilisées pour développer de nouvelles voies de synthèse vers des matériaux polymères biodégradables en utilisant des ressources renouvelables.

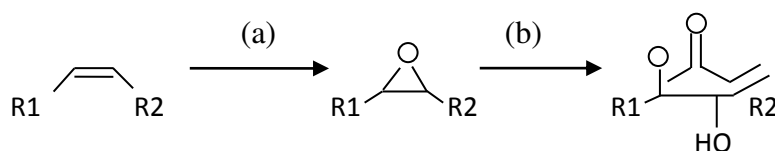


Figure II.2. Schéma de la réaction d'époxydation (a) et d'acrylation (b) des triglycérides.

c. Polymérisation et copolymérisation

- La polymérisation est une réaction chimique entre deux ou plusieurs molécules pour donner une molécule plus grande. C'est le processus par lequel les peintures durcissent, les plastiques et les résines se forment [23]. La réaction de polymérisation peut avoir lieu selon plusieurs méthodes, La polymérisation cationique qui fait l'objet de notre étude est une de ces méthodes.

- La polymérisation cationique est un type de polymérisation ionique (anionique et cationique). Dans le présent travail, elle a lieu par ouverture de cycle. La plus importante étape dans la réaction de propagation comporte la rupture de la liaison carbénium. Les acides de Lewis tels que le BF_3 peuvent être utilisés comme amorceurs dans ce genre de réactions [29, 30]

- **Acides de Lewis :** Selon des notions bien établies, les acides et les bases de Lewis peuvent être définis comme suit: un acide est une espèce qui entre dans une réaction en utilisant une orbitale vide, tandis qu'une base utilise une orbitale doublement occupée, mais il n'est pas nécessaire que les orbitales des donneurs et récepteurs soient localisées sur un seul atome ou entre deux atomes. Elles peuvent en effet être multi-centrées, même dans une représentation relativement localisée, comme dans les interactions impliquant des systèmes d'électrons délocalisés tels que celui du benzène avec l'iode [31].
Les acides de Lewis les plus utilisés sont : BF_3 et AlCl_3 .

- Les monomères acryliques peuvent être co-polymérisés avec le styrène ou l'acétate de vinyle (mais pas ensemble), les résines sont typiquement co-polymérisées avec une molécule de faible masse moléculaire (telle que le styrène) [26, 32]. La copolymérisation est utile pour fabriquer sur mesure un produit polymère avec des propriétés spécifiquement souhaitées. Dans la présente étude la copolymérisation avec le styrène permet l'amélioration des propriétés mécaniques du produit de la synthèse.

II.2 Les fibres végétales

II.2.1 Généralités sur les fibres végétales

Les fibres d'origine végétales se trouvent dans différents types de plantes. Certains fruits contiennent également des fibres exploitables comme le kapok et le coco. De nombreuses plantes (lin, chanvre, ramie, jute et alfa) fournissent des fibres à partir de leurs tiges flexibles et résistantes. D'autres fibres sont issues de feuilles ou gaines foliaires, comme chez les palmiers, les bananiers et les agaves. Ces fibres sont composées généralement de cellulose plus ou moins pure [33, 34]. Il existe de nombreuses variétés de fibres végétales, mais seules certaines présentent des propriétés mécaniques remarquables justifiant leur usage comme renforts de matériaux composites :

- **Le kénaf**

Le kénaf (*Hibiscus cannabinus L.*) est un membre du genre d'*Hibiscus* et une famille de *Malyacea* qui est semblable au coton et au gombo. Le kénaf est un arbre à croissance rapide et pourrait être récolté en seulement 4-5 mois.. C'est une plante sauvage commune de l'Afrique tropicale et de l'Asie. Il a été cultivé pendant plusieurs milliers d'années pour la fibre et la nourriture [7].

- **Le jute**

Le jute (*Corchorus*) est une plante des régions tropicales qui appartient à la famille des liliacées. Le jute provient d'Asie du sud et plus particulièrement d'Inde et du Bangladesh où se concentrent 95% des cultures mondiales [35, 36].

- **Le sisal**

Le sisal (*Agave sisalana*) est une fibre extraite des feuilles d'un agave, principalement cultivée en Amérique du sud et en Afrique. Elle peut être utilisée pour des revêtements de sol [37, 38].

Le chanvre, le lin, le palmier, la feuille d'ananas, la tige de banane, la bagasse et le coco sont aussi des fibres naturelles utilisées comme renforts ou charges dans les composites [7, 33, 38]. Ces fibres doivent être extraites par divers procédés (décorticage, rouissage, taillage, broyage, dégomme) qui permettent la bonne conservation de leurs qualités [34].

II.2.2 Structure et composition des fibres végétales

Les fibres végétales ont une structure complexe, elle est assimilable à celle de matériaux composites renforcés par des fibrilles de cellulose disposées en hémicelluloses et la lignine qui représente la matrice. Ces fibres végétales sont composées principalement de cellulose, d'hémicellulose, de lignine (Figure II.3) et plus ou moins de la pectine et de la cire. Les concentrations de ces composants dépendent de facteurs tels que le type de fibre, les conditions de croissance, la dimension, l'âge, l'emplacement sur la plante, la méthode d'extraction et de traitement [39]. Le tableau II.2 montre les variations de la composition chimique de certaines fibres végétales [33, 40, 41].

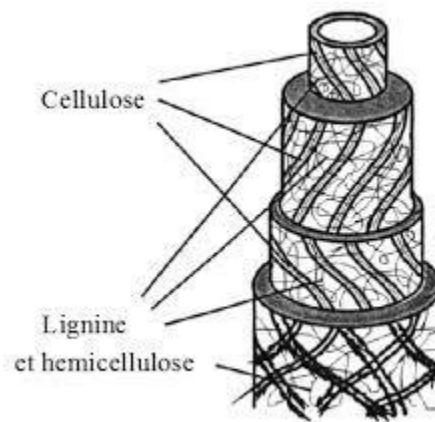


Figure II.3. Structure de la fibre végétale [42].

Tableau II.2. Composition chimique de quelques fibres végétales.

| Fibre | Cellulose (%) | Hémicellulose (%) | Lignine (%) | Pectine (%) | Cire (%) |
|---------|---------------|-------------------|-------------|-------------|----------|
| Jute | 67,0 | 16,0 | 9,0 | 0,2 | 0,5 |
| Kénaïf | 53,5 | 21,0 | 17,0 | 2,0 | - |
| Sisal | 60,0 | 11,5 | 8,0 | 1,2 | - |
| Chanvre | 81,0 | 20,0 | 4,0 | 0,9 | 0,8 |
| Lin | 73,5 | 14,5 | 2,5 | 0,9 | - |
| Alfa | 45,4 | 38,5 | 38,5 | - | 2,0 |
| Banane | 62,5 | 12,5 | 7,5 | 4,0 | - |
| Coton | 89,0 | 4,0 | 0,75 | 6,0 | 0,6 |

- **La cellulose**

La cellulose est le composé de base des parois végétales qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. D'un point de vue chimique, la cellulose est une molécule formée de longues chaînes dont le motif de base est le glucose (Figure II.4). Les molécules

cycliques de glucose adoptent la conformation «chaise», qui est plus stable que la conformation «bateau» [43, 44]. Les macromolécules de cellulose sont assemblées en microfibrilles dont l'agrégation constitue la fibre [45].

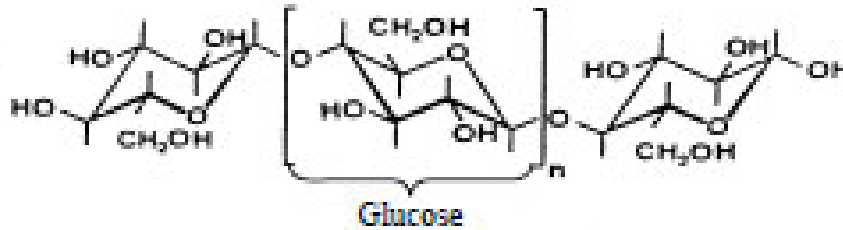


Figure II.4. Structure chimique de la cellulose [44].

- **Les hémicelluloses**

Les hémicelluloses sont des polysaccharides, qui se trouvent dans tous les végétaux avec une structure moins régulière à la fois par la présence de différentes unités dans leurs chaînes et/ou de ramifications. Ce sont des polysaccharides solubles dans l'eau et pouvant être extraits de la paroi des cellules végétales par des solutions alcalines. Si l'on considère que le bois est un matériau composite dans lequel la cellulose est la fibre de renfort et la lignine est la matrice, les hémicelluloses jouent le rôle de comblant à l'interface entre ces deux éléments [44, 46].

- **La lignine**

La lignine est un hétéropolymère tridimensionnel résistant et formé de monomère de type phénylpropane, non hydrolysable. Les trois cycles aromatiques les plus fréquents dans sa structure sont les alcools sinapylique, coniférylique et coumarylique dont la structure dépend de l'espèce végétal. La lignine participe à la cohésion des fibres donc elle représenterait la matrice dans la structure du bois (la fibre). Elle contribue à la résistance mécanique des parois des cellules de la plante et confère une résistance aux agents pathogènes. A cause de son caractère plutôt hydrophobe, la lignine entraîne une résistance à l'eau et contrôle aussi le transport des solutions ainsi que la teneur en eau des plantes [45, 47].

II.2.3 Interfaces fibre-matrice

Les phénomènes d'adhésion aux interfaces fibre-matrice jouent un rôle essentiel sur les propriétés des matériaux composites. De telles interfaces sont le siège de phénomènes

physico-chimiques complexes dus aux interactions moléculaires entre les deux matériaux de natures et de propriétés différentes.

Le manque d'adhésion avec les matrices polymères est une difficulté qui peut empêcher un large usage des fibres végétales dans les composites. Le caractère hydrophobe de la majorité des polymères et le caractère hydrophile des fibres végétales affectent négativement l'adhésion. Pour minimiser ces problèmes, la modification de la surface des fibres est généralement nécessaire afin d'améliorer leur adhésion avec la matrice polymérique et réduire l'absorption d'humidité. Il a été démontré qu'un traitement approprié appliqué sur les fibres peut entraîner une compatibilité avec la matrice polymère, ce qui améliore la qualité des composites. Des méthodes variées comme le traitement alcalin, le traitement avec des silanes ou encore avec d'autres produits chimiques ont permis d'améliorer la compatibilité des fibres avec la matrice polymérique [1, 44, 48].

II.2.4 Modification et traitement chimique des fibres naturelles

L'application des fibres végétales comme renfort exige une forte adhésion entre la fibre et la matrice mais les principaux inconvénients de ces fibres dans le renforcement de composites sont la faible compatibilité entre la fibre et la matrice et leur taux d'absorption d'humidité élevé. En ce qui concerne les fibres, il existe deux méthodes de traitement en modifiant leurs propriétés de surface pour améliorer leur adhérence à la matrice: traitement physique (traitements thermiques et avec plasma) et traitement chimique [47, 49].

La modification chimique des fibres végétales revient en réalité à modifier la cellulose qui représente le constituant majoritaire dans ces fibres. Différents traitements chimiques peuvent être effectués sur ces fibres, les plus utilisés sont le traitement par les alcalins, par le peroxyde par le permanganate et par les silanes [47, 50, 51].

II.2.5 Enjeux d'utilisation des fibres végétales

L'utilisation de fibres naturelles comme renforts de matériaux composites a beaucoup d'avantages [7, 44] :

- Développement des matériaux et des technologies prenant en compte l'impact sur l'environnement (matériaux biodégradables et renouvelables par culture).
- Valorisation de ressources locales ouvrant de nouveaux débouchés aux produits agricoles.
- Performances mécaniques intéressantes pour remplacer les fibres synthétiques telles que les fibres de verre.

II.2.6 Fibre d'alfa

Le nom latin d'alfa est *Stipa Tenacissima L.*, le nom anglais est *Esparto grass* ou *Esparto.*, c'est une plante constituant la principale source de biomasse dans les écosystèmes semi-arides du sud-ouest de la Méditerranée, notamment en Afrique du Nord et au sud de l'Espagne. Elle couvre une grande superficie estimée à environ 7 millions d'hectares (Algérie: 4 000 000 ha, Maroc: 3 186 000 ha, Tunisie 400 000 ha, Libye 350 000 ha, Espagne: 300 000 ha). En Algérie, la principale région alfatière demeure la steppe des Hamyane, au nord des Monts des Ksour. La fibre d'alfa utilisée dans notre étude provient de la région de Boussaâda de la wilaya de M'Sila. Elle a été collectée pendant le mois d'octobre 2014 [52].

La plante est un membre de la famille des herbes. C'est une plante permanente qui ne disparaît pas pendant l'hiver et qui pousse indépendamment en formant des nappes (Figure II.5). Par conséquent, l'alfa est considérée comme une ressource d'élevage pour les moutons dans cette région et elle constitue une importante matière première pour la fabrication du papier [52-54].



Figure II.5. Photos de la plante d'Alfa.

II.2.6.1 Structure et morphologie de la fibre d'alfa

La plante d'alfa est plutôt une grande herbe dure au lieu d'une plante normale, beaucoup de tiges poussent en forme de cercle (vue d'en haut) en se partageant la même racine. Les tiges atteignent une hauteur d'environ 1m à 1m 20, et les racines une profondeur de plus d'un mètre. Entre les deux se trouve le rhizome, les racines sont très ramifiées avec beaucoup de nœuds où de nouvelles racines secondaires commencent (Figure II.6). Grâce à son racinaire

bien développé, la fibre d'alfa constitue un élément essentiel pour lutter contre la désertification en Afrique du Nord [55].

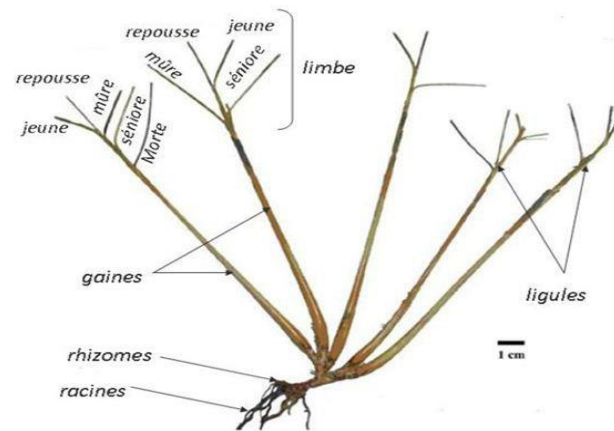


Figure II.6. Morphologie de la plante d'Alfa.

L'alfa fleurit du début mai jusqu'à fin juin. L'alfa mûre est récoltée manuellement de juillet jusqu'à novembre. Elle est capable de résister à une grande variation de température, entre -20°C pendant la nuit et 40°C dans la journée [54, 56].

Comme toutes les fibres naturelles, les principaux composants de la fibre d'alfa sont la cellulose, l'hémicellulose, la lignine et la cire. Plusieurs analyses chimiques ont été faites sur cette fibre, les taux des composants varient selon la source de cette fibre, entre 46-47% de cellulose, 24-38% d'hémicellulose, 20-24% de lignine et 2-5% de cire [52, 57, 58]. Ces fibres se caractérisent par leurs propriétés physiques et mécaniques intéressantes qui favorisent leur exploitation pour produire des composites biodégradables. Les performances mécaniques spécifiques en traction de la fibre d'alfa et les principales fibres naturelles et synthétiques utilisées dans le renforcement des matériaux composites sont résumées dans le tableau II.3 [59, 60].

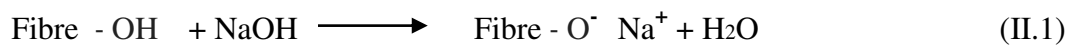
Tableau II.3. Propriétés mécaniques en traction des principales fibres naturelles et synthétiques [60].

| Fibre | Elongation de rupture (%) | Contrainte de rupture (MPa) | Module d'Young (GPa) |
|---------|---------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Alfa | 1,5-2,4 | 134 - 220 | 13 - 17,8 |
| Jute | 1,5 - 1,8 | 300 - 600 | 20 |
| Lin | 2,7 - 3,2 | 230 - 600 | 18 |
| Chanvre | 1,6 | 460 | 17 |
| Sisal | 2 - 2,5 | 340 - 423 | 6 - 14 |

A partir du tableau II.3 on remarque que les propriétés mécaniques en traction de l'alfa approchent celles du jute, du lin, du chanvre et du sisal, cela permet l'utilisation de cette fibre comme matériau de renforcement dans les composites sous forme de fibres courtes.

II.2.6.2 Traitement alcalin des fibres

Le traitement alcalin avec l'hydroxyde de sodium est l'un des traitements les plus courants utilisés pour améliorer la résistance interfaciale. Ce traitement de la fibre fait rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dans la cellulose (Réaction II.1) et facilite sa modification chimique car il rend libres les hydroxyles qui deviennent plus réactifs [47, 51, 61].



Cette modification des fibres permet le lavage des impuretés de la surface et l'élimination des composants non cellulosiques faibles (hémicellulose) ce qui fait augmenter la rugosité de la surface, permet une exposition accrue de la cellulose et ponce la fibre pour améliorer l'adhésion à la matrice, d'où l'amélioration des propriétés mécaniques. D'autre part, la réduction des hémicelluloses influe sur les propriétés d'absorption notamment celle de l'humidité ce qui réduit la capacité d'absorption d'eau dans la fibre [51, 62].

II.3 Les composites conventionnels

II.3.1 Définition

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux de natures différentes se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément [63, 64]. Ces deux composants représentent un arrangement de fibres continu ou non, le renfort dans une matière en phase continue appelée matrice ou résine [65, 66]. Ces deux constituants principaux reçoivent des additifs ou charges nécessaires pour assurer une adhérence suffisante entre le renfort fibreux et la matrice. Ils permettent également de modifier l'aspect ou les caractéristiques de la matière à laquelle ils sont ajoutés.

Les deux constituants majeurs dans les matériaux composites sont :

II.3.2 La matrice

La matrice lie les fibres du renfort fibreux entre elles, répartit les efforts, donne la forme voulue et apporte la tenue chimique de la structure (dont le squelette est le renfort). La matrice doit présenter une bonne compatibilité (adhésion) avec le renfort. Elle peut être une résine thermoplastique (TP), thermodurcissable (TD) ou une résine organique [67].

II.3.2.1 Matrices thermoplastiques

L'emploi des matrices thermoplastiques s'est développé à partir des années 1970. Ce sont des matériaux où les différentes molécules ont une structure linéaire, ces molécules s'associent par des forces de Van der Waals, des interactions dipôle-dipôle ou des liaisons hydrogènes. Le thermoplastique se ramollit avec l'application de la chaleur et de la pression pendant que l'interaction faible entre les molécules peut être temporairement décomposée. Quand le matériau est alors refroidi, les molécules reconstituent la liaison secondaire entre elles et il se solidifie [66].

Les applications des matrices thermoplastiques sont entravées par de basses températures de fonctionnement, elles sont donc utilisées pour produire des géométries encore plus complexes d'une manière facile et rapide, tandis que les résines thermodurcissables peuvent être appliquées dans une large gamme de températures [64].

Parmi les matrices thermoplastiques, on trouve le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le poly acétate de vinyle (PAV), le polychlorure de vinyle (PVC), le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) [68].

II.3.2.2 Matrices thermodurcissables

Les résines thermodurcissables sont des polymères à structure tridimensionnelle, qui, après un traitement thermique ou physico-chimique (catalyseur, durcisseur), se transforment en produits essentiellement infusibles et insolubles. Ces résines ont donc la particularité de ne pouvoir être mises en forme qu'une seule fois [67].

Les résines thermodurcissables principalement utilisées sont les polyesters, les phénoliques, les résines époxydes, les polyuréthanes et les vinylesters.

II.3.2.3 Résines organiques

Les résines époxydes d'origine organique qui constituent la matrice dans les biocomposites sont issues généralement des huiles végétales. Ces huiles qui constituent la base de la matrice sont rarement utilisées telles quelles. Elles sont en général modifiées par des réactions et des additions de produits organiques et/ou minéraux.

II.3.3 Les renforts

Les renforts sont, par définition, de nature filamentaire : fibre minérale comme la fibre de verre, synthétique organique (carbone, aramide) ou encore les fibres naturelles cellulosiques (jute, lin, bois, alfa, sisal, kénaf ... etc.) [63, 69]. Ce sont des produits utilisés pour améliorer les performances mécaniques du matériau : rigidité, résistance à la rupture, dureté, ainsi que certaines des propriétés physiques : comportement thermique, tenue en température, tenue au feu, résistance à l'abrasion, propriétés électriques, ... etc. D'une façon générale les caractéristiques recherchées pour les renforts sont des propriétés mécaniques élevées, une masse volumique faible, une bonne compatibilité avec les résines, une facilité de mise en œuvre et un faible coût [68, 70].

II.3.3.1 Fibres synthétiques

Il existe plusieurs types de fibres synthétiques : fibres de verre, fibres de carbone, fibres aramides, fibres céramiques, ... etc. Mais les plus répandues sont les fibres de carbone et les fibres de verre.

- **Fibres de verre**

Les fibres de verre sont les renforts les plus utilisés dans les matériaux composites. Elles sont composées essentiellement de silice (SiO_2), et, en fonction de la composition des constituants de base, on obtient les différents types de verre : E, D et R qui se distinguent par leurs différentes propriétés et leurs utilisations [68].

- **Fibres de carbone**

Les fibres de bas de gamme sont préparées à partir de brai. Les meilleures sont actuellement produites à partir de fibres organiques de polyacrylonitrile (PAN). On distingue trois types de fibres de carbone: Haute résistance (HT), Intermédiaire (IM), Haut module (HM) [38, 68].

Il existe d'autres fibres synthétiques, mais elles sont plus ou moins utilisées comme les fibres d'aramide, de bore et de carbure de silicium [68].

II.3.3.2 Fibres organiques

Les fibres organiques ou fibres naturelles peuvent être classées selon leur origine : origine végétale (cellulosique) et animale (protéinique).

- **Les fibres végétales**

Les fibres végétales produites dans le monde proviennent de différentes parties des plantes : les tiges, les feuilles, les grains et les fruits. Les fibres végétales possèdent une structure biologique avec un pourcentage important en cellulose, elles sont de plus en plus utilisées comme renforts dans les composites [7, 50].

- **Les fibres animales**

Les fibres animales ou protéiniques se présentent sous forme de poils ou de soies, elles sont peu utilisées comme renfort dans les composites. Parmi les fibres animales, on distingue : la laine, le crin, la bourre et les plumes des oiseaux [33].

II.4 Les biocomposites

Le terme biocomposite décrit un composite constitué de deux matériaux biodégradables dont la morphologie de l'un est fibreuse. On parle ainsi souvent de biopolymère et de biofibre. Ces biocomposites intéressent l'industrie des matériaux composites, ils sont de plus en plus utilisés dans plusieurs domaines à cause de leur dégradation et leurs performances mécaniques [45].

La matrice la plus utilisée dans les biocomposites est issue des huiles végétales et le renfort est constitué par des fibres végétales à cause de leur disponibilité et leur biodégradabilité.

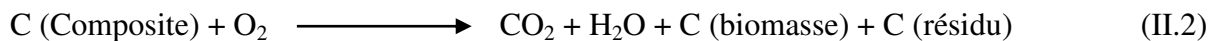
Les composites à fibres naturelles trouvent leur application dans de nombreux composants non structurels et semi-structurels tels que l'industrie de l'ameublement, les matériaux de construction et les composants automobiles, en raison de certains avantages qu'ils offrent : le poids léger, la résistance à la corrosion, renouvelables et les propriétés mécaniques abondantes [33].

II.5 La biodégradation

II.5.1 Définition et généralités

La biodégradation correspond à la destruction d'un produit par des agents biologiques. Elle peut s'effectuer dans le sol, l'eau, en milieu de compostage ou de décharge. La biodégradation correspond à la défragmentation, par l'action de micro-organismes, avec perte des propriétés mécaniques ou avec modification chimique. La structure du matériau se simplifie pour finalement se convertir en H₂O, CO₂, CH₄ et/ou une biomasse nouvelle et éventuellement un résidu non toxique pour l'homme et l'environnement. La biodégradation est donc une dégradation catalysée par des micro-organismes. Suivant le milieu environnant dans lequel cette opération est réalisée, les macromolécules naturelles contenant les groupements hydrolysables, telles que les protéines, la cellulose et l'amidon, sont généralement sensibles à la biodégradation par les micro-organismes. La biodégradation peut être aérobie (en présence d'oxygène) (réaction II.2) ou anaérobie (en son absence) (réaction II.3). Selon le mode de décomposition, la nature des composés obtenus après décomposition d'un polymère ou composite sont représentés dans les réactions II.2 et II.3, pour simplifier, le composite est considéré comme composé uniquement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène [45, 71].

Biodégradation aérobie



Biodégradation anaérobie



Les matériaux polymères et composites ne sont pas facilement susceptibles d'une attaque microbienne. La biodégradation de ces matériaux ne dépend pas seulement de la chimie du polymère, mais aussi de la présence des systèmes biologiques impliqués dans le processus. Lors de l'étude de la biodégradabilité d'un matériau, l'effet de l'environnement ne peut être négligé. L'activité microbienne, et donc la biodégradation, est influencée par [71]:

- La présence de micro-organismes
- La disponibilité de l'oxygène
- La quantité d'eau disponible
- La température
- L'environnement chimique (pH)

L'utilisation de matières premières d'origine végétale telles que les huiles végétales dans les composites rend ces derniers plus sensible à la dégradation, car ces composés naturels sont généralement consommés facilement par les micro-organismes. En fait, les triglycérides végétaux sont hydrolysés in vivo par les bactéries lipases. Cela rendrait les composites dérivés de telles matières facilement biodégradables dans les milieux naturels. Cet aspect de ces composites constitue un avantage supplémentaire par rapport aux polymères dérivés uniquement de matières premières à base de pétrole, dont très peu sont dégradables par des bactéries naturelles [30].

II.5.2 Biodégradation dans le sol

II.5.2.1 Généralités sur le sol

Le terme "sol" se rapporte à la couche extérieure de la surface terrestre qui s'est fragmentée par altération au cours des âges. Il s'est formé initialement par désintégration et décomposition des roches dans des processus physiques et chimiques et est influencé par l'activité et l'accumulation des résidus des nombreuses espèces biologiques. Le sol est un système hétérogène, polyphasique, finement divisé, dispersé et poreux dans lequel la surface interfaciale par unité de volume peut être extrêmement grande [72].

II.5.2.2 Etude de la texture du sol

Les trois principales classes qui constituent la texture du sol sont : les argiles, les limons et les sables, et pour déterminer la nature du sol il suffit de faire une analyses du sol et de rapporter les pourcentages d'argile, de limons et de sables sur le triangle des textures (Figure II.7) [73].

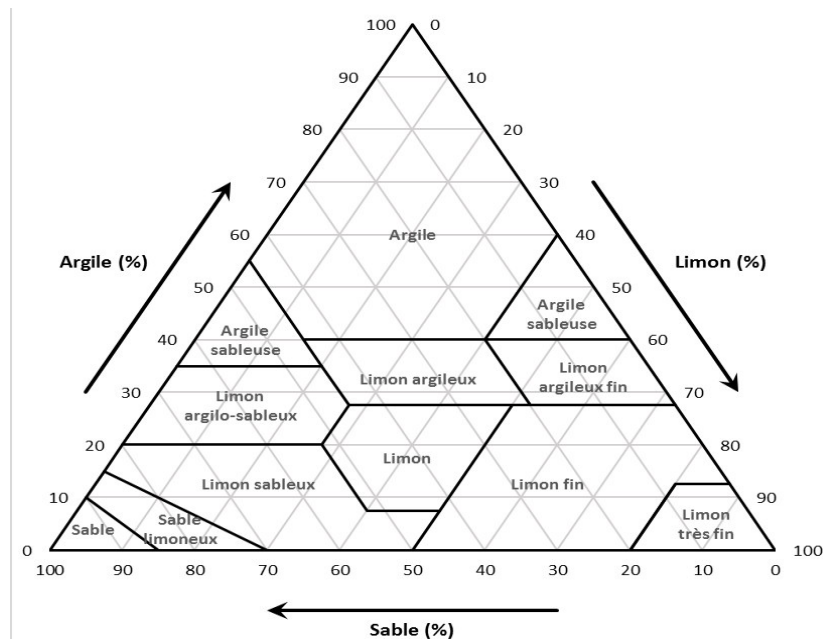


Figure II.7. Triangle de la texture des sols.

II.5.2.3 Etude de la composition du sol

Les trois phases naturelles présentes dans le sol sont :

a. La phase solide

Elle est représentée par les particules minérales et les particules organiques, cette phase comprend généralement entre 1 à 5% de matière organique et 95 à 99% de matière minérale.

- **Fraction minérale** : elle dépend, d'une part, du matériau d'origine et, d'autre part, des conditions bioclimatiques, générales ou locales. Les minéraux silicatés ou minéraux primaires qui caractérisent les roches sont : le quartz, les silicates et les minéraux des roches sédimentaires [74].
- **Fraction organique** : La matière organique comprend tous les constituants du sol formés d'hydrates de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et, le plus souvent, d'azote. La distribution des matières organiques dépend, dans une très large mesure, de leur état. Les formes très évoluées, acide folique, humique et l'humus, sont généralement étroitement associées à la fraction argileuse dont elles modifient le comportement. On parle de complexe argilo-humique [74]. La matière organique peut constituer un des indicateurs de la fertilité. En effet, elle joue un rôle important dans de nombreuses propriétés du sol et détermine donc partiellement la conservation de la ressource sol et la productivité végétale [75].

b. La phase liquide

C'est l'eau du sol, cette eau dissout les éléments nutritifs pour constituer la solution du sol qui est absorbée par les racines.

c. La phase gazeuse

C'est l'air du sol, il est composé de mélange de CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 et H_2S [74].

II.6 Hydrolyse dans l'eau de pluie**II.6.1 Qualité de l'eau de pluie**

L'eau représente 70% de la surface de la terre. Néanmoins 97% de cette eau est salée et 2% bloquée sous forme de glace. Il ne reste donc plus que 1% d'eau douce. La formation de la pluie résulte de la condensation de l'eau contenue dans l'air, qui contient des gaz provenant du milieu naturel, de l'activité industrielle, de la combustion des produits fossiles riches en soufre et de la circulation automobile. Ces gaz circulent dans l'atmosphère, se dissolvent dans la vapeur d'eau et se transforment en acides (notamment sulfurique et nitrique) : l'oxyde d'azote formera de l'acide nitreux HNO_2 et de l'acide nitrique HNO_3 , tandis que le dioxyde de soufre produit de l'acide sulfureux H_2SO_3 qui s'oxyde dans l'air en acide sulfurique H_2SO_4 . C'est ainsi que la pluie acquiert naturellement son caractère légèrement acide [76].

II.6.2 Composition moyenne de l'eau de pluie

L'eau de pluie est composée pour l'essentiel de sulfates, de sodium, de calcium, d'ammonium, et contient même des nitrates à l'état de traces. La concentration des composés de l'eau de pluie varie en fonction de la géographie mais également en fonction des caractéristiques environnementales du lieu concerné [76, 77].

**METHODOLOGIE
EXPERIMENTALE**

III. METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

III.1 Produits chimiques

Dans cette étude, l'huile de tournesol brute a été obtenue à partir de l'entreprise privée CEVITAL de Bejaia. Sa densité est de 0,93 g/cm³ et sa viscosité est de 287 cst. Elle a été déterminée à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde à 20°C. Tous les produits utilisés dans le présent travail sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Produits utilisés

| Produit | Formule Chimique | N° CAS | Densité | Poids molaire (g/mol) | Fournisseur |
|---|---|------------|---------|-----------------------|---------------------|
| Peroxyde de dihydrogène (30%) | H ₂ O ₂ | 7722-84-1 | 1,11 | 34,02 | Biochem Chemopharma |
| Acide Formique (98%) | HCOOH | 64-18-6 | 1,22 | 46,03 | Panreac Quimica SA |
| Acide acrylique | CH ₂ =CHCOOH | 79-10-7 | 1,05 | 72,06 | Fluka |
| Acide acétique glacial (99,9-100%) | CH ₃ COOH | 64-19-7 | 1,05 | 60,04 | Biochem |
| Triéthylamine | N(CH ₂ CH ₃) ₃ | 121-44-8 | 0,726 | 101,19 | Sigma-aldrich |
| Tri fluorure de bore (BF ₃ 20% dans le méthanol) | BF ₃ 2CH ₃ OH | 2802-68-8 | 0,89 | 131,89 | Merck-schuchardt |
| Méthanol | CH ₃ OH | 67-56-1 | 1,11 | 32,04 | Sigma-aldrich |
| Styrène | C ₈ H ₈ | 100-42-5 | 0,91 | 104 | Sigma-aldrich |
| Cobalt | Co | / | / | 58 | Sigma-aldrich |
| Acide bromhydrique (40%) | HBr | 10035-10-6 | / | 80,9 | Biochem Chemopharma |
| Violet de gentiane (Hexaméthylpararosaniline chloride) | (C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl) | 548-62-9 | / | 407,98 | Sigma-Aldrich |
| Hydroxide de sodium | NaOH | 1310-73-2 | / | 40,00 | Scharlau |
| Hydrogène de potassium | C ₈ H ₅ KO ₄ | 877-24-7 | / | 204,23 | Fluka |

III.2 Elaboration du biocomposite

L'élaboration du biocomposite se fait en deux étapes :

1. La première étape consiste à préparer la résine à partir de l'huile de tournesol chimiquement modifiée et co-polymérisée en utilisant un solvant (le styrène), un amorceur (BF_3) et un catalyseur (cobalt). On fait varier les différents paramètres de réaction pour déterminer le meilleur rapport styrène/ BF_3 /Co.
2. La deuxième étape consiste à renforcer la résine obtenue par la fibre d'alfa qui est utilisée comme renfort pour ce biocomposite.

III.2.1 Préparation de la résine

III.2.1.1 Modification de l'huile de tournesol

a. Préparation de l'huile de tournesol époxydée (HTE)

L'époxydation a été effectuée en faisant réagir l'huile de tournesol brute (HTB) avec le peroxyde de dihydrogène (H_2O_2), en présence de l'acide formique (HCOOH) comme catalyseur à 50°C . Le réacteur, constitué d'un ballon tri-cols muni d'un réfrigérant et d'un thermomètre, est soumis à une agitation magnétique et un contrôle continu de la température à l'aide d'un thermocouple. L'HTE synthétisée a été dosée pour déterminer l'indice d'oxirane (**Annexe A**). Les HTE retenues ont un indice d'oxirane compris entre 5,8 et 6,5 [11, 12, 78].

b. Préparation de l'huile de tournesol époxydée acrylée (HTEA)

La réaction d'acrylation a été réalisée dans un ballon bi-cols muni d'un réfrigérant en faisant réagir l'huile de tournesol époxydée avec de l'acide acrylique en présence de triéthylamine comme catalyseur. L'HTEA retenue pour la suite a un indice d'oxirane inférieur à 2 [13].

III.2.1.2 Réaction de co-polymérisation de la résine

La réaction de co-polymérisation a été réalisée à l'échelle laboratoire dans un réacteur sous agitation et chauffage. L'HTEA a été mélangée avec le styrène qui joue le rôle d'un solvant pour la résine et en même temps d'un co-monomère pour l'amélioration des propriétés mécaniques du produit fini. L'amorceur utilisé est un acide de Lewis qui est le BF_3 dans notre cas. Le cobalt (Co) a été utilisé également comme catalyseur pour accélérer le durcissement du produit fini. En premier lieu on mélange bien l'HTEA avec le styrène puis on ajoute le BF_3 et le Co. La technique du coulage (casting) a été utilisée pour l'obtention de plaquettes. Pour

cela, le produit de synthèse est coulé dans des moules en silicone de dimension (110×80×5mm). Le séchage est effectué à 60 °C dans une étuve pendant 12 heures.

Afin d'optimiser le rapport styrène/BF₃/Co de la réaction on a fait varier les concentrations comme suit :

- Styrène : 30; 40 et 50% en poids.
- BF₃ : 0,5 et 1 % en poids.
- Co : 0; 0,01; 0,02 et 0,03 % en poids.

a. Optimisation de la concentration de l'amorceur (BF₃) et du catalyseur (Co)

On fixe le rapport HTEA/styrène à 50/50% et on fait varier la concentration du BF₃ (0,5 et 1%) et du Co (0; 0,01; 0,02 et 0,03 %).

Les huit échantillons préparés ont été évalués en fonction de leurs propriétés en traction (contrainte à la rupture, module d'Young et allongement à la rupture).

b. Optimisation de la concentration du solvant (styrène)

Après avoir optimisé la concentration de BF₃ et de Co, on fait varier le rapport HTEA/Styrène comme suit : 70/30, 60/40 et 50/50.

Les trois échantillons préparés ont été évalués en fonction de leurs propriétés en traction (contrainte à la rupture, module d'Young et allongement à la rupture).

III.2.2 Préparation du renfort

Après avoir déterminé le meilleur rapport styrène/BF₃/Co de la résine, on passe à la préparation des biocomposites. On rajoute à la résine le renfort (fibre d'alfa avec et sans traitement) à différents pourcentages pour optimiser le meilleur pourcentage de renfort.

III.2.2.1 Prétraitement de la fibre d'alfa

Avant d'être utilisée, la fibre d'alfa a subi plusieurs prétraitements :

- Lavage des tiges du plant à l'eau avec 2% de détergent pour éliminer le sable et les salissures, puis avec de l'eau distillée plusieurs fois.
- Séchage à l'air libre pendant plusieurs jours puis dans l'étuve à une température égale à 60°C pendant 12 heures.

- Découpage à une longueur de 1 cm.
- Broyage à l'aide d'un broyeur électrique de marque WARING commercial 8010ES.

Une partie de ces fibres broyées a subi un traitement alcalin et l'autre a été tamisée dans un tamiseur électrique de marque Retsch AS 200. Les fibres retenues ont un diamètre entre 250-1000 μm . Ces fibres sont considérées comme "alfa non traitée" (ANT).

III.2.2.2 Traitement alcalin de la fibre d'alfa

Une partie des fibres broyées ont été immergées dans une solution d'hydroxyde de sodium à 5% en poids à température ambiante pendant 6 heures avec agitation. Après cela les fibres ont été :

- Lavées plusieurs fois avec l'eau distillée, puis avec une solution diluée d'acide acétique, puis une dernière fois avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre.
- Séchées à l'étuve à une température égale à 60°C pendant 12 heures.
- Tamisées dans un tamiseur électrique de marque Retsch AS 200.

Les fibres retenues ont un diamètre entre 250-1000 μm . Ces fibres sont considérées comme "alfa traitée" (AT).

III.2.3 Préparation des biocomposites

La préparation des biocomposites a été faite en mélangeant la résine optimisée avec la fibre d'alfa sous agitation. La solution obtenue est versée dans des moules en silicone qui sont placés dans l'étuve à 60°C pendant 12 h.

Les biocomposites obtenus sont sous forme de rectangles de dimensions 110×80×5mm.

III.2.3.1 Choix de la nature de la fibre d'alfa

Pour déterminer la meilleure fibre (traitée ou non traitée), on a mélangé la résine avec la fibre d'alfa traitée et non traitée à un même pourcentage (5% en poids).

Les échantillons préparés ont été caractérisés par l'essai de traction et par microscopie électronique à balayage (MEB).

III.2.3.2 Variation du pourcentage de la fibre d'alfa

Après avoir choisi la nature de la fibre, on a fait varier le pourcentage de fibres dans la résine pour déterminer la meilleur teneur. Pour cela, le pourcentage de la fibre a été varié (5, 7,5 et 10 % en poids).

III.3 Caractérisation des matériaux synthétisés

III.3.1 Propriétés mécaniques en traction

Pour déterminer les propriétés mécaniques des échantillons obtenus, un test de traction a été effectué. Ce test permet de mesurer la contrainte à la rupture (σ), le module d'Young (E) et l'allongement à la rupture (ϵ). Il est réalisé sur des éprouvettes haltères découpées à l'aide d'une presse manuelle selon la norme ISO 527-2, leurs largeurs et épaisseurs ont été mesurées à l'aide d'un micromètre afin de déterminer leur section.

L'essai de traction a été effectué sur une machine d'essai de traction modèle ZWICK Roell Z 2.5 selon la norme ASTM D882-91, avec une vitesse d'étirement de 50 mm/min. le module d'Young, la contrainte et l'allongement à la rupture ont été mesurés. Les résultats obtenus sont la moyenne d'au moins cinq mesures.

III.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

(FTIR-ATR)

L'analyse des produits obtenus a été faite par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR-ATR en utilisant un appareil FTIR de marque PERKIN ELMER modèle SPECTRUM ONE. Les échantillons ont été analysés tels quels. L'analyse est réalisée dans un intervalle de 4000 à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

III.3.3 Microscopie électronique à balayage

Pour étudier la morphologie de la surface des échantillons ainsi que la compatibilité résine/fibre, un microscope électronique à balayage JEOL (modèle JFM-6360 LV) a été utilisé. Les échantillons ont été d'abord métallisés avant d'être introduits dans l'appareil. Plusieurs photos ont été prises avec différents agrandissements pour chaque échantillon.

III.3.4 Observation au microscope optique

Afin de détecter les différentes modifications structurales de la surface des matériaux synthétisés, une observation par un microscope numérique Optika MC-D200UPCMC relié à un ordinateur a été effectuée. Des photos ont été prises pour les échantillons enfouis dans le sol avant et après vieillissement.

III.3.5 Propriétés thermiques

III.3.5.1 Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon et une référence comme l'alumine. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un instrument DSC Q100 TA. Les échantillons ont été chauffés de 0 à 200°C à 10°C/min puis refroidis à la même vitesse et chauffés à nouveau de -50 à 200°C à 10°C/min. La température de transition vitreuse (T_g) et la température de fusion (T_m) ont été déterminées à partir du deuxième balayage de chauffage.

III.3.5.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de suivre la variation de la masse en fonction de la température ou du temps, dans une atmosphère contrôlée.

L'analyse thermogravimétrique des échantillons a été effectuée en utilisant un appareil TGA Q500 dans une atmosphère inerte (balayage d'azote) avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, de la température ambiante à 600°C.

III.3.6 Test d'absorption d'eau

Les échantillons ont été coupés en petits carrés de 1 cm² de surface, puis étuvés à 105°C jusqu'à poids constant. Ensuite, ils sont immergés dans un bain d'eau distillée à une température constante de 30°C. La prise de masse se fait jusqu'à ce que l'augmentation du poids de ces échantillons se stabilise. Pour chaque prise de masse, les échantillons ont été retirés de l'eau et l'excès d'eau a été retiré de la surface de l'échantillon avec du papier.

Le taux d'absorption d'eau est exprimé par le gain de la masse en fonction du temps. Il est déterminé à partir de l'équation (III. 1) [79].

Les masses ont été déterminées à l'aide d'une balance KERN ALS220-4N de précision 10⁻⁴ g.

$$\xi(\%) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

ξ (%) : taux d'absorption d'eau,

M_t : masse de l'échantillon au temps t, après immersion (g),

M₀ : masse initiale de l'échantillon au temps t₀, avant l'immersion (g).

III.4 Etude de biodégradabilité des produits synthétisés

III.4.1 Caractérisation du sol

III.4.1.1 Préparation des échantillons de sol

Le sol utilisé dans ce travail est un sol agricole ramené de la ferme de l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique (ENSA) d'Alger.

Le sol a été prélevé sur le terrain cinq jours avant la mise en route des expériences. Il a été séché à température ambiante puis, passé à travers un tamis de 2 mm et placé dans des boîtes en plastique conservées au réfrigérateur à une température de $4\pm 2^{\circ}\text{C}$.

III.4.1.2 Analyses du sol

a. Analyses physico-chimiques du sol

Ces analyses ont porté sur: le pH, l'humidité, la granulométrie, la capacité de rétention en eau, le phosphore, l'azote total, le carbone organique total et les matières organiques. Les protocoles expérimentaux sont décrits en **Annexe B.1**.

b. Analyses biologique du sol (la biomasse microbienne)

La biomasse microbienne représente les microbes dans le sol, essentiellement les bactéries et les champignons. Cette partie a été réalisée afin de déterminer la biomasse microbienne initiale du sol blanc. Pour cela, la méthode de dénombrement sur des boîtes de pétri a été utilisée (**Annexe B.2**).

III.4.2 Test respirométrique

III.4.2.1 Principe de l'essai

L'activité microbienne aérobie est caractérisée par l'utilisation de l'oxygène. La biodégradation aérobie nécessite de l'oxygène pour oxyder les composés en leurs constituants minéraux, tels que CO_2 , H_2O , SO_2 , etc. La quantité d'oxygène utilisée pendant l'incubation, aussi appelée demande biochimique (ou biologique) en oxygène (DBO) est donc la mesure du degré de biodégradation. Les tests de la respirométrie reposent sur la mesure de la respiration des microorganismes dégradant le matériau testé. Plus précisément, le pourcentage de biodégradation du matériau testé est déterminé à partir du taux d' O_2 consommé ou de CO_2 dégagé. Ce taux mesuré est ensuite rapporté à la quantité théorique maximale d'oxygène ou

de dioxyde de carbone qui aurait pu être consommée ou produite par les micro-organismes connaissant la teneur en carbone initiale du matériau [71, 80].

III.4.2.2 Incubation dans le sol

Dans cette étude, le test de la respirométrie est réalisé selon la norme ISO 14855 [80, 81]. Il est dédié à la mesure de la quantité de dioxyde de carbone produite par les microorganismes pendant la durée de l'essai dans des conditions bien contrôlées (humidité, pH et rapport C/N).

Le test a porté sur 4 échantillons des matériaux préparés :

1. Résine vierge ;
2. Composite à 5% d'alfa traitée (5% AT) ;
3. Composite à 7,5% d'alfa traitée (7,5% AT) ;
4. Composite à 10% d'alfa traitée (10% AT).

Un échantillon blanc a été ajouté comme référence, il ne contient que le sol et il a été soumis aux mêmes conditions que le matériau d'essai. Tous les échantillons ont été doublés pour des raisons de précision. Donc, en tout 10 échantillons ont été testés.

On a pris une masse de chaque échantillon qui contient environ 500 mg de carbone selon la norme ISO 14855-2. Les échantillons ont été découpés sous forme de petits morceaux et mélangés avec 200 g de sol qui contient de l'eau à 80% de sa capacité de rétention. Ces différents mélanges ont été introduits dans des erlenmeyers de 500 ml de volume [81].

III.4.2.3 Dispositif de l'essai

Le dispositif de l'essai de la respirométrie comporte une pompe à air (à faible débit) reliée à quatre erlenmeyers d'un litre de volume, le premier erlenmeyer contenant 500 ml de solution d'hydroxyde de baryum ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) à une concentration de 0,5 N, cet erlenmeyer est relié à un second contenant un litre de soude à 1N. Les solutions de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ et de soude servent à capter le CO_2 de l'air pour ne pas fausser la mesure du CO_2 dégagé par les micro-organisme. Cet air débarrassé de CO_2 traverse le troisième erlenmeyer qui contient de l'eau pour assurer l'humidification de l'atmosphère dans les erlenmeyers d'incubation. Le quatrième erlenmeyer est vide. Il est placé afin d'éviter des remontées d'eau dans la rampe et dans les erlenmeyers d'incubation qui sont bien fermés pour éviter l'entrée de l'air.

La rampe de respirométrie est composée de cinq unités doubles permettant de traiter simultanément dix échantillons comme le montre le dispositif de la figure III.1

Chaque erlenmeyer d'incubation a été relié à un flacon de 100 ml contenant 50 ml d'une solution de soude 0,5 N servant à capter le CO₂ dégagé par l'activité microbienne et déplacé par l'air de la pompe. Cet air entre dans les flacons par barbotage dans la solution de la soude.

- L'air qui entre dans les erlenmeyers est chargé de vapeur d'eau, ce qui évite la dessiccation des échantillons de sol et en même temps il permet de renouveler l'atmosphère des erlenmeyers.
- On fait fonctionner la pompe pendant vingt minutes pour chaque mesure.
- L'essai a été réalisé durant six mois à température ambiante.

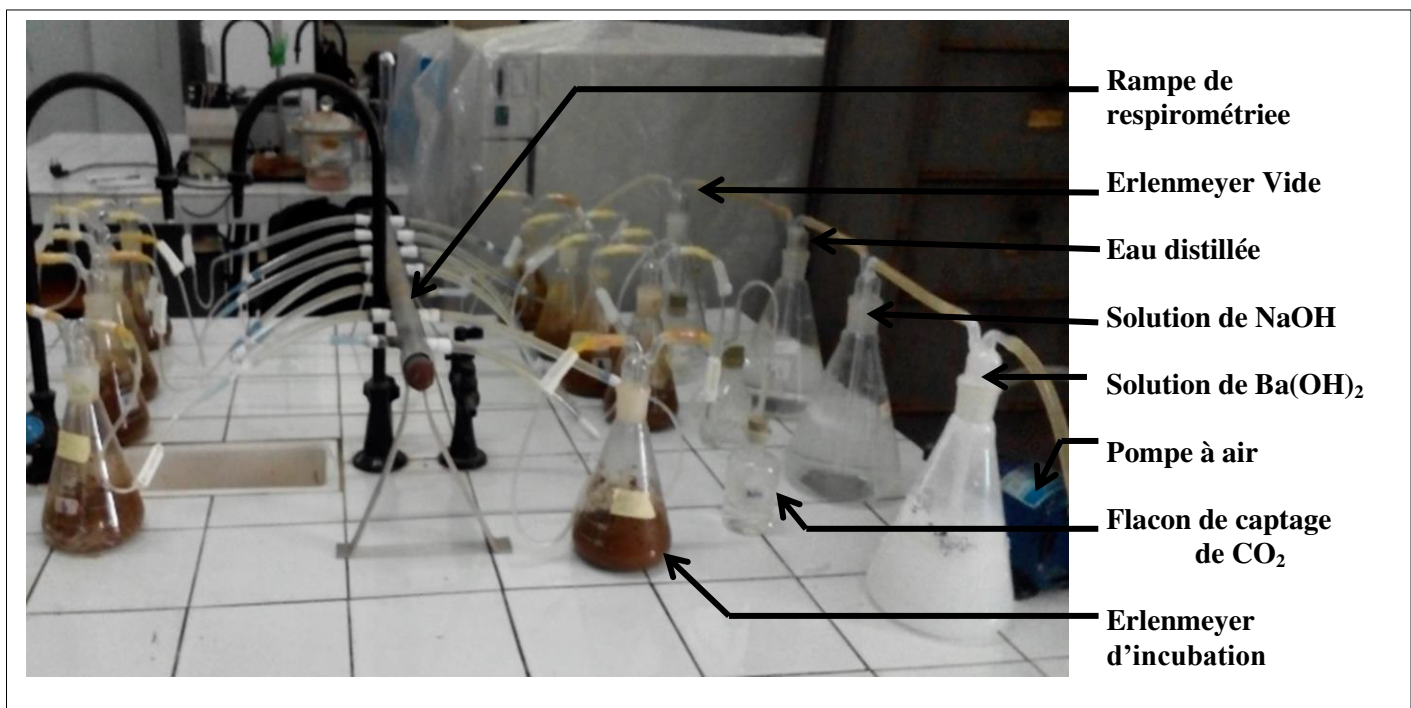


Figure III.1. Dispositif de respirométrie.

III.4.2.4 Calcul du taux de biodégradabilité

Le taux de biodégradabilité de l'échantillon est calculé à partir des taux de CO₂ dégagés :

$$CO_2\% = \frac{m_{CO_2}(\text{échantillon+sol}) - m_{CO_2}(\text{sol})}{m_{CO_2}(\text{théorique})} \times 100 \quad (III.2)$$

Où :

$m_{CO_2}(\text{échantillon+sol})$: correspond au dégagement de CO₂ en mg du mélange : échantillon+sol

$m_{CO_2}(\text{sol})$: correspond au dégagement moyen de CO₂ en mg libéré par le sol (le blanc).

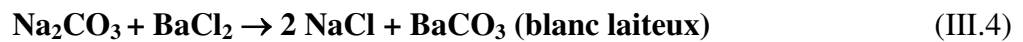
$m_{CO_2}(\text{théorique})$: est la quantité théorique de CO₂ que l'échantillon peut produire en mg.

- **Calcul de la masse de CO₂ dégagé**

Le CO₂ dégagé par l'activité microbienne réagit avec la solution de soude qui se trouve dans les flacons et forme le Na₂CO₃ selon la réaction (III.3).



Pour calculer la quantité de CO₂ dégagé, on dose volumétriquement l'excès de soude par l'acide chlorhydrique (1N), et ce, en présence de quelques gouttes de BaCl₂ qui est utilisé dans le but de précipiter les carbonates (réaction III.4).



La phénolphtaléine a été utilisée comme indicateur coloré dans cette réaction, le virage de la couleur varie de l'incolore au rose (réaction III.5).



La masse de CO₂ dégagé est calculée par l'équation III.6.

$$m_{\text{CO}_2} \text{ (mg)} = [\text{HCl}] \times 22 \times \Delta V_{\text{HCl}} \quad (\text{III.6})$$

Où :

$$\Delta V_{\text{HCl}} = V_{\text{HCl}}(\text{Dosage de NaOH témoin}) - V_{\text{HCl}}(\text{dosage de NaOH contenant du CO}_2)$$

- **Calcul de la masse de CO₂ théorique**

C'est la quantité théorique de CO₂ dégagée par l'échantillon dans l'erlenmeyer d'incubation en mg. Elle est calculée par l'équation suivante :

$$\text{CO}_2\text{théorique} = m \cdot X_C \cdot 44/12 \quad (\text{III.7})$$

Où :

m : masse de l'échantillon incorporé dans le sol.

X_C : teneur massique en carbone du matériau à déterminer à partir de la formulation ou à calculer par analyse élémentaire.

l. t 44 : correspondent respectivement aux masses molaires de C et CO₂.

III.5 Test d'enfouissement dans le sol

La dégradation des matériaux synthétisés a été étudiée dans le sol. Les échantillons ont été enfouis dans un récipient en verre qui contient du sol déjà caractérisé et analysé. Le test d'enfouissement a été mené sur quatre formulations des échantillons:

1. Résine vierge ;
2. Biocomposite à 5% d'alfa traitée (5% AT) ;
3. Biocomposite à 7,5% d'alfa traitée (7,5% AT) ;
4. Biocomposite à 10% d'alfa traitée (10% AT).

Ces échantillons ont été coupés en petits carrés de l'ordre de 1 cm² et pesés à l'aide d'une balance de marque KERN ALS 220-4N de précision 10⁻⁴ g pour avoir la masse initiale (m_0). Tous les échantillons ont été doublés pour des raisons de précision. Les échantillons ont été enfouis dans le sol à une profondeur de 2-3 cm. L'essai a été suivi pendant une période de douze mois (de Décembre 2015 jusqu'à Décembre 2016).

Un prélèvement régulier de chaque formulation a été effectué. La biodégradation est évaluée par la perte de masse, l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR) (III.3.2) et l'observation avec microscope optique (III.3.4).

Après le prélèvement et avant d'être pesés, les échantillons ont été bien lavés à l'eau pour les débarrasser de toutes les traces de sol puis, séchés à l'étuve à une température de 60°C pendant 24 heures.

La perte de masse est calculée par l'équation (III.8).

$$\Delta m \% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{III.8})$$

Δm : perte de masse en grammes.

m_0 : masse initiale avant enfouissement dans le sol.

m_t : masse prélevée au temps t.

III.6 Test d'hydrolyse dans l'eau de pluie

La dégradation chimique (hydrolyse) des matériaux synthétisés a été étudiée dans l'eau de pluie, et comme l'enfouissement dans le sol, quatre formulations des échantillons ont été prises. Les échantillons ont été coupés en petits carrés de l'ordre de 1 cm² et pesés pour avoir la masse initiale (m_0). Tous les échantillons ont été doublés pour des raisons de précision.

Les échantillons ont été immergés dans un bécher de 2000 mL contenant de l'eau de pluie à un pH de 6,8 à une température ambiante. L'eau de pluie a été collectée au niveau de l'Ecole Nationale Polytechnique, pendant le mois de décembre 2015. L'essai a été suivi durant douze mois (de Décembre 2015 jusqu'au Décembre 2016). Les échantillons ont été retirés de l'eau de pluie pour chaque prélèvement, la dégradation a été suivie par l'évolution de la perte de masse des échantillons pendant toute cette période.

Les échantillons sont pesés avant immersion dans l'eau de pluie, afin de noter la masse moyenne initiale (m_0). Après le prélèvement, les échantillons sont essuyés, puis séchés à l'étuve à 60°C pendant 12 heures, ensuite ils sont pesés pour avoir la masse moyenne (m_t).

La perte de masse est calculée par l'équation (III.9).

$$\Delta m \% = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{III.9})$$

Δm : perte de masse en grammes.

m_0 : masse initiale avant immersion dans l'eau.

m_t : masse prélevée au temps t .

**ELABORATION,
CARACTERISATION ET
DEGRADATION DES
BIOCOMPOSITES**

IV. Elaboration, caractérisation et dégradation des biocomposites

IV.1 Préparation et caractérisation de la résine

IV.1.1 Modification de l'huile de tournesol

Pour la préparation de la résine, l'huile de tournesol brute a été d'abord époxydée pour avoir l'HTE. L'HTE obtenue possède une couleur transparente avec un indice d'oxirane entre 6 et 6,5%. Puis l'HTE a subi une acrylation pour avoir l'HTEA. L'HTEA obtenue a une couleur blanche légèrement transparente et un indice d'oxirane inférieur à 2%, le schéma suivant illustre les modifications chimiques subies par l'huile de tournesol [27, 30].

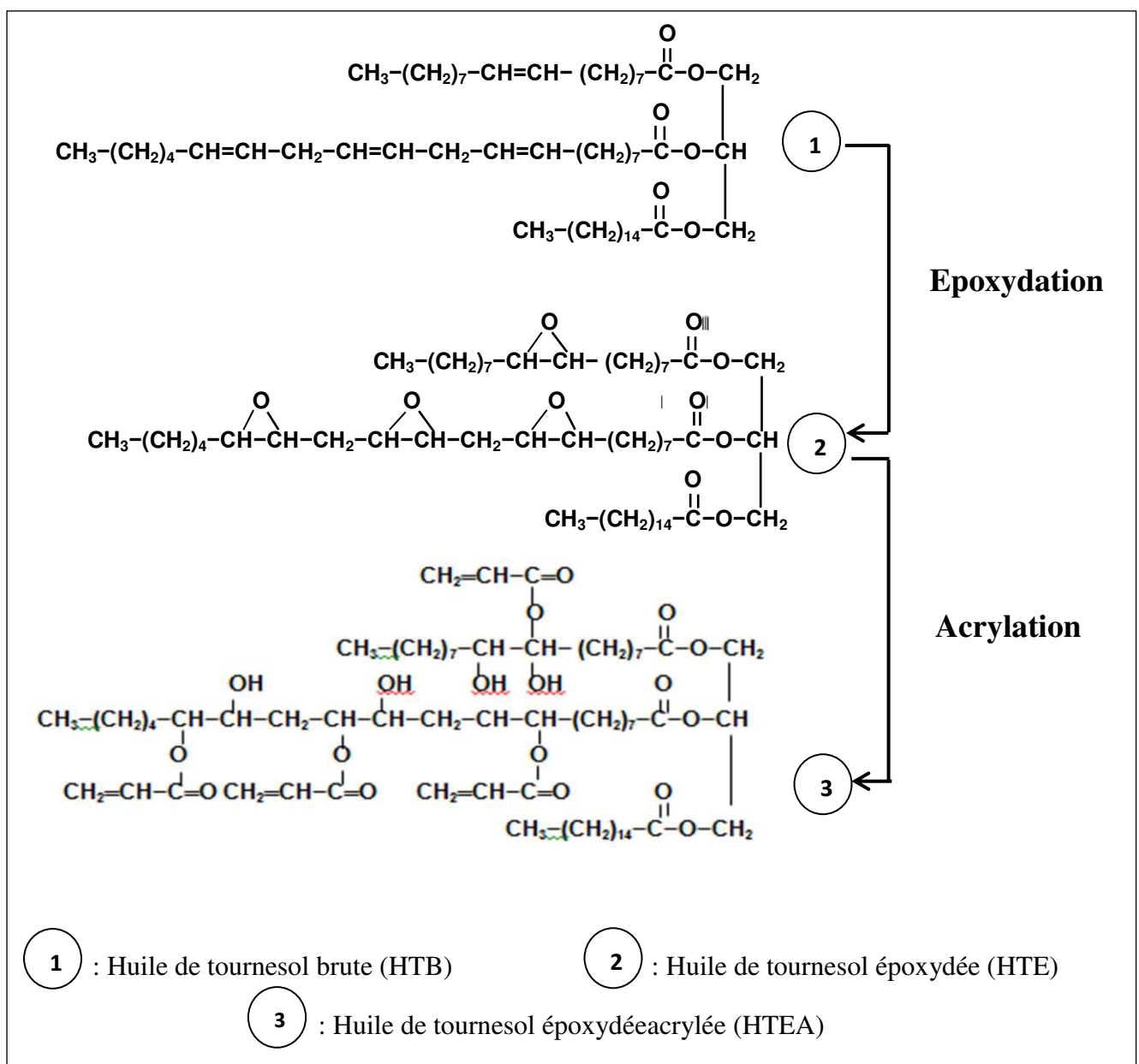


Figure IV.1 : Schéma des modifications chimiques apportées à l'huile de tournesol.

Pour déterminer les différentes modifications apportées à l'huile de tournesol, on a réalisé une analyse FTIR-ATR sur l'HTB, l'HTE et l'HTEA (Figure IV.2). L'analyse des spectres obtenus permet de noter :

- Une bande à 1640 cm^{-1} se trouve dans les spectres de l'HTB et de l'HTEA qui représente la liaison alcène $\text{CH}=\text{CH}$, cette liaison n'apparaît pas dans le spectre de l'HTE.
- Entre 734 et 838 cm^{-1} des vibrations sont observées dans les spectres de l'HTE et l'HTEA qui représentent le groupe époxy (C-O-C).
- Dans le spectre de l'HTEA apparaissent plusieurs bandes correspondant à la vibration d'élongation de la liaison (C-H) du groupe acrylate ($\text{CH}_2=\text{CHCOO}$) à 984 , 1407 et 1637 cm^{-1} . Sur le même spectre on trouve aussi une vibration à 1054 qui correspond à l'élongation (C-OH) du groupe alcool qui se trouve uniquement dans l'HTEA.
- Sur le spectre de l'HTB une bande est observée à 668 cm^{-1} . Elle correspond à la vibration de la liaison ($=\text{C}-\text{H}$) qui se trouve seulement dans l'HTB ($\text{RCH}=\text{CHR}'$), cette liaison se transforme en liaison époxy dans l'HTE puis en liaison acrylate dans l'HTEA.

Il existe aussi des liaisons qui se trouvent dans les trois spectres :

- Une large bande entre 3095 et 3677 cm^{-1} correspondant à l'élongation de la liaison O-H.
- Deux bandes à 2923 cm^{-1} et à 2856 cm^{-1} dues à l'élongation de CH et deux bandes à 1380 et à 1475 cm^{-1} représentant, respectivement, la vibration des liaisons du groupe CH_3 et CH_2 .
- On observe aussi plusieurs bandes représentant les liaisons de la molécule de l'ester aliphatique (RCOOR') qui se trouve dans les huiles végétales : une vibration à 1736 cm^{-1} de la liaison $\text{C}=\text{O}$ et deux bandes à 1049 et à 1188 cm^{-1} représentant la liaison C-O.

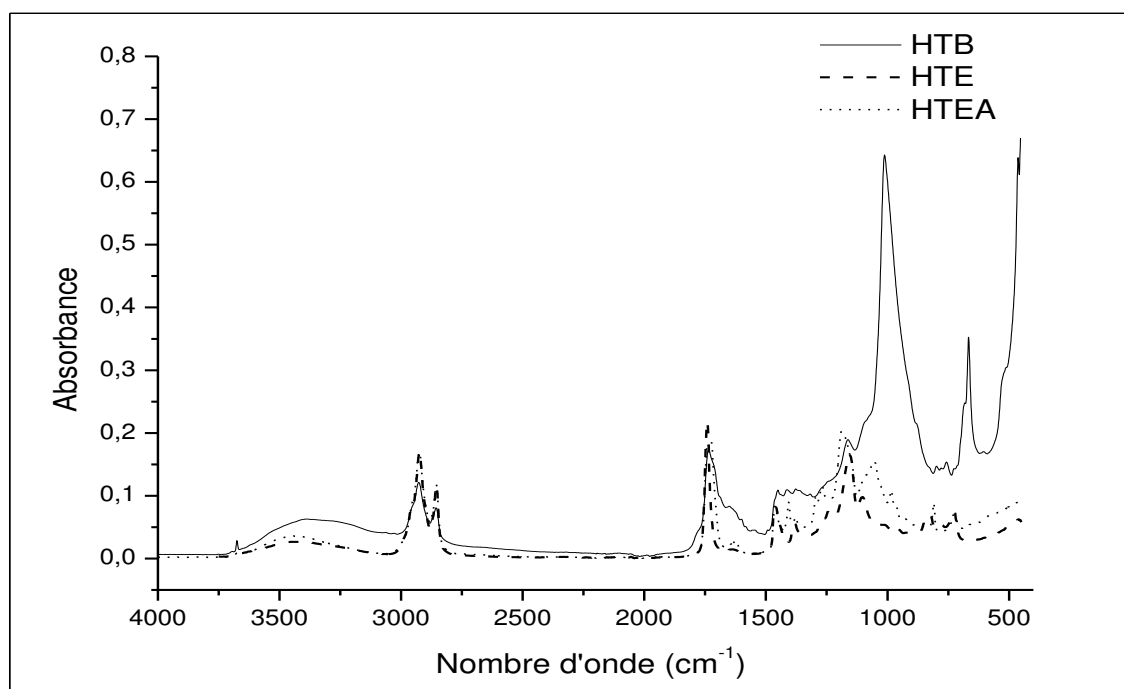


Figure IV.2. Spectres FTIR-ATR de l'HTB, l'HTE, l'HTEA.

IV.1.2 Réaction de co-polymérisation de la résine

Pour optimiser le meilleur rapport styrène/BF₃/Co de la réaction, on a fait varier les concentrations de ces paramètres. Les propriétés mécaniques des échantillons ont été déterminées à l'aide de l'essai de traction au cours duquel la contrainte à la rupture (σ), le module d'Young (E) et l'allongement à la rupture (ϵ) ont été mesurés.

IV.1.2.1 Optimisation de la concentration de l'amorceur (BF₃) et du catalyseur (Co)

Dans cette étape, le rapport HTEA/Styrène a été fixé à 50/50. Deux concentrations de BF₃ ont été choisies : 0,5 % (Tableau IV.1) et 1% (Tableau IV.2). Pour chaque concentration de BF₃, la teneur en Co a été variée de 0 ; 0,01 ; 0,02 et 0,03 % [82].

Tableau IV.1. Propriétés mécaniques des formulations contenant 0,5% de BF₃.

| Co % | Contrainte à la rupture σ (MPa) | Module d'Young E (MPa) | Allongement à la rupture ϵ (%) |
|-------|---|---------------------------|--|
| 0% | 1,95±0,19 | 4,40±0,54 | 73,00±04,00 |
| 0,01% | 2,18±0,08 | 15,92±01,00 | 38,76±0,83 |
| 0,02% | 4,40±0,15 | 19,52±0,73 | 47,03±0,82 |
| 0,03% | 1,22±0,05 | 5,77±0,49 | 31,20±0,87 |

Tableau IV.2. Propriétés mécaniques des formulations contenant 1% de BF₃.

| Co% | Contrainte à la rupture σ (MPa) | Module d'Young E (MPa) | Allongement à la rupture ε (%) |
|-------|---|---------------------------|---|
| 0% | 1,42±0,15 | 2,46±0,79 | 78,77±11 |
| 0,01% | 1,99±0,09 | 4,40±0,24 | 26,35±3 |
| 0,02% | 2,25±0,19 | 15,68±0,92 | 37,71±3 |
| 0,03% | 1,22±0,10 | 6,51±0,30 | 23,94±0,59 |

A partir des résultats de l'essai de traction qui ont été résumés dans les tableaux IV.1 et IV.2, la quantité de cobalt (Co) donnant les meilleures propriétés en traction est de 0,02% pour les deux concentrations de BF₃ (0,5 et 1%).

Cette concentration de Co (0,02%) donne de meilleurs résultats car elle facilite la polymérisation tandis que l'utilisation excessive de cobalt (0,03%) provoque une fragilité de la résine qui explique la diminution dans les propriétés mécaniques (la contrainte à la rupture, le module d'Young et l'allongement à la rupture).

Cependant, en ce qui concerne le BF₃ on remarque que la formulation avec 0,5% de BF₃ présente de meilleures propriétés mécaniques par rapport à la formulation avec 1% de BF₃. Le BF₃ est un amorceur très réactif même à des concentrations infinimes il donne de meilleurs résultats [83]

Les concentrations de BF₃ et Co choisies sont respectivement 0,5 et 0,02 %.

IV.1.2.2 Optimisation de la concentration du solvant (styrène)

Pour optimiser la concentration du solvant, 30, 40 et 50% de styrène ont été mélangés à l'HTEA. Le BF₃ et le Co sont pris aux concentrations qui ont été optimisées (BF₃ à 0,5% et Co à 0,02%) [82].

Tableau IV.3. Propriétés mécaniques des formulations contenant 30, 40 et 50% de styrène.

| Styrène% | Contrainte à la rupture σ (MPa) | Module d'Young E (MPa) | Allongement à la rupture ε (%) |
|----------|---|---------------------------|---|
| 30% | 1,22±0,09 | 5,27±0,29 | 35,60± 0,75 |
| 40% | 1,37±0,11 | 5,08±0,27 | 39,76±0, 94 |
| 50% | 4,40±0,15 | 19,52±0,73 | 47,03±0,82 |

A partir des résultats de l'essai de traction figurant dans le tableau IV.3, une augmentation de la contrainte à la rupture (4,40MPa) et le module d'Young (19,52MPa) a été remarqué à 50% de styrène. Les valeurs obtenues sont quatre fois plus élevées que les valeurs obtenues avec

30 et 40% de styrène. L'allongement à la rupture à 50% de styrène donne aussi une meilleure valeur (47,03%). Cela peut être expliqué par le fait que le styrène est un co-monomère qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques. A partir de ces résultats la concentration du styrène à 50% a été choisie.

Une analyse calorimétrie différentielle à balayage a été appliquée sur la meilleure formulation de résine (figure IV.3). La température de transition vitreuse (T_g) a été observée à $(-5,1^\circ\text{C})$.

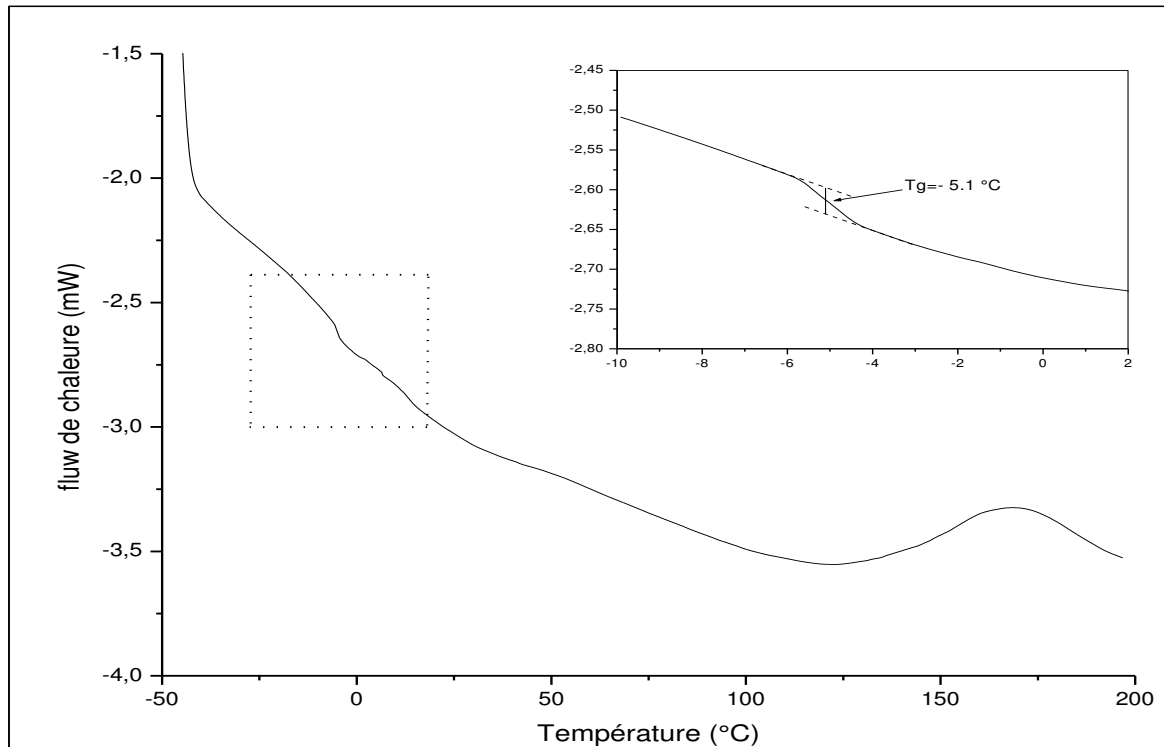


Figure IV.3. Thermogramme de la résine.

IV.2 Préparation et caractérisation du renfort

Les fibres d'alfa ont subi un prétraitement suivi par un traitement alcalin avec une solution d'hydroxyde de sodium à 5%. Pour déterminer l'effet du traitement alcalin, on a caractérisé les fibres d'alfa traitées (AT) et les fibres non traitées (ANT) par une analyse FTIR-ATR (figure IV.4), une analyse thermogravimétrique (ATG) (figures IV.5 et IV.6 et tableau IV.4) et une analyse de la morphologie de la surface des fibres par microscope électronique à balayage (MEB) (figure IV.7).

La figure IV.4 montre les spectres FTIR-ATR des fibres d'alfa avec et sans traitement alcalin. Les bandes observées à 2855 et 2980 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation de la liaison C-H et du groupe CH_2 de la cellulose.

Le spectre des fibres non traitées présente une vibration à 1730 cm^{-1} qui est associée à la liaison (C=O) de l'acide carboxylique des groupes esters qui se trouvent dans l'hémicellulose. Cette vibration est faible dans les fibres traitées, ceci peut être expliqué par l'élimination de l'hémicellulose par le traitement alcalin [84]. Les bandes à 1450 cm^{-1} et 1161 cm^{-1} correspondant respectivement, à la déformation de la liaison (C-H) dans le cycle aromatique présent dans la lignine et à la vibration asymétrique de la liaison (C-O-C) [85].

Les bandes d'absorption à environ 3380 cm^{-1} et 1034 cm^{-1} correspondent, respectivement, aux vibrations (O-H) et (C-OH) de la cellulose. Ces bandes ont fortement augmenté dans les fibres traitées, ce qui peut s'expliquer par le fait que le traitement alcalin élimine les ciments de lignine et augmente l'exposition à la cellulose dans les fibres, favorisant ainsi l'accès aux groupes hydroxyles.

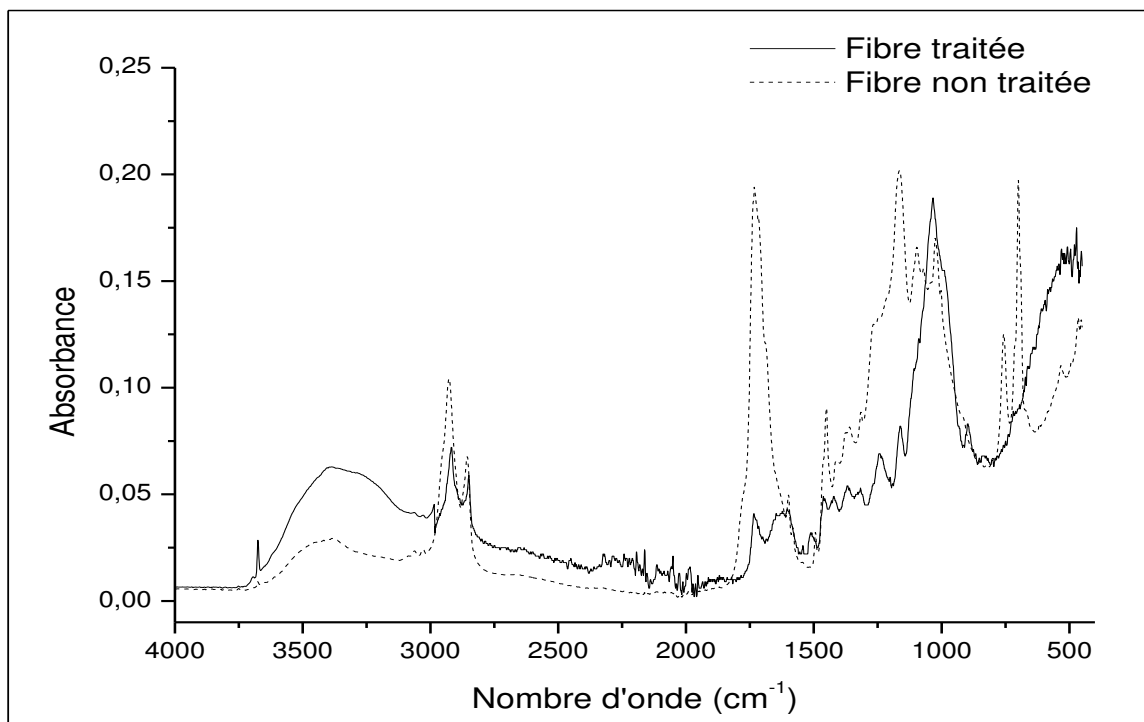


Figure IV.4. Spectres FTIR-ATR des fibres d'alfa traitées et non traitées.

Les figures IV.5 et IV.6 illustrent, respectivement, la perte de masse et la dérivée de perte de masse des fibres d'alfa traitées et non traitées. La température de début de dégradation a été déterminée à partir des courbes qui présentent la perte de masse en fonction de la température (Figure IV.5) et la température maximale de dégradation est déterminée à partir des courbes de dérivée de perte de masse (Figure IV.6), les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV.4

La dégradation s'est effectuée en deux étapes. La première étape, entre 200 et 330°C, est liée à la dégradation thermique de l'hémicellulose et de la lignine. La perte de poids en ANT (36%) est plus élevée que dans l'AT (26%), ce qui peut s'expliquer par le fait que le traitement alcalin appliqué aux fibres a éliminé une partie de l'hémicellulose et de la lignine [69]. La deuxième étape entre 330 et 398°C correspond à la dégradation de la cellulose [69, 86]. Dans cette étape, la perte de poids dans l'AT est plus élevée (49%) par rapport à l'ANT (35%). Ceci est dû à l'élimination d'hémicellulose et de lignine par le traitement alcalin dans les fibres AT, rendant ainsi la cellulose plus exposée à la dégradation thermique.

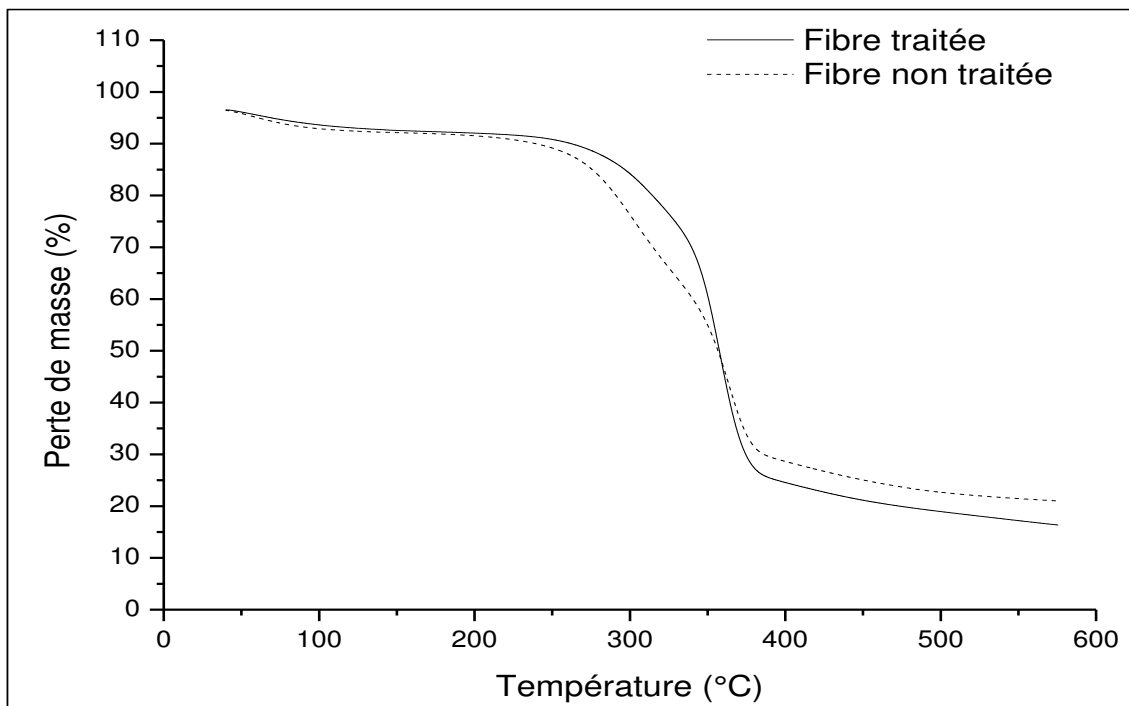


Figure IV.5. Courbes de perte de masse des fibres d'alfa traitées et non traitées.

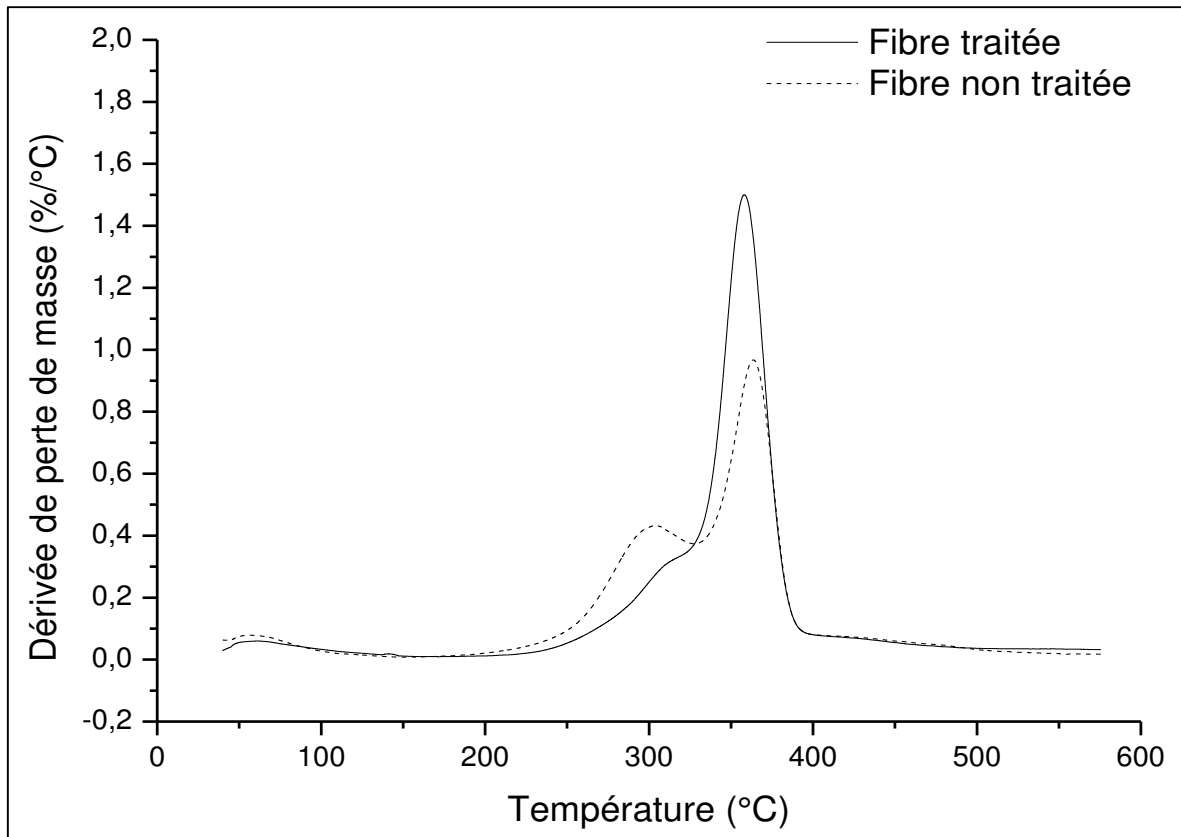


Figure IV.6. Courbes de dérivées de la perte de masse des fibres d'alfa traitées et non traitées.

Tableau IV.4. Résultats thermogravimétrique des fibres d'alfa traitées et non traitées.

| Fibres | Stade I | | Stade II | | W _{total} |
|----------------------------------|------------------|----|------------------|----|--------------------|
| | T _{max} | W1 | T _{max} | W2 | |
| Fibres d'alfa traitées (AT) | 313 | 26 | 358 | 49 | 75 |
| Fibres d'alfa non traitées (ANT) | 304 | 36 | 364 | 35 | 71 |

W : la perte de masse (%).

T_{max} : la température maximale de dégradation de l'échantillon (°C)

W_{totale} : la perte de masse totale (%)

Afin de bien comprendre l'effet du traitement alcalin sur la morphologie de la surface des fibres, une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée. Les photos du MEB des fibres AT et ANT sont représentées dans la figure IV.7.

La comparaison entre les photos obtenus par le MEB montre que la surface AT (figure IV.7a) est rugueuse avec présence de fibrilles, tandis que la surface de la fibre ANT (figure IV.7b) est lisse et les fibrilles sont complètement recouvertes. Ceci indique qu'il y a une élimination

des matériaux non celluliques (lignine, hémicellulose et cire) par le traitement alcalin, ce dernier augmente la rugosité de surface des fibres traitées [49, 85, 87].

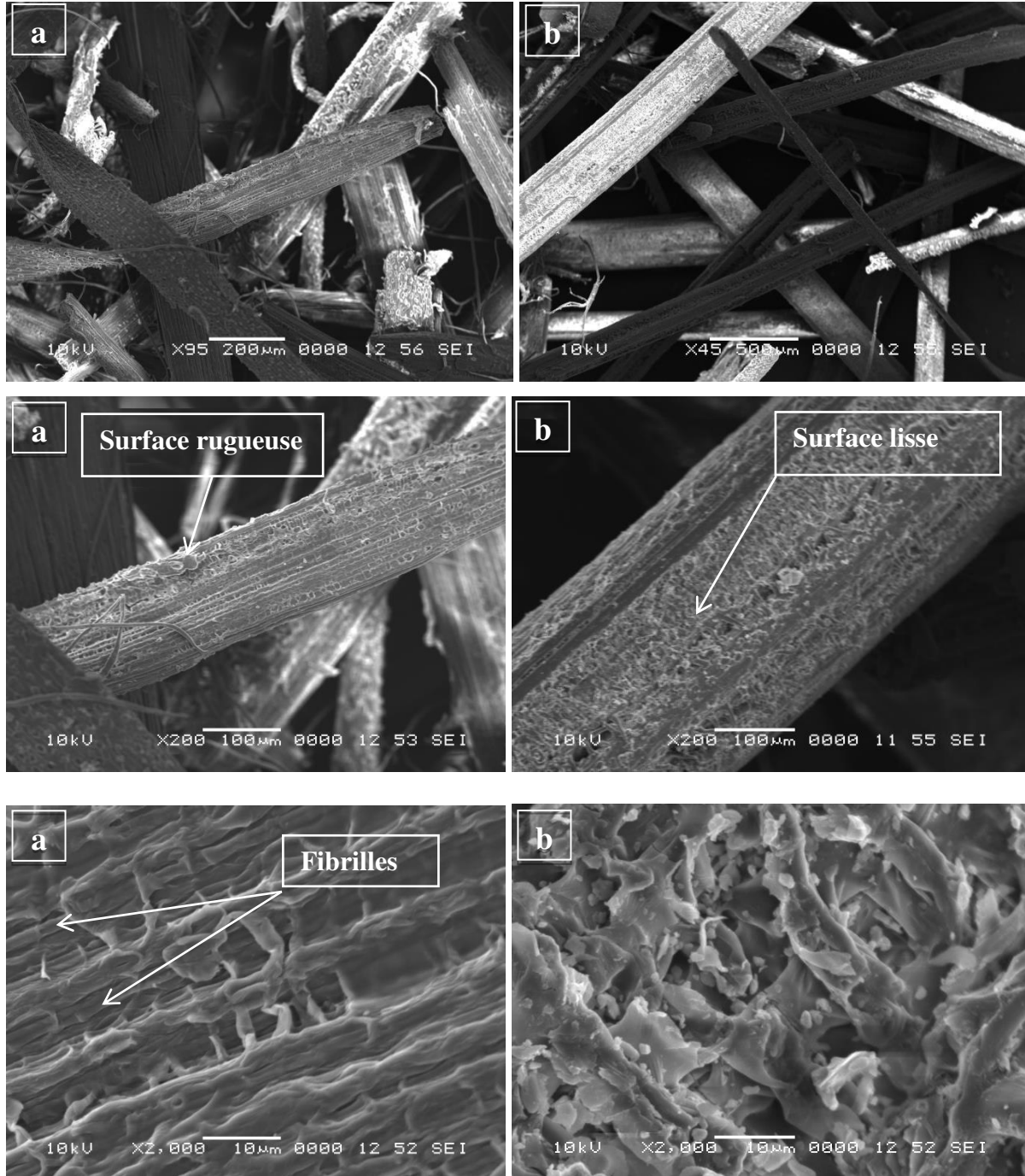


Figure IV.7. Photos du MEB des fibres AT (a) et ANT (b).

IV. 3 Préparation et caractérisation des biocomposites

Après avoir sélectionné la formulation optimisée de la résine : HTEA/Styrène/BF3/CO:50/50 /0.5/0.02, les biocomposites sont préparés en mélangeant la résine obtenue avec les fibres d'alfa traitées et non traitées (Figure IV.8) [82].

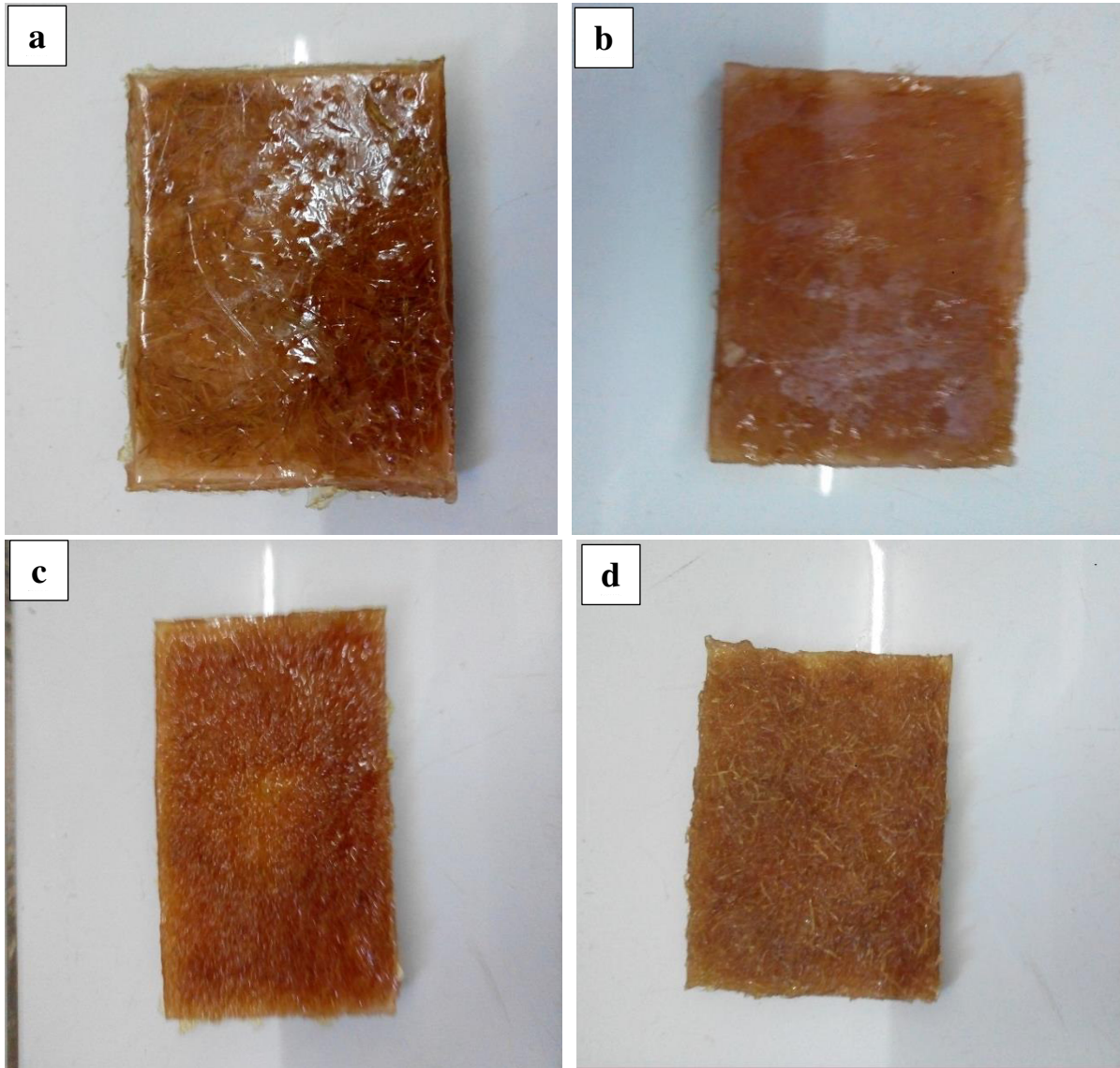


Figure IV.8. Les biocomposites préparés 5% ANT (a), 5% AT (b), 7,5% AT (c) et 10% AT (d).

IV.3.1 Biocomposites avec fibres traitées et non traitées

Pour déterminer la nature des fibres (traitées ou non traitées) qui donnent les meilleures performances mécaniques du biocomposite, deux formulations ont été préparées :

- 5% en poids de fibres AT mélangés avec 95% en poids de résine.
- 5% en poids de fibres ANT mélangés avec 95% en poids de résine.

Un essai de traction a été fait pour comparer les propriétés mécaniques des biocomposites préparés (tableau IV.5).

Tableau IV.5. Propriétés mécaniques des biocomposites à 5% d'ANT et 5% d'AT.

| Biocomposites | Contrainte à la rupture σ (MPa) | Module d'Young E (MPa) | Allongement à la rupture ϵ (%) |
|---------------|--|------------------------|---|
| Résine/ANT | 1.96±0.25 | 15.17±0.52 | 20.95±0.61 |
| Résine/AT | 3,11±0.12 | 19.30±0.96 | 28.28±3.23 |

D'après les résultats de l'essai de traction, on remarque que les propriétés en traction du biocomposites avec fibres AT sont meilleures que celles avec fibres ANT. La contrainte à la rupture, le module d'Young et l'allongement à la rupture ont montré des augmentations considérables avec les fibres traitées, par rapport aux fibres non traitées. Ceci peut s'expliquer par l'existence d'une bonne adhésion interfaciale entre les fibres traitées et la résine [51].

Et pour bien comprendre l'effet du traitement alcalin sur l'adhésion entre les fibres et la résine une analyse au microscope électronique à balayage (MEB) a été effectuée. Les photos du MEB de biocomposite avec fibres AT sont représentées dans la figure IV.9a et biocomposite avec fibres ANT dans la figure IV.9b.

Les photos du MEB dans la figure IV.9 présentent des vues en coupe dans les biocomposites préparés. La surface du biocomposite avec fibres AT (figure IV.9 a) est bien homogène, lisse et ne présente aucun vide ou étirement des fibres ce qui montre que les fibres AT sont bien incorporées à la résine et donc présentent une bonne adhésion interfaciale [51]. Par contre, pour le biocomposite avec fibres ANT (figure IV.9 b), on observe sur la surface des arrachements de fibres et la présence de vides, ce qui signifie une mauvaise adhésion interfaciale entre les fibres non traitées et la résine.

A partir des propriétés mécaniques et les analyses du MEB on conclut que le traitement alcalin conduit à des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles de la cellulose dans la fibre et les groupes carboxyliques dans la résine ce qui a amélioré l'adhésion interfaciale et rendu le biocomposite plus rigide. Ces résultats sont en accord avec ceux trouver dans des travaux précédents [88, 89].

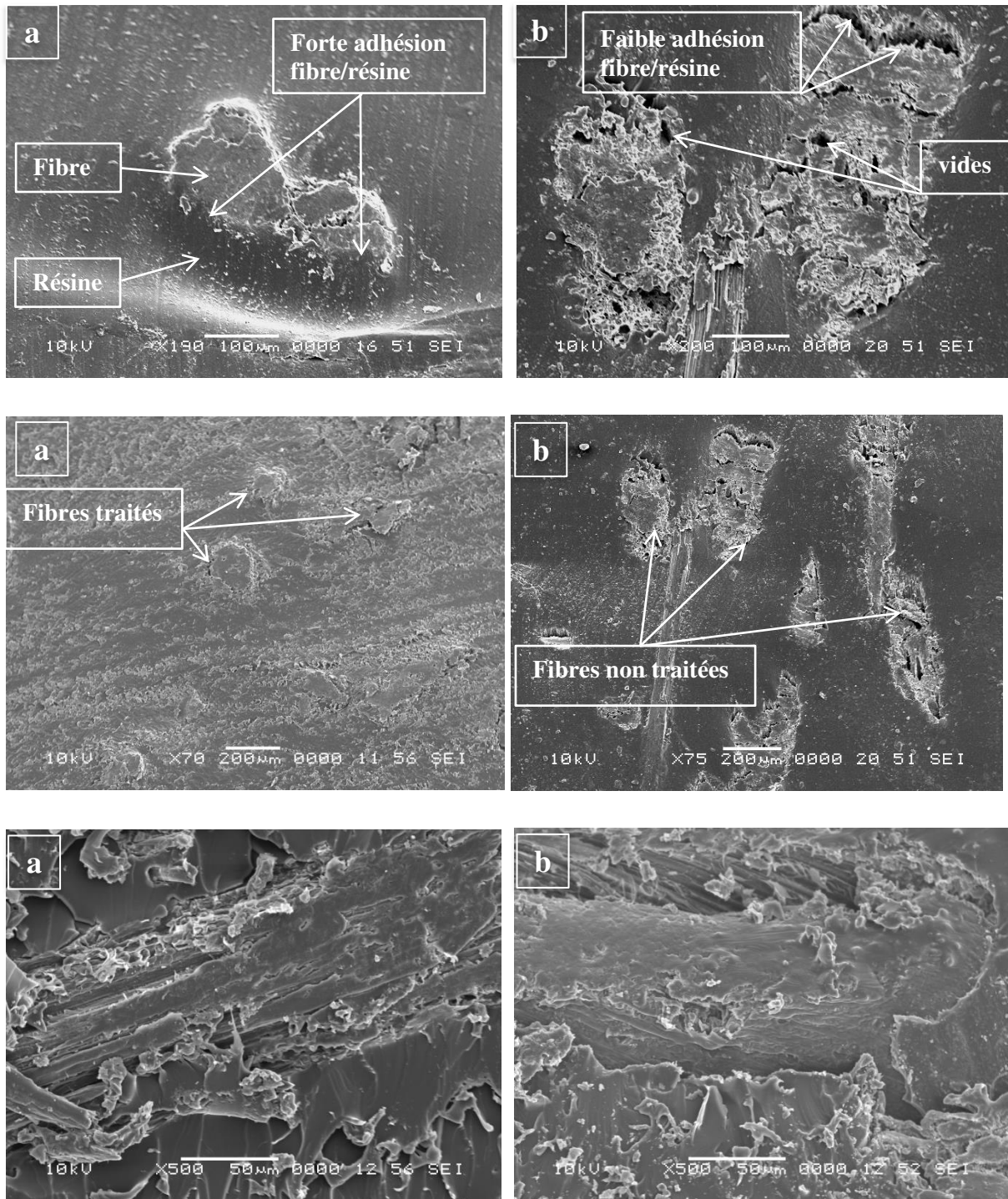


Figure IV.9. Photos du MEB des biocomposites avec fibres AT(a) et ANT(b).

IV.3.2 Biocomposites avec différents taux de fibres d'alfa traitées

Après avoir choisi les fibres AT comme renfort, et afin de déterminer le meilleur rapport résine/fibres, des biocomposites à différents pourcentage en poids de fibres AT (5, 7,5 et 10%) ont été préparés et caractérisés [82].

Les résultats de l'essai de traction ont été résumés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6. Propriétés mécaniques des biocomposites à 5%, 7,5% et 10% d'AT.

| Biocomposites | Contrainte à la rupture σ (MPa) | Module d'Young E (MPa) | Allongement à la rupture ϵ (%) |
|------------------|--|------------------------|---|
| Résine | 4,40±0,15 | 19,52±0,73 | 47,03±0,82 |
| Résine/AT (5%) | 3,11±0,12 | 19,30±0,96 | 28,28±3,23 |
| Résine/AT (7,5%) | 5,12±0,39 | 73,67±0,41 | 27,49±1,07 |
| Résine/AT (10%) | 3,34±0,15 | 23,29±0,39 | 23,93±1,41 |

Ces résultats montrent que le biocomposite à 7,5% de fibres AT donne une contrainte (5,12 MPa) et un module d'Young (73,67 MPa) plus élevés par rapport à la résine seule et aux biocomposites à 5% et 10% de fibres. Donc l'ajout de fibres d'AT améliore les propriétés mécaniques de la résine surtout à 7,5%. En ce qui concerne l'allongement à la rupture, une diminution a été remarquée avec l'augmentation du pourcentage des fibres, cela signifie que plus le pourcentage de fibres augmente, plus l'élasticité de la matrice diminue, et donc une diminution de l'allongement.

Ces résultats confirment que les biocomposites contenant les fibres d'alfa traitées possèdent de bonnes propriétés mécaniques. Ainsi, l'adhésion interfaciale causée par le traitement alcalin donne un bon transfert de rigidité entre la résine et les fibres [51, 89].

Afin de déterminer le comportement en traction des différents matériaux préparés, les courbes Contrainte-Allongement sont présentées dans la figure IV.10. Toutes les courbes se divisent en deux parties : linéaire et non- linéaire. Elles montrent la brièveté des segments de courbe représentant le comportement plastique (qui intervient après la limite d'élasticité), donc pour tous les matériaux préparés les courbes montrent un comportement élastomère.

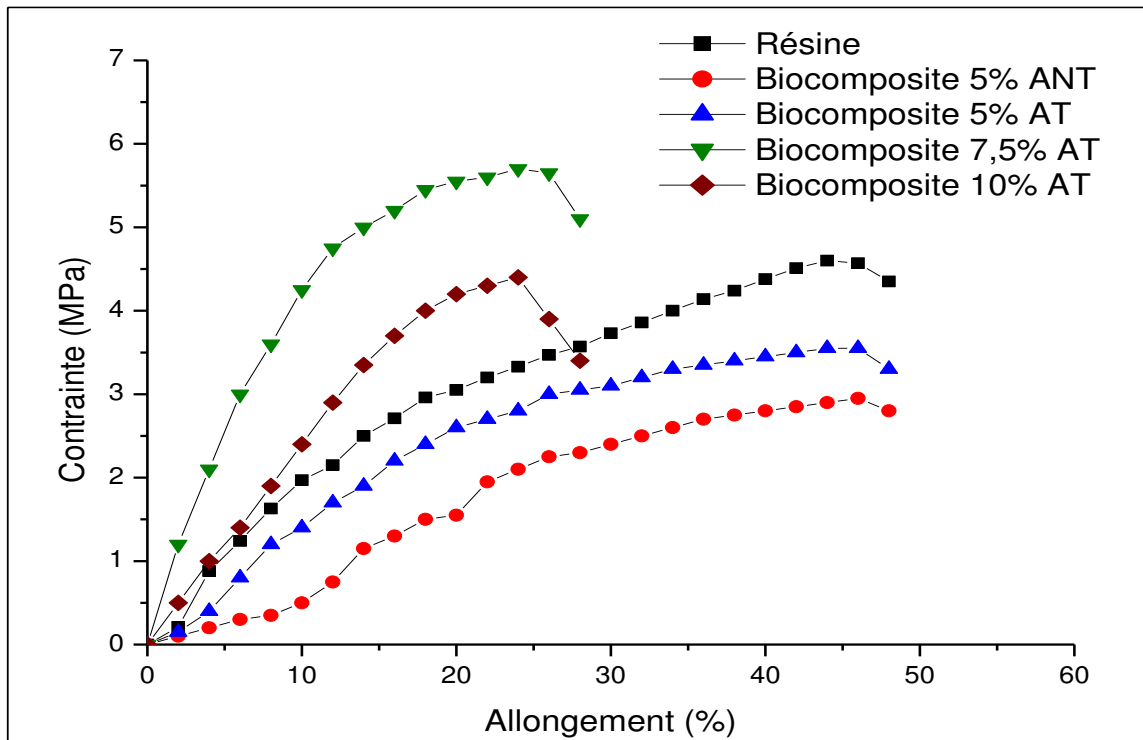


Figure IV.10. Courbes Contrainte-Allongement des matériaux préparés.

Afin de voir l'effet des différents pourcentages de fibres sur la morphologie biocomposites, les photos du MEB sont représentées dans la figure IV.11.

Pour les biocomposites avec 5 et 7,5% de fibres traitées il y a une bonne compatibilité entre les fibres et la résine qui est remarquée à partir des vues en coupe. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans des travaux précédents[89]. Cependant, pour le biocomposite avec 10% de fibres, la figure IV.11a montre qu'il y a une expulsion des fibres à l'extérieur de la surface de la résine, ce qui peut être expliqué par la faible capacité de la résine à mouiller la quantité de fibres (10%).

De plus, certains défauts existent dans les biocomposites sous forme de vides dus aux bulles d'air et à une mauvaise adhérence interfaciale entre la fibre et la résine, entraînant ainsi une diminution des propriétés mécaniques.

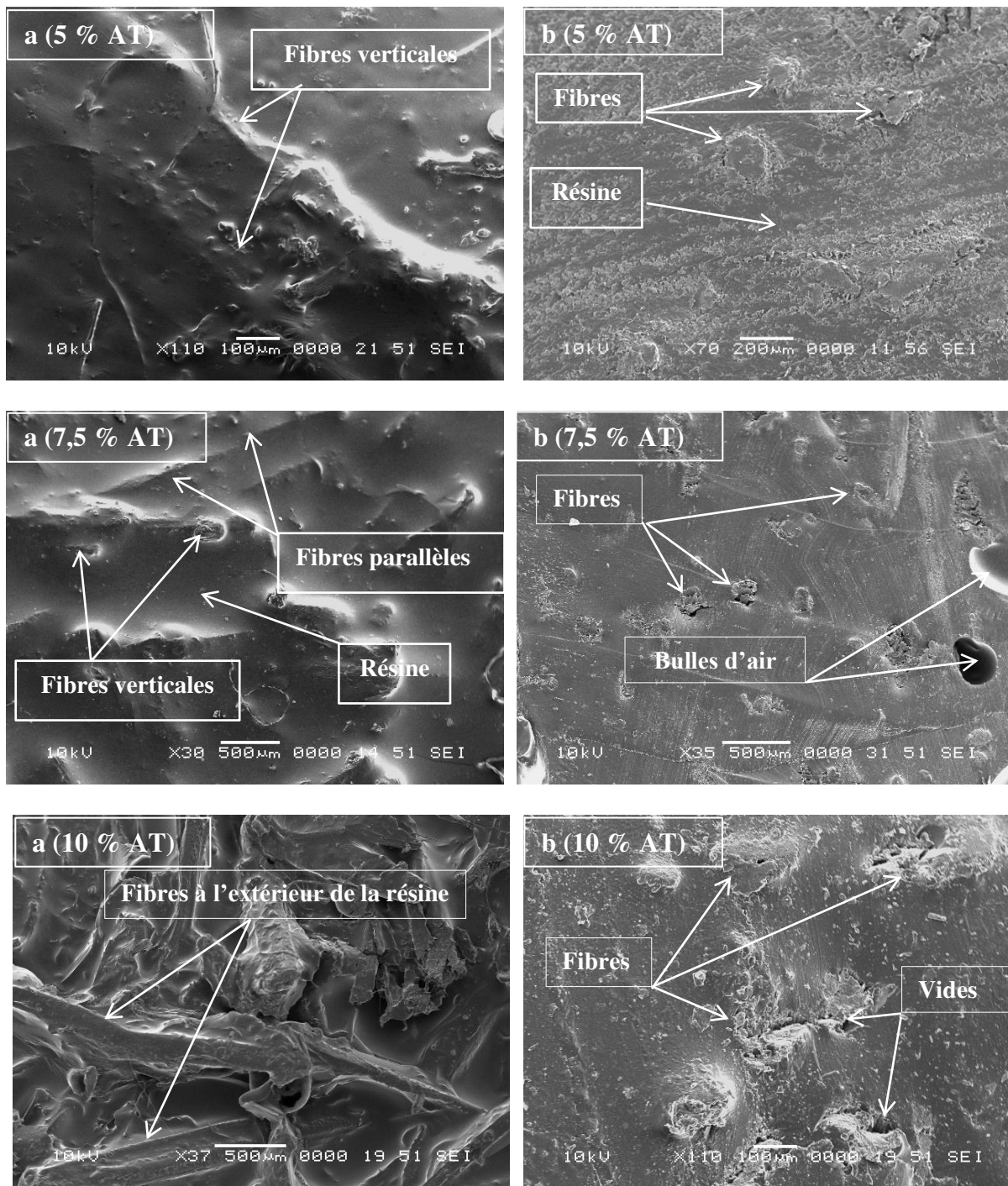


Figure IV.11. Photos du MEB des biocomposites à différents pourcentages des fibres AT avec : (a) vues en surface et (b) vues en coupe.

La figure IV.12 montre le spectre FTIR-ATR du matériau biocomposite (à 7,5% AT) et de la résine.

Pour les deux spectres, les bandes à 2925 cm^{-1} et 2856 cm^{-1} correspondent, respectivement, à la vibration d'élongation des liaisons CH_3 et CH_2 . La bande à 1730 cm^{-1} est attribuée à la vibration du groupe $(\text{C} = \text{O})$ dans le groupe carboxylique de l'ester aliphatique (RCOOR') . Les bandes entre 1460 et 1371 cm^{-1} sont attribuées au groupe aromatique du styrène qui est le solvant ajouté à l'HTEA, tandis qu'on observe des bandes à 3376 cm^{-1} et 1015 cm^{-1} seulement dans le spectre de la résine qui sont associées à l'élongation de la liaison (O-H) (la forme libre de OH), cette vibration n'apparaît pas dans le spectre du biocomposite parce que cette liaison est liée avec les OH de la cellulose dans les fibres traitées.

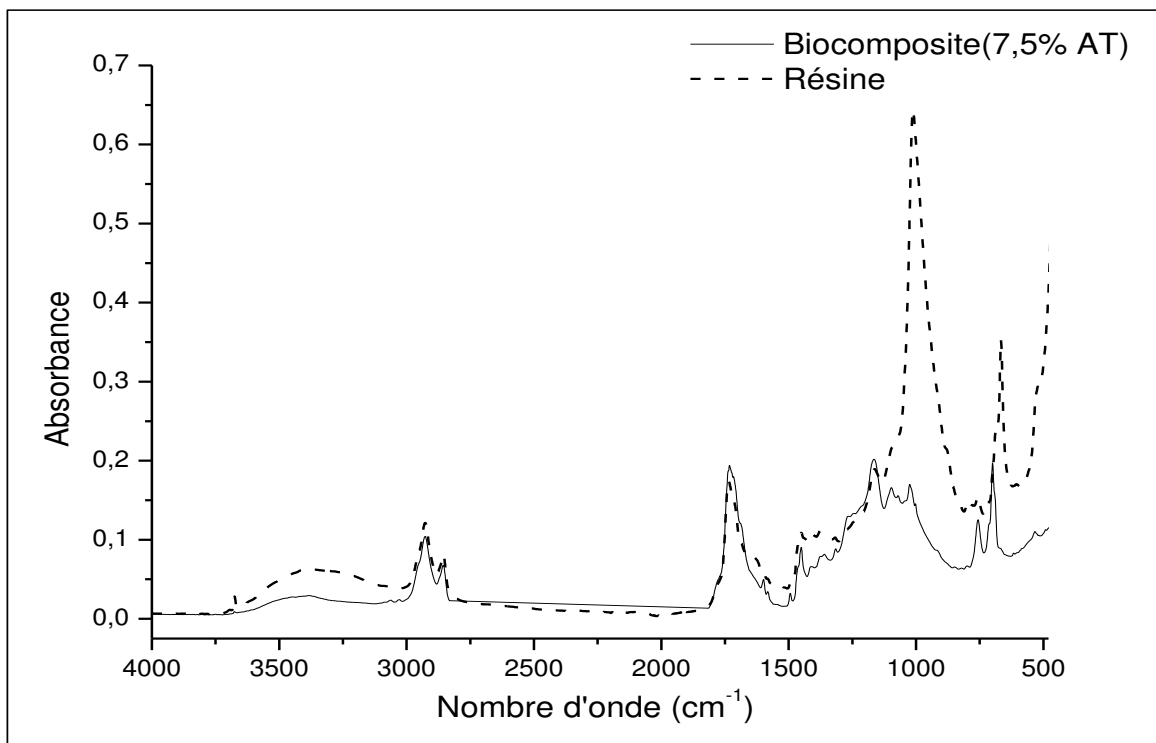


Figure IV.12. Spectres FTIR-ATR du biocomposite et de la résine.

L'analyse ATG a été réalisée pour évaluer l'effet des fibres d'alfa ajoutées sur la stabilité thermique du biocomposite. Les figures IV.13 et IV.14 illustrent, respectivement, la perte de masse et la dérivée de la perte de masse du biocomposite et de la résine. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV.7

La décomposition thermique (figure IV.13) présente trois étapes de dégradation pour le biocomposite et une étape pour la résine.

Pour le biocomposite, la première étape, entre 200 et 287°C, correspond à la dégradation thermique des fibres d'alfa (hémicellulocène et lignine), la deuxième étape (287-357°C) est associée aussi à la dégradation thermique des fibres d'alfa (la cellulose) et la troisième étape (357-471°C) est la même pour la résine et correspond à la décomposition de la résine. Après cette température la perte de masse est négligeable.

A partir des figures IV.13, IV.14 et du tableau IV.7, on observe une meilleure stabilité thermique dans le biocomposite renforcé avec 7,5% de AT pour lequel la température maximale de dégradation $T_{\max}=424^{\circ}\text{C}$ par rapport à la résine qui a une température maximale de dégradation $T_{\max}=416^{\circ}\text{C}$. En ce qui concerne la perte totale de masse, elle est de 90% pour le biocomposite et elle atteint le 92% pour la résine, ceci peut s'expliquer par le fait que l'incorporation des fibres alfa a exercé un effet stabilisant sur la dégradation thermique du biocomposite qui est due à l'interaction entre les groupes hydroxyles de la cellulose et les groupes carboxyliques dans la résine.

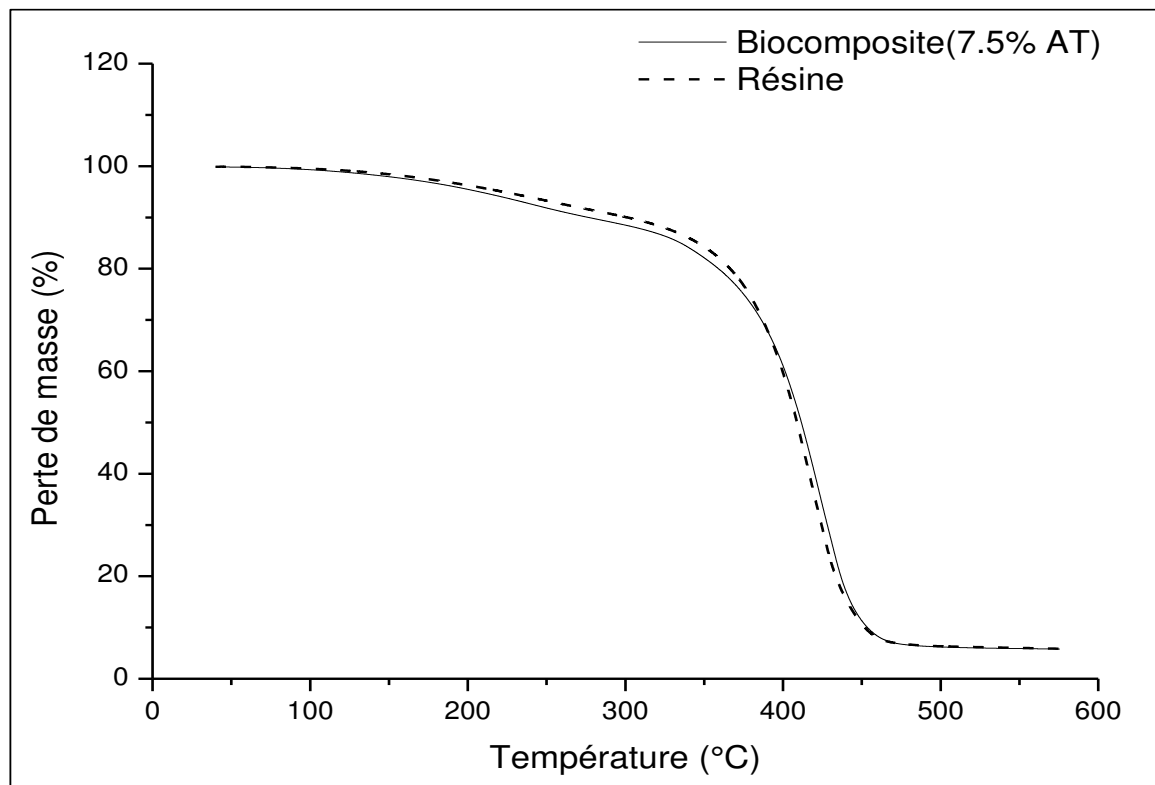


Figure IV.13. Courbes de perte de masse du biocomposite et de la résine.

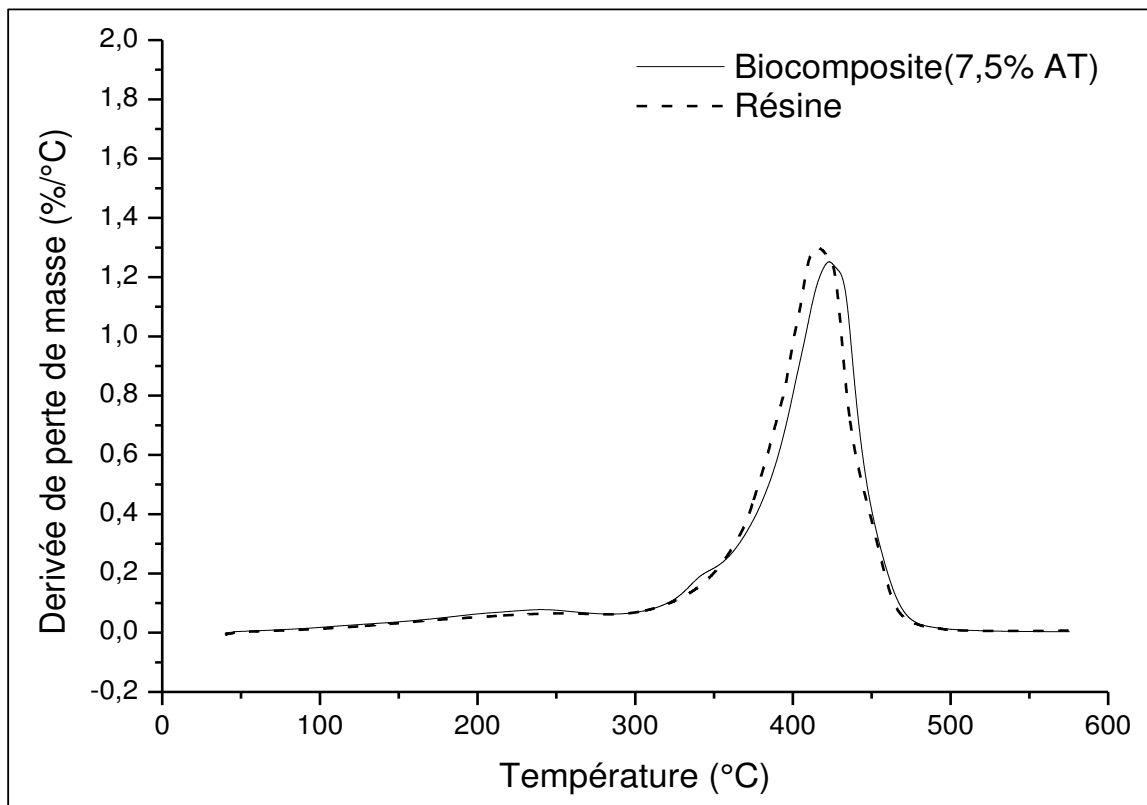


Figure IV.14. Courbes de dérivées de la perte de masse du biocomposite et de la résine.

Tableau IV.7. Résultats thermogravimétrique du biocomposite et de la résine.

| Fibres | Stade I | | Stade II | | Stade III | | W _{total} |
|--------------|------------------|----|------------------|----|------------------|----|--------------------|
| | T _{max} | W1 | T _{max} | W2 | T _{max} | W3 | |
| Biocomposite | 240 | 4 | 344 | 12 | 423 | 74 | 90 |
| Résine | - | - | - | - | 416 | 92 | 92 |

W: la perte de masse (%).

W_{totale} : la perte de masse totale (%)

T_{max} : la température maximale de dégradation de l'échantillon (C°)

IV. 4 Absorption d'eau de la résine et des biocomposites

Les résultats de l'absorption de l'eau des matériaux préparés en fonction du temps sont illustrés par la figure IV.15.

On observe qu'il y a une absorption d'eau dans tous les échantillons. Elle s'est faite en trois étapes : la première étape montre une absorption rapide pendant les quinze premiers jours, après une étape d'absorption faible entre le quinzième et le vingt cinquième jour, suivi par une étape de saturation et ce, en accord avec la littérature concernant les fibres naturelles comme le jute [35, 90] et la fibre de sisal [51].

Le taux d'absorption d'eau à la fin de l'essai (après soixante jours d'immersion) est :

- 2,8% dans la résine ;
- 5% dans les biocomposites à 5% AT ;
- 5,1% dans les biocomposites à 7,5% AT ;
- 3,9% dans les biocomposites à 10% AT.

Ces résultats montrent que le taux d'absorption dans les biocomposites est légèrement plus élevé que dans la résine où le taux d'absorption été relativement faible. Ceci peut être expliqué par l'effet capillaire des fibres naturelles, cet effet est dû à la propriété hydrophile causée par les groupements hydroxyles dans la cellulose qui est le composant majeur de ces fibres naturelles [51, 90, 91].

Pour les biocomposites à 10% d'AT, on observe que, dans la phase d'absorption rapide, le taux d'absorption est relativement plus élevé que dans les autres biocomposites où il atteint 4,8% par rapport à 3,9% pour 5% AT et 4,2% pour 7,5% AT dans la même période. Ceci montre que le taux d'absorption augmente avec l'augmentation du pourcentage des fibres. Une diminution du taux d'absorption d'eau a été remarquée pendant l'étape de saturation et après trente jours d'immersion. Ce phénomène peut être dû à l'expulsion des fibres à l'extérieur de la surface de la résine pour ce taux de fibres (10%). On a remarqué qu'il y avait un arrachement de fibres de la surface du biocomposite pendant le prélèvement de l'échantillon et lors de l'essuyage avec du papier, donc au cours du temps la quantité de fibres sur la surface du biocomposite diminue, ce qui abaisse le taux d'absorption.

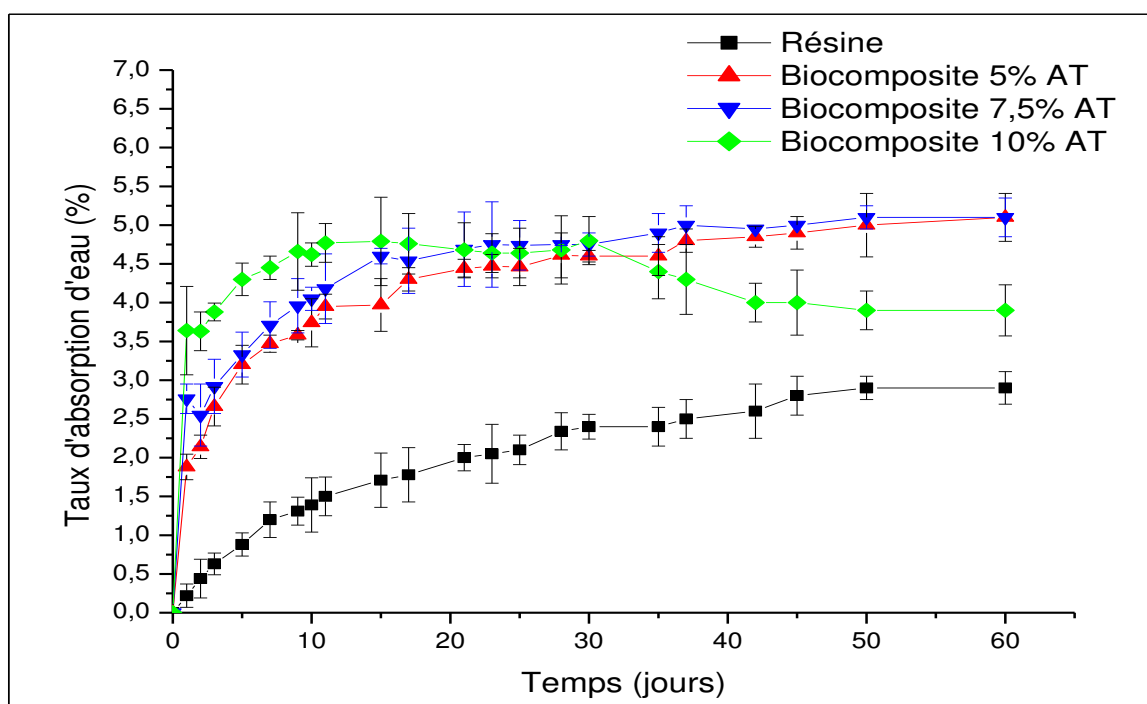


Figure IV.15. Variation du taux d'absorption d'eau des matériaux préparés en fonction du temps.

IV.5 Etude de la biodégradation des biocomposites

Afin d'étudier la dégradabilité de ces nouveaux biocomposites, une étude de biodégradabilité a été effectuée dans le sol par l'essai de respirométrie et l'essai de l'enfouissement ainsi qu'un essai d'hydrolyse dans l'eau de pluie.

IV.5.1 Caractérisation du sol utilisé

La texture et les caractéristiques du sol retenu pour l'essai de la biodégradation ont été analysées, les résultats sont regroupés dans les tableaux IV.8, IV.9 et IV.10.

Tableau IV. 8. Analyse granulométrique du sol utilisé.

| Composant | Pourcentage (%) |
|----------------|---------------------------------|
| Argile | 20 |
| Limon fin | 11,66 |
| Limon grossier | 15,27 |
| Sable fin | 17 |
| Sable grossier | 34,51 |
| Texture | Limono-Argileux-Sableuse |

D'après les résultats obtenus dans le tableau IV.8, le sol analysé présente une texture limono-argileux-sableuse.

Tableau IV.9. Caractéristiques physico-chimiques du sol utilisé.

| Caractéristiques | Teneur |
|---|----------------------|
| pH eau (pH sol) | 6,81 |
| Capacité de rétention en eau (%) | 18,97 |
| Humidité (%) | 3,67 |
| Phosphore assimilable P ₂ O ₅ (ppm) | 213,9 |
| Carbone organique (%) | 0,74 |
| Matière organique (%) | 1,27 |
| Azote totale (%) | 5,3 10 ⁻² |
| Rapport : carbone / azote (C/N) | 21,86 |
| Rapport : carbone / phosphore (C/P) | 164 |

A partir du tableau IV.9, le rapport entre le carbone et l'azote (C/N) est égal à 21,86 ce qui répond donc au critère de la norme de respirométrie qui préconise un rapport C/N entre 10 et 40 [81, 92].

Tableau IV.10. Analyse microbiologique du sol utilisé.

| Biomasse | UFC/g du sol |
|-----------------------------------|----------------------|
| Biomasse initiale | 5,51 10 ³ |
| Biomasse après l'ajout de la boue | 1,16 10 ⁵ |

La biomasse microbienne (tableau IV.10) a été initialement égale à 5,51 10³ UFC/g du sol, mais la norme de la respirométrie exige une biomasse minimale de 10⁵ UFC/g du sol, donc nous avons ajouté une quantité de boue (provient de la station d'épuration de Baraki de la wilaya d'Alger) dans le sol et après une incubation dans une étuve bactériologique pendant 48 heures, la biomasse microbienne s'est développée et elle a atteint 1,16 10⁵ UFC/g du sol.

IV.5.2 Essai de respirométrie

IV.5.2.1 Production quotidienne de CO₂

Les courbes de production journalière de CO₂ obtenues après incubation sont représentées sur la figure IV.16. D'après les résultats obtenus, on remarque que la production quotidienne de CO₂ démarre dès les premiers jours du test et elle est plus élevée dans les différents matériaux synthétisés que celle produite par le sol blanc (la référence) pendant toute la durée du test. Ceci montre que les matériaux préparés sont biodégradables. On remarque aussi que la production quotidienne de CO₂ dans les biocomposites dépasse celle de la résine. Donc, les biocomposites sont plus sensibles à l'attaque microbienne à cause des fibres d'alfa qui sont naturellement biodégradable. Un optimum de la production quotidienne du CO₂ a été observé dans tous les échantillons entre le vingt quatrième et le quarante cinquième jour. Cet optimum a lieu après la phase d'adaptation des microorganismes. Après quarante-cinq jours, la quantité quotidienne de CO₂ dégagé se stabilise presque pour tous les échantillons.

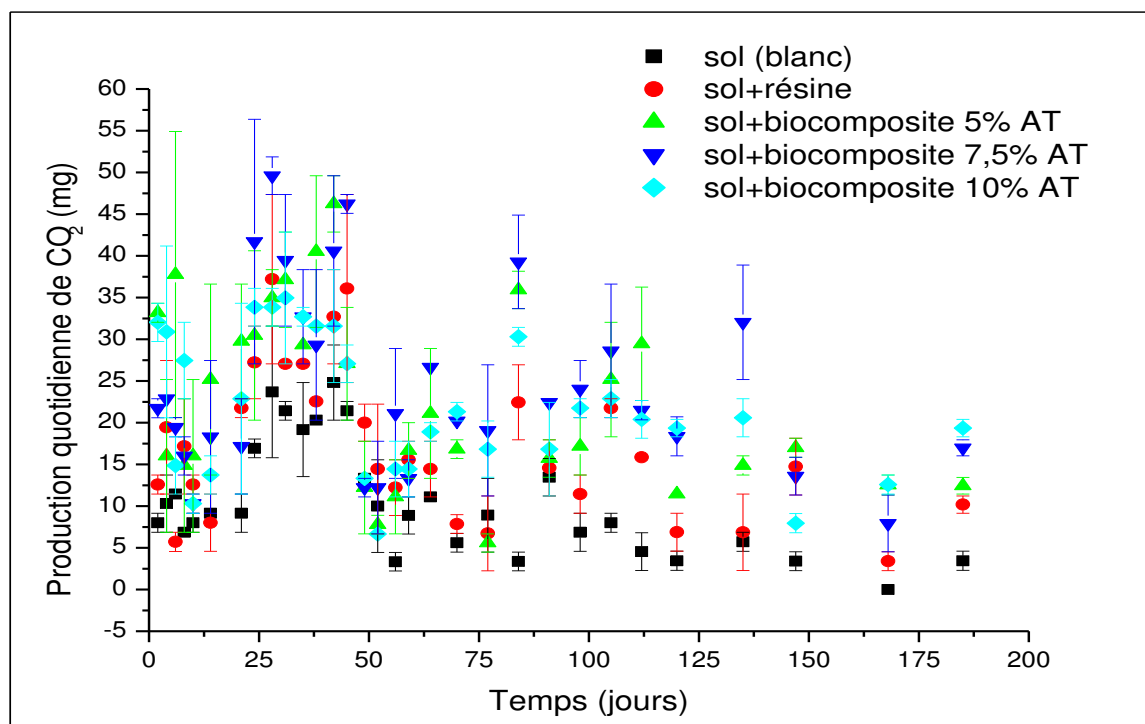


Figure IV.16. Variation de la production quotidienne de CO₂ en fonction du temps.

IV.5.2.2 Production cumulée de CO₂

Le dégagement cumulé de CO₂ en fonction du temps est représenté dans la figure IV.17.

On remarque que la production cumulée de CO₂ dans les matériaux synthétisés dépasse celle produite par le sol (la référence) et elle est plus élevée dans les biocomposites que dans la résine pendant toute la durée du test. La production cumulée de CO₂ dans le sol blanc atteint un palier au bout de soixante-dix jours, et, pour les différents matériaux, ce palier a été atteint au bout de cent trente-cinq jours.

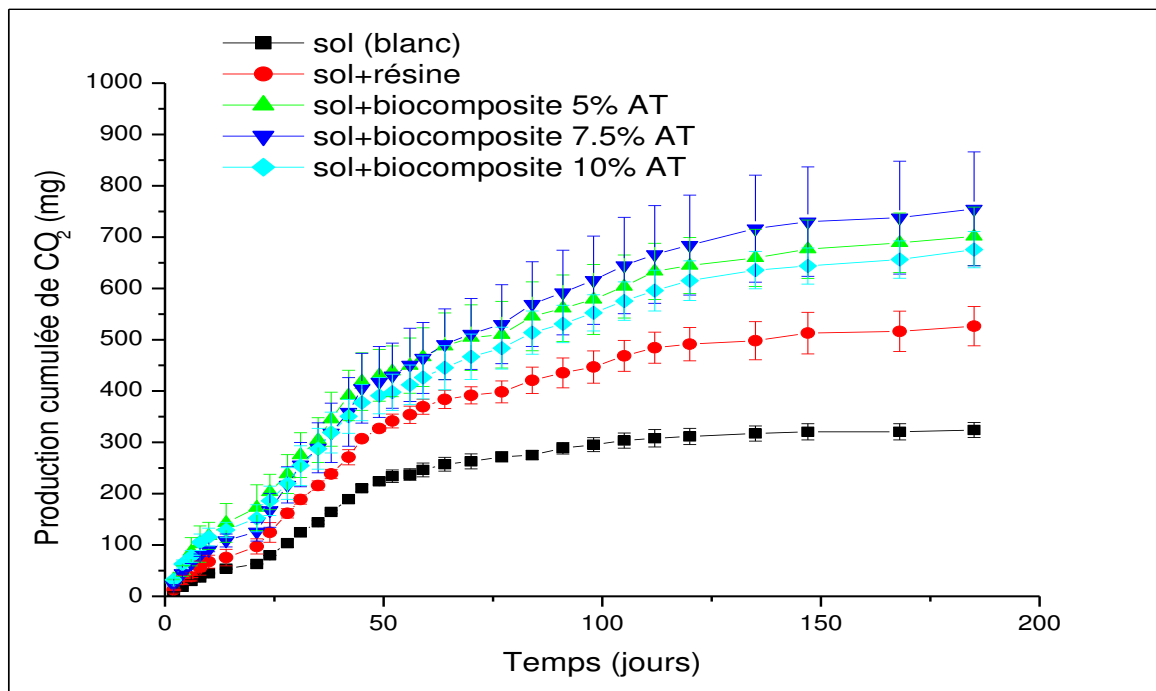


Figure IV.17. Variation de la quantité de CO₂ cumulé en fonction du temps.

IV.5.2.3 Taux de biodégradation

Le taux de biodégradation des échantillons est calculé selon la formule III.2 à partir de la norme ISO 14855 [81]. Les résultats sont représentés dans la figure IV.18. La cinétique de biodégradation s'est déroulée en trois phases:

- La première phase : c'est la phase de latence, pendant huit jours on observe un dégagement faible de CO₂ ce qui correspond à l'étape d'adaptation des microorganismes.

- la deuxième phase : entre le huitième jusqu'au cent trente cinquième jour, c'est la phase de dégradation, une grande quantité de CO₂ a été produite. Cette phase correspond à la dégradation et l'hydrolyse des matières les plus sensibles à la biodégradation par les micro-organismes comme la fibre d'alfa qui contient les groupements hydrolysables (la cellulose) et les chaînes les plus courtes dans la résine synthétisée [71, 80].
- La troisième phase : c'est la phase stationnaire, elle commence à partir du cent trente cinquième jour où on obtient un palier, cela veut dire que la quantité de CO₂ cumulée dégagée se stabilise, donc, il y a une décroissance de l'activité microbienne qui correspond à la biodégradation des substances les plus résistantes qui sont les longues chaînes de la résine synthétisée.

A la fin de l'essai de respirométrie, le taux de dégradation est de :

- 18,7% pour la résine ;
- 33,4% pour le biocomposite à 5% AT;
- 41,4% pour le biocomposite à 7,5% AT ;
- 29,3% pour le biocomposite à 10% AT.

A partir de ces résultats, on remarque que les matériaux sont biodégradable mais le taux de dégradation est faible après 180 jours d'incubation, ceci est dû à la réaction de copolymérisation avec le BF₃ et le styrène qui donnent des chaînes à hauts poids moléculaires qui sont probablement difficiles et très longs à se biodégrader par les microorganismes [93]

L'incorporation des fibres d'alfa a augmenté le taux de dégradation, et ce taux augmente avec l'augmentation du pourcentage de fibres de 5% à 7,5%, mais on remarque que ce taux diminue dans le cas du pourcentage de fibres de 10%. Cela peut être dû soit à l'échantillon choisi qui ne serait pas représentatif (contient moins de 10% de fibres) soit aux micro-organismes qui auraient subi une inhibition qui aurait ralenti la biodégradation.

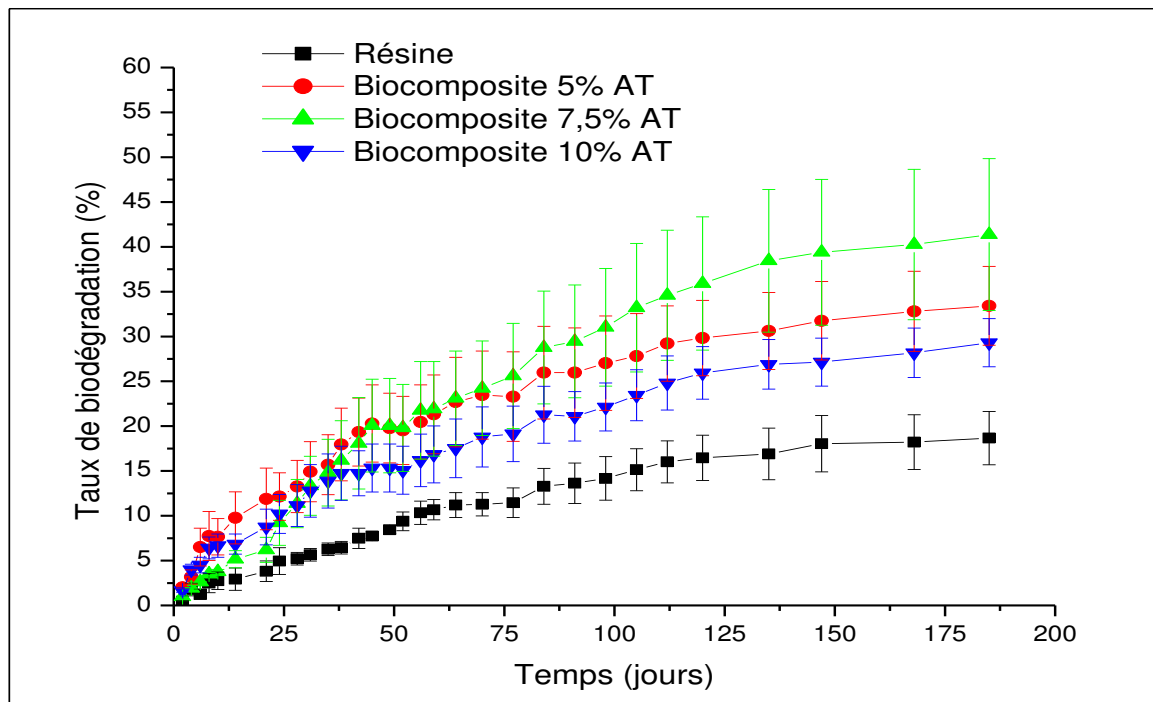


Figure IV.18. Variation du taux de biodégradation en fonction du temps.

IV.5.3 Essai d'enfouissement dans le sol

IV.5.3.1 Variation de la perte de masse

L'évolution de la perte de masse des matériaux enfouis dans le sol en fonction du temps est donnée dans la figure IV.19. On observe une perte de masse dans le cas de tous les échantillons, et ce, dès les premiers jours d'enfouissement. Après un an d'enfouissement, la perte de masse est de :

- 7,8% pour la résine ;
- 9,3% pour le biocomposite à 5% AT ;
- 10,2% pour le biocomposite à 7,5% AT ;
- 11% pour le biocomposite à 10% AT.

D'après ces résultats la résine synthétisée est biodégradable et l'incorporation des fibres d'alfa, qui sont naturellement biodégradables dans cette résine accélère la dégradation. De plus, la perte de masse augmente avec l'augmentation du pourcentage de fibres ajouté.

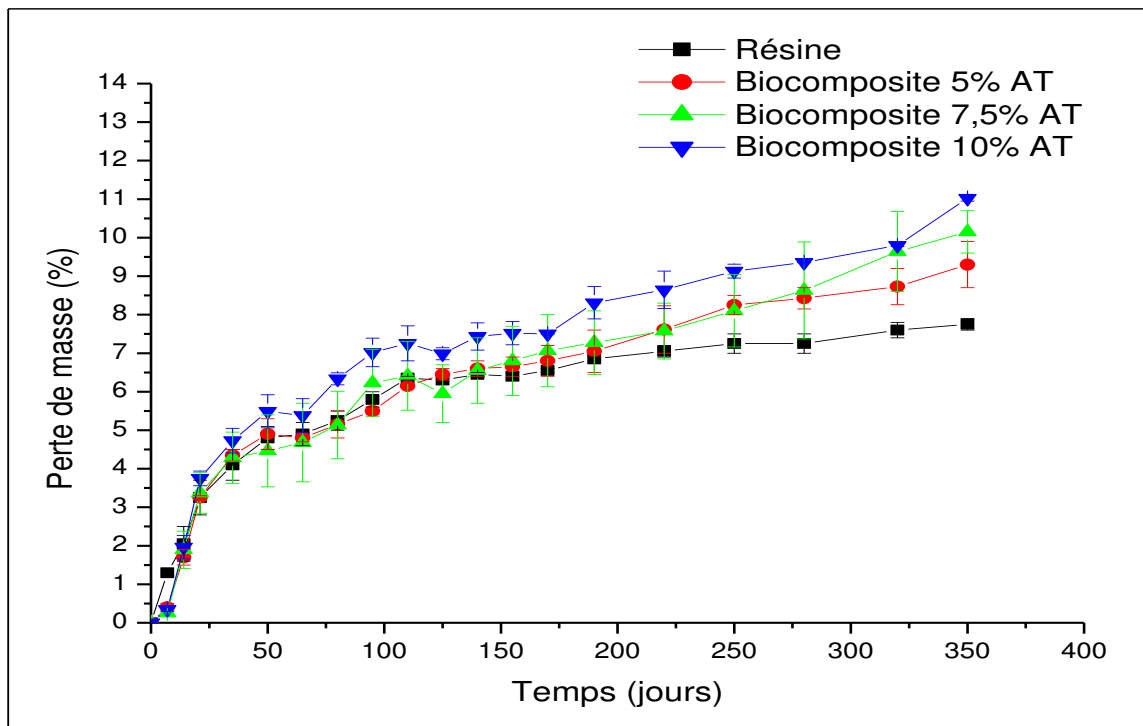


Figure IV.19. Evolution de la perte de masse des matériaux enfouis dans le sol en fonction du temps.

IV.5.3.2 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier des échantillons enfouis dans le sol

Afin d'étudier les changements structuraux subis par les échantillons enfouis dans le sol, une analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été faite sur la résine et le biocomposite à 7,5% AT avant enfouissement (0 mois) et après enfouissement (6 et 12 mois). Les spectres obtenus sont représentés sur les figures IV.20 et IV.21

A partir de la figure IV.20 relative à la résine, on remarque qu'après l'enfouissement il y a une diminution de l'intensité de plusieurs bandes : à 1731 cm^{-1} , 1015 cm^{-1} et à 720 cm^{-1} qui correspondent, respectivement, à la vibration de la liaison C = O, C-OH et C=C de l'ester aliphatique (RCOOR') qui est le composé principal de la résine synthétisée.

L'intensité de ces vibrations est plus faible à 12 mois d'enfouissement, ceci est dû à la fragmentation des chaînes par l'activité des micro-organismes.

Dans la figure IV.21 relative au biocomposite, on remarque qu'après l'enfouissement il y a un élargissement dans la bande entre $3000-3600\text{ cm}^{-1}$. Cette vibration est associée à la liaison hydroxyle (O-H) (forme libre de OH) dans la cellulose. Ceci montre qu'il y a eu un détachement entre la fibre et la résine. On remarque aussi qu'il y a une nette diminution de l'intensité de plusieurs bandes à 1257 cm^{-1} , à 1015 cm^{-1} et à 720 cm^{-1} qui correspondent, respectivement, à la vibration de la liaison (C-O) de l'ester aliphatique (RCOOR'), et à la vibration de la liaison (C=C). Cette diminution de l'intensité après l'enfouissement est causée par la fragmentation des liaisons correspondantes. On observe aussi une augmentation de l'intensité dans quelques bandes après enfouissement :

- A 2920 cm^{-1} et à 2848 cm^{-1} qui correspondent, respectivement à l'élongation des liaisons CH et CH_2 .
- A 1730 cm^{-1} qui correspond à la vibration du groupe (C=O) dans le groupe carboxylique de l'ester aliphatique (RCOOR').

L'augmentation de l'intensité de ces bandes est due à la fragmentation des chaînes de la résine et de la cellulose après enfouissement,

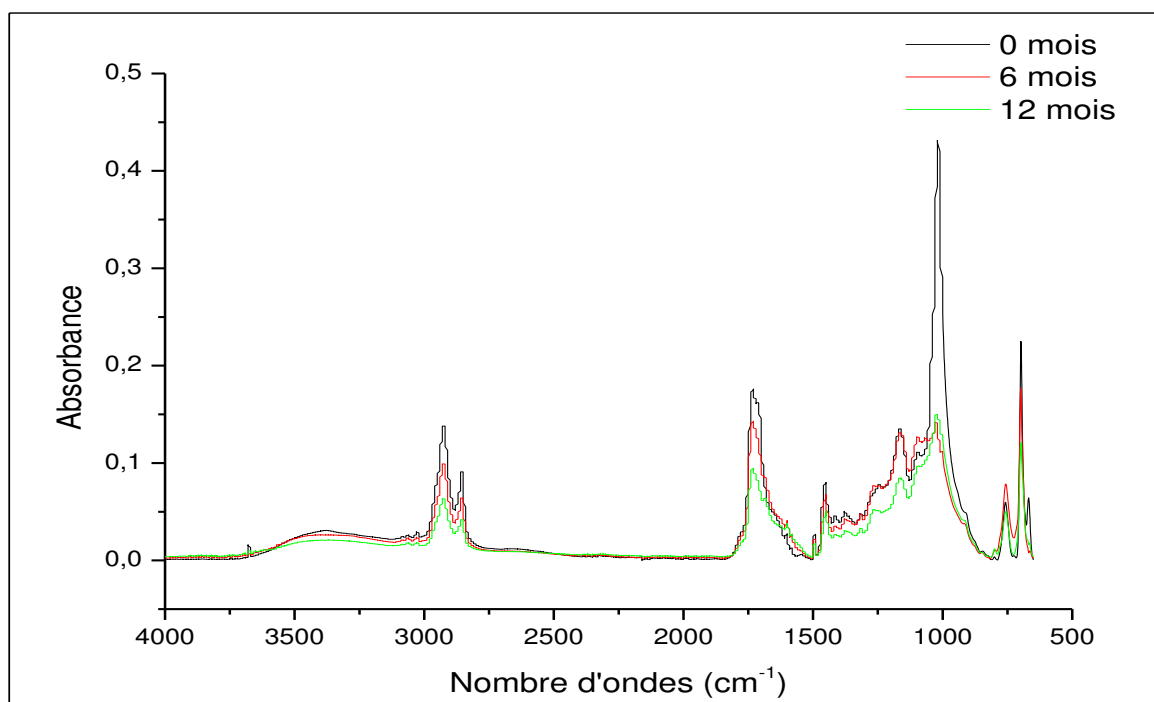


Figure IV.20. Spectres FTIR-ATR de la résine avant (0 mois) et après enfouissement dans le sol pendant 6 mois et 12 mois.

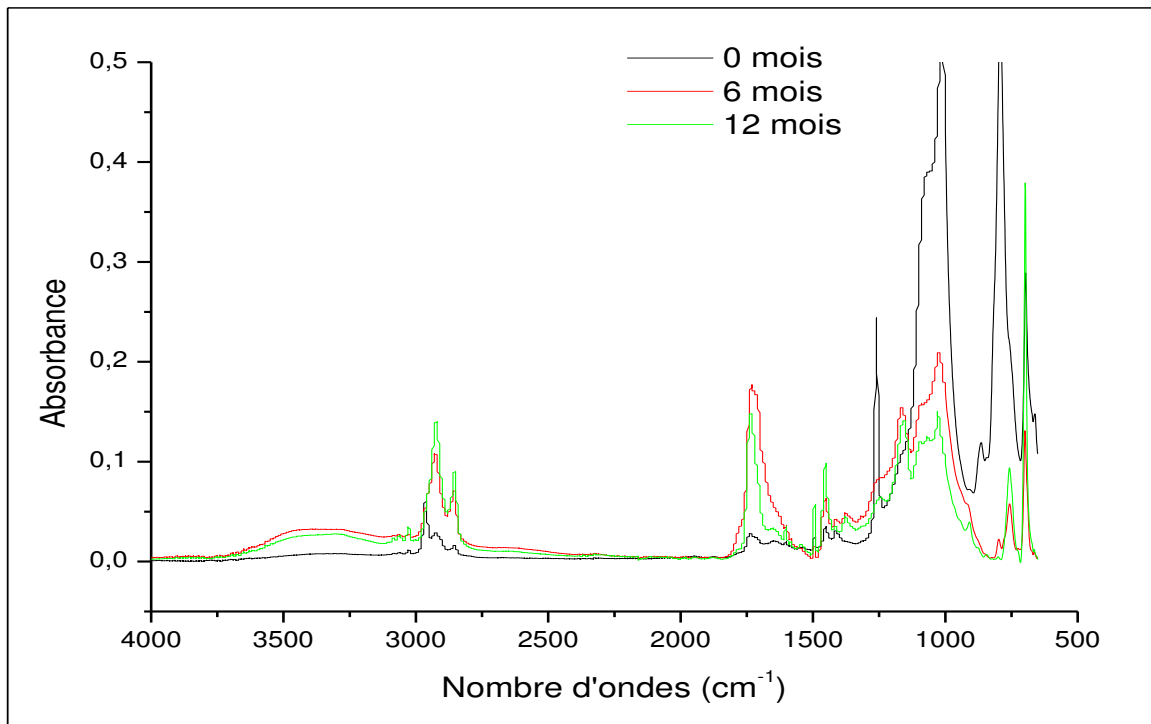


Figure IV.21. Spectres FTIR-ATR du biocomposite à 7,5% AT avant (0 mois) et après enfouissement dans le sol pendant 6 mois et 12 mois.

IV.5.3.3 Observation au microscope optique

Les photos prises par microscope optique avec un agrandissement $\times 10$ des échantillons avant enfouissement (0 mois) et après enfouissement (6 et 12 mois) sont représentées dans la figure IV.22. On observe l'apparition de microfissures et de taches marron et noires sur la surface des échantillons après enfouissement. Ces taches représentent la biodégradation qui commence sur la surface des échantillons. Les taches sont de plus en plus grandes et sombres après 12 mois d'enfouissement. On remarque aussi qu'après 12 mois d'enfouissement, que les fibres sur la surface sont nues et il y a un détachement de la résine, ceci confirme la perte de masse enregistrée et les changements dans la structure observés par l'analyse spectroscopique infrarouge.

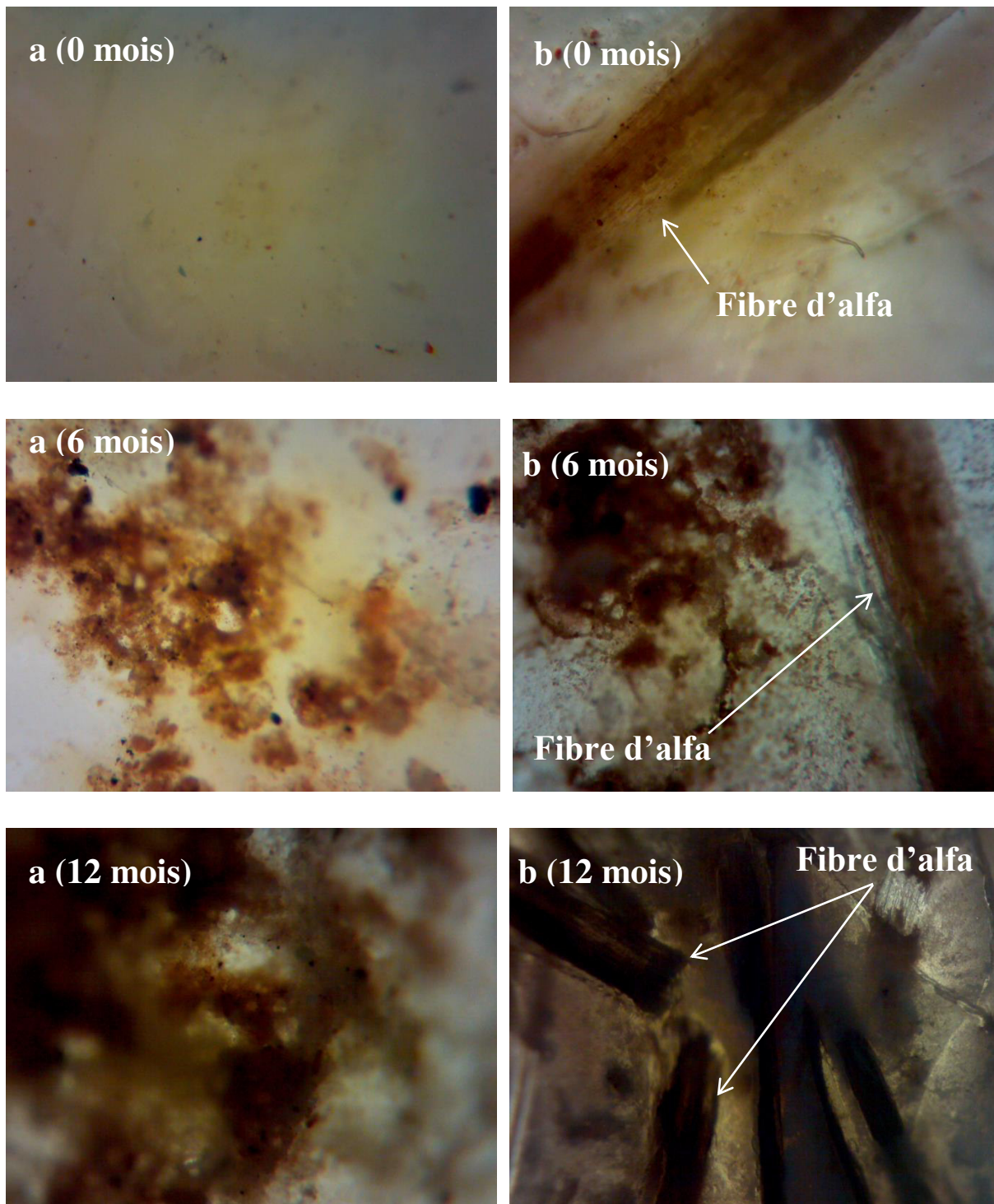


Figure IV.22. Photos au microscope optique de la résine (a) et du biocomposite (b) avant et après enfouissement.

IV.6 Essai d'hydrolyse dans l'eau de pluie

L'hydrolyse des matériaux synthétisés dans l'eau de pluie à une température ambiante pendant un an a été évaluée par la perte de masse en fonction du temps. Les résultats sont illustrés dans la figure IV.23. Les pertes de masse dans tous les échantillons après un an d'immersion sont:

- 10,4% pour la résine ;
- 8,8% pour le biocomposite à 5% AT ;
- 9,1% pour le biocomposite à 7,5% AT ;
- 9,7% pour le biocomposite à 10% AT.

On observe que les matériaux présentent la même allure croissante pendant toute la durée de l'essai et que la perte de masse est causée par la rupture des chaînes macromoléculaires provoquée par l'hydrolyse des liaisons ester. On remarque que la perte de masse est légèrement plus élevée dans la résine par rapport aux biocomposites, ceci peut être dû à l'absorption de l'eau de pluie le long de la fibre d'alfa par effet capillaire [51].

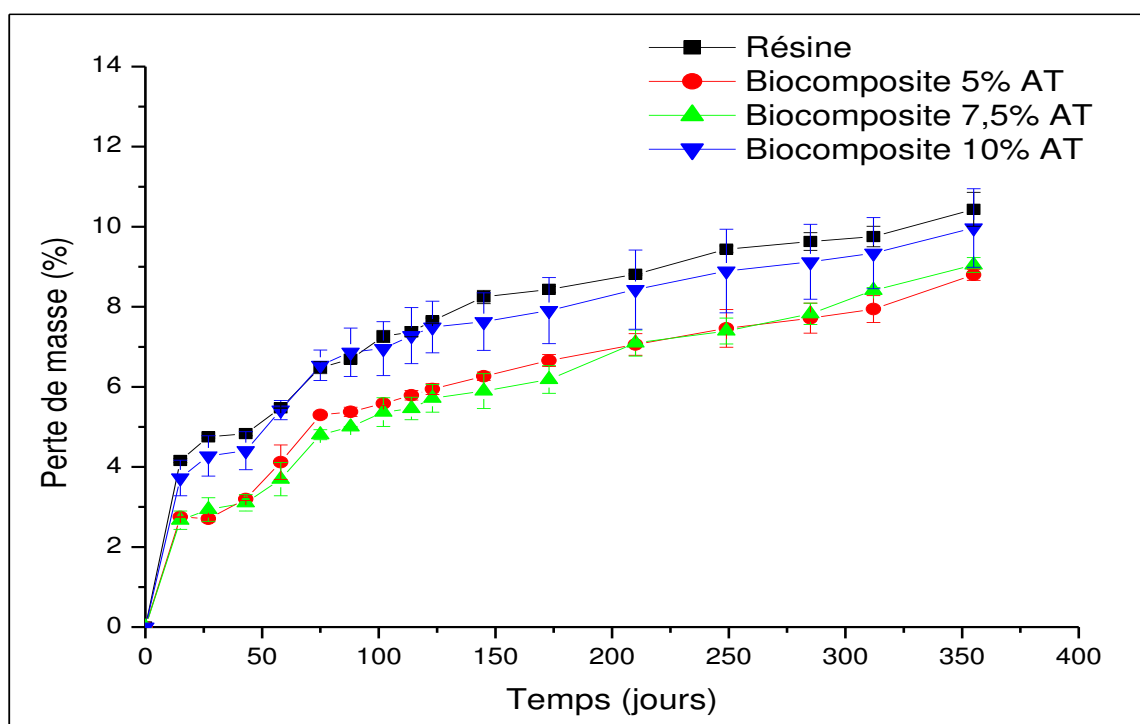


Figure IV.23. Evolution de la perte de masse des matériaux immergés dans l'eau de pluie en fonction du temps.

CONCLUSION

V. CONCLUSION

Le travail réalisé a porté sur l'élaboration de nouveaux matériaux biocomposites, qui ont été réalisés avec succès à partir de ressources naturelles renouvelables à base d'huile de tournesol chimiquement modifiée et de fibres d'alfa. Les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques ont été caractérisées. La capacité d'absorption d'eau, des essais de biodégradation dans le sol et l'hydrolyse dans l'eau de pluie ont été étudiés en fonction du temps.

L'optimisation des conditions réactionnelles de l'huile de tournesol époxydée acrylée et de la copolymérisation avec le styrène, BF_3 et le cobalt basée sur l'aspect et les propriétés en traction a permis de choisir la meilleure formulation HTEA/styrène/ BF_3 /CO : 50/50/0,5/0,02 qui a été utilisée comme résine pour la préparation des biocomposites.

L'incorporation de la fibre d'alfa avec et sans traitement alcalin dans la résine a été faite. Une comparaison entre les fibres traitées et non traitées a montré que le traitement alcalin donne une meilleure adhérence interfaciale entre les fibres et la résine, une amélioration des propriétés mécaniques et une stabilité thermique des biocomposites synthétisés.

L'étude des performances mécaniques des biocomposites a conduit à l'obtention d'un taux idéal de fibres d'alfa traitées (7,5%).

L'étude de l'absorption de l'eau a montré que le taux d'absorption augmente avec l'incorporation des fibres.

La biodégradation des matériaux synthétisés a été étudiée par l'essai de la respirométrie et l'enfouissement dans le sol. Le taux de dégradation obtenu est de 18,7% dans le cas de la résine et il est compris entre 29,3% et 41,4% dans le cas des biocomposites concernant l'essai de respirométrie. Dans le cas de l'essai d'enfouissement dans le sol la perte de masse a été de 7,8% dans cas de la résine et elle est comprise entre 9,3% et 11% dans le cas des biocomposites. Ces résultats montrent que l'incorporation de fibres d'alfa accélère le phénomène de la biodégradation.

L'étude de l'effet de l'hydrolyse par l'eau de pluie a montré que ces matériaux sont hydrolysables. La perte de masse a atteint 10,4% dans le cas de la résine et elle est comprise entre 8,8% et 9,7% dans le cas des biocomposites,

Les biocomposites préparés dans ce travail ont de bonnes propriétés mécaniques et thermiques. Ceci élargit leurs domaines d'applications. Ces matériaux peuvent être utilisés comme les revêtements protecteurs pour les métaux, dans l'immobilier comme matériaux de construction, matériaux d'isolation et dans la décoration intérieure.

Enfin, on suggère quelques perspectives pour mieux approfondir le présent travail :

- Utilisation de différents types de solvants et d'initiateur dans la copolymérisation de la résine et étude des propriétés mécaniques, thermiques et de l'aptitude à la dégradation.
- Renforcer la résine synthétisée avec d'autres fibres naturelles comme la fibre de jute, de palmier ou la sciure de bois et étudier les propriétés mécaniques, thermiques et l'aptitude à la dégradation.
- Renforcer la résine synthétisée avec des fibres synthétiques comme la fibre de verre et comparer les propriétés mécaniques et thermiques de ces biocomposites avec celles des biocomposites renforcés par des fibres naturelles.
- Faire une étude microbiologique pour sélectionner les microorganismes responsables de la biodégradation de ces biocomposites.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Baley, C., *La Revue des Composites et des Matériau: Renforcement des polymères par des fibres végétales*. Paris, Lavoisier, 2007, 140 p. ISBN 00496641
2. Plackett, D.,.8 - Biodegradable polymer composites from natural fibres A2 - Smith, Ray. In: *Biodegradable Polymers for Industrial Applications*. Denmark: Woodhead Publishing, 2005, 11, p 189-218. ISBN 978-1-85573-934-5
3. Starr, T., *Composites-A Profile of the World-wide Reinforced Plastics Industry, Markets and Suppliers to 2005: Composites-A Profile of the World-wide Reinforced Plastics Industry, Markets and Suppliers to 2005*, Oxford, Elsevier,1999, 212 p.
4. Williams, C.K. and M.A. Hillmyer, *Polymers from renewable resources: a perspective for a special issue of polymer reviews*. *Polymer Reviews*, 2008, vol. 48, n°1, p. 1-10.
5. Blackburn, R.S., *Biodegradable and sustainable fibres*. US: Taylor & Francis Publishing, 2005, Vol. 47, 182 p. ISBN 185573916X
6. Do Thi, V.V., *Matériaux composites à fibres naturelles/polymère biodégradables ou non*.208 p. Thèse de doctorat: Matériaux Polymères et Composites: France, Université de Grenoble : 2011.
7. Salit, M.S., *Tropical Natural Fibre Composites: Properties, Manufacture and Applications.*, New York: Springer ,2014. 133 p. ISBN 9812871551
8. Fiore, V. and A. Valenza, *Epoxy resins as a matrix material in advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites*. *Advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013. ISBN 9780857098641
9. Ghebalou, A. *Une approche de gestion et d'exploitation des nappes alfatières*. in *Colloque sur l'industrie papetière*, CIPA. Alger, 2001.
10. Bouiri, B. and M. Amrani, *Production of dissolving grade pulp from Alfa*. *BioResources*, 2010, vol.51, n°1, p.291-302.
11. Benaniba, M., N. Belhaneche-Bensemra, and G. Gelbard, *Stabilizing effect of epoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, vol.74, n°3, p. 501-505.
12. Benaniba, M., N. Belhaneche-Bensemra, and G. Gelbard, *Epoxidation of sunflower oil with peroxyacetic acid in presence of ion exchange resin by various processes*. *Energy Education Science and Technology*, 2008, vol. 21, n°1-2 p. 71-82.

13. Irinislimane, R. and N. Belhaneche-Bensemra, Application of fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy to the study of the modification of epoxidized sunflower oil by acrylation. *Applied Spectroscopy*, 2012, vol. 66, n°12, p. 1420-1425 .
14. Seniha Güner, F., Y. Yağcı, and A. Tuncer Erciyes, Polymers from triglyceride oils. *Progress in Polymer Science*, 2006, vol. 31, n°7, p. 633-670.
15. Malacea, R. and P.H. Dixneuf, Alkene Metathesis and Renewable Materials: Selective Transformations of Plant Oils. In *Green Metathesis Chemistry*. Netherlands: Springer 2010, p. 185-206 .ISBN 9048134315
16. Touitou, P.Y., Biochimie: structure des glucides et lipides. Paris: Faculté de médecine, Université Pierre et Marie Curie, 2005.
17. Samper, M. D., Petrucci, R., Sanchez-Nacher, L., Balart, R., and Kenny, J. M., Properties of composite laminates based on basalt fibers with epoxidized vegetable oils. *Materials & Design*, 2015, vol. 72, p. 9-15.
18. Combe, N. and A. Rossignol-Castera, Vegetable oils and frying. *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, Elsevier, 2010, vol. 45, n° 1: S44-S51.
19. Weber, S., Friedt, W., Landes, N., Molinier, J., Himber, C., Rousselin, P., Hahne, G., and Horn, R., Improved Agrobacterium-mediated transformation of sunflower (*Helianthus annuus* L.): assessment of macerating enzymes and sonication. *Plant Cell Reports*, 2003, vol. 21, n°5, p. 475-482.
20. Kaya, Y., S. Jovic, and D. Miladinovic, Sunflower. In *Technological Innovations in Major World Oil Crops*, 2012, vol. 1, p. 85-129.
21. Sánchez-Muniz, F.J. and C. Cuesta, SUNFLOWER OIL. In *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition)*. USA:B. Caballero, Editor Academic Press, 2003, p. 5672-5680. ISBN 9780122270550
22. Vollmann, J. and I. Rajcan, Oil crops. New York: Springer Science & Business Media, 2009, vol. 4. 533 p. ISBN 0387775943
23. Olson, C., Varnish forming properties of sunflower oil and how they relate to its use as fuel in diesel tractors. *ND Farm Res.(Etats-Unis)*, 2009, vol. 39, n°6.
24. Crivello, J. and R. Narayan, Epoxidized triglycerides as renewable monomers in photoinitiated cationic polymerization. *Chemistry of materials*, 1992, vol.4, n°3, p. 692-699.
25. Kaplan, D.L., Introduction to biopolymers from renewable resources. In *Biopolymers from renewable resources*, Berlin :Springer, 1998, p. 1-29.

26. La Scala, J. and R.P. Wool, Property analysis of triglyceride-based thermosets. *Polymer*, 2005, vol. 46, n°1, p. 61-69.
27. Irinislmane, R., Synthèse de nouveaux polymères dérivés de l'huile de tournesol et étude de leur biodégradabilité. 154 p. Thèse de doctorat: Génie de l'Environnement: Alger, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie:2013.
28. Kalnin'sh, K., Excited biradical states in oxirane ring opening. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2010, vol. 83, n°5, p. 858-863.
29. Goethals, E. and S. Penczek, Cationic ring-opening polymerization: introduction and general aspects. Pergamon Press plc, *Comprehensive Polymer Science: the Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*, 1989, vol. 3, p. 711-717.
30. Wool, R., et al., High modulus polymers and composites from plant oils, United State: *Google Patents*, 2000.
31. Gandini, A. and H. Cheradame, Cationic Polymerisation Initiation Processes with Alkenyl Monomers. *Cationic Polymerisation Initiation Processes with Alkenyl Monomers*., *Advances in Polymer Science*. New York : Springer-Verlag, 1980, vol. 34/35. ISBN 978-3-540-10049-2
32. Erbil, Y.H., Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers. US:CRC press, 2000. 320 p. ISBN 142003880X
33. Baley, C., Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites: Ed. *Techniques Ingénieur*, 2005, vol. 2. n°2220.
34. Kalia, S., B. Kaith, and I. Kaur, Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology. London :Springer Science & Business Media, 2011. 743 p. ISBN 3642173705
35. Boubekour, B., Elaboration d'un nouveau matériau composite thermoplastique à base de mélange PEBD/PLA renforcé par des déchets de fibres de jute. 144 p. Thèse de doctorat: Génie de l'Environnement:Alger, Ecole Nationale Polytechnique, Algérie : 2015.
36. Khan, M. A., Khan, R. A., Haydaruzzaman, Ghoshal, S., Siddiky, M., and Saha, M., Study on the physico-mechanical properties of starch-treated jute yarn-reinforced polypropylene composites: effect of gamma radiation. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2009, vol. 48, n°5, p. 542-548.
37. Fadel, A., Influence des diverses modifications du Genêt d'Espagne sur les propriétés mécaniques, rhéologiques et thermiques de composites à matrice thermoplastique. 122

- p. Mémoire de magistère : Génie des polymères : Sétif, Université de FERHAT ABBAS, Algérie : 2015.
38. Nguyen, A.V., Matériaux composites à renfort végétal pour l'amélioration des performances de systèmes robotiques. 173 p. Thèse de doctorat:Génie Mécanique: Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.France : 2015.
 39. Ramesh, M., K. Palanikumar, and K.H. Reddy, Plant fibre based bio-composites: Sustainable and renewable green materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 79(Supplement C), p. 558-584.
 40. Yan, L., B. Kasal, and L. Huang, A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. *Composites Part B: Engineering*, 2016, Vol. 92, p. 94-132.
 41. Reddy, N. and Y. Yang, Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. *TRENDS in Biotechnology*, 23(1): p. 22-27 (2005).
 42. John, M.J. and S. Thomas, Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate polymers*, 2008, vol. 71. n°3: p. 343-364.
 43. Reis, D., B. Vian, and C. Bajan, Le monde des fibres. Paris: Belin, 2006. 352 p. ISBN 978-2-7011-3156-6
 44. Sedan, D., Etude des interactions physico-chimiques aux interfaces fibres de chanvre/ciment: influence sur les propriétés mécaniques du composite. 129 p. Thèse de doctorat : Matériaux Ceramiques et Traitements de Surface, Université de Limoges. France : 2007.
 45. El Hadji Babacar, L., Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose. 218 p. Thèse de doctorat : Matériaux et Génie des Procédés, Institut National Polytechnique de Grenoble. France : 2008.
 46. Gandini, A. and Belgacem, M.N. La chimie des substances renouvelables. *L'Actualité chimique*, 2002, vol. (11-12), p. 6-14.
 47. Sbiai, A., Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier: effet de l'oxydation au tempo sur les fibres. 236 p. Thèse de doctorat : Matériaux Polymères, INSA Lyon. France : 2011.
 48. Nardin, M., Interfaces fibre-matrice dans les matériaux composites. Application aux fibres végétales. *Revue des composites et des matériaux avancés*, 2006, vol. 16, n°1, p. 49.

49. Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P., and Sain, M., Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 2012, vol. 37, n°11, p. 1552-1596.
50. Dong, Y., Ghataura, A., Takagi, H., Haroosh, H. J., Nakagaito, A. N., and Lau, K.-T., Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, vol. 63, p. 76-84.
51. Espert, A., F. Vilaplana, and S. 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. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, vol. 35, n°11, p. 1267-1276.
52. Mabrouk, A., Kaddami, H., Boufi, S., Erchiqui, F., and Dufresne, A., Cellulosic nanoparticles from alfa fibers (*Stipa tenacissima*): extraction procedures and reinforcement potential in polymer nanocomposites. *Cellulose*, 2012, vol. 19, n°3, p. 843-853.
53. Louis, A. and J. Despois, Alfa. Encyclopédie berbère, 1986, vol. 3, p. 440-442. [consulté le 30 Octobre 2015]. Disponible sur <http://encyclopedieberbere.revues.org/2410>
54. Omar, A. and M.B. Khadra, Esparto grass (*Stipa tenacissima* L.), *raw material of papermaking. First part*, 2007, vol. 4, p.25-30.
55. Benaouda, Z., Z. Mehdadi, and I. Bouchaour, Influence pédoclimatique sur l'évolution des formations forestières en zone semi-aride (cas de la forêt de Tenira, Ouest algérien). *Science et changements planétaires/Sécheresse*, 2005, vol.16, n°2, p. 115-120.
56. Rogge, E., Extraction et étude des propriétés physiques et mécaniques des fibres d'Alfa (Esparto grass) en vue d'applications textiles. 84 p. Mémoire de maîtrise pour l'obtention du grade académique de master: Génie des matériaux, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace, France : 2010.
57. Borchani, K., C. Carrot, and M. Jaziri, Untreated and alkali treated fibers from Alfa stem: effect of alkali treatment on structural, morphological and thermal features. *Cellulose*, 2015, vol. 22, n°3, p. 1577-1589.

58. Rokbi, M., C. Herbelot, and A. IMAD, Influence du traitement chimique sur le comportement à la rupture du polyester orthophtalique renforcée par des fibres Alfa, 26-30 aout 2013, 21ème Congrès Français de Mécanique, Bordeaux, France. (2013).
59. Youssef, B., Soumia, A., Omar, C., Abdelaziz, L., and Mohamed, Z., Preparation and properties of bionanocomposite films reinforced with nanocellulose isolated from Moroccan alfa fibres. *Autex Research Journal*, 2015, vol. 15, n°3, p. 164-172.
60. Brahim, S.B. and R.B. Cheikh, Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite. *Composites Science and Technology*, 2007, vol. 67, n°1, p. 140-147.
61. Zafeiropoulos, N.E., Interface engineering of natural fibre composites for maximum performance. Cambridge : Elsevier, Woodhead Publishing, 2011, 428 p. ISBN 9780857092281
62. Taha, I., L. Steuernagel, and G. Ziegmann, Optimization of the alkali treatment process of date palm fibres for polymeric composites. *Composite Interfaces*, 2007, vol. 14, n°7-9, p. 669-684.
63. Berthelot, J.-M., Matériaux composites–Comportement mécanique et analyse des structures. 5 ème édition . Paris:Lavoisier, 2012. 631 p. ISBN 978-2-7430-1450-6
64. Brigante, D., New composite materials. New York : Springer, 2014. 172 p. ISBN 978-3-319-01637-5
65. Gay, D., Matériaux composites. 5 ème édition révisée. Paris: Hermès / Lavoisier, 2005. 670 p. ISBN 9782746210981
66. Chrétien, G. and D. Hatat, Initiation aux plastiques et aux composites, GIE des producteurs de matières plastiques. Paris: Lavoisier, 1990. 174 p. ISBN 2-85206-594-0
67. Bathias, C. and C. Wolff, Matériaux composites Paris.: Dunod, 2005. 448 p. ISBN 978-2-10-006398-7
68. Reyne, M., Technologie des composites. 3^e édition. Paris: Hermès / Lavoisier, 1990. 228 p. ISBN 2866012461
69. Boubekeur, B., N. Belhaneche-Bensemra, and V. Massardier, Valorization of waste jute fibers in developing low-density polyethylene/poly lactic acid bio-based composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2015, vol. 34, n°8. p. 649-661.

70. Aribi, C., Étude comparative du comportement des différents matériaux composites (différentes matrices). Mémoire de Magistère: Génie des matériaux, Université M'Hamed Bougara de Boumerdès. Algerie: 2012.
71. Bastioli, C., Handbook of biodegradable polymers. United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2005. 557 p. ISBN: 1-85957-389-4
72. Hillel, D. and L.W. De Backer, L'eau et le sol: principes et processus physiques. France : Academia Louvain-la-Neuve,1988. ISBN: 2872090150
73. Metternicht, G. and J. Stott. Trivariate Spectral Encoding: A Prototype System for Automated Selection of Colours for Soil Maps Based on Soil Textural Composition. 10-16 aout 2003,. In Proceedings of the 21st International Cartographic Conference, Durban, 2003. ISBN: 0-958-46093-0
74. Henin, S., Cours de physique du sol. 2 vol. Paris: ORSTOM Editest, 1976, 160 p.
75. Feller, C., La matière organique du sol: un indicateur de la fertilité. Application aux zones sahélienne et soudanienne. *Agriculture et développement*, 1995, vol. 8. p. 35-41
76. Vu, B., Récupérer les eaux de pluie. Paris: Editions Eyrolles, 2008. 146 p. ISBN 978-2-212-13657-9
77. Gonthiez, B., Utiliser l'eau de pluie. Paris : Editions Eyrolles, 2008. 129 p. ISBN 978-2-212-12275-6
78. Benaniba, M.T., N. Belhaneche-Bensemra, and G. Gelbard, Kinetics of tungsten-catalyzed sunflower oil epoxidation studied by ¹H NMR. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2007, vol. 109, n°12, p. 1186-1193.
79. Le Duigou, A., P. Davies, and C. Baley, *Seawater ageing of flax/poly (lactic acid) biocomposites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. vol. **94**, n°7, p. 1151-1162.
80. Saadi, Z., Etude de la dégradation fongique des polymères: cinétique de dégradation des polymères et caractérisation des sous-produits de dégradation: étude de l'écotoxicité de ces polymères. 186 p. Thèse de doctorat: Chimie et Physico-chimie des Polymères Université du Mans, France: 2008.
81. NORME INTERNATIONALE ISO/FDIS 14855-2, Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting. 2007.
82. Kadem, S., R. Irinislimane, and N. Belhaneche-Bensemra, Novel Biocomposites Based on Sunflower Oil and Alfa Fibers as Renewable Resources. *Journal of Polymers and the Environment*, 201. vol. 26, n° 7,p. 1-11.

83. Sadeghi, B., B.B.F. Mirjalili, and M.M. Hashemi, BF₃· SiO₂: an efficient reagent system for the one-pot synthesis of 1, 2, 4, 5-tetrasubstituted imidazoles. *Tetrahedron Letters*, 2008, vol. 49, n°16, p. 2575-2577.
84. Dicker, M. P. M., Duckworth, P. F., Baker, A. B., Francois, G., Hazzard, M. K., and Weaver, P. M., Green composites: A review of material attributes and complementary applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2014, vol. 56(Supplement C), p. 280-289.
85. Borchani, K.E., C. Carrot, and M. Jaziri, Untreated and alkali treated fibers from Alfa stem: effect of alkali treatment on structural, morphological and thermal features. *Cellulose*, 2015, vol. 22, n°3, p. 1577-1589.
86. Islam, M.S., K.L. Pickering, and N.J. Foreman, Influence of alkali fiber treatment and fiber processing on the mechanical properties of hemp/epoxy composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 119, n°6, p. 3696-3707.
87. Alawar, A., A.M. Hamed, and K. Al-Kaabi, Characterization of treated date palm tree fiber as composite reinforcement. *Composites Part B: Engineering*, 2009, vol. 40, n°7, p. 601-606.
88. Williams, G.I. and R.P. Wool, Composites from natural fibers and soy oil resins. *Applied Composite Materials*, 2000, vol. 7, n°5-6, p. 421-432.
89. Mechakra, H., Nour, A., Lecheb, S., and Chellil, A., Mechanical characterizations of composite material with short Alfa fibers reinforcement. *Composite Structures*, 2015, vol. 124, p. 152-162.
90. Yang, Y., Ota, T., Morii, T., and Hamada, H, Mechanical property and hydrothermal aging of injection molded jute/polypropylene composites. *Journal of Materials Science*, 2011, vol. 46, n°8, p. 2678-2684.
91. Maghchiche, A., A. Haouam, and B. Immirzi, Extraction and characterization of Algerian Alfa grass short fibers (*Stipa Tenacissima*). *Chemistry & Chemical Technology*, 2013, vol. 7, n°3, p. 339-344.
92. NORME INTERNATIONALE ISO 14855, Determination of the ultimate aerobic biodegradability and disintegration of plastic materials under controlled composting conditions-Method by analysis of evolved carbon dioxide. 1999.
93. Shogren, R. L., Petrovic, Z., Liu, Z., and Erhan, S. Z, Biodegradation behavior of some vegetable oil-based polymers. *Journal of Polymers and the Environment*, 2004, vol. 12, n°3, p. 173-178.

ANNEXES

VII. ANNEXES

Annexe A. Calcul de l'indice d'oxirane

L'indice d'oxirane de l'huile de tournesol époxydée a été mesuré selon la norme (AOCS Cd 9-57). Il se fait en deux étapes :

A.1. Préparation de la solution de HBr

Une solution 0,1 eq-g.L⁻¹ d'acide hydro-bromique (HBr 40%) est d'abord préparée dans l'acide acétique glacial. Une vérification de la normalité exacte N de la solution ainsi préparée est effectuée comme suit : 0,4 g de potassium hydrogène phtalate (préalablement séché dans une étuve à 120°C pendant 02 heures) sont dilués dans 10 mL d'acide acétique glacial. On rajoute 04 à 05 gouttes de violet de gentiane et l'ensemble est dosé avec la solution d'HBr préparé jusqu'au virage de la couleur violette vers la couleur bleu-vert.

La normalité exacte N calculée à l'aide de la relation (A.1).

$$N = \frac{\text{poids exact du phtalate}}{0,2042 \times \text{volume du dosage}} \quad (\text{A.1})$$

A.2 Dosage de l'indice d'oxirane

On fait diluer entre 0,3 à 0,4g de produit synthétisé (HTE ou HTEA) dans 10 ml d'acide acétique, puis on ajoute quelques gouttes de violet de gentiane. L'ensemble est dosé avec la solution d'HBr déjà préparé. Le dosage commence goutte à goutte en maintenant l'agitation jusqu'au virage de la couleur violette vers la couleur bleu-vert. L'indice d'oxirane est ainsi déterminé selon la relation (A.2).

$$\text{Indice d'oxirane}(\%) = \frac{(V_f - V_i) \times N \times 1,60}{m} \quad (\text{A.2})$$

N : normalité de HBr préparé (Annexe A.1).

V_f et V_i : étant le volume final et le volume initial de HBr.

m : la masse d'HTE ou HTEA utilisée.

Annexe B. Analyses du sol

Annexe B.1 : Analyses physico-chimiques du sol

B.1.1. pH du sol (ISO 10390)

On ajoute à l'échantillon du sol dans un rapport Volume/Volume de 5 qui est équivalent à 20 ml dans 100 ml d'eau. Après une agitation pendant 10 min et 2h de repos on effectue la lecture à l'aide d'un pH-mètre.

B.1.2. Humidité (ISO 11465)

L'humidité est déterminée selon la norme **AFNOR (NF X31-A02)**. Le principe est un séchage à l'étuve à $105 \pm 5^\circ\text{C}$ d'une masse donnée de l'échantillon du sol m_i pendant 24h.

L'humidité du sol est définie comme étant la différence entre la masse de la prise d'essai de l'échantillon de sol avant (m_i) et après séchage (m_f) rapportée à la masse initiale (m_i).

$$H\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (\text{B.1})$$

m_i : la masse en gramme de la prise d'essai avant séchage.

m_f : la masse en gramme de la prise d'essai après séchage.

B.1.3. Phosphore assimilable (ISO 11263)

Le dosage du phosphore assimilable se fait en trois étapes :

Etape 1 : L'extraction

- 1- Peser 5g de terre fine, ajouter 100 ml de NaHCO_3 (0,5N).
- 2- Ajouter une pincée de charbon actif jusqu'à l'obtention d'une solution claire.
- 3- Agiter pendant 1h puis filtrer.

Etape 2 : Complexation et réduction

- 1- Prélever 5ml du filtrat.
- 2- Ajouter 3ml du réactif chloro-sulfo-molybdique et laisser le CO_2 se dégager.
- 3- Ajouter 15ml d'eau distillée.
- 4- Ajouter 2ml d'acide ascorbique (2%), puis chauffer au bain marie à 80°C jusqu'au développement d'une couleur bleue.

Etape 3 : Dosage par calorimétrie

- 1- Passer au calorimètre pour effectuer une lecture de la densité optique à l'aide d'un spectromètre à une longueur d'onde égale à 630nm.
- 2- Passer également la gamme étalon pour le calcul du coefficient de lecture(C).

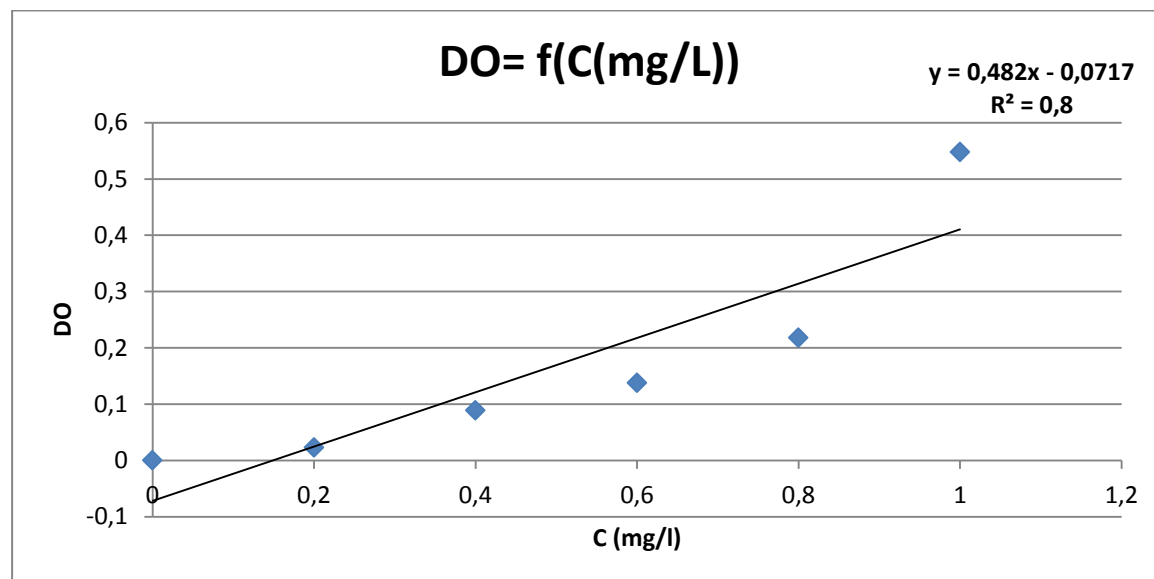


Figure B. Courbe d'étalonnage du Phosphore.

Calcul

Le phosphore assimilable dosé est exprimé sous la forme de P_2O_5 en ppm.

La formule de calcul est la suivante :

$$P_2O_5 \text{ (ppm)} = X \times \frac{U}{V_1} \times \frac{V_2}{P} \quad (\text{B.2})$$

X : concentration obtenue en fonction du coefficient de lecture($X=Lx/C$)

U : volume colorimétrique (25ml)

V_1 : volume de la prise d'essai (5ml)

V_2 : volume de la solution d'extraction (100ml)

P : poids de la prise d'essai de terre (5g)

B.1.3. Détermination de l'azote total

La plus grande partie de l'azote dans les sols se trouve sous forme organique. Pour le dosage on emploie la méthode de KJELDAHL où on transforme l'azote des composés organiques en azote ammoniacal par l'acide sulfurique concentré. Le dosage de l'azote total se fait en deux étapes :

Etape 1 : Minéralisation

- 1- On introduit 0,5 g de terre dans un matras de KJELDAHL, on ajoute quelque millilitre d'eau distillée, on agite légèrement puis on laisse reposer pendant 30 minutes.
- 2- On rajoute : une pincée de l'indicateur coloré plus 20 ml d'acide sulfurique concentré.
- 3- On porte à la rampe d'attaque ; on chauffe d'abord doucement jusqu'à ce que l'eau soit évaporée puis on augmente la chaleur et on laisse bouillir.
- 4- On continue le chauffage une heure après la décoloration et on laisse refroidir.
- 5- Après refroidissement, on verse le contenu des matras dans des fioles de 100 ml, on ajoute d'eau distillée pour rassembler tout ce qu'il y a au fond des matras.
- 6- On complète dans les fioles avec de l'eau distillée à 100 ml.

Etape 2 : Distillation et dosage

- 1- Dans un erlen on met 10 ml de l'acide borique à 2% et on ajoute 3 gouttes d'indicateur coloré.
- 2- On plonge le tube du réfrigérant de l'appareil de distillation dans la solution contenue dans l'erlen.
- 3- Après avoir agité, on prélève 20 ml de la solution de la terre (la solution mère) qu'on met dans le matras de KJELDAHL.
- 4- On ajoute à ce dernier 20 ml de soude (1N), puis on commence à chauffer et distiller jusqu'à ce que 50 ml de soient recueillis.
- 5- On abaisse l'erlen et on lave le tube avec de l'eau distillée.
- 6- On dose les NH_3 par titrage avec l'acide sulfurique (0.05N).
- 7- On arrête le dosage quand la couleur bleu disparaît.
- 8- L'essai à blanc a été fait avec la même quantité de réactifs.

Calcul

$$\text{Azote totale Nt (\%)} = N \times (X - Y) \times \frac{V}{v} \times \frac{100}{P} \quad (\text{B.3})$$

X : nombre en ml d'acide sulfurique pour le dosage de l'échantillon.

Y : nombre en ml d'acide sulfurique utilisé pour le blanc.

N : normalité de l'acide sulfurique (0.05N).

P : poids de l'échantillon.

V : volume de la fiole jaugée (100 ml).

v : volume prélevé de la fiole (20 ml).

B.1.4. Carbone organique total

- 1- On pèse 0.25 g de terre séchée à l'air libre qu'on met dans un ballon de 250 ml puis on ajoute : 10 ml de la solution de bichromate de potassium (0,2 N).
- 2- 15 ml de la solution d'acide sulfurique concentré.
- 3- On couvre le ballon par un verre de montre et on le place sur une chauffe ballon.
- 4- Après la chute de la première goutte d'eau, on compte 5 minutes et on retire le ballon.
- 5- On laisse refroidir et on transpose son contenu dans une fiole jaugée de 200 ml puis on complète avec de l'eau distillée.
- 6- On prélève 20 ml de cette solution et on les transpose dans un erlenmeyer auquel on rajoute : 150 ml d'eau distillée, 0,5 g de fluorure de sodium (NaF) et 4 à 5 gouttes de solution de diphénylamine.
- 7- En agitant, on titre l'excès de bichromate avec le sel de Mohr jusqu'à obtention d'une couleur verte.
- 8- On refait le même mode opératoire avec un témoin (sans sol).

Calcul

La formule qui permet de calculer le taux de carbone organique totale dans le sol est la suivante :

$$\text{CO \%} = \frac{(Y-X) \times 0,615 \times \left(\frac{100}{V}\right) \times \left(\frac{100}{P}\right)}{1000} \quad (\text{B.4})$$

Avec :

X : Volume de solution de sel de mohr utilisée pour doser l'échantillon de sol (ml).

Y : volume de solution de sel de mohr utilisé pour le dosage du témoin (ml).

V : volume de l'aliquote (20ml).

P : poids de la prise d'essai.

B.1.5. Matières organiques

La matière organique est mesurée selon la norme (NF X 31-071). On met dans l'étuve à 105°C pendant 1h, une masse bien déterminée d'un échantillon du sol (m_1), ensuite on l'introduit dans un four à 550°C pendant 20min (m_2), la matière organique totale est égale à :

$$\text{MO}(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (\text{B.5})$$

Annexe B.2 : Analyses biologique du sol

La détermination de la masse microbienne du sol se fait en deux étapes :

B.2.1. Préparation des dilutions

- 1- On prépare sept tubes à essais numérotés de 1 à 7, le premier tube contient 10 ml d'eau distillée et les six autres contenant chacun (9ml) d'eau distillée.
- 2- On prépare une solution mère dans le premier tube où on mélange 1 g de sol dans 10 ml d'eau distillée sur laquelle on effectue des dilutions successives jusqu'à 6 dilutions.
- 3- On agite bien la solution mère et on prélève 1 ml de cette dernière à l'aide d'une micropipette qu'on dilue dans 9 ml d'eau distillée qui se trouve dans le deuxième tube, on obtient alors une solution 10 fois diluée (dilution 10^{-1}).
- 4- Prélever ensuite 1 ml de ce deuxième tube pour être transféré dans le troisième tube pour obtenir une dilution de 10^{-2} , et ainsi de suite afin de préparer les dilutions 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} .

B.2.2. Dénombrement

A partir des dilutions préparées, et à l'aide d'une micropipette, on ensemence 1 ml de chaque solution dans une boîte de pétri et on verse la gélose nutritive déjà préparée. Après une incubation dans une étuve microbiologique à 37°C pendant 48 heures, les bactéries qui ont été invisibles à l'œil nu se multiplient en développant des colonies qui sont dénombrées.

- Pour que le calcul soit valable, il est nécessaire que le nombre de colonies sur la boîte de pétrie soit supérieur à 30 et inférieur à 300 colonies.
- La concentration en micro-organismes est exprimée par UFC/g du sol (Unité formant une colonie par gramme).