

République Algérienne Démocratique Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

Mr FARES WALID

Mr ZALATOU AHMED

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des matériaux

Sujet :

Elaboration d'un composite renforcé par des fibres de grenade

Soutenu le : 27 /06/2019

Devant le jury:

M^{me} SOUALMI	SAIDA	Présidente	MCA	UNIV .Tiaret
M^{elle} BOUMETHRED	TORKIA	Examinatrice	MCB	UNIV .Tiaret
M^{elle} HENNI	MERIEM	Encadreur	MCB	UNIV .Tiaret

Année Universitaire : 2018/2019

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie, et génie physique et microbiologie de l'Université Ibn Khaldoun Tiaret, sous la direction du

Melle Henni M. maitre de conférences B à l'université de Tiaret

Nous tenons à la remercier pour la confiance qu'elle a bien voulu nous accorder en nous proposant ce sujet et pour son aide, ses encouragements, sa patience et ses précieux conseils tout au long de ce travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements à Mme Soualmi.S maitre de conférences A à l'université de Tiaret pour nous avoir fait l'honneur de consacrer son temps précieux à la lecture de ce manuscrit, et pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.

Nous exprimons nos remerciements à Melle Boumethfred.T, maitre de conférences B à l'université de Tiaret, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous remercions également Monsieur Yesref Djamel, chef de département de chimie, pour son soutien et ses encouragements.

Mes remerciements vont également à toute l'équipe de laboratoire de graduation de chimie et plus notamment: M^r A.Larbi et M^r Hadidi ainsi que M^{lle} Somia, M^{lle} Nadia et M^{lle} Fatifa qui ont participé au bon déroulement de la partie expérimentale

Finalement, nous tenons à exprimer nos remerciements vont à tout ce qui a participé à réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.

Dédicace

Je dédie ce travail

*A mes parents vous avez veillé sur moi depuis ma naissance
jusqu'à ce que je suis , vous m'avez assuré une vie digne
vous avez manifesté beaucoup afin de me voir grandir
devant vos yeux Aujourd'hui , vient mon tour pour vous
offrant ce travail qui est le fruit de vos sacrifices .Maman ,
papa , je vous dois toute ma vie !*

Mes chers frères et mes sœurs

A tous mes amis proches surtout :

T. Mohamed, L. Abd El Hamid K. Yacine ,

M. Mokhtar, O. Habib, Z. Ahmed, B. Youcef

A mes collègues. Surtout la promotion 2018/2019

Et à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail

Mr WALID FARES

Dédicace

Je dédie ce travail

*A ma maman qui m'a soutenu et encouragé durant ces années
d'études.*

A mon défunt père , et il voulait voir mon succès.

Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

*A mes frères, mes sœur et ceux qui ont partagé avec moi tous les
moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont
chaleureusement supporte et encouragé tout au long de mon parcours.*

*A ma famille, mes proches et a ceux qui me donnent de l'amour et de
la vivacité.*

*A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé et spécialement :
G.Seddik , H.Hamza, B.Oussama, G.Daoud, K,Djamel , à tous mes
collègues a qui je souhaite plus de succès.*

A tous ceux que j'aime.

Zalatou Ahmed

Liste des abréviations

Abs	<i>Absorbance</i>
B.Cereus	<i>Bacillus cereus</i>
CFU	<i>Unités formant colonies</i>
CMC	<i>Composites à matrice céramique</i>
CMM	<i>Composites à matrice métallique</i>
DO	<i>La densité optique</i>
DRX	<i>La diffraction des rayons X</i>
DVD	<i>Digital versatile disc</i>
E. Coli	<i>Escherichia.coli</i>
HM	<i>Haut Module</i>
HP	<i>Hautes performances</i>
IR	<i>Spectroscopie infrarouge</i>
RTM	<i>Resin Transfert Molding</i>
S.aureus	<i>Staphylococcus aureus</i>
TD	<i>Thermodurcissables</i>
THM	<i>Très Haut Module</i>
TP	<i>Thermoplastiques</i>
TV	<i>Télévision</i>
UD	<i>Unidirectionnelles</i>
UV	<i>Ultra-violet</i>

Liste des figures

Partie théorique

Chapitre I : Généralité sur les matériaux composites

Figure I.1	<i>Matériau composite</i>	3
Figure I.2	<i>Les différents types de renfort de base</i>	4
Figure I.3	<i>Les différentes familles de matrices</i>	6
Figure I.4	<i>Composite monocouche</i>	10
Figure I.5	<i>Composite stratifié</i>	10
Figure I.6	<i>Composite sandwichs</i>	10
Figure I.7	<i>Schéma du procédé de moulage par injection</i>	11
Figure I.8	<i>Schéma du procédé de moulage par compression</i>	12
Figure I.9	<i>Schéma du procédé d'injection basse pression RTM</i>	12
Figure I.10	<i>Schéma du procédé de pultrusion</i>	13
Figure I.11	<i>Enroulement filamentaire</i>	13

Chapitre II : Généralité sur les Fibres Végétales

Figure II.1	<i>Structure d'une fibre végétale</i>	19
Figure II.2	<i>Classification des fibres végétales selon l'origine</i>	20
Figure II.3	<i>Structure de la cellulose</i>	22
Figure II.4	<i>Structure d'un type de xyloglucane</i>	22
Figure II.5	<i>Structure des précurseurs de la lignine.</i>	23
Figure II.6	<i>Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique et formation d'un coude par la présence de rhamnose</i>	24
Figure II.7	<i>Application des matériaux composites à base de fibres naturelles</i>	30
Figure II.8	<i>Grenade, grain, grenadier</i>	32

Figure II.9	<i>Ecorce externe</i>	33
Chapitre III : Généralité sur l'amidon		
Figure III.1	<i>Structure de l'amylose</i>	36
Figure III.2	<i>Structure moléculaire de l'amylopectine</i>	37
Figure III.3	<i>Grains de différents amidons observés en MEB (grossissement x 280)</i>	38
Figure III.4	<i>La structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation</i>	38
Figure III.5	<i>Gélatinisation et rétrogradation de l'amidon</i>	39
Partie Expérimentale		
Chapitre I : Elaboration Des Matériaux composites		
Figure I.1	<i>Préparation des fibres de grenade</i>	44
Figure I.2	<i>Montage expérimentale de Traitement des fibres</i>	45
Figure I.3	<i>Spectre IR des fibres de grenade</i>	46
Figure I.4	<i>Spectre IR des fibres de grenade traitée</i>	46
Figure I.5	<i>Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)</i>	48
Figure I.6	<i>Diagrammes de diffraction des rayons X des fibresde grenade non traité</i>	49
Figure I.7	<i>Diagrammes de diffraction des rayons X des fibres de grenade traitée</i>	49
Figure I.8	<i>Synthèse des films composites</i>	51
Figure I.9	<i>Spectre IR du film F1</i>	52
Figure I.10	<i>Spectre IR du film F2</i>	52
Figure I.11	<i>Spectre IR du film F3</i>	53
Figure I.12	<i>Teste de suivi cinétiques d'absorption d'eau par les films</i>	55
Figure I.13	<i>Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans eau distillé à 14°C</i>	57
Figure I.14	<i>Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans NaCl à 14°C</i>	58
Figure I.15	<i>Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans l'eau distillée à 37°C</i>	58

Figure I.16	<i>Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans NaCl à 37°C</i>	59
Figure I.17	<i>Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans l'eau distillée à 50°C</i>	59
Figure I.18	<i>Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans NaCl à 50°C</i>	60
Figure I.19	<i>Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans L'eau distillée à 70°C</i>	60
Figure I.20	<i>Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans NaCl à 70°C</i>	61
Figure I.21	<i>Manipulation de dégradation thermique des films</i>	62
Figure I.22	<i>Cinétique de la dégradation des films à 70°C</i>	64
Figure I.23	<i>Cinétique de la dégradation des films à 90°C</i>	64
Figure I.24	<i>Cinétique de la dégradation des films à 100°C</i>	64
Figure I.25	<i>Cinétique de la dégradation des films à 120°C</i>	65
Chapitre II : Activité Antibactérienne des films composites		
Figure II.1	<i>Repiquages des souches bactériennes</i>	67
Figure II.2	<i>Préparation des cultures bactériennes</i>	68
Figure II.3	<i>Manipulation de test d'activité antibactérienne des films</i>	68
Figure II.4	<i>Activité antibactérienne des films vis-à-vis la souche S.aureus</i>	69
Figure II.5	<i>Activité antibactérienne des films vis-à-vis la souche Bacillus. Cereus</i>	69
Figure II.6	<i>Activité antibactérienne des films vis-à-vis la souche streptococcus</i>	70
Figure II.7	<i>Activité antibactérienne des films vis-à-vis la souche Escherichia coli</i>	70
Figure II.8	<i>Les diamètres des zones d'inhibition de la croissance bactérienne par les films</i>	72

Liste des tableaux

Partie théorique

Chapitre I : Généralité sur les Matériaux Composites

Tableau I.1	<i>Caractéristiques des résines thermodurcissables et thermoplastiques</i>	7
--------------------	--	---

Chapitre II: Généralité sur les Fibres Végétales

Tableau II.1	<i>Composition chimique de quelques fibres végétales</i>	21
Tableau II.2	<i>Propriétés physiques des fibres végétales</i>	25
Tableau II.3	<i>Les propriétés mécaniques des fibres végétales</i>	26
Tableau II.4	<i>Domaines d'application des fibres végétales</i>	30
Tableau II.5	<i>Avantage et inconvénients des fibres naturels</i>	31
Tableau II.6	<i>Classification botanique du grenadier</i>	32

Chapitre III: Généralité sur l'amidon

Tableau III.1	<i>Teneur en amylose et amylopectine pour quelques amidon</i>	36
----------------------	---	----

Partie Expérimentale

Chapitre I : Elaboration Des Matériaux composites

Tableau I.1	<i>Matériel et produits chimiques</i>	43
Tableau I.2	<i>Composition des différents films préparés</i>	50
Tableau I.3	<i>Principales bandes d'absorption infrarouge des films</i>	53
Tableau I.4	<i>Valeurs des taux d'absorption des films immergées dans l'eau distillée à 14°C</i>	55
Tableau I.5	<i>Valeurs des taux d'absorption des films immergées dans l'eau distillée à 37°C</i>	55
Tableau I.6	<i>Valeurs des taux d'absorption des films immergées dans l'eau distillée à 50°C</i>	56
Tableau I.7	<i>Valeurs des taux d'absorption des films immergées dans l'eau distillée à 70°C</i>	56

Tableau I.8	<i>Valeurs des taux d'absorption des films immergées dans solution de NaCl à 14°C</i>	56
Tableau I.9	<i>Valeurs des taux d'absorption des films immergées dans solution de NaCl à 37°C</i>	56
Tableau I.10	<i>Valeurs des taux d'absorption des films immergées dans solution de NaCl à 50°C</i>	57
Tableau I.11	<i>Valeurs des taux d'absorption des films immergées dans solution de NaCl à 70°C</i>	57
Tableau I.12	<i>Perte de masse des films à température 70°C</i>	63
Tableau I.13	<i>Perte de masse des films à température 90°C</i>	63
Tableau I.14	<i>Perte de masse des films à température 100°C</i>	63
Tableau I.15	<i>Perte de masse des films à température 120°C</i>	63

Chapitre II : Activité Antibactérienne Des Matériaux composites

Tableau II.1	<i>Diamètre de la zone d'inhibition des films</i>	71
---------------------	---	----

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
Chapitre I : Généralité sur les matériaux composites	
<i>1.1 Introduction</i>	2
<i>1.2 Définition d'un matériau composite</i>	2
<i>1.3 Eléments constituant d'un matériau composite</i>	2
<i>1.3.1 Renforts</i>	3
<i>1.3.1.1 Les fibres de verre</i>	4
<i>1.3.1.2 Les fibres de carbone</i>	4
<i>1.3.1.3. Les fibres aramides</i>	5
<i>1.3.1.4. Les fibres céramiques</i>	5
<i>1.3.1.5. Les fibres synthétiques thermostables</i>	5
<i>1.3.1.6. Les fibres naturelles</i>	5
<i>1.3.2 Matrices</i>	6
<i>1.3.2.1 Les résines thermodurcissables</i>	6
<i>1.3.2.2 Les résines</i>	7
<i>1.3.2.3 Les matrices naturelles</i>	7
<i>1.3.2.4 Résines époxydes</i>	7
<i>1.3.2.5 Phénoplastes ou phénols-formols</i>	8
<i>1.3.2.6 Les résines thermostables</i>	8
<i>1.3.2.5 Les matrices métalliques</i>	8
<i>1.3.2.6 Les matrices minérales</i>	8
<i>1.3.3 Charges</i>	8
<i>1.3.3.1 Charges renforçantes</i>	8
<i>1.3.3.2 Charges non renforçantes</i>	8
<i>1.3.4 Additifs</i>	8
<i>1.4 Classification des matériaux composites</i>	9
<i>1.4.1 Classification suivant la forme des constituants</i>	9
<i>1.4.2 Classification suivant la nature de la matrice</i>	9
<i>1.5 La structure du Composite</i>	9
<i>1.5.1 Monocouches</i>	10

<i>I.5.2. Stratifiés</i>	10
<i>I.5.3 Sandwichs</i>	10
<i>I.6. Procédés de mise en forme des matériaux composites</i>	11
<i>I.6.1 Extrusion et moulage par injection</i>	11
<i>I.6.2 Moulage par compression</i>	12
<i>I.6.3 L'injection basse pression</i>	12
<i>I.6.4 Pultrusion</i>	13
<i>I.6.5 Enroulement filamentaire (ou bobinage)</i>	13
<i>I.7 Domaine d'application</i>	14
<i>I.7.1 Composites dans la construction civile</i>	14
<i>I.7.2 Les composites dans l'automobile</i>	14
<i>I.7.3 Les composites et la construction électrique</i>	14
<i>I.7.4 Les composites et la construction industrielle</i>	14
<i>I.7.5 Les composites dans les équipements des ports et loisirs</i>	15
<i>I.7.6 Les composites dans la construction nautique</i>	15
<i>I.7.7 Les composites dans l'aéronautique</i>	15
<i>I.7.8 Les composites dans le ferroviaire</i>	15
<i>I.8. Avantages et inconvénients des composites</i>	15
<i>I.9 Vieillissements des matériaux composites</i>	16
<i>I.9.1 Généralité</i>	16
<i>I.9.2 Effets de l'eau sur les propriétés du composite</i>	16
<i>I.9.2.1 Plastification</i>	16
<i>I.9.2.2 Le gonflement</i>	16
<i>I.9.2.3 Dégradation irréversible</i>	17
<i>I.9.2 Autres mécanismes de vieillissement</i>	17
<i>I.9.2.1 Photo-vieillissement</i>	17
<i>I.9.2.2 Biodégradation</i>	18
<i>I.9.2.3 Érosion</i>	18
<i>I.9.2.4 Agents atmosphériques</i>	18

Chapitre II: Les fibres végétales

<i>I.1 Introduction</i>	19
<i>I.2 Définition de la fibre végétale</i>	19

<i>I.3 Classification des fibres végétales</i>	20
<i>I.3.1. Selon l'organe de la plante dont elles sont issues</i>	20
<i>I.3.2. Selon leur teneur en cellulose, en hémicellulose et en lignine</i>	20
<i>I.3.3. Selon leur longueur</i>	20
<i>I.4 La composition chimique des fibres végétales</i>	21
<i>I.4.1 Cellulose</i>	21
<i>I.4.2 Les hémicelluloses</i>	22
<i>I.4.3 La lignine</i>	22
<i>I.4.4 Les pectines</i>	23
<i>I.4.5 Les cires</i>	24
<i>I.5 Propriétés physique et mécanique des fibres végétales</i>	24
<i>I.6 Modification de la fibre</i>	26
<i>I.6.1 Les traitements physiques</i>	26
<i>I.6.1.1 Traitement plasma</i>	26
<i>I.6.1.2 Traitement corona</i>	27
<i>I.6.1.3 Le traitement thermique de séchage</i>	27
<i>I.6.2 Traitements chimiques</i>	28
<i>I.6.2.1 Oxydation</i>	28
<i>I.6.2.2 Ethérification</i>	28
<i>I.6.2.3 Greffage chimique</i>	29
<i>I.6.2.4 Traitement par acétylation</i>	29
<i>I.7 Applications des fibres naturelles</i>	29
<i>I.8 Avantages et inconvénients des fibres végétales</i>	31
<i>I.9 Généralité sur le grenadier</i>	32
<i>I.9.1 Classification botanique</i>	32
<i>I.9.2 L'écorce de grenade</i>	32
<i>I.9.3 Composition chimique de l'écorce de grenade</i>	33
<i>I.9.4 Utilisations de la peau de grenade</i>	33
<i>I.9.4.1 Activité antiulcéreuse</i>	34
<i>I.9.4.2 Activité antioxydant</i>	34
<i>I.9.4.3 Activité antibactérienne</i>	34

Chapitre III : Généralité sur l'amidon

<i>I.1 Introduction</i>	35
<i>I.2 Amidon natif</i>	35
<i>I.3 Composition et structure moléculaire</i>	35
<i>I.3.1 Amylose</i>	36
<i>I.3.2 L'amylopectine</i>	37
<i>I.4 Morphologie des grains d'amidon</i>	37
<i>I.5 Propriétés physico-chimiques de l'amidon</i>	38
<i>I.5.1 Propriétés physiques</i>	38
<i>I.5.2 Propriétés chimiques</i>	39
<i>I.6 Elaboration des matériaux à base d'amidon</i>	39
<i>I.6.1 Gélatinisation</i>	39
<i>I.6.2 Plastification</i>	40
<i>I.6.3 Mise en forme des matériaux</i>	40
<i>I.6.3.1 Le procédé d'extrusion</i>	40
<i>I.6.3.2 Le casting</i>	41
<i>I.7 Utilisations de l'amidon</i>	41
<i>I.7.1 Industrie alimentaire</i>	41
<i>I.7.2 Industrie pharmaceutique</i>	41
<i>I.7.3 Industrie des pâtes et papier</i>	42
<i>I.8 Le vieillissement des matériaux à base d'amidon</i>	42

Partie Expérimentale**Chapitre I : Elaboration des matériaux composites**

<i>I.1 introduction</i>	43
<i>I.2 Matériel et méthode</i>	43
<i>I.2.1 Matériels utilisés</i>	43
<i>I.3 Préparation de fibre de grenade</i>	43
<i>I.3.1 Lavage</i>	43
<i>I.3.2 Séchage</i>	43
<i>I.3.3 Broyage</i>	44
<i>I.3.4 Traitement chimique de la farine</i>	45

<i>I.4 Caractérisation des fibres de grenade</i>	45
<i>I.4.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge</i>	45
<i>I.4.1.1 Interprétation des résultats</i>	47
<i>I.4.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)</i>	48
<i>I.4.2.1 Interprétation des résultats</i>	49
<i>I.5 Elaboration des films composites</i>	50
<i>I.5.1 Mode opératoire</i>	50
<i>I.5.2 Caractérisation des films par spectroscopie d'absorption infrarouge</i>	51
<i>I.5.2.1 Interprétation des résultats</i>	53
<i>I.6 Essai d'absorption du composite</i>	54
<i>I.6.1 Mode opératoire</i>	54
<i>I.6.2 Discussion des résultats</i>	61
<i>I.7 Dégradation thermique du composite</i>	62
<i>I.7.1 Mode opératoire</i>	62
<i>I.7.2 Interprétation des résultats</i>	65

Chapitre II : Activité Antibactérienne des films composites

<i>II.1 Méthodologie expérimentale</i>	66
<i>II.2 Matériel biologique</i>	66
<i>II.2.1 Les micro-organismes</i>	66
<i>II.2.2 Origine des souches bactériennes utilisées</i>	66
<i>II.2.3 Milieux de culture</i>	66
<i>II.2.3.1 Les milieux solides</i>	67
<i>II.3. Repiquage des souches bactériennes</i>	67
<i>II.3.1 Préparation des précultures</i>	67
<i>II.4 Teste d'Activité antibactérienne des films</i>	68
<i>II.4.1 Mode opératoire</i>	68
<i>II.5.2 Interprétations des résultats</i>	71
<i>Conclusion Générale et perspectives</i>	73

Introduction générale

Introduction générale

L'idée d'associer deux composants différents pour l'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés améliorées n'est pas nouvelle. En effet, les besoins de plus en plus pressants et grandissants en matériaux plus performants ont contraint l'homme à la recherche continue de combinaisons intéressantes renfermant des constituants aux propriétés complémentaires, qui associés, engendrent des caractéristiques attrayantes et indispensables. Ces matériaux, désignés par le vocable composites, constituent actuellement une classe des plus privilégiées aussi bien du point de vue applications industrielles que de celui des recherches académiques et scientifiques [1].

Les matériaux composites ont été utilisés depuis des décennies. Leurs avantages par rapport aux matériaux classiques résident dans leurs performances et leur légèreté. Ces atouts ont attiré de nombreuses industries comme l'aérospatial, l'automobile, les infrastructures, le sport...etc. Le développement des matériaux composites s'est fait de façon évolutive mais aussi révolutionnaire [2]. Habituellement les renforts des composites connus et fréquemment utilisés sont les fibres de verre ou de carbone. Récemment, il est apparu d'autres renforts à base de fibres naturelles et végétales notamment les fibres de lin. Ces nouvelles opportunités sont en cours de développement et d'utilisation dans divers domaines d'applications [3].

Les composites à fibres végétales sont actuellement en forte expansion en raison notamment de l'intérêt croissant que leur accorde l'industrie automobile. Ces fibres présentent une excellente alternative aux fibres de verre d'un point de vue environnemental en raison de leur biodégradabilité et de leur combustibilité [4].

L'objectif de ce travail est l'élaboration d'un nouveau matériau composite à base d'amidon renforcé par un déchet agricole (l'écorce de grenade).

Le présent manuscrit comprend deux parties :

➤ La partie théorique de ce mémoire est consacrée à une synthèse bibliographique sur les composites, les constituants des matériaux composites, une généralité sur les fibres végétale, leur origine, classification, leur propriétés ainsi la composition chimique de l'écorce de grenade et une généralité sur l'amidon.

➤ La partie expérimentale dans laquelle nous abordons la méthode utilisée pour la préparation, traitement et caractérisation des fibres de grenade suivie par l'élaboration des films amidon/fibre, ensuite des essais de gonflement et des testes de dégradation thermique ont été réalisées. Cette partie a été complété par des testes d'activité antibactérienne des films vis-à-vis les souches sélectionnées, a la fin une conclusion générale.

Partie

Théorique

Chapitre I Généralité

sur les matériaux composites

1.1 Introduction

Depuis l'apparition des premières pièces en résine renforcée de fibres de verre (vers 1940), les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit les moins coûteux possibles, soit les plus performants, ou bien les deux à la fois en connaissant une croissance régulière de 10% depuis 20 ans. Grâce à leurs caractéristiques techniques et mécaniques, ils peuvent remplacer de nombreuses pièces métalliques, tout en bénéficiant d'une plus grande légèreté. Le matériau « parfait » doit posséder des propriétés mécaniques élevées, être durable et préserver l'environnement lors de son cycle de vie. Le facteur économique reste le principal moteur car pour être viable, le composite doit être compétitif.

Ces matériaux sont impliqués dans de nombreux secteurs : aéronautique, automobiles, bâtiment... Toutefois face à des contraintes économiques et environnementales toujours plus exigeantes, l'utilisation de renforts naturels et végétales dans les composites à matrice organique apparaît aujourd'hui comme une alternative de choix. La recherche sur le sujet s'est ainsi fortement dynamisée au cours de ces dernières années et un certain nombre de produits commencent à apparaître sur le marché (balustrades, bardage, palettes, fenêtres...). De nouvelles applications et des composites plus performants sont déjà anticipés [5].

1.2 Définition d'un matériau composite

Au sens large, le mot "composite" signifie littéralement "constitué de deux ou plusieurs matériaux non miscibles". Les matériaux composites se constituent d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue, appelée matrice. La phase discontinue est appelée le renfort ou matériau renforçant [6]. Le renfort apporte au matériau composite ses performances mécaniques, alors que la matrice a pour rôle de transmettre aux fibres les sollicitations mécaniques extérieures et de protéger les fibres vis-à-vis des agressions extérieures.

1.3 Eléments constitutifs d'un matériau composite

D'après Berthelot (2010), un matériau composite plastique : association de deux constituants :

- **Le renfort** : armature, squelette, il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Souvent de nature filamentaire.
- **La matrice** : lie les fibres renforts, répartie les efforts (résistance à la compression ou à la flexion), assure la protection chimique. Par définition, c'est un polymère ou une résine organique.

➤ Ces deux constituants principaux reçoivent des additifs ou charges qui sont des produits peuvent être incorporées à la résine pour lui conférer des caractéristiques particulières ou en réduire le coût [7].

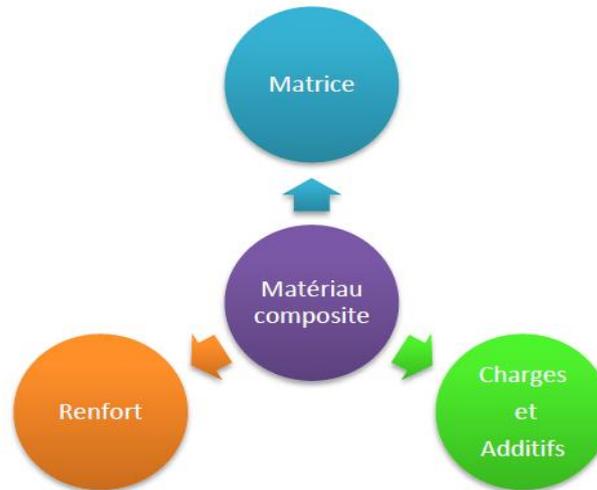


Figure I.1: Matériau composite

1.3.1. Renforts

C'est le principal porteur constitutif dans le composite (forme, volume). Il confère aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté. Ces renforts permettent également d'améliorer certaines des propriétés physiques : comportement thermique, tenue en température, tenue au feu, résistance à l'abrasion, propriétés électriques, etc. 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 oeuvre, un faible coût [8].

En fonction de leur utilisation, les renforts peuvent être d'origines diverses comme il est indiquée sur la figure 1.2

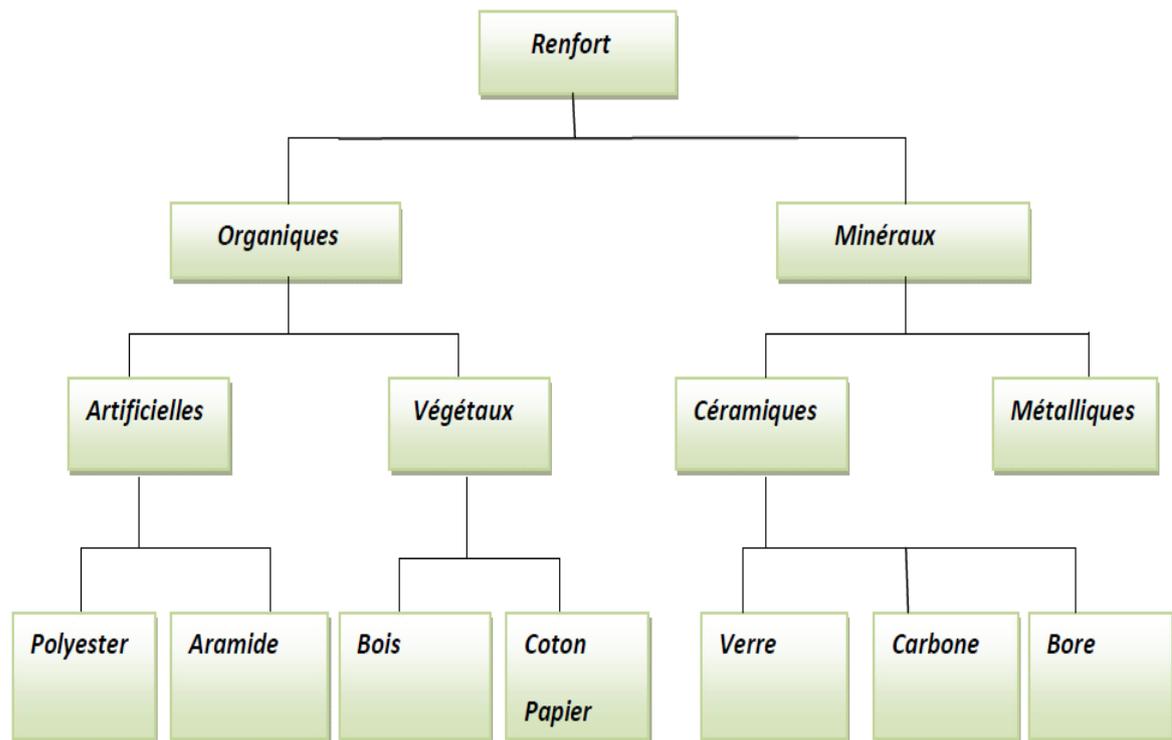


Figure I.2 : Les différents types de renfort de base [9]

1.3.1.1 Les fibres de verre

Actuellement, c'est de loin le renfort le plus utilisé dans les matériaux composites en raison du rapport performance mécanique/prix. Suivant leur composition, on distingue généralement différents types de verre, notamment le verre E qui rassemble presque l'ensemble de la production (~ 98%) ; le reste étant réparti entre les verres A, C, D, R et S qui sont utilisés pour des applications spécifiques. Ces fibres sont composées principalement d'oxydes, généralement de silice (SiO_2), d'alumine (Al_2O_3), de magnésie (MgO), de chaux (CaO) et d'oxyde de bore (B_2O_3). On y retrouve aussi d'autres oxydes (Fe_2O_3 , K_2O , TiO_2 , etc.) et du fluor en très faibles proportions [10].

1.3.1.2 Les fibres de carbone

Les fibres de carbone ont la structure du graphite. Elles proviennent de fibre acrylique et du brai. Actuellement, il existe deux procédés de préparation de la fibre de carbone l'une des voies permet d'obtenir les fibres de types HM (Haut Module) et THM (Très Haut Module); l'autre donne les fibres HR (Haute résistance) et HT (Haute Ténacité) [10].

1.3.1.3. Les fibres aramides

Ce sont des fibres de poly-aramides ou polyamides aromatiques de synthèse dont les cycles aromatiques sont reliés par des groupes CO et NH . L'obtention des fibres aramides se fait à basse température (-10°C) puis par filage en solution. Les fibres sont ensuite étirées et traitées thermiquement pour augmenter leur module d'élasticité. Le comportement des fibres aramides est semblable à celui des métaux car sous faible charge elles sont élastiques et deviennent plastiques quand elles sont soumises à de fortes contraintes. Elles constituent un bon compromis entre les fibres de carbone et celles à base de verre. Les fibres aramides ont une bonne tenue au feu. Par contre dans leurs composites on observe une faible résistance à la compression et à la flexion, sans doute du fait d'une mauvaise adhérence avec les résines [10].

1.3.1.4. Les fibres céramiques

Les renforts céramiques proviennent de matériaux réfractaires et sont des fibres de type carbure, borure et nitrure. Elles sont élaborées par dépôt chimique en phase vapeur sur un fil support. Les plus couramment produites sont :

- ✓ les fibres de bore ;
- ✓ les fibres carbure de silicium ;
- ✓ les fibres de bore - carbure de bore (B_4C) ;
- ✓ les fibres de bore – carbure de silicium : BorSiC.

Ces fibres de matériaux réfractaires sont formées en couche [10].

1.3.1.5. Les fibres synthétiques thermostables

Ces fibres organiques obtenues par synthèse ont la particularité de conserver leurs propriétés mécaniques à des températures élevées. Si elles sont associées à des résines thermostables, elles produisent des matériaux composites à haute tenue en température. Par contre leurs propriétés mécaniques sont nettement plus faibles que celles des fibres usuelles (4 à 16 GPa de module). Dans cette famille, nous retrouvons les fibres Kernel (polyamide imides), les fibres Nomex (polyamides aromatiques) et Apyeil (polymétaphénylène téréphtalamide) de formulation proche du kevlar [10].

1.3.1.6. Les fibres naturelles

Les fibres naturelles peuvent être classées selon leur origine. Il est donc possible de distinguer trois grandes familles [11]:

a. Les fibres végétales: elles se subdivisent elles-mêmes selon leur provenance. On peut donc citer les fibres libériennes qui sont extraites de tiges de plantes (chanvre, lin, ramie, jute), les fibres dures qui sont extraites de feuilles, de troncs ou d'écorces de fruits (sisal, chanvre de

manille, noix de coco), et les fibres qui proviennent des poils séminaux de graines (coton, kapok) [11]:

b) Les fibres animales: elles peuvent émaner des poils (toison animale) ou encore des sécrétions (soie)

c) Les fibres minérales : amiante.

I.3.2 Matrices

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres. Dans la majorité des cas, la matrice constituant le matériau composite est une résine polymère. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune à un domaine particulier d'utilisation. Dans les applications où une tenue de la structure aux très hautes températures est requise, des matériaux composites à matrice métallique, céramique ou carbone sont utilisés [12].

On peut retrouver dans l'organigramme ci-dessous, les différentes familles de matrices :

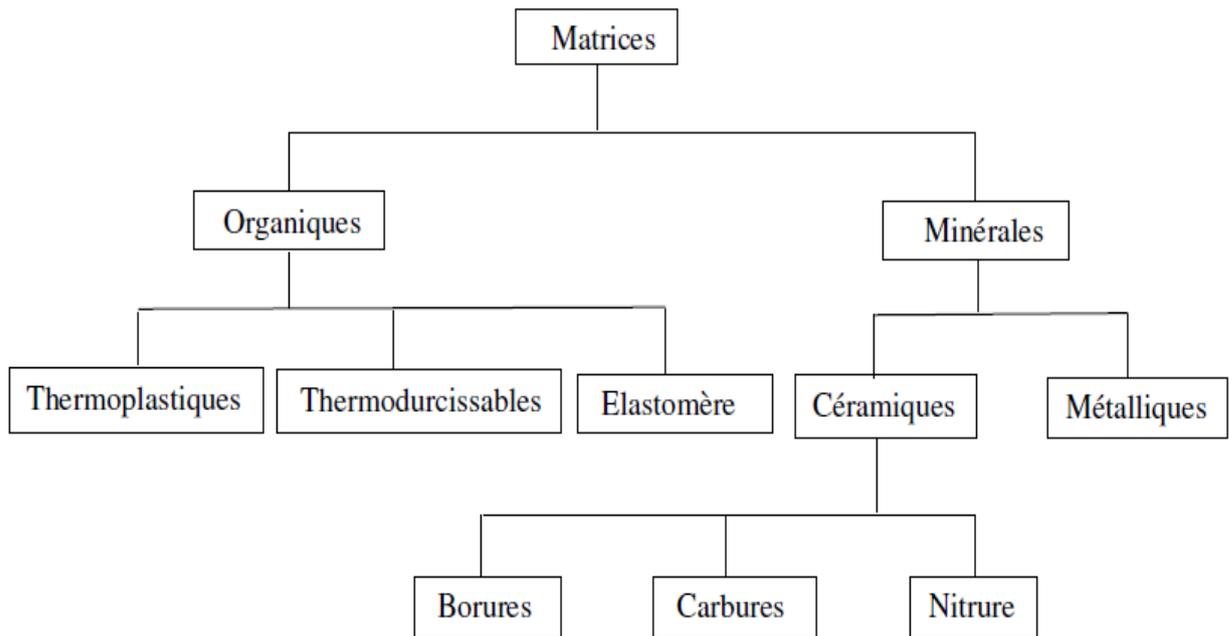


Figure I.3 : Les différentes familles de matrices [12]

I.3.2.1 Les résines thermodurcissables

Les résines thermodurcissables sont des polymères, qui, après un traitement thermique ou physico-chimique (catalyseur, durcisseur), se transforment en des produits essentiellement

infusibles et insolubles. Ces résines ont donc la particularité de ne pouvoir être mises en forme qu'une seule fois [12].

1.3.2.2 Les résines

Les résines thermoplastiques sont des solides généralement solubles, formés de chaînes distinctes bien compactées, liées entre elles par des seules liaisons secondaires (force de van der Waals, liaisons d'hydrogène) et mis en forme par chauffage et refroidissement [13]. Une comparaison entre quelques caractéristiques des résines thermodurcissables et celles des résines thermoplastiques est présentée dans le tableau I.1 :

Tableau I.1: *Caractéristiques* des résines thermodurcissables et thermoplastiques [12]

Matrices	thermoplastiques	thermodurcissables
Etat de base	Solide prêt à l'emploi	Liquide visqueux à polymériser
Stockage des renforts	illimité	Réduit
Mouillabilité des renforts	difficile	Aisée
Moulage	Chauffage + refroidissement	Chauffage continu
Cycle	Long	Court
Tenue au choc	Assez bonne	Limitée
Tenue thermique	Réduite	Meilleure
Chute et déchets	Recyclables	Perdus

1.3.2.3 Les matrices naturelles

Ce sont des matériaux synthétisés par les êtres vivants, animaux et micro-organismes. La famille la plus importante est celle des polysaccharides comme l'amidon, la cellulose la lignine [14].

1.3.2.4 Résines époxydes

Le terme époxyde désigne une grande variété de pré-polymères comportant un ou plusieurs motifs époxydiques dont les principales applications concernent les matériaux composites (matrice époxyde avec des renforts en fibre de verre ou de carbone)[15].

1.3.2.5 Phénoplastes ou phénols-formols

Les phénoplastes sont des matières thermodurcissables obtenues par polycondensation d'un phénol et d'un aldéhyde avec élimination d'eau et formation d'un réseau tridimensionnel [16].

1.3.2.6 Les résines thermostables

Elles se distinguent essentiellement des autres résines par leurs performances thermiques. Les résines thermostables sont développées surtout dans les domaines de l'aviation et de l'espace [17].

1.3.2.5 Les matrices métalliques

Les composites à matrice métallique (CMM) possèdent une bonne tenue en température ainsi que de bonnes propriétés électriques et thermique. Par rapport aux métaux, ils ont une meilleure stabilité dimensionnelle, ainsi qu'une meilleure résistance à l'usure.

1.3.2.6 Les matrices minérales

Les composites à matrice céramique (CMC) sont réalisés dans le but de remédier au caractère fragile de la céramique et d'améliorer ainsi la ténacité du matériau. Les CMC (C, Al₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃, MgO, Sic) peuvent être obtenus par imprégnation de préformes de fibres (métaux, verres, aramides, carbone, céramique) soit par des suspensions liquides, ensuite frittées en température sous haute pression, soit par des gaz réactifs permettant un dépôt entre les fibres [18].

1.3.3 Charges

1.3.3.1 Charges renforçantes

L'objet de l'incorporation de charges renforçantes est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine. Ces charge peuvent être classées suivant leur forme géométrique en :

- ✓ charges sphériques.
- ✓ Charges non sphériques.

1.3.3.2 Charges non renforçantes

Les charges non renforçantes ont pour rôle soit de déminer le cout des résines en conservant Les performances des résines, soit d'améliorer certaines propriétés des résines.

Parmi ces classes on trouve :

- ✓ Charges de faible cout.
- ✓ Charges ignifugeantes.
- ✓ Charges conductrices et antistatiques.

1.3.4 Additifs

Les additifs se trouvent en faible quantités (quelques % et moins) et interviennent comme :

- ✓ Lubrifiants et agents de démoulage
- ✓ Pigments et colorants.
- ✓ Agents anti-retrait.
- ✓ Agents anti-ultraviolets [19].

1.4 Classification des matériaux composites

Les composites peuvent être classés suivant la forme des constituants ou suivant la nature des composants.

1.4.1 Classification suivant la forme des constituants

En fonction de la forme des constituants, les composites sont classés en deux grandes classes:

- ✓ **Composites à fibres** : On appelle composite à fibre, si le renfort se trouve sous forme de fibre (soit fibres continues, soit fibres discontinues, coupées ou courtes)
- ✓ **Composites à particules** : On appelle composite à particule, lorsque le renfort se trouve sous forme de particule. Au contraire d'une fibre, la particule n'a pas de dimension privilégiée. Les particules sont généralement utilisées pour améliorer certaines propriétés des matériaux ou des matrices, comme la rigidité, la tenue à la température, la résistance à l'abrasion...etc. mais dans de nombreux cas, les particules sont simplement utilisées comme charges pour réduire le coût du matériau, sans en diminuer les caractéristiques. Ce type de composite recouvre un domaine étendu dont le développement s'accroît sans cesse [20].

1.4.2 Classification suivant la nature de la matrice

Selon la nature de la matrice, les matériaux composites sont classés :

- ✓ **Composites à matrice organique** (résine, charges) : peuvent être utilisés dans le domaine des températures ne dépassant pas 300°C.
- ✓ **Composites à matrice métallique** (alliages légers et ultra légers d'aluminium, de magnésium, de titane) : domaine des températures jusqu'à 600°C.
- ✓ **Composites à matrice minérale** (céramique) : domaine des températures jusqu'à 1000°C. Ce type de composite (matrice) peut être associé à divers renforts [21].

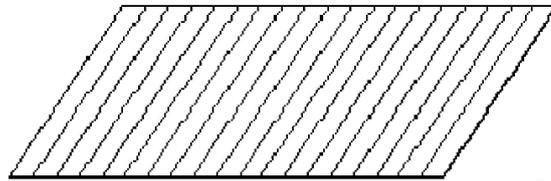
1.5 La structure du Composite

Les structures des matériaux composites peuvent être classées en trois types :

- ✓ Les monocouches
- ✓ Les stratifiées
- ✓ Les sandwichs

I.5.1 Monocouches

Représentent l'élément de base de la structure composite. Les différents types de monocouches sont caractérisés par la forme du renfort : à fibres longues (unidirectionnelles UD, réparties aléatoirement), à fibres tissées, à fibres courtes



Pli UD

Figure I.4 : Composite monocouche [19]

I.5.2. Stratifiés

Un stratifié est constitué d'un empilement de monocouches ayant chacun une orientation propre par rapport à un référentiel commun aux couches et désigné comme le référentiel du stratifié. Le choix de l'empilement et plus particulièrement des orientations permettra d'avoir des propriétés mécaniques spécifiques [19].

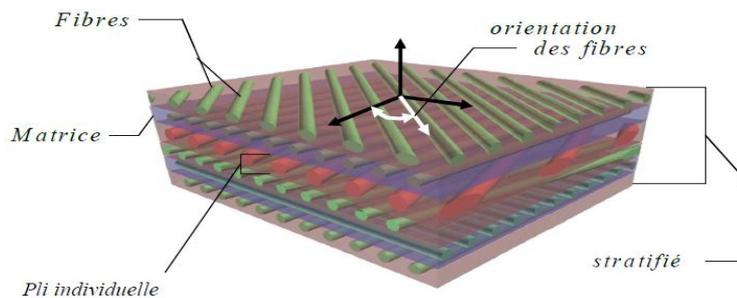


Figure I.5 : Composite stratifié [22]

I.5.3 Sandwichs

Matériaux composés de deux semelles (ou peaux) de grande rigidité et de faible épaisseur enveloppant une âme (ou cœur) de forte épaisseur et faible résistance. L'ensemble forme une structure d'une grande légèreté. Le matériau sandwich possède une grande légèreté en flexion et c'est un excellent isolant thermique.

$$10 \leq e_c / e_p \leq 100$$

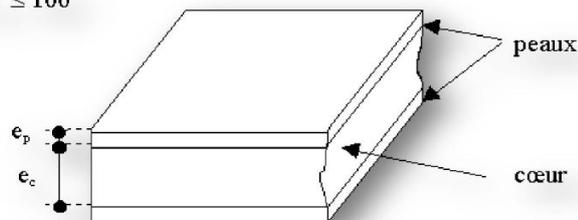


Figure I.6 : Composite sandwichs [23]

I.6. Procédés de mise en forme des matériaux composites

Pour mettre en forme les matériaux composites, différentes méthodes de formulation peuvent être utilisées. Ces opérations vont permettre l'assemblage des différentes phases, afin d'obtenir un matériau le plus homogène possible. Lors de l'élaboration des matériaux composites à base de fibres de cellulose, la faible dispersion des fibres au sein de la matrice ne permet pas l'obtention de matériaux parfaitement homogènes [24]. Le choix de la voie de formulation et des conditions opératoires aura donc un impact direct sur les propriétés mécaniques du composite élaboré.

I.6.1 Extrusion et moulage par injection

L'extrusion et le moulage par injection sont les principales techniques utilisées en plasturgie. L'extrusion est définie comme étant la transformation d'une matière thermoplastique (poudre ou granulé) en un produit continu ayant un profil donné, par forçage au travers d'une filière de la dite matière préalablement ramollie par la chaleur [25]. Les différents constituants sont introduits à une extrémité de l'extrudeuse, ils sont alors malaxés et forcés par une ou plusieurs vis en rotation, à travers l'outillage chauffé graduellement. Il en ressort à l'autre extrémité un extrudat chaud et déformable qui doit être maintenu et refroidi pendant sa mise en forme définitive. La réalisation de composites à renfort de fibres de cellulose par extrusion permet d'optimiser le mélange du renfort au sein de la matrice tout en orientant principalement les fibres dans le sens de la longueur. Le moulage par injection permet pour sa part d'obtenir directement le matériau sous la forme désirée. Le montage peut être connecté à la sortie de l'extrudeuse afin d'injecter directement l'extrudat chaud à l'intérieur du moule chauffé sans avoir à le refroidir (figure 1.7).

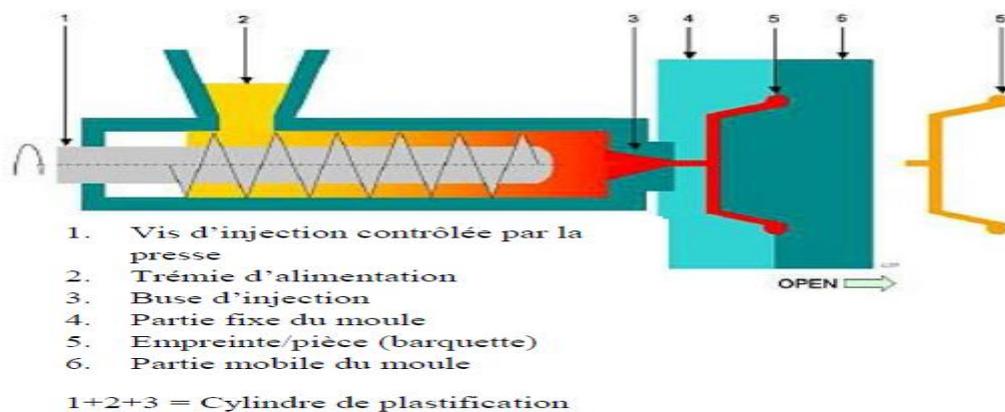


Figure I.7 : Principe de procédé de moulage par injection

I.6.2 Moulage par compression

Le moulage par compression (figure I.8) permet d'obtenir des pièces par déformation et répartition du matériau entre deux moules. Cette méthode est très répandue à l'échelle industrielle, du fait de son importante reproductibilité et du faible temps nécessaire à sa mise en œuvre. Une étape de mélange peut être réalisée au préalable afin d'optimiser l'homogénéité du composite. Pour ce faire, l'utilisation d'une extrudeuse ou d'un mélangeur à rouleaux chauffants est requise.

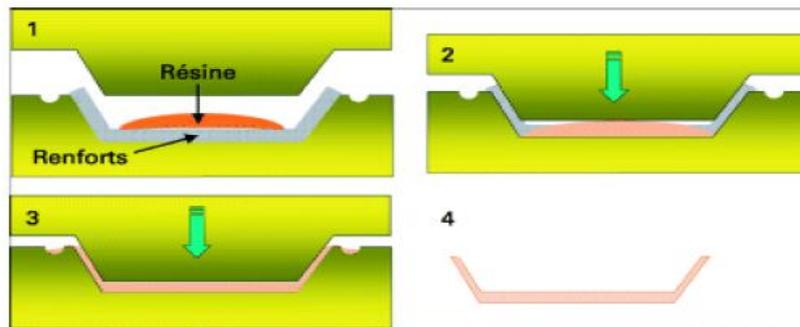


Figure 1.8 : Principe de procédé de moulage par compression

I.6.3 L'injection basse pression

L'injection basse pression RTM (Resin Transfert Molding) est un processus de fabrication de matrices thermodurcissables en moule fermé. Il consiste à injecter sous faible pression une résine polyester ou vinylester à froid dans un moule fermé et chaud, dans lequel le renfort est prédisposé et peu comprimé (figure I.9). Sous l'action de la pression d'injection, la résine passe au travers du renfort et imprègne la totalité de la pièce. Le faible coût de l'appareillage et la large gamme de pièces réalisables rend cette méthode attrayante au niveau industriel [26].

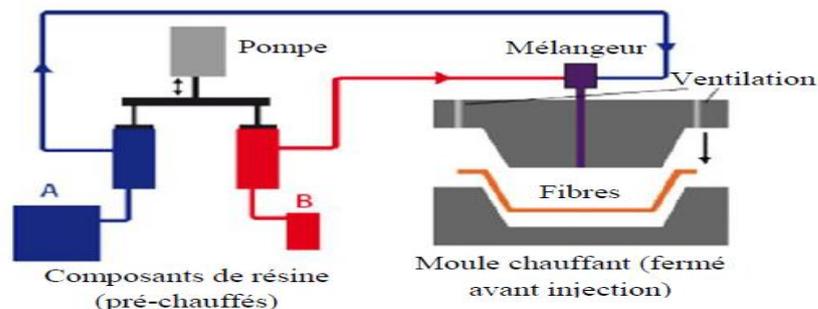


Figure 1.9 : Principe de procédé d'injection basse pression RTM

I.6.4 Pultrusion

La pultrusion est un procédé mécanisé qui permet la fabrication en continu de pièces aux formes plus ou moins complexes. Au cours du procédé de pultrusion (figure I.10), les renforts sont tirés par un banc de traction afin d'être successivement imprégnés de résine dans un bain, puis mis en forme au travers d'une filière chauffée. En bout de chaîne, le matériau profilé est découpé à la longueur souhaitée. Ce procédé est applicable aux résines thermoplastiques et thermodurcissables [27].

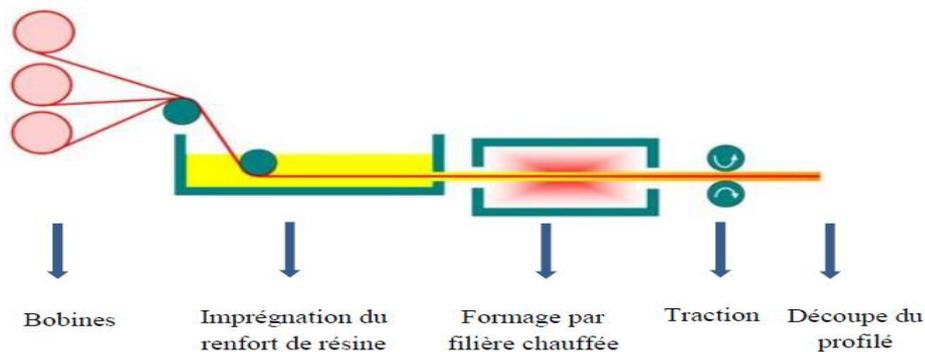


Figure I.10 : Principe de procédé de pultrusion

I.6.5 Enroulement filamentaire (ou bobinage)

Le renfort imprégné de résine catalysée est enroulé avec une légère tension, sur un mandrin cylindrique ou de révolution en rotation (figure I.11). Ce type de moulage est bien adapté aux surfaces cylindriques et sphériques, et permet une conception avancée des pièces [27].

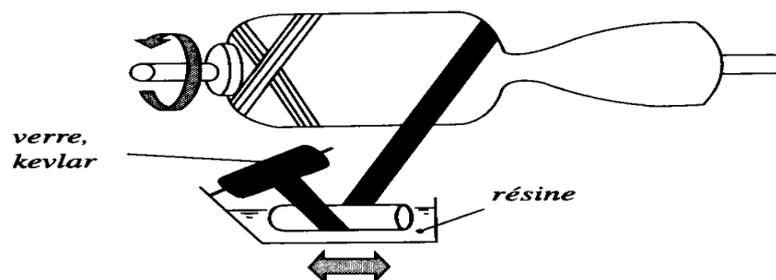


Figure I.11 : Enroulement filamentaire

Technique de réalisation de pièces asymétrie de révolution ou déforme à section convexe:

- ✓ La fibre est pré-imprégnée de résine et ensuite enroulée sur un mandrin qui donne la forme recherchée

- ✓ La polymérisation peut être à froid, à chaud, par rayons UV... etc.
- ✓ Technique très employée pour construire des réservoirs en pression.

1.7 Domaine d'application

Les composites entrent aujourd'hui dans pratiquement tous les domaines d'application possibles piscines, bassins, bâtiments, les transports aériens, maritimes, routiers, ferroviaire, sports, loisirs.

1.7.1 Composites dans la construction civile

L'utilisation des composites renforcés de fibres de carbone, en complément des composites à fibre de verre (TD et TP) pour rase développer dans le secteur de la construction civile lors que leur prix deviendra inférieur [28].

Les composites apportent au bâtiment la souplesse des formes, la résistance aux contraintes climatiques, et les composites renforcés de fibres de carbone la résistance aux séismes.

1.7.2 Les composites dans l'automobile

Le secteur de l'automobile utilise pour 95% des composites à matrice polyesters et fibres de verre, mais intègre massivement les composites thermoplastiques depuis 2003.

Les composites apportent au secteur de l'automobile une facilité d'entretien et une grande liberté de conception [29].

1.7.3 Les composites et la construction électrique

La consommation massive des composites dans les domaines électrique et électronique, prends de l'ampleur avec l'utilisation importante de l'audiovisuel (TV, micro ordinateurs, lecteurs DVD...etc.). En utilisant les propriétés remarquables des matériaux composites, la construction électrique réalise des équipements fiables, aux fonctions multiples et longues durée de vie [30].

1.7.4 Les composites et la construction industrielle

Le développement des composites TD et TP, avec la possibilité de jouer sur leurs caractéristiques, ont fait que ces matériaux, se sont imposés dans le monde industriel .Les fibres de carbone pourront être utilisées en complément aux fibres de verre à la fois comme renfort et comme capteur, et seront associées à des résines polyesters ou époxy.

L'utilisation des matériaux composites peut contribuer à améliorer la sécurité de certains sites industriels sensibles et faciliter la conception des bâtiments [30].

1.7.5 Les composites dans les équipements des ports et loisirs

Les performances sportives exigent des matériaux performants. Les matériaux composites répondent bien à ces exigences. Les sports et loisirs utilisent des composites HP avec un taux de renforts de plus de 70%. Les sports concernés par ces matériaux sont surtout, le tennis, le ski, les sports nautiques ...etc [30].

1.7.6 Les composites dans la construction nautique

Dans la construction nautique de plaisance et de pêche, les composites sont indispensables pour les embarcations de taille inférieure à 40 mètres. D'ailleurs c'est le seul domaine exploité en Algérie. Elles utilisent surtout de la résine polyester et la fibre de verre [30].

1.7.7 Les composites dans l'aéronautique

L'aéronautique utilise principalement des composites HP constitués d'une matrice époxy associée à un taux élevé de renforts en fibres de carbone.

L'aéronautique utilise les composites hautes performances pour la fabrication de pièces de structure primaire des appareils en raison de leur légèreté, de leur souplesse de forme et des économies de frais de maintenance qu'ils s'engendrent [30].

1.7.8 Les composites dans le ferroviaire

Les matériaux composites sont utilisés dans le domaine ferroviaire pour deux principaux atouts:

- ✓ Un bon comportement au feu;
- ✓ Un moulage facile des pièces utilisées [30].

1.8. Avantages et inconvénients des composites

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

- ✓ leur légèreté ;
- ✓ leur résistance la corrosion et aussi à la fatigue ;
- ✓ leur insensibilité aux produits comme les graisses, les liquides hydrauliques, les peintures et les solvants ;
- ✓ leur possibilité de prendre plusieurs formes, d'intégrer des accessoires et permettre la réduction de bruit.

Cependant certains inconvénients freinent leur diffusion :

- ✓ les coûts des matières premières et des procédés de fabrication ;
- ✓ la gestion des déchets engendrés et la réglementation de plus en plus stricte.

L'industrie des matériaux composites doit donc aujourd'hui relever certains défis tels que :

- ✓ la maîtrise des émanations de produits organiques volatiles, par exemple le styrène ;
- ✓ la maîtrise des procédés de transformations et des performances des matériaux qui sous entend une très bonne connaissance des constituants mis en place [30].

1.9 Vieillissements des matériaux composites

1.9.1 Généralité

Les mécanismes de vieillissement des composites sont très divers et varient en fonction du polymère, des conditions de vieillissement comme la température, l'humidité, la pression d'oxygène, mais aussi en fonction de l'état de référence (vitesse de refroidissement, contraintes internes), des conditions de mise en œuvre et en fin de la géométrie du matériau lui-même.

1.9.2 Effets de l'eau sur les propriétés du composite

1.9.2.1 Plastification

Les phénomènes de plastification de la matrice s'interprètent par une baisse, plus ou moins sensible, de la température de transition vitreuse et des propriétés thermomécaniques du matériau. Ce phénomène intervient le plus souvent lorsqu'une molécule de moindre poids moléculaire s'intercale entre les chaînes du réseau. L'eau est l'un des principaux éléments plastifiants des réseaux thermodurcissables. Les molécules d'eau s'y substituent aux liaisons hydrogène qui contribuent à l'édification et à la consolidation du réseau. Sur le composite, la plastification engendre généralement les mêmes conséquences en termes de propriétés mécaniques que sur la résine pure (chute du module élastique, baisse de la température de transition vitreuse) [31].

1.9.2.2 Le gonflement

Le gonflement est dû à la pénétration d'un liquide (ou d'une vapeur) dans le composite, provoquant le plus souvent une croissance dimensionnelle ou développant des contraintes internes. Les volumes du liquide et du composite peuvent être considérés comme additifs pour un taux de gonflement ϕ (gain en volume, par rapport au volume à sec) supérieur à 3% en volume. Le gain de masse et la masse volumique permettent donc l'estimation du taux de gonflement. En dessous de 3%, l'existence d'une fraction éventuelle de liquide occupant les microcavités du composite. Il faut donc effectuer des mesures de masse volumiques à l'état gonflé [32].

1.9.2.3 Dégradation irréversible

En plus de la plastification, des dégradations hygrothermiques irréversibles peuvent apparaître. Elles peuvent avoir lieu soit au niveau microscopique (hydrolyse) soit au niveau macroscopique (création de microcavités). Au niveau de la résine, l'hydrolyse des sites polaires est l'une des principales conséquences de l'interaction de l'eau avec le réseau. Ces processus conduisent à la libération de petites molécules qui vont occasionner l'établissement d'une pression osmotique, favorisant la formation de micro-vides qui accélèrent la dégradation et sont des sites de concentration de contraintes lors de sollicitations mécaniques. Dans le composite, la dégradation la plus forte se situe au niveau de l'interface fibre / matrice. Les mécanismes qui mènent à la baisse de la qualité de l'adhésion sont principalement, pour les fibres de verres : l'hydrolyse des liaisons à base de silanes ; l'évacuation irréversible des oligomères à bas poids moléculaire ; la relaxation des contraintes résiduelles de compression.

1.9.2 Autres mécanismes de vieillissement

En dehors des conditions environnementales de température, d'humidité, d'autres mécanismes de vieillissement comme ceux liés à l'action des rayonnements UV, l'érosion, la biodégradation peuvent influencer sur le comportement à long terme des composites à matrice organique. Le comportement de ces derniers peut également être modifié par la présence de fluides qui ont une action spécifique d'autant plus marquée que l'affinité du produit avec la matrice du Composite est grande ce qui se traduit par des gonflements qui peuvent être endommageant.

1.9.2.1 Photo-vieillissement

Les dégradations par photo-vieillissement se traduisent pour les matériaux composites par des modifications de surface, par l'érosion du matériau et par des modifications des groupes chimiques qui peuvent être suivies par des techniques d'analyse physico-chimiques [32]. La photo-dégradation des matériaux composites peut être quantifiée par des mesures d'ampoules, et l'évolution des modifications de surfaces est réalisée par des moyens microscopiques. Ces évolutions sont corrélées aux évolutions physicochimiques de manière à déterminer des cinétiques d'évolution.

1.9.2.2 Biodégradation

Lorsque les Composites à Matrices Organiques sont exposés dans des conditions propices au développement des moisissures et des champignons, des cas de biodégradation de ses matériaux ont déjà été rapportés en particulier pour des matrices polyuréthane ou polyester. La dégradation agit en surface et les fibres se trouvent mises à nu; elle se développe très rapidement dès que la prolifération des micro-organismes s'est déclarée. Cet essai ne permet pas d'évaluer la tenue dans le temps, mais de prévoir le comportement en présence des micro-organismes et des moisissures [33].

1.9.2.3 Érosion

Des phénomènes d'érosion peuvent également être constatés sur les Composites à Matrices Organiques, particulièrement lorsque la cause du vieillissement agit par abrasion (pluie, particules diverses en contact brutal avec le matériau), par rayonnement UV, ou par action de micro-organismes qui prolifèrent à la surface. L'érosion mécanique est beaucoup plus prononcée sur ce type de matériaux que sur des structures métalliques, ce qui nécessite de les protéger par d'une pièce métallique à leur surface ; dans ce cas, il faut être très vigilant aux couplages galvaniques qui peuvent se créer ainsi qu'aux contraintes à l'interface métal/Composite qui apparaîtront sous l'effet des dilatations thermiques. Sur les pièces structurales en service, une protection est également apportée aux plis externes du composite par de la maintenance en service et par une application régulière de peinture. Le phénomène d'érosion est très souvent rapide et se détecte dès les premiers mois d'exposition [33].

1.9.2.4 Agents atmosphériques

Pour prétendre des expositions naturelles, il peut être nécessaire de prendre en compte certains polluants (CO, CO₂, O₃, NH₃, etc...) qui peuvent avoir des impacts non négligeables sur le vieillissement des Composites. Des expositions dans ces environnements particuliers nécessitent des appareillages spécifiques et complexes, difficiles à mettre en œuvre et avec des mesures de sécurité importantes [33].

Chapitre II Généralité sur les fibres végétales

1.1 Introduction

Les fibres naturelles peuvent être classifiées en fonction de leurs origines animales, végétales ou minérales. Les fibres végétales sont maintenant plus souvent utilisées comme renforts des polymères organiques (communément appelés les "plastiques") et peuvent elles-mêmes être classifiées en fonction de la partie de la plante d'où elles sont extraites. Les fibres les plus utilisées sont : le lin, le chanvre, le jute, la ramie (pour les plantes monocotylédones) et le sisal, le henequen, le coco (pour les fibres dures).

Les fibres végétales sont traditionnellement utilisées dans le secteur du textile pour l'habillement, dans l'industrie du papier, dans l'agriculture pour le paillage des cultures, dans l'emballage pour la sacherie, et dans l'ameublement pour le rembourrage des matelas et des meubles. Des applications des fibres végétales existent également dans le secteur des filtres et absorbants, dans l'isolation avec les tissus ou panneaux de particules agglomérées. Une application particulière, celle des géotextiles dans le génie civil mérite d'être soulignée car elle allie les propriétés de renforcement et de biodégradabilité des fibres.

L'utilisation industrielle des fibres a commencé au début du XX^e siècle avec la fabrication de sièges d'avion, de réservoirs de carburant ou autres boîtiers électroniques à partir des fibres végétales renforçant une résine polymère [34].

1.2 Définition de la fibre végétale

Les fibres végétales sont des structures biologiques fibrillaires composées de cellulose, hémicelluloses et de lignine [35], et en proportions relativement faibles d'extractibles non azotés, de matière protéique brute, de lipide et de matière minérale [36]. Les proportions de ces différents constituants dépendent énormément de l'espèce, de l'âge et des organes de la plante [37-39].

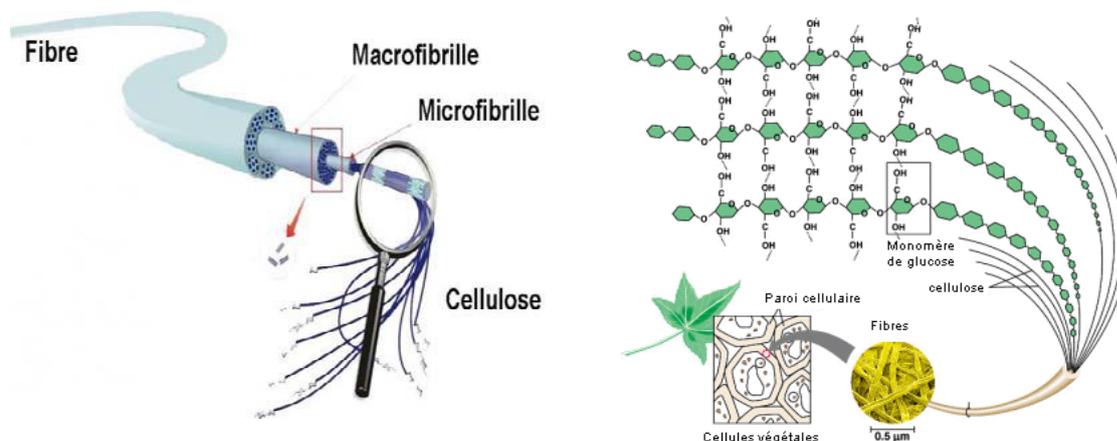


Figure II.1 : Structure d'une fibre végétale [40].

I.3 Classification des fibres végétales

Il existe plusieurs critères de différenciation des fibres:

I.3.1. Selon l'organe de la plante dont elles sont issues

Nous pouvons subdiviser les fibres végétales en 5 groupes selon leur origine (Schéma II.2). Les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok), les fibres libériennes extraites de liber de plantes (lin, chanvre, jute, ramie), les fibres extraites de feuilles (sisal, abaca), d'enveloppes de fruits (noix de coco) ou les fibres dures extraites des tiges de plantes (bambou, alfa) [41,42].

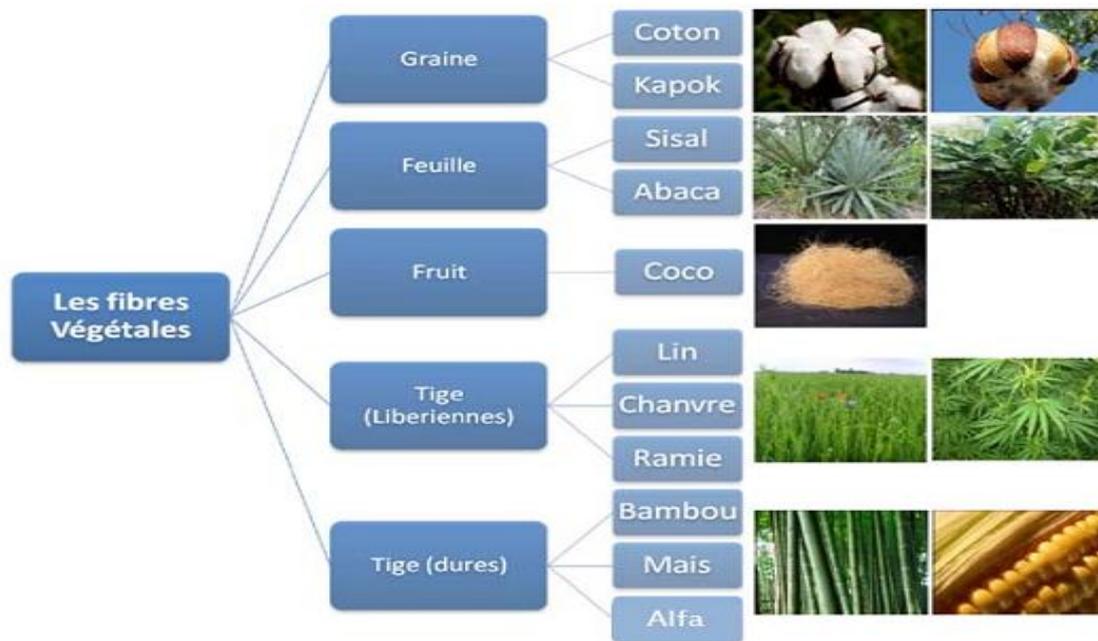


Figure II.2 : Classification des fibres végétales selon l'origine [4].

I.3.2. Selon leur teneur en cellulose, en hémicellulose et en lignine

On peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigides) provenant de matériels ligneux tels que le bois d'oeuvre, les résidus de l'industrie du bois et les fibres non ligneuses (douces, souples), issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tels que le kéraf, le chanvre, le sisal, le jute et le lin [42, 43].

I.3.3. Selon leur longueur

Les fibres végétales peuvent être groupées en deux catégories: fibres longues, dites libériennes, provenant des tiges et d'écorce de tiges de plantes annuelles. Elles sont douces, tandis que les fibres longues issues de feuilles ou de troncs d'arbre sont plus dures et plus

rigides à cause de leur richesse en lignine. Les fibres courtes ou étoupes qui sont associées aux fibres longues [43].

1.4 La composition chimique des fibres végétales

La composition chimique des fibres végétales varie selon la nature des fibres, et comporte principalement la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine (Tableau II.1). Elles contiennent aussi des quantités faibles en protéines, extractibles et quelques composés inorganiques [44]. Les propriétés de chaque constituant contribuent à la propriété globale de la fibre. L'hémicellulose est responsable de la biodégradation, l'absorption d'humidité, et la dégradation thermique de la fibre. La lignine, thermiquement plus stable, est le responsable de la dégradation par les ultraviolets (UV) [45].

Tableau II.1 : Composition chimique de quelques fibres végétales [46-48].

Fibres	Cellulose(%)	Hémicellulose(%)	Pectine(%)	Lignine(%)
Genet d Espagn	44.5	16.3	13.3	18.5
Jut	70	14	2	18
Cotton	93	3	3	1
Lin	71	19	1	2
Ramie	75	15	2	1
Sisal	73	13	1	7
Alfa	45	24	-	24

1.4.1 Cellulose

La cellulose est le constituant qui assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. Elle se situe dans la paroi des fibres et constitue la substance organique la plus abondante dans la nature puisqu'on estime sa production mondiale à environ $1,3 \cdot 10^{10}$ tonne par an. A l'échelle d'un arbre cela correspond à la formation de 10 g de cellulose par jour. La cellulose est un homopolysaccharide composé d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique β [49].

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.3). Les molécules cycliques de glucose adoptent la conformation «chaise», qui est plus stable que la conformation «bateau» [44].

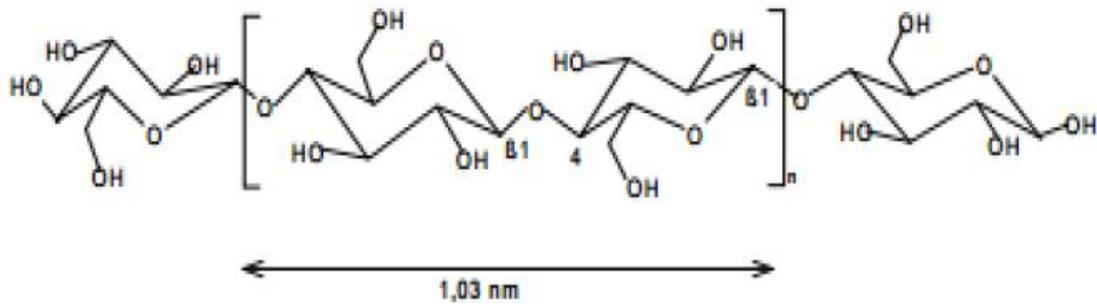


Figure II.3 : Structure de la cellulose [50].

1.4.2 Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides, qui se trouvent dans tous les végétaux caractérisés par des masses molaires beaucoup plus faibles que celle de la cellulose et par des structures moins régulières à la fois par la présence de différentes unités dans leurs chaînes et/ou de ramifications. 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 compatibilisant à l'interface entre ces deux éléments [51].

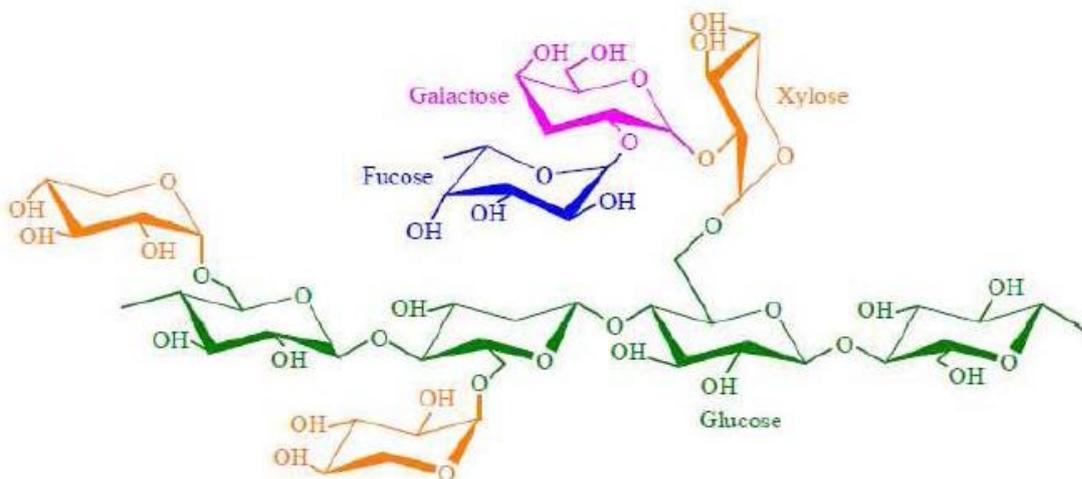


Figure II.4 : Structure d'un type de xyloglucane [44]

1.4.3 La lignine

La lignine est une macromolécule extrêmement hétérogène composée de polymères aromatiques. Elle représente, après les polysaccharides, le polymère naturel le plus abondant sur terre. Elle participe à la rigidité structurale des parois cellulaires et protège les plantes contre l'attaque des organismes pathogènes. La lignine est une molécule à trois dimensions

composée d'unités de phényle propane. Les unités primaires (monolignols) constituant la lignine sont l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool *p*-coumarylique (Figure II.5). Au cours du processus de lignification, des phénoloxydases végétales telles que les laccases interviennent et permettent la polymérisation des différentes unités élémentaires. Une fois synthétisée, la lignine s'associe avec les différents polysaccharides pour former une matrice constitutive de la paroi végétale [52].

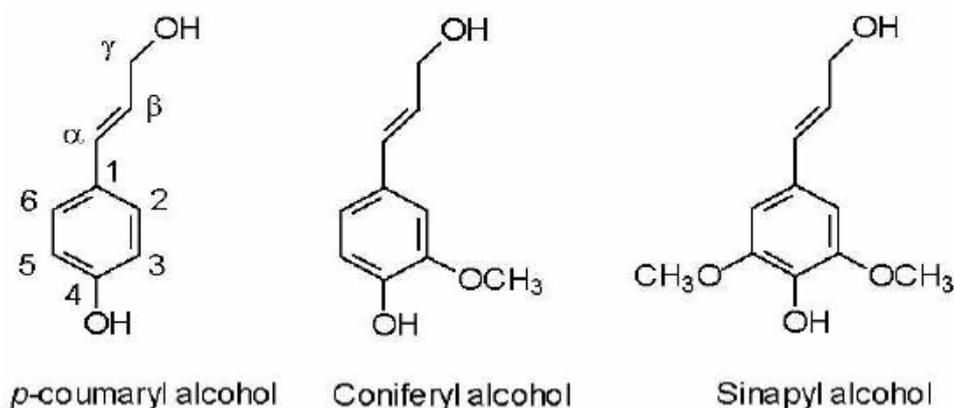


Figure II.5 : Structure des précurseurs de la lignine.

La lignine est totalement amorphe et hydrophobe. Elle n'est pas hydrolysée par les acides, mais soluble à chaud dans la soude, facilement oxydée et facilement condensable avec du phénol [53,54].

1.4.4 Les pectines

Les pectines sont des polysaccharides acides dont la chaîne principale est composée de monomères d'acide uronique liés en 1-4 (Figure II.6) [44]. Régulièrement, des molécules de rhamnose s'intercalent entre ces monomères par des liaisons 1-2 et 1-4. Certaines de ces unités rhamnose portent des chaînes latérales composées d'oses neutres parmi lesquels le galactose et l'arabinose sont les plus abondants. Ce type de liaison entre les molécules d'acide uronique et de rhamnose forme des coudes (Figure II.6). La macromolécule de pectine ressemble à un zig-zag. Cet agencement lui confère des propriétés particulières. Elle procure une certaine flexibilité aux plantes [44].

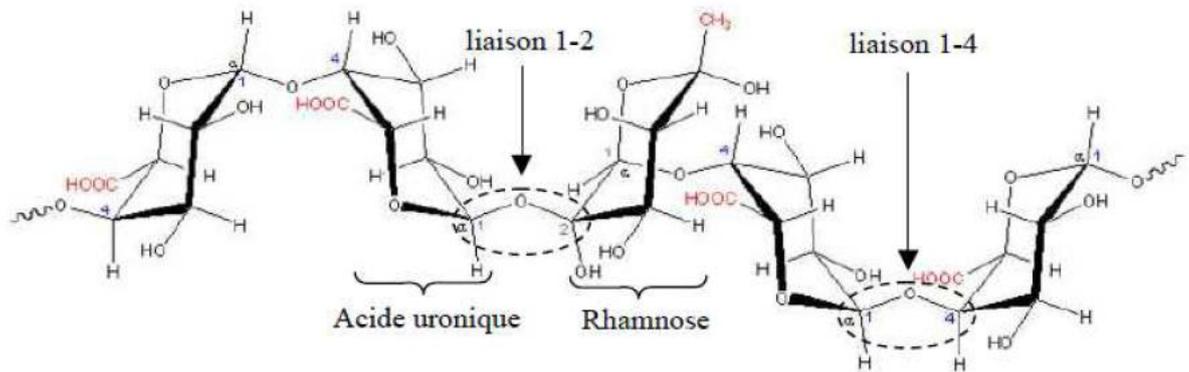


Figure II.6 : Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique et formation d'un coude par la présence de rhamnose [44].

1.4.5 Les cires

Les cires sont des lipides qui se trouvent dans une fine couche à l'extérieur des tiges. Les cires ont plusieurs fonctions, comme la protection physique contre des conditions environnementales défavorables et des insectes. Les structures peuvent être très complexes, mais parmi les lipides les plus courants se trouvent les hydrocarbures, les esters de cire, les cétones, les alcools et les acides gras. La structure et la composition de la couche des cires peuvent varier tout au long de la plante et de la tige [55].

1.5 Propriétés physique et mécanique des fibres végétales

La densité, la résistivité électrique, la force de traction, le module d'Young, la reprise d'humidité et le degré de cristallinité dépendent de la composition chimique et de la structure interne de la fibre. En général, on admet que les fibres ayant une forte teneur en cellulose, un haut degré de polymérisation de la cellulose et un faible angle microfibrillaires sont des fibres qui possèdent les meilleures propriétés mécaniques (provoque rupture intercellulaire sans endommager les microfibrilles) [56].

Les fibres qui se caractérisent par une forte teneur en lignine, un faible rapport L/D et un angle microfibrillaires important présentent des valeurs faibles en traction et en module d'Young, mais elles sont plus extensibles (engendre rupture intracellulaire avec un retrait microfibrillaires) [57]. L'allongement des fibres dépend du degré de cristallinité, de l'orientation et de l'angle des microfibrilles par rapport à l'axe de la fibre.

Les fibres lignocellulosiques changent de dimensions et de propriétés en fonction de leur teneur en humidité. Une augmentation du taux d'humidité fait diminuer la résistivité électrique des fibres.

La capacité des fibres d'absorber ou de désabsorber l'humidité devrait être prise en considération pour évaluer leur comportement dans les différentes applications [57]. L'hémicellulose joue un rôle important dans les propriétés plastiques de la fibre, tandis que la lignine est un adhésif, un rigidifiant et un durcisseur de la fibre lignocellulosique [58].

Tableau II.2 : Propriétés physiques des fibres végétales [59]

Fibres	Diamètre (µm)	Longueur (mm)	Facteur de forme (L/D)	Angle microfibrillaires (degré)	Densité (Kg/m ³)	Reprise de l'humidité %
Abaca	17 – 21.4	4.6 – 5.2	257	-	1500	14
Coco	16.2 – 19.5	0.9 – 1.2	64	39 – 49	1250	13
Coton	11.5 – 17	20 – 64	2752	20630	1550	8.5
Lin	17.8 – 21.6	27.4 -36.1	1258	5	1400 – 1500	12
Chanvre	17 – 22.8	8.3 – 14.1	549	6.2	1400 – 1500	12
Jute	15.9 – 20.7	1.9 – 3.2	157	8.1	1300 – 1500	17
Kapok	15 – 35	32	724	-	384	10.9
Kénaif	17.7 – 21.9	2 – 2.7	119	-	1220 – 1400	17
Ramie	28.1 – 35	60 – 250	4639	-	1550	8.5
Sisal	18.3 – 23.7	1.8 – 3.1	115	10 – 22	1300 – 1500	14

Tableau II.3 : les propriétés mécaniques des fibres végétales [59]

Fibres	Force de traction (MPa)	Module d'Young(GPa)	Allongement à la rupture (%)
Abaca	12	41	3.4
Sisal	80-840	9-22	2-14
Lin	500-900	50-70	1.3-3.3
Chanvre	310-750	30-60	2-4
Jute	200-450	20-55	2-3
Kénaïf	295-1191	22-60	-
Ramie	915	23	3.7
Coco	106-175	6	15-40
Coton	300-700	6-10	6-8
Kapok	93.3	4	1.2

1.6 Modification de la fibre

En raison de la faible compatibilité entre les fibres ligno cellulosiques et les matrices, il est essentiel de traiter la fibre (et/ou la matrice). Les différents traitements pouvant être appliqués sont généralement classés en deux catégories : physiques et chimiques.

1.6.1 Les traitements physiques

1.6.1.1 Traitement plasma

Un des traitements physiques utilisés pour l'amélioration des propriétés inter faciales fibre naturelle/matrice polymère est le traitement plasma. Pendant le traitement plasma, le substrat est bombardé par des particules de haute énergie se déplacement dans le flux de plasma.

En conséquence, les propriétés de surface telles que la rugosité, la mouillabilité et la chimie de surface du substrat peut être modifiée sans avoir recours à des produits chimiques ou des solvants [60].

Généralement, les traitements plasma modifient la surface des fibres naturelles par altération ou élimination des couches de surface faiblement attachée et la formation de nouveaux groupes fonctionnels (fonctionnalisation et réticulation). Selon le type et la nature des gaz utilisés, différentes modifications de surface pourront être introduites [61]. Des réticulations

de surface peuvent être introduites, la tension de surface peut être augmentée ou diminuée, des radicaux libres réactifs pourront être produits [62].

Avec un plasma oxygène par exemple, divers groupes polaires tels que $-OH-C$, $-C=O$, $-COOH$ et $-CO_2$, peuvent être introduits sur la surface des fibres traitées. Des modifications des morphologies des surfaces des fibres de bois ont été observées par Yuan et al. (2004) après traitement par des plasmas avec deux gaz différents : l'air et l'argon. Ces surfaces sont devenues plus rugueuses avec apparition de trous (pits) aléatoirement répartis.

1.6.1.2 Traitement corona

Les procédés de type corona (couronne) sont largement utilisés dans le traitement de surface des matériaux. Différents types de supports peuvent être traités : polymères, aluminium, textiles..., etc. Cette technique est basée sur l'utilisation d'une haute tension (1500V) à haute fréquence entre deux électrodes. L'air est ionisé et les électrons sont accélérés et réagissent ainsi avec les surfaces adjacentes. L'application la plus connue utilisant le traitement corona est la photocopie.

Dans les cas des fibres de cellulose, le traitement corona entraîne une augmentation de l'énergie de surface, de l'acidité et de la basicité ainsi que le rapport de quantité d'oxygène et de carbone (O/C) [63]. Pour des niveaux de puissance de plus en plus élevés Belgacem et al., (1994) ont observé des améliorations des propriétés mécaniques des composites cellulose/polypropylène [64].

1.6.1.3 Le traitement thermique de séchage

Le séchage des fibres naturelles avant leur mise en œuvre est un facteur important. Les quantités d'eau contenues dans les fibres sont parfois élevées et agissent comme agent de séparation entre la fibre et la matrice au niveau de l'interface [65].

De plus, lors de la mise en œuvre, l'évaporation de l'eau crée des vides dans les composites et conduit ainsi (la formation d'un réseau de défauts aléatoirement réparti et à de faibles propriétés mécaniques).

Dans les cas des thermodurcissables, les températures de réaction dépassent généralement la température d'évaporation de l'eau. Aussi, les thermoplastiques sont mis en œuvre {des températures largement au-dessus de 100°C. Dans ces deux cas, la présence de l'eau ou bien de sa vapeur favorise la formation de vides et de mauvaises propriétés interfaciales et macroscopiques.

Les composites produits avec les fibres pré séchées montrent une meilleure résistance à la flexion. Cependant, lorsqu'une fibre lignocellulosique est exposée à la chaleur, de

phénomènes de dégradation peuvent apparaître sur les différents constituants de la fibre (cellulose, hémicellulose, lignine, pectine, graisses...etc.) et dépend de la température et de la durée du traitement.

1.6.2 Traitements chimiques

L'utilisation de produits chimiques pour traiter les fibres naturelles et/ou la matrice permet d'améliorer les propriétés d'interface fibre/matrice.

La modification de la surface des fibres par des méthodes chimiques a pour objectif de rendre compatibles deux matériaux par l'introduction d'un troisième aux propriétés intermédiaires. Le couplage réalisé permet l'association des fibres cellulosiques fortement hydrophiles avec les polymères hydrophobes [66].

1.6.2.1 Oxydation

Les oxycelluloses sont les produits de l'oxydation de la cellulose. Cette oxydation réduit sa taille. C'est l'un des problèmes rencontrés lors du blanchiment du coton et des fibres lignocellulosiques. En milieu acide ou neutre, l'oxydation de la cellulose donne des celluloses oxydées de type réducteur. En milieu alcalin, un nombre important de groupes d'acide se forme. La réaction se fait par une attaque des hydroxyles en position C₂, C₃ et C₆ et il s'en suit une formation de groupes carbonyles. L'aldéhyde en C₆ peut être oxydé une seconde fois pour former un groupe carboxylique. Ce processus peut se poursuivre sur les aldéhydes en C₂ et /ou en C₃ pour aboutir à la formation de cétone. Ceci conduit, si le processus se poursuit à une dépolymérisation de la cellulose et donc à une réduction des masses molaires. Par exemple la cellulose microcristalline est obtenue par oxydation acide suivie d'une dégradation alcaline [67].

1.6.2.2 Éthérification

La réaction d'éthérification de la cellulose se fait en milieu alcalin par substitution nucléophile, [68,69]. Les éthers classiques (exemple la carboxyméthylcellulose) obtenus sont les alkyles celluloses par des chlorures d'alkyl et les hydroxyalkyles celluloses par des époxydes.

L'action des époxydes ou des chlorures d'alkyl est précédée par un traitement de la cellulose à la soude (la mercerisation) [70]. La mercerisation a été découverte par John Mercer, qui a fait un brevet sur le processus en 1850. Elle a été utilisée pour améliorer des propriétés telles que l'affinité de colorant, la réactivité chimique, la stabilité dimensionnelle, la résistance à la traction et la lisse des tissus de coton [71]. La mercerisation est un traitement alcalin de fibre

cellulosique. Elle dépend de la concentration de la solution alcaline, la température et le temps de traitement et sur les additifs [72].

1.6.2.3 Greffage chimique

Selon Bledzki et Gassan, trois méthodes permettent de préparer la fibre cellulosique par modification en vue de leur utilisation dans les matériaux composites:

Modification de la tension de surface c'est à dire hydrophobisation de la surface de la fibre.

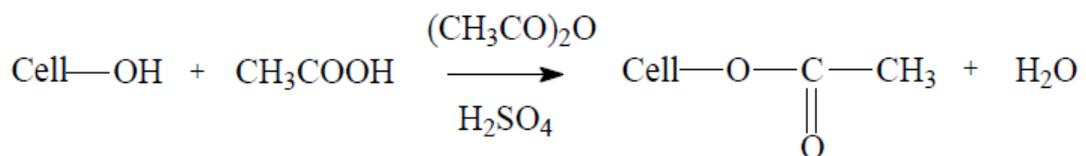
Par exemple, l'utilisation de l'acide stéarique sur la fibre rend celle-ci hydrophobe et facilite également sa dispersion dans les polyoléfines. Le même effet est observé dans les composites jute-résine polyester. Des traitements avec le polyvinyle acétate ou les silanes (époxy eturéthane) ont apportés des résultats satisfaisants.

-Imprégnation des fibres pour avoir une meilleure compatibilisation avec le polymère résine [65].

1.6.2.4 Traitement par acétylation

L'acétylation est une méthode plutôt attrayante pour modifier la surface des fibres naturelles et la rendre plus hydrophobe. Elle a été utilisée pour réduire le gonflement du bois dans l'eau. Le principe de la méthode est de faire réagir les groupes hydroxyles (-OH) de la fibre avec les groupements acétyls (CH₃CO⁻), et donc de rendre ainsi la surface de la fibre plus hydrophobe. Les groupes hydroxyles qui réagissent sont ceux des constituants mineurs de la fibre, c'est-à-dire la lignine et les hémicelluloses, et ceux de la cellulose amorphe. Les groupes hydroxyles des régions cristallines de la fibre sont étroitement compactés grâce à des liaisons intermoléculaires fortes, et sont inaccessibles aux réactifs chimiques. L'acétylation du groupe -OH est représentée ci-dessous [73-75]:

Acétylation avec un catalyseur acide:



1.7 Applications des fibres naturelles

Depuis plusieurs années, les ressources naturelles sont utilisées pour la production de produits de base ainsi qu'une grande quantité de produits techniques. Textiles, cordes, toiles et papiers ont été également faits de fibres naturelles, telles que le doum, l'alfa, le chanvre, la fibre de coco, et la bagasse de canne à sucre. Dès 1908, les premiers matériaux composites ont été fabriqués pour être utilisés dans des tubes et des tuyaux pour l'électronique [76].

Les agro-matériaux ou les matériaux bio-sources répondent aujourd'hui, à ce besoin [77].

En Europe, les constructeurs automobiles utilisent des tapis fabriqués à base d’abaca. Notamment, le lin et le chanvre sont utilisés dans la fabrication des portes à panneaux pressés (figure II.7), tablettes arrière, dossiers de siège, boucliers moteur et appuie-tête [78].



Figure II.7 : Application des matériaux composites à base de fibres naturelles [79].

D'autres applications de l'utilisation des fibres dans la matrice polymère sont présentes, comme la conservation des sols [80], la fabrication du matériel de sport et de plus en plus dans le secteur du sport automobile, en raison de leur potentiel de réduction de masse. Les structures d'impact dans le sport automobile sont tenues d'agir à la fois comme éléments porteurs et des dispositifs pour l'absorption d'énergie [81].

Le tableau suivant résume les domaines d'application des fibres :

Tableau II.4 : Domaines d'application des fibres végétales [82]

Produits de construction	Infrastructure	Automobile	Divers
Planchers	Trottoirs	Panneaux intérieurs	Palettes
Profilés de portes et de fenêtres	Digues	Garnitures de toit	Tables de pique-nique
Clôtures	Signalisations routières	Panneaux de sièges	Équipement de jeux publics
Bardage	Isolations phoniques	Tablettes arrière	
Garde de corps		Planchers de camion	
Panneaux décoratifs			

I.8 Avantages et inconvénients des fibres végétales

Outre l'avantage direct de réduire l'impact négatif sur l'environnement au stade de la fabrication, un composite renforcé par des fibres naturelles peut également contribuer au respect de l'environnement durant la phase de production en plus de son poids réduit.

- ✓ Culture renouvelable,
- ✓ Culture non polluante : pas de traitements phytosanitaires (herbicides, fongicides),
- ✓ Bonne rentabilité économique pour les agriculteurs notamment dans les pays peu industrialisés.

Les fibres végétales constituent une alternative intéressante aux fibres de verre en raison de leur recyclabilité. Ces fibres présentent de nombreux avantages comme renfort de matériaux composites. En revanche, certains inconvénients peuvent être un frein au niveau du développement industriel. Les principaux avantages et inconvénients sont rassemblés dans le tableau ci-dessous [83].

Tableau II.5 : Avantage et inconvénients des fibres naturels [84].

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Faible coût ✓ Biodégradabilité. ✓ Neutre pour l'émission de CO₂. ✓ Pas d'irritation cutanée lors de la manipulation des fibres. ✓ Pas de résidus après incinération ✓ Ressource renouvelable ✓ Demande peu d'énergie pour être produite ✓ Propriétés mécaniques spécifiques importantes (résistance et rigidité). ✓ Bonne isolation thermique et acoustique ✓ Non abrasif pour les outillages 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Absorption d'eau ✓ Faible stabilité dimensionnelle ✓ Mauvaise tenue en vieillissement. ✓ Faible tenue thermique (200 à 230 °C max). ✓ Fibres anisotropes. ✓ Variation de qualité en fonction du lieu de croissance, de la météo... ✓ Pour des applications industrielles, demande la gestion d'un stock.

1.9 Généralité sur le grenadier

Le grenadier est un petit arbre à port arbustif des régions méditerranéennes qui peut atteindre 6 m de haut. Ses fleurs rouge vif mesurent 3 cm de diamètre. Ses fruits, les grenades, contiennent en moyenne 600 graines pulpeuses. La grenade est une grosse baie ronde, de la taille d'une grosse orange, à écorce dure et coriace, de couleur rouge ou jaune beige, qui renferme de nombreux pépins de couleur rose à rouge. Seuls ses pépins sont comestibles, soit environ la moitié du fruit. Dans chaque pépin, la graine est enrobée d'une pulpe gélatineuse de chair rouge transparente, sucrée chez les variétés améliorées, sinon d'un goût plutôt âcre [85].



Figure II.8 : Grenade, grain, grenadier

1.9.1 Classification botanique

Le grenadier, *Punica granatum*, a été décrit par Linné et introduit dans sa classification en 1753. Cette classification encore adoptée est décrite dans le Tableau 1 [86].

Tableau II.6: Classification botanique du grenadier

Embranchement	Spermaphytes
Sous embranchement	Angiospermes
Classe	Magnoliopsida
Ordre	Myrtales
Famille	Punicaceae (Lythraceae)
Genre	<i>Punica</i>
Espèce	<i>Punica granatum</i>

1.9.2 L'écorce de grenade

L'écorce du fruit du grenadier est également appelée « malicorium », il s'agit de la partie dure du fruit. Elle représente environ 50% du poids total de la grenade [87]. Elle est généralement utilisée séchée, sous la forme de morceaux brunâtres ou vert rougeâtre à l'extérieur, un peu verruqueux, brillants, jaunâtre sur la face intérieure concave, portant

souvent l’empreinte des graines qui y étaient incrustées. Ces fragments sont de consistance coriace, ils sont formés d’un parenchyme de cellules à paroi minces, au milieu desquelles on distingue des groupes de cellules pierreuses et des faisceaux fibro-vasculaires. La saveur de l’écorce de grenade est amère et astringente [88].



Figure II.9 : Ecorce externe [89]

1.9.3 Composition chimique de l’écorce de grenade

L’écorce de grenade est une source très importante de composés bioactifs tels les polyphénols, les flavonoïdes, les ellagitanins (28% de l’épiderme du fruit), les proanthocyanidines et les minéraux, essentiellement du potassium, de l’azote, du calcium, du phosphore, du magnésium et du sodium[87]. L’écorce de grenade se compose également, d’acides gras, de catéchines, de quercétines et de rutines. Toutefois, les flavonoïdes et les tanins sont plus abondants dans l’écorce de fruit sauvage que dans celle des plantes cultivées [88]. En outre, l’écorce du fruit contient également deux importants acides hydroxybenzoïques, l’acide gallique et l’acide ellagique, Elle renferme aussi des molécules de coloration jaunes et des anthocyanidines ; responsables de la couleur rouge des grenades [90]. Cette composition lui a conféré plusieurs propriétés aussi bien dans le domaine médical que le domaine agroalimentaire [91].

1.9.4 Utilisations de la peau de grenade

L’écorce de grenade est employée en médecine humaine pour le traitement de maladies diverses, tels que les maladies de la peau, les vers parasites, les ulcères, la fièvre, les diarrhées. Et les infections microbiennes. Ces dernières années, le grenadier a fait l’objet de plusieurs travaux de recherches scientifiques qui ont démontré ses effets antimicrobiens, antioxydants et même anti-cancers [92].

1.9.4.1 Activité antiulcéreuse

L'écorce de grenade séchée en poudre présente un efficace traitement contre l'acidité d'estomac et l'ulcère d'estomac [93]. L'extrait de peau de grenade possède une activité inhibitrice des ulcères de l'estomac induits par l'aspirine et l'éthanol grâce à ses propriétés antioxydantes. Pour des doses de 250 et 500 mg/kg d'extrait hydroalcoolique de grenade (70% méthanol v/v), le pourcentage d'inhibition est respectivement de 22,37% et 74,21% pour les ulcères induits à l'aspirine et de 21,95% et 63,41% pour ceux induits par l'éthanol [94].

1.9.4.2 Activité antioxydant

L'extrait aqueux de l'écorce de grenade est caractérisé par un pouvoir antioxydant. Dans le jus de grenade, les principaux polyphénols antioxydants sont les ellagitannins et les anthocyanines. Les ellagitannins comptent pour 92% de l'activité antioxydant du jus de grenade et sont concentrés dans l'écorce, les membranes et les moelles du fruit [95].

1.9.4.3 Activité antibactérienne

L'écorce du fruit de *Punica granatum* possède, *in vitro*, une activité antimicrobienne remarquable sur des souches pathogènes tel *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *E coli*, et aussi *Candidum geotricum* et *Penicillium expansum*. La combinaison unique des tanins et des alcaloïdes issus de cette écorce, ainsi que leur action synergique, explique probablement cette activité antibactérienne non retrouvée dans d'autres fruits également riches en tanins et en alcaloïdes [96].

Chapitre III

Généralité sur l'amidon

1.1 Introduction

L'amidon est un polysaccharide présent naturellement dans les céréales, les tubercules, les légumineuses et les racines. D'une manière générale, ce glucide est l'une des principales sources d'énergie de l'alimentation humaine et animale. Mais les utilisations alimentaires de l'amidon sont multiples, et vont bien au delà de son rôle nutritionnel d'origine. Il possède beaucoup de propriétés physiques et chimiques qui le diffèrent d'autres ingrédients alimentaires, ce sont ces propriétés qui lui donnent sa grande diversité d'application. Les industriels producteurs et utilisateurs de l'amidon devraient se familiariser avec sa structure, ses caractéristiques et son comportement, afin d'en exploiter les propriétés de manière optimale. Sous sa forme native, il est largement utilisé comme agent de texture : épaississant, liant, stabilisant, rétenteur d'eau, gélifiant, ou encore comme agent d'encapsulation. Cependant, ces amidons natifs supportent mal les températures élevées, les cuissons prolongées, l'appertisation, etc.... La viscosité élevée, le faible taux de solubilité et le gonflement rapide des granules d'amidon lors de la gélatinisation entraînent des difficultés au niveau de la formulation de certains produits finis [97].

1.2 Amidon natif

L'amidon, aussi appelé fleur de farine, est la substance la plus répandue chez les plantes végétales qui l'utilisent pour stocker de l'énergie dans les organes de réserves. L'amidon est synthétisé à partir du D-glucose, sucre simple produit pendant la photosynthèse des plantes par des réactions enzymatiques. Il se forme un polysaccharide de formule chimique $(C_6H_{10}O_5)_n$, composé de deux fractions principales : l'amylose et l'amylopectine. La répartition de ces deux constituants principaux dépend de l'origine de l'amidon, mais en général, elle est d'environ 1 / 4 [98]. On le trouve dans les grains où il est le constituant majeur de certaines graines de céréales et légumineuses, ainsi que dans les racines, les bulbes, les tubercules et les fruits [99].

1.3 Composition et structure moléculaire

Bien qu'hydrophile, l'amidon est un mélange de polymères organisé insoluble dans l'eau froide. C'est sous cette forme condensée que les végétaux accumulent les glucides photosynthétisés. Deux fractions homogènes peuvent en être extraites :

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

Ces deux polymères sont constitués d'unités de glucose. Les proportions respectives de ces deux constituants varient suivant l'origine botanique [100]. La farine d'amidon contient également d'autres matières non polysaccharidiques dans des proportions très faibles : des lipides, des protéines (amidon) et des matières minérales [101]. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon (Tableau III.1).

Tableau III.1 : Teneur en amylose et amylopectine pour quelques amidon.

Source botanique	Amylose [%]	Amylopectine[%]
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux	0	100
Amylomaïs	50-80	50-20
Ris	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

1.3.1 Amylose

L'amylose est un polymère linéaire constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons α -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position axiale) (Figure III.1). Il est l'analogue α de la cellulose, qui, lui, est un polymère linéaire de résidus Dglucopyranose liés par des liaisons β -1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position équatoriale)[102].

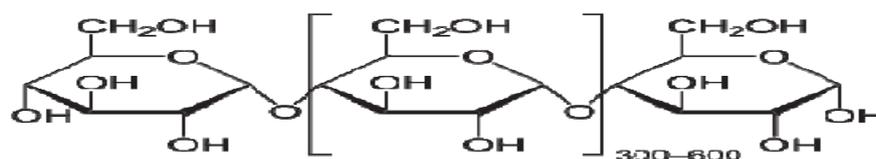


Figure III.1 : Structure de l'amylose [102]

Cette seule différence dans la configuration de la liaison entre monomères est à l'origine de structures tridimensionnelles très différentes. La cellulose cristallise généralement sous la forme d'une simple (c.-à-d. à un brin) hélice avec deux résidus par tour (correspondant à un ordre n de la plus grande symétrie de rotation = 2) tandis que l'amylose native cristallise sous la forme de double hélice. Ici aussi, différentes formes sont connues, qui diffèrent

principalement par le contenu en eau des mailles unitaires. Classiquement, les molécules d'amylose forment des hélices gauches de 2,1 nm de pas avec 6 résidus par tour ($n = 6$).

Dans le double hélice, les deux brins ont une orientation parallèle (c.-à-d. avec leurs extrémités réductrices orientées dans la même direction) [102].

1.3.2 L'amylopectine

L'amylopectine est un polymère ramifié, composé de multiples courtes chaînes d'unités D-glucose liées par des liaisons glucidiques α -1,4 mais sur lesquelles viennent s'attacher, par des liaisons α -1,6 glucidiques aux points de ramifications, formant ainsi une molécule arborescente (Figure III.3).

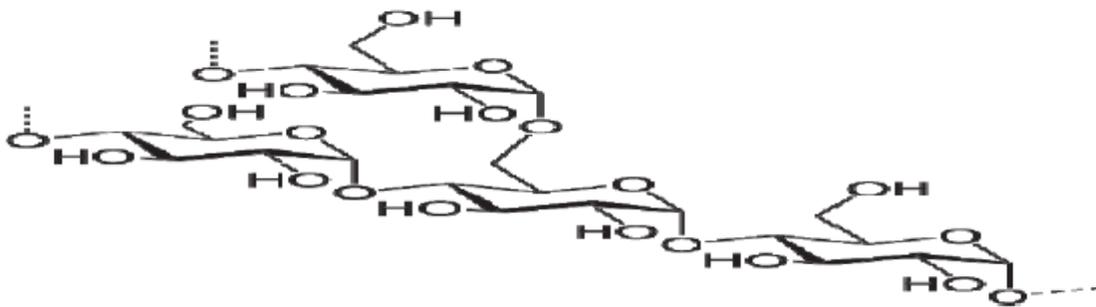


Figure III.2: Structure moléculaire de l'amylopectine [102]

Les ramifications ne sont pas régulièrement arrangées mais sont regroupées dans des zones plus ou moins limitées ; il en résulte la formation de sorte de grappes plus ou moins étagées [103,104]. Comme les points de ramification ne sont pas distribués au hasard mais regroupés, la disposition des grappes est régulière. Une association peut ainsi intervenir entre des ramifications appartenant à des molécules différentes. L'organisation est alors ordonnée sous forme cristalline.

1.4 Morphologie des grains d'amidon

A l'état natif, l'amidon se présente sous forme de granule. L'origine botanique détermine la taille (1 à 100 μm), la morphologie (sphérique, lenticulaire...), la composition (amylose/amylopectine) et la position du hile (départ de croissance du grain) des granules d'amidon (figure III.4) [105].

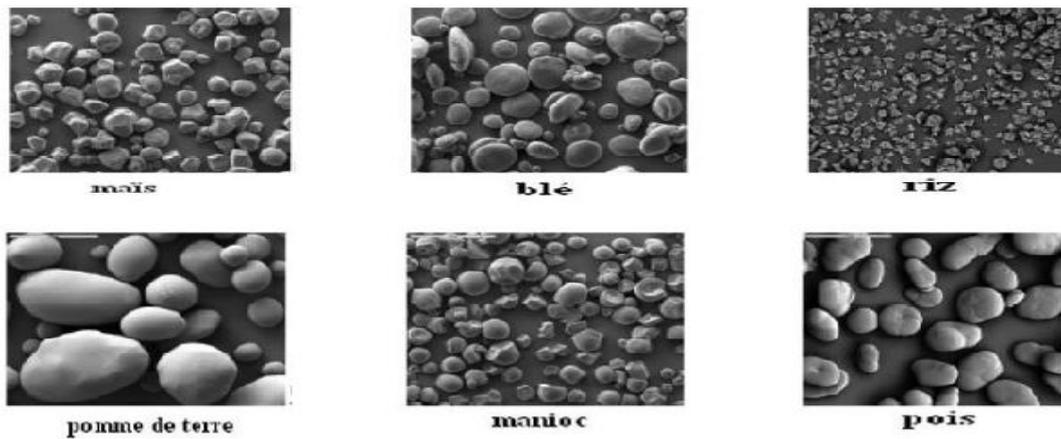


Figure III.3: Grains de différents amidons observés en MEB (grossissement x 280) [106]

Les granules d'amidon sont organisés macroscopiquement en anneaux (Figure III.4), avec des alternances d'anneaux cristallins et d'anneaux amorphes [107]. Les zones amorphes sont composées d'amylose libre, et d'eau liée [108]. Les zones cristallines sont constituées uniquement d'amylopectine. L'organisation dépend donc de la manière dont sont associées les molécules d'amylose et d'amylopectine.

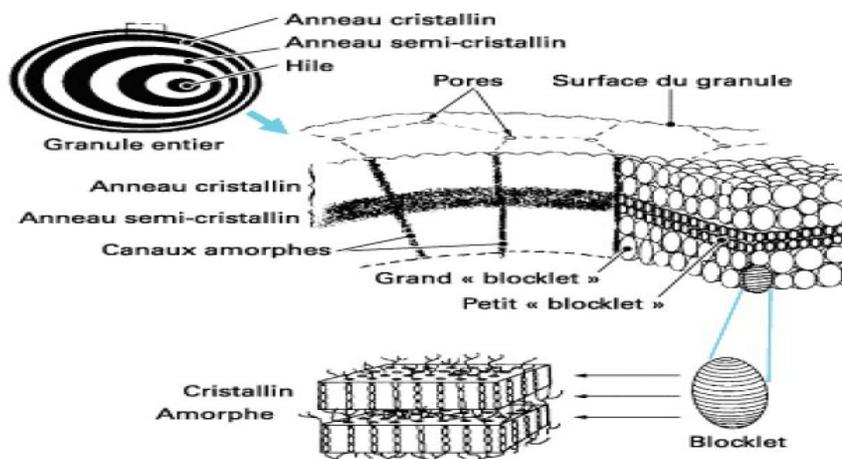


Figure III.4 : La structure du grain d'amidon à différents niveaux d'organisation [109]

1.5 Propriétés physico-chimiques de l'amidon

1.5.1 Propriétés physiques

L'amidon a, comme tout produit, des propriétés physiques qui lui sont propres.

Plusieurs facteurs entrent en jeu :

- Influence de la température : l'amidon est insoluble dans l'eau. Il forme, en revanche à chaud (70°C) une solution colloïdale qui épaisse en donnant un gel communément appelé empois.

- Température de gélification : la gélification commence graduellement à partir de 50°C mais est effective ensuite à une température dépendante de l'agitation moléculaire, de la grosseur des grains, de la nature de l'amidon, de l'eau employée et de la concentration en amidon.
- Effet stabilisant : l'épaississement ayant lieu à une température inférieure à celle de la coagulation du jaune d'oeuf, les crèmes aux oeufs contenant de l'amidon peuvent être portées à ébullition [110].

1.5.2 Propriétés chimiques

Les amidons sont influencés par trois types d'action : thermique, chimique, Enzymatique.

- Action thermique : elle change la couleur et le goût de l'amidon par dextrinisation.
- Action chimique et enzymatique : les acides entraînent une hydrolyse partielle de

L'amidon qui conduit à la formation de dextrine. Le gel formé est moins épais. Cette hydrolyse est accélérée par une augmentation de température. L'amidon peut subir aussi l'action d'enzymes comme des enzymes végétales, ou animales (amylase) ou microbiennes [110].

1.6 Elaboration des matériaux à base d'amidon

1.6.1 Gélatinisation

La première étape de mise en œuvre d'un matériau à base d'amidon est la gélatinisation ou déstructuration de la partie semi-cristalline des grains d'amidon. Elle s'obtient sous excès d'eau (>50%) et pour des températures supérieures à 60°C. La gélatinisation peut également être obtenue en jouant sur la variable pression [111]. La gélatinisation est définie en trois étapes (Figure III.5): la sorption (gonflement du grain), l'empesage (gélatinisation du grain) et la dispersion (solubilisation).

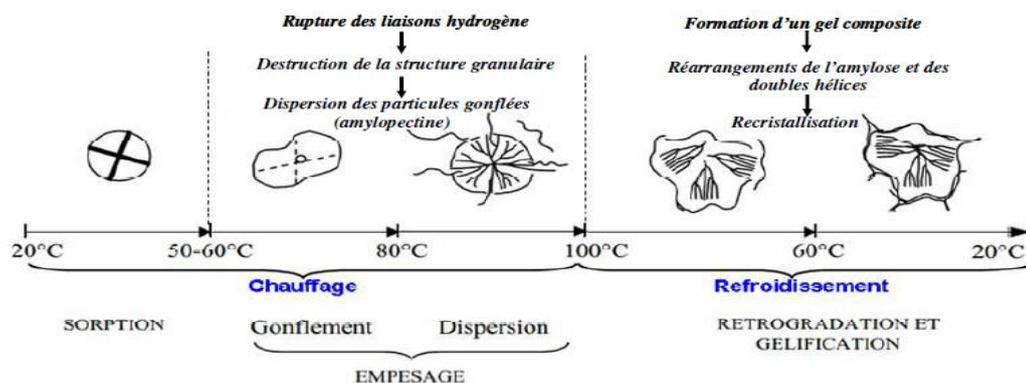


Figure III.5 : Gélatinisation et rétrogradation de l'amidon [112]

Selon l'espèce botanique et le type cristallin de l'amidon natif, les conditions de gélatinisation diffèrent [113] :

- Amidon de blé: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = [50-80]^{\circ}\text{C}$
- Amidon de pomme de terre: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = 55^{\circ}\text{C} - 78^{\circ}\text{C}$.
- Maïs cireux: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = (64^{\circ}\text{C} - 82^{\circ}\text{C})$
- Amylomaïs: $T^{\circ}_{\text{gélatinisation}} = (66^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C})$.

1.6.2 Plastification

- **Principe** : La plastification consiste à améliorer la ductilité du matériau (allongement à la rupture) et plus généralement son comportement face à une sollicitation mécanique. D'un point de vue thermodynamique, la plastification diminue la température de transition vitreuse du matériau.
- **Type de plastifiants** : Les plastifiants doivent avoir une bonne solubilité et une bonne mobilité avec le polymère à plastifier. L'amidon étant un matériau polaire à travers ses groupements hydroxyles, l'eau est ainsi son meilleur plastifiant. Les matériaux à base d'amidon sont plastifiés à l'aide de composés non-volatils qui permettent de fixer un degré minimum de plastification. Les principaux plastifiants étudiés sont les suivants:
 - Les sucres : xylitol, fructose, glucose (Mathew et al. 2002; Zhang et al. 2006)
 - Les polyols : glycérol, glycols, sorbitol, maltitol, etc... (Lourdin et al. 1997; Mali et al. 2005; Talja et al. 2007)
 - L'urée, acétamide, formamide (Ma et al. 2005; Huang et al. 2006)
 - Les acides aminés (Stein et al. 1999)

1.6.3 Mise en forme des matériaux

Les techniques de mises en oeuvres des matériaux à bases d'amidon comme l'extrusion, l'injection, le casting, sont identiques aux techniques utilisées dans le domaine des polymères traditionnels. Néanmoins la mise en oeuvre des matériaux à base d'amidon est bien plus compliquée et difficile à contrôler du fait de ses propriétés particulières: haute viscosité, hydrophilie, rétrogradation, etc.

1.6.3.1 Le procédé d'extrusion

L'extrusion est une technique classique de transformation et de mise en oeuvre des polymères synthétiques. Appliquée à l'amidon, elle provoque la perte de la structure

granulaire de l'amidon à travers le traitement thermomécanique et permet d'obtenir un matériau amorphe.

1.6.3.2 Le casting

Le phénomène de gélatinisation de l'amidon à température et en présence d'excès d'eau permet l'obtention de films par casting aqueux. Les films sont obtenus à partir de suspensions aqueuses de 1 à 6% d'amidon natif et selon deux techniques principales :

- En réacteur de type Brabender sous pression atmosphérique par traitement thermomécanique à 90-95°C [114] avec suivi du couple mécanique de mélange.
- En réacteur haute pression : chauffage sous pression et sous atmosphère inerte à 120-140°C [115-117].

La solution obtenue est ensuite coulée dans un moule anti-adhérent et laissée à température ambiante ou à température plus élevée (prévention de la recristallisation) pour évaporer le solvant plus ou moins rapidement.

1.7 Utilisations de l'amidon

Les propriétés des amidons sont également très larges, donc les applications nombreuses. L'industrie alimentaire principalement, mais aussi les industries papetières, textiles, cosmétiques et pharmaceutiques notamment, sont autant d'importantes consommatrices de ce biopolymère qui constitue une matière première naturelle abondante et renouvelable.

1.7.1 Industrie alimentaire

L'amidon est un produit comestible. Son utilisation dans les nombreux produits alimentaires draine une part importante de la production mondiale d'amidon [118,119]. L'amidon est très utilisé comme épaississant alimentaire tant au plan domestique qu'industriel. En effet, son pouvoir de gélification entraîne une augmentation de la viscosité du milieu.

1.7.2 Industrie pharmaceutique

L'amidon natif et modifié trouve son importance dans plusieurs applications pharmaceutiques. Beaucoup de comprimés médicaux ne contiennent qu'une très faible dose de principe actif. Afin de les rendre suffisamment gros pour être manipulés facilement. Le principe actif est adsorbé (ou mélangé) sur une quantité relativement importante d'un agent de remplissage qui est souvent l'amidon. Cet amidon joue également le rôle de liant, de désintégrant et de lubrifiant dans ces comprimés [120]. Des composés dérivés d'amidon

modifié sont aussi utilisés dans les traitements des ulcères gastriques (sulfate d'amylose) et comme agent antibactérien (complexe iode-amylose) [119]. Grâce à sa biocompatibilité avec la peau, la poussière d'amidon est utilisée depuis plusieurs années comme anti-adhésif sur les gants chirurgicaux pour réduire la friction entre les mains et le latex [121].

1.7.3 Industrie des pâtes et papier

L'amidon modifié est utilisé sous forme gélatinisée ou cuite pour atteindre les performances voulues dans l'industrie des pâtes et papiers. Les familles d'amidons modifiés qui sont utilisées sont les suivantes: dérivés d'amidon estérifiés; dérivés d'amidon acétatifiés, amidons cationiques et amidons oxydés [118,119]. Ces amidons sont utilisés dans plusieurs étapes du processus de fabrication de la feuille de papier. La plus grande partie l'est cependant après la formation et le séchage de la feuille.

1.8 Le vieillissement des matériaux à base d'amidon

En plus du taux de plastifiant utilisé, les propriétés mécaniques des matériaux à base d'amidon sont influencées par les conditions de stockage. Trois facteurs sont susceptibles de provoquer des modifications au niveau de la structure de l'amidon:

- La température
- Le temps
- L'humidité relative du conditionnement

L'amidon peut subir deux types de vieillissement en fonction de la température de stockage :

- Vieillissement physique ;
- Vieillissement par rétrogradation.

Plusieurs auteurs ont montré que le vieillissement physique pour des matériaux à base d'amidon se produit à des températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g) contrairement à la rétrogradation qui est observée à des températures supérieures à la T_g [122]. Selon [123], le phénomène de vieillissement physique de l'amidon est le même que celui observé dans le cas des polymères d'origine synthétique.

Partie expérimentale

Chapitre I

Elaboration et caractérisation d'un film composite

1.1 introduction

Ce chapitre a pour but de présenter le matériau utilisé pour l'élaboration d'un film composite à partir d'un résidu de l'agriculture (écorces de grenade). On Commençant par préparation, traitement et caractérisation des fibres par la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge (IR) ensuite on fait la synthèse des différentes formulations. En fin on examine l'effet de la masse du renfort sur le comportement de composite vis -à -vis la dégradation thermique et l'absorption de l'eau.

1.2 Matériel et méthode

1.2.1 Matériels utilisés

L'ensemble de matériels, verreries et réactif sont représenter dans te tableau ci-après

Tableau I.1 : Matériel et produits chimiques

Appareillages	Verrerie	Solutions et réactifs
Agitateur magnétique	Fioles jaugées	Glycérol HCl (0,1M) NaOH (0,1M) L'amidon de mais NaCl (1g/l)
Bain marie	Verres de montre	
Balance	Entonnoirs.	
Bec bunsen	Erlenmeyer (500ml)	
Etuve	Pipettes graduées	
Barreau aimanté	Pipettes pasteur	
Broyeur à couteaux	Des flacons	
	Bêcher	

1.3 Préparation de fibre de grenade

1.3.1 Lavage

Les écores de grenade ont été lavées par l'eau de robinet afin d'éliminer le maximum des impuretés, puis trempées dans une eau chaude pendant 20min. Afin d'éliminer partiellement la gomme à la surface des écorces et améliorer le processus de broyage.

1.3.2 Séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé jusqu'à masse constante au moyen d'une étuve, à 50°C pendant 24h.

I.3.3 Broyage

Les écorces de grenade sont broyées à l'aide d'un broyeur à couteaux (modèle SM100). Le matériau broyé a été tamisé à un diamètre 0,25 mm.



Ecorce de grenade



Lavage



Séchage à 50°C



Broyage



Poudre de grenade

Figure I.1 : Préparation des fibres de grenade

1.3.4 Traitement chimique de la farine

Dans un bécher on introduit 20g de fibre et 250ml de NaOH à 5%. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 1h, ensuite le mélange est filtré, rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée contenant 10^{-2} mol/L d'acide acétique afin de neutraliser l'excès de soude. Les fibres sont enfin lavées avec l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Après filtration la farine a été séchée à 50°C pendant 24h [124].



Figure I.2 : Montage expérimentale de Traitement des fibres

1.4 Caractérisation des fibres de grenade

1.4.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectrométrie infrarouge permet de déterminer la nature chimique d'un produit par identification de bandes d'absorption caractéristiques sur un spectre infrarouge. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration (déformation, élongation) d'une liaison chimique interatomique, ionique ou entre groupements fonctionnels. La comparaison entre rayonnement incident et transmis (ou absorbé) à travers l'échantillon permet alors de déterminer les principales fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type ALPHA-P BRUKER. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$.

Les spectres des fibres traitées et non traité sont présentés ci-dessous :

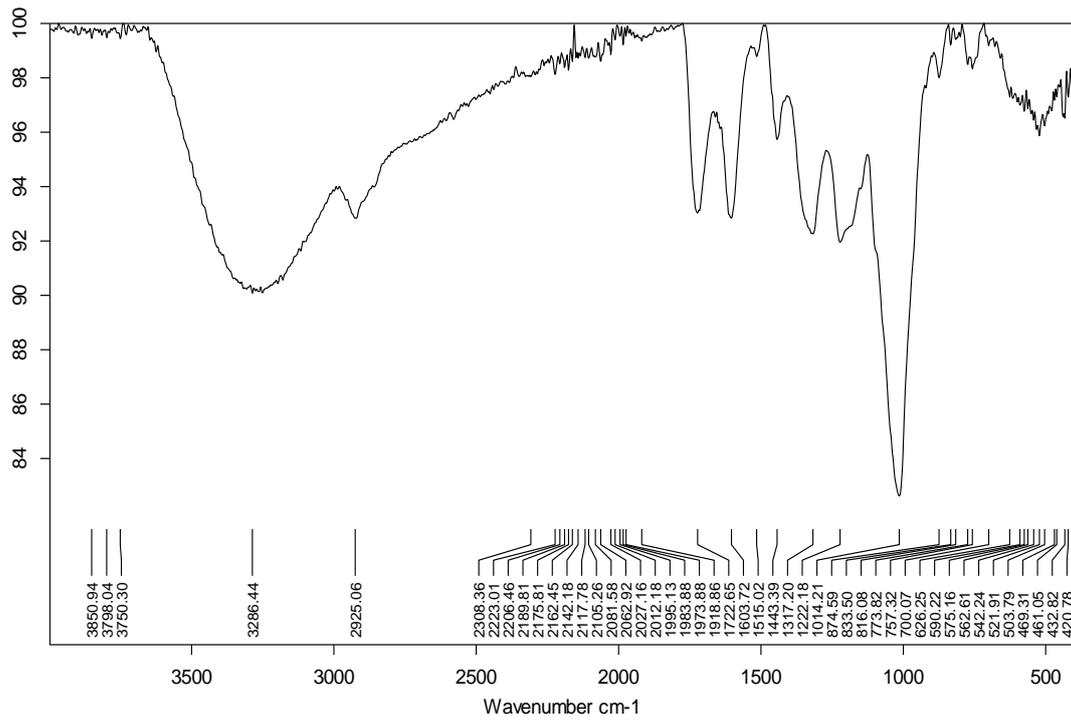


Figure I.3 : Spectre IR des fibres de grenade non traitée

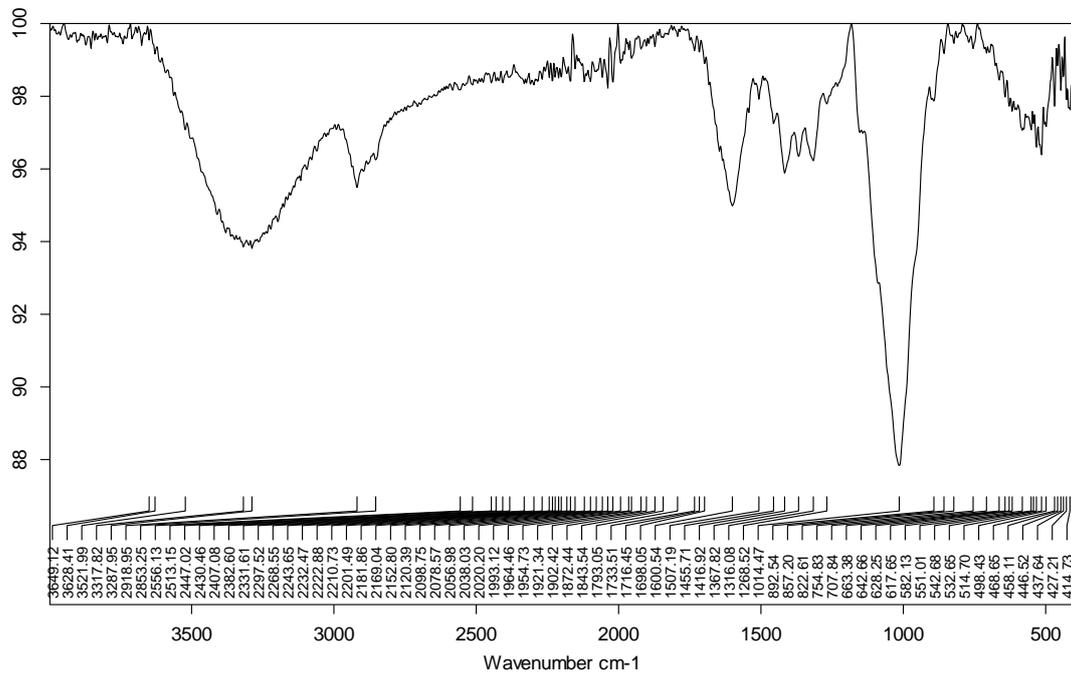


Figure I.4 : Spectre IR des fibres de grenade traitée

1.4.1.1 Interprétation des résultats

➤ le spectre de fibre non traité

On observe une large bande à 3286 cm^{-1} de groupement hydroxyle OH de la cellulose, Une bande d'intensité moyenne vers 2925 cm^{-1} traduit les vibrations d'élongation des liaisons C-H du groupe -CH et -CH₂ des segments de la cellulose, la lignine et les hémicelluloses. On remarque aussi une bande d'absorption centrée à 1722 cm^{-1} , associée aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles C=O des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses ou pectines se trouvant dans la farine de grenade.

La bande d'absorption à 1603 cm^{-1} assigné à la déformation (H-O-H) de l'eau absorbée par la fibre par suite à son caractère hydrophile très prononcé.

Les bandes d'absorption se trouvant entre 1443 et à 1317 cm^{-1} sont essentiellement dues aux vibrations de déformation dans le plan des groupements -CH₂ et -CH₃, contenus dans les structures de la lignine et l'hémicellulose.

La bande se trouvant à 1014 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison C-O dans la cellulose et l'hémicellulose.

On note également 'une bande d'absorption à 1515 cm^{-1} qui traduit la vibration de déformation de C=C du cycle aromatique présent dans la structure de la lignine.

Il y a aussi une bande d'absorption située à 874 cm^{-1} qui peut être attribuée à la liaison de vibration déformation $\delta_{\text{C-H}}$ aromatique).

➤ le spectre de fibre traité

On observe une réduction de l'intensité de la bande à 3286 cm^{-1} correspondant aux groupements OH de la cellulose, cette réduction est due à la diminution du caractère hydrophile des fibres.

On remarque une décroissance signalée pour le pic 1014 cm^{-1} associée à la vibration des liaisons C-OH présents dans la cellulose et l'hémicellulose.

Nous constatons pour le spectre infrarouge de grenade traité qui il y a une disparition du pic 1722 cm^{-1} de groupe carbonyle associée aux substances d'hémicelluloses ou lignines, ce la est du a une solubilisation quasi-totale de la lignine et des hémicelluloses en milieu alcalin.

Diminution des bandes d'absorption situées à 1222 et 1443 cm^{-1} attribuée aux groupements C-O et aux groupements (CH₂-OH) de la lignine.

On note une diminution des bandes 2918cm^{-1} , 1600 cm^{-1} et 1507 cm^{-1} associée aux substances lignines, hémicelluloses celluloses ou pectines.

I.4.2 Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristalline et amorphe présentes dans un solide, cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaitront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

On analyse l'échantillon par diffraction des rayons X, à l'aide d'un diffractomètre son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg [125]: $\lambda = 2d \sin \theta$ (I.1)

Où :

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.54181\text{Å}$).

d : La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant.

Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 10° et 80° .

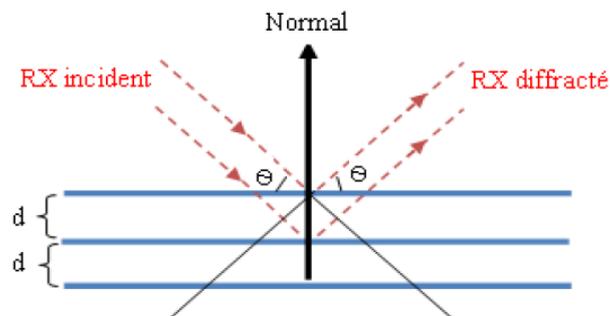


Figure I.5 : Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl)

Les résultats de diffraction des rayons X des matériaux bruts et traitée sont représentés sur les figures suivantes :

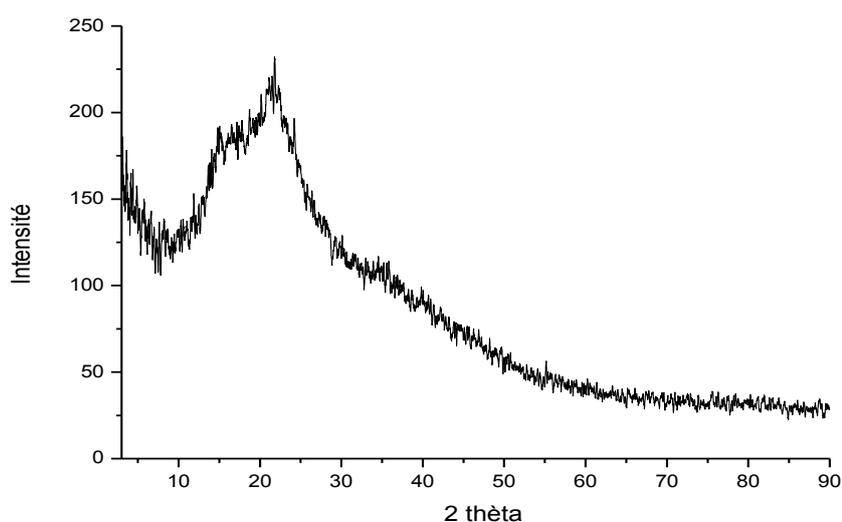


Figure I.6 : Diagrammes de diffraction des rayons X des fibres de grenade non traité

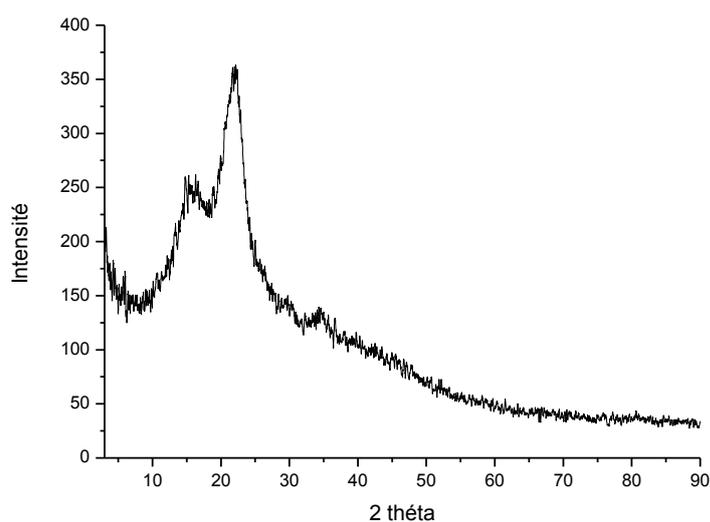


Figure I.7 : Diagrammes de diffraction des rayons X des fibres de grenade traitée

1.4.2.1 Interprétation des résultats

On observe sur la figure I.6 que, les fibres de grenade bruts montre un pic majeur situé à $2\theta = 27^\circ$ qui est attribué à la présence de la cellulose native. Alors que pour les fibres de grenade traitées avec 5% de NaOH, montre l'apparition de plusieurs pics sur le diffractogramme vers $2\theta = 14^\circ, 16^\circ, 22^\circ$ et 27° qui est attribué à la présence de la cellulose native, ceci peut être expliqué par la réduction de la quantité de matériaux amorphe présent dans la poudre de grenade traitée (hémicellulose, graisses et cires).

1.5 Elaboration des films composites

1.5.1 Mode opératoire

La préparation des films à base d'amidon a été réalisée par la méthode de casting. Une masse d'amidon de maïs de 2.5g et 3ml de glycérol sont dispersées dans 50 ml de l'eau distillée sous agitation à température 80°C dans un bain marie, 3 ml de HCl ont été ensuite ajoutés, dans la suite différentes masses de fibre (0.25, 0.5 et 0.75g) ont été ajoutées. Les solutions filmogènes sont laissées agitées pendant 45min jusqu'à ce que les mélanges deviennent translucides. Vers la fin du chauffage, une quantité de 3 ml de NaOH a été ajoutée pour neutraliser l'acide et diminuer la viscosité des mélanges. Ces derniers sont ensuite refroidis, coulés dans des boîtes pétries puis séchés dans une étuve à 35°C pendant 48h. Les films ont été démoulés après leur refroidissement à température ambiante. La composition des différents films composites élaborés (F1, F2 et F3) a été reportée sur le tableau I.2

Tableau I.2: Composition des différents films préparés

Films	Amidon(g)	Glycerol(ml)	HCl(ml)	NaOH(ml)	Fibre(g)
F1	2.5	3	3	3	0.25
F2	2.5	3	3	3	0.5
F3	2.5	3	3	3	0.75

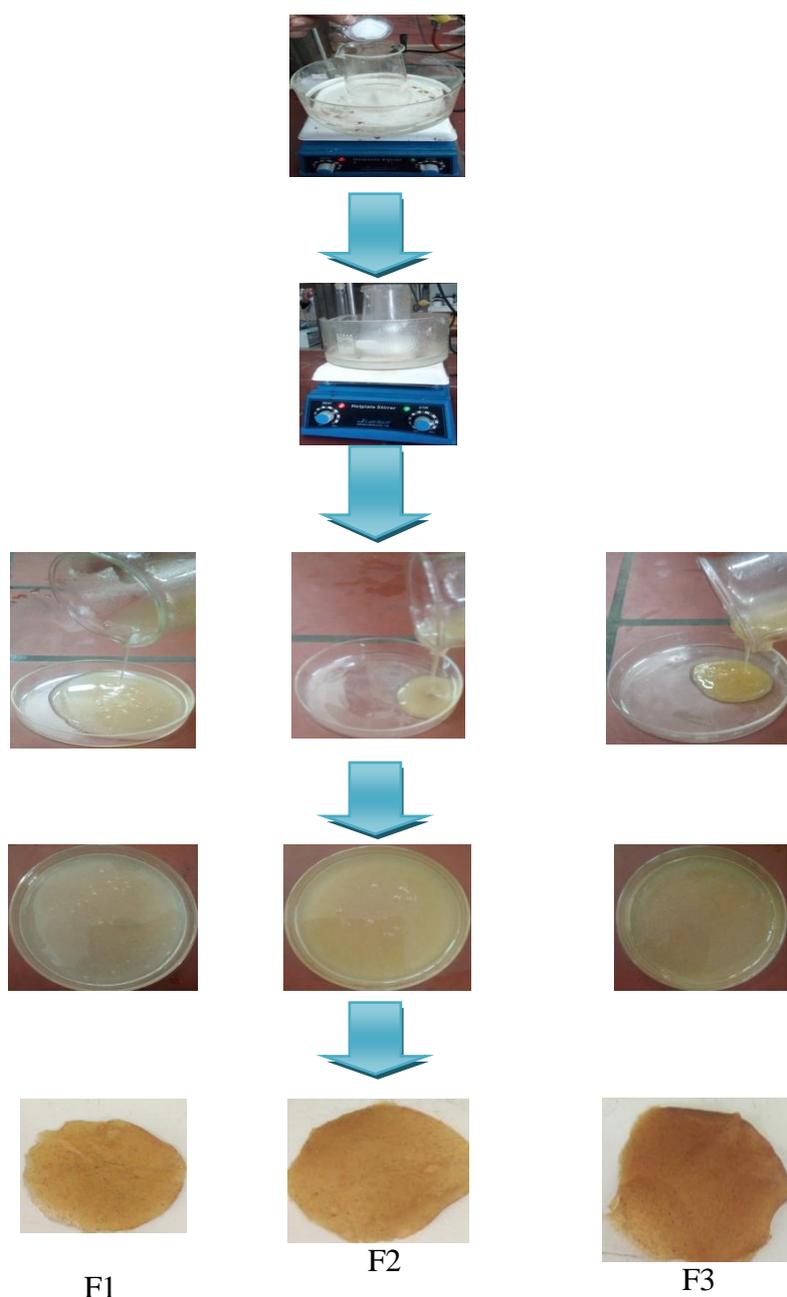


Figure I.8: Synthèse des films composites

1.5.2 Caractérisation des films par spectroscopie d'absorption infrarouge

L'analyse des films par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée au laboratoire des polymères de l'Université d'Oran, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface des films d'amidon/ fibre de grenade.

Les spectres Infrarouge obtenus sont présentés ci-dessous :

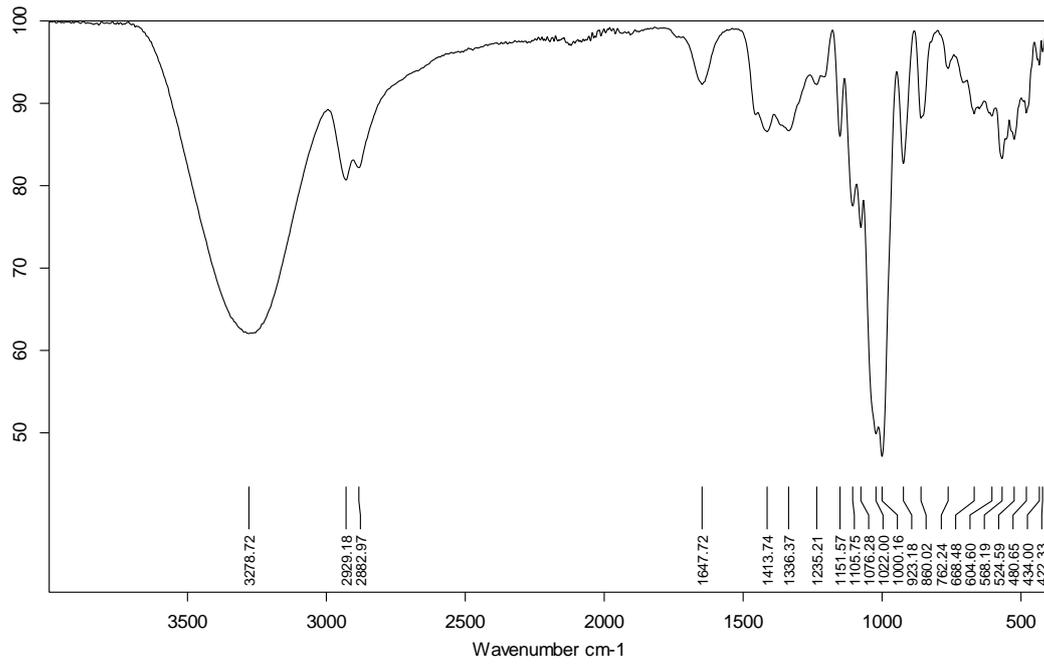


Figure I.9 : Spectre IR du film F1

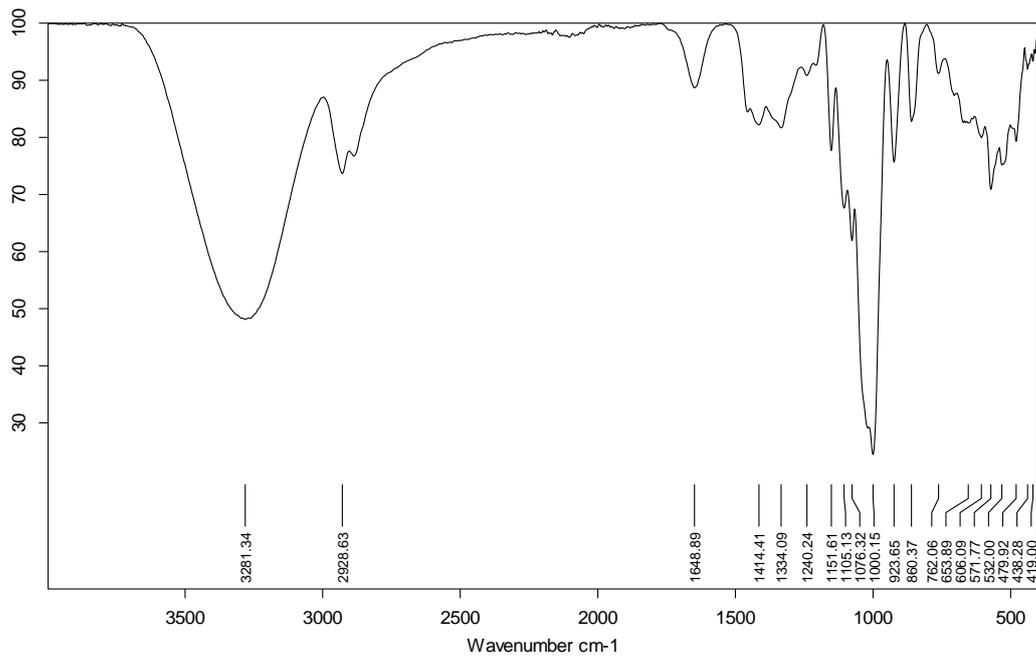


Figure I.10 : Spectre IR du film F2

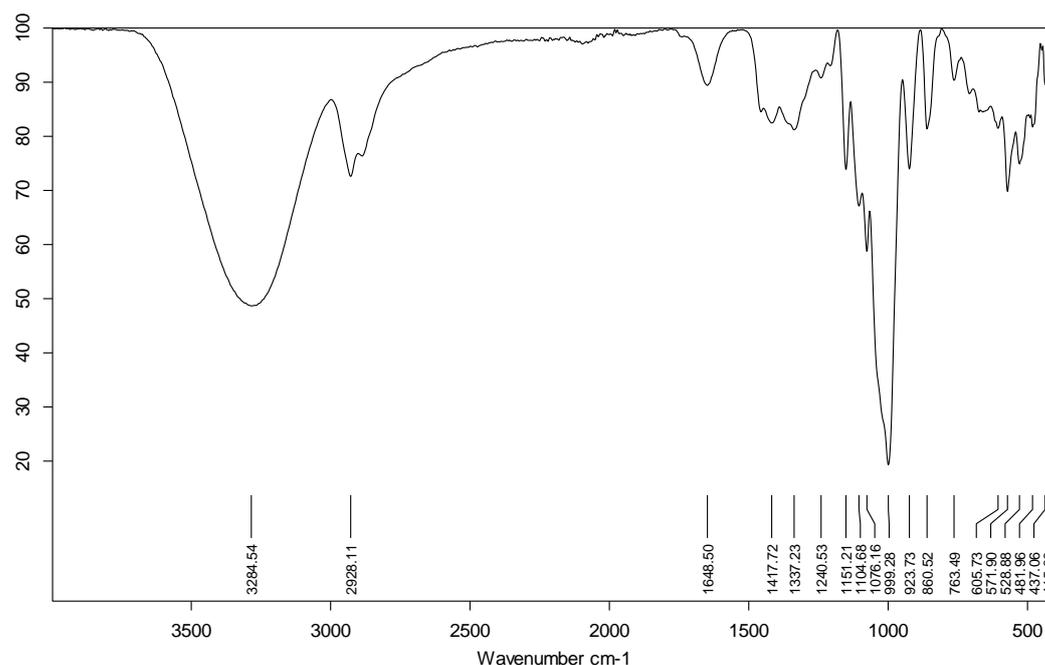


Figure I.11 : Spectre IR du film F3

1.5.2.1 Interprétation des résultats

On remarque que les spectres IR obtenus sont presque identiques pour tous les échantillons étudiés. Les principales bandes d'absorption infrarouge des trois films sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.3 : Principales bandes d'absorption infrarouge des films

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Structure associée
3281	Vibration de la liaison OH présente dans l'amidon, glycérol et les fibres.
2928	Vibration élongation ν_{CH_2} présent dans l'amidon et les fibres.
1648	Vibration des liaisons O-H correspondant à l'eau liée contenue dans la matrice
1414 à 1334	Vibrations de déformation dans le plan des groupements $-CH_2$ et $-CH_3$, contenus dans les structures des fibres.
1000	Vibration d'élongation ν_{C-O} ester, présent dans les fibres.
860 à 923	Vibration de déformation ν_{C-H} aromatique présente dans les fibres.

Nous constatons une augmentation de l'intensité des pics des spectres IR des films F2 et F3 ce la peut être expliqué par l'accroissement de taux de renfort dans le matériau

1.6 Essai d'absorption du composite

L'absorption d'eau, qui est une propriété importante pour les matériaux à base d'amidon et de fibres végétales. La première considération importante dans cette étude est la détermination et l'interprétation des cinétiques d'absorption de notre matériau, dans différentes conditions. Pour cela on relèvera la masse des échantillons pendant l'exposition au solvant (immersion) à différents intervalles de temps jusqu'à la stabilisation du poids. Sous l'effet de différents facteurs tel que :

- ✓ La température (16,50,70 et 90 °C) ;
- ✓ La nature de solvant (eau distillée et une solution de NaCl).

Le pourcentage d'absorption d'eau des matériaux a été calculé par la différence de poids entre les échantillons immergés dans l'eau et les échantillons secs à l'aide de l'équation suivante :

$$M(t) = \frac{m(t)-m_s}{m_s} \times 100 \quad (I.2)$$

Où :

$m(t)$: la masse de l'échantillon immergé dans l'eau à l'instant 't' et mesurée à l'air libre

m_s : la masse de l'échantillon sec.

1.6.1 Mode opératoire

Les films plastiques ont été découpés en forme carrée de dimensions (20mm x 20mm) pesées initialement puis immergés dans les deux solvants l'eau distillé et une solution de NaCl(1g/l) à différentes températures contrôlées à l'aide d'une étuve. Pour chaque pesée on fait sortir les échantillons de bêcher à l'aide d'une pince, en éliminant, avec du papier absorbant, les gouttelettes de solvants restantes sur les surfaces.

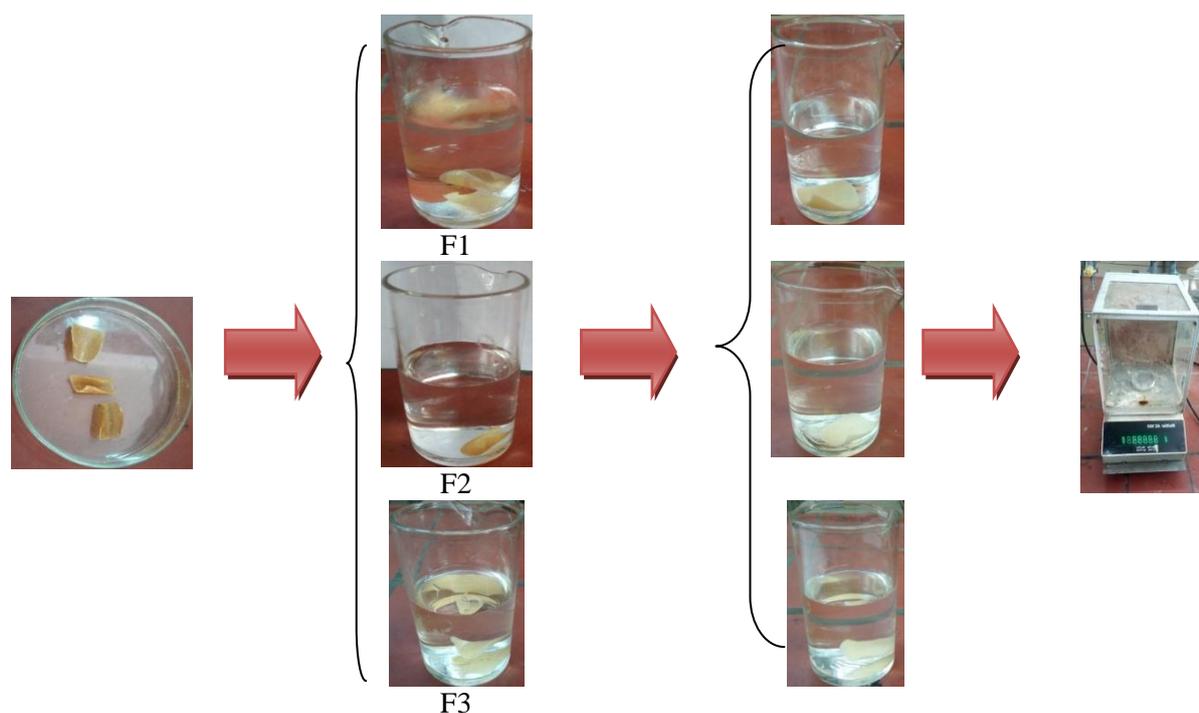


Figure I.12 : Teste de suivi cinétiques d'absorption d'eau par les films

L'influence du taux de renfort et la nature du solvant sur la sorption des composites est illustrée sur les tableaux et les figures suivantes.

Tableau I.4 : Taux d'absorption des films immergés dans l'eau distillée à 14°C

Temps (h)	1	2	3	4	5	6
Mt F1	112	117.02	114	114	106	100
Mt F2	74	90.9	85.4	85.4	81.8	72.7
Mt F3	86.3	107.9	103	103	96.59	65.9

Tableau I.5 : Taux d'absorption des films immergés dans l'eau distillée à 37°C

Temps(h)	1	2	3	4	5	6
Mt F1	71.8	81.6	91.54	95.77	95	95
Mt F2	66.6	72.7	80.3	81.8	90	80
Mt F3	62.2	69.3	70.4	72.4	79.5	76.5

Tableau I.6 : Taux d'absorption des films immergés dans l'eau distillée à 50°C

t(h)	1	2	3	4	5	6
Mt F1	161	181	179	175	168	161.3
Mt F2	137	175	184.4	171	160	144
Mt F3	160	178.2	178.2	185.6	182.6	178

Tableau I.7 : Valeurs des taux d'absorption des films immergées dans l'eau distillée à 70°C

Temps (h)	1	2	3	4	5	6
Mt F1	132.8	150.68	147.9	143.83	138.3	136.98
Mt F2	170.3	181.4	170.37	166.6	161.1	144
Mt F3	87.69	96.92	90.76	90.06	83.07	81.53

Tableau I.8 : Taux d'absorption des films immergés dans solution de NaCl à 14°C

Temps (h)	1	2	3	4	5	6
Mt F1	43.63	45.45	47.27	45.45	36.36	32.72
Mt F2	39.7	41.09	58.9	45.2	36.98	34.24
Mt F3	59.57	63.8	74.48	72.34	55.31	53.19

Tableau I.9 : Taux d'absorption des films immergés dans solution de NaCl à 37°C

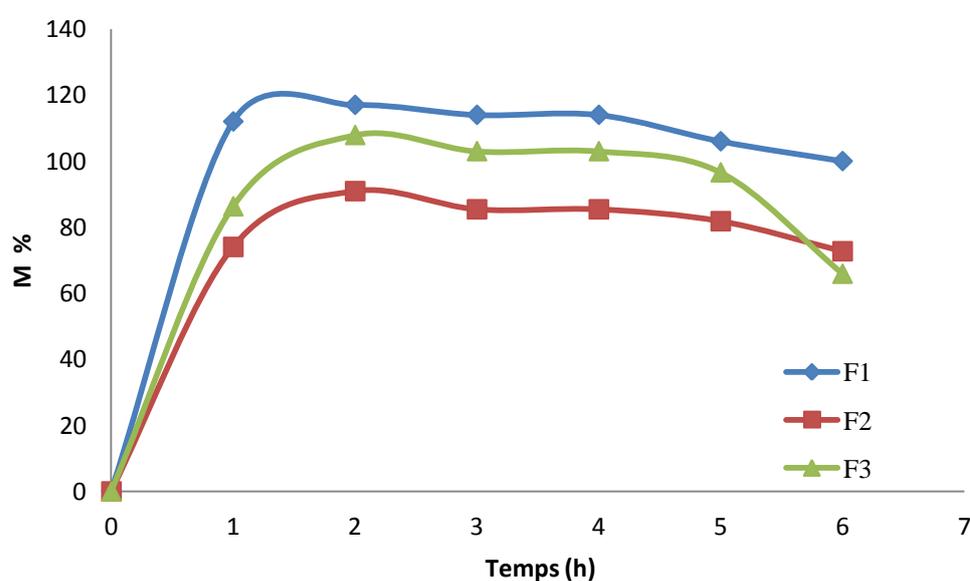
Temps (h)	1	2	3	4	5	6
Mt F1	60.81	62.16	64.86	63.51	48.64	41.89
Mt F2	68.57	75.71	77.14	67	58.57	55.71
Mt F3	71.42	74.02	77.9	75.32	72.72	66.23

Tableau I.10 : Taux d'absorption des films immergés dans solution de NaCl à 50°C

Temps (h)	1	2	3	4	5	6
Mt F1	64.91	77.19	144	184	180	171.9
Mt F2	71.4	79.3	144	158.73	149	138.09
Mt F3	87.14	87.3	108	171	142	138.57

Tableau I.11 : Taux d'absorption des films immergés dans solution de NaCl à 70°C

Temps(h)	1	2	3	4	5	6
Mt F1	148	175	181.2	200	151.5	148
Mt F2	155.7	174.13	184	198.27	191.37	153
Mt F3	90.4	101.5	107	111	109.5	106.3

**Figure I.13** : Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans eau distillée à 14°C

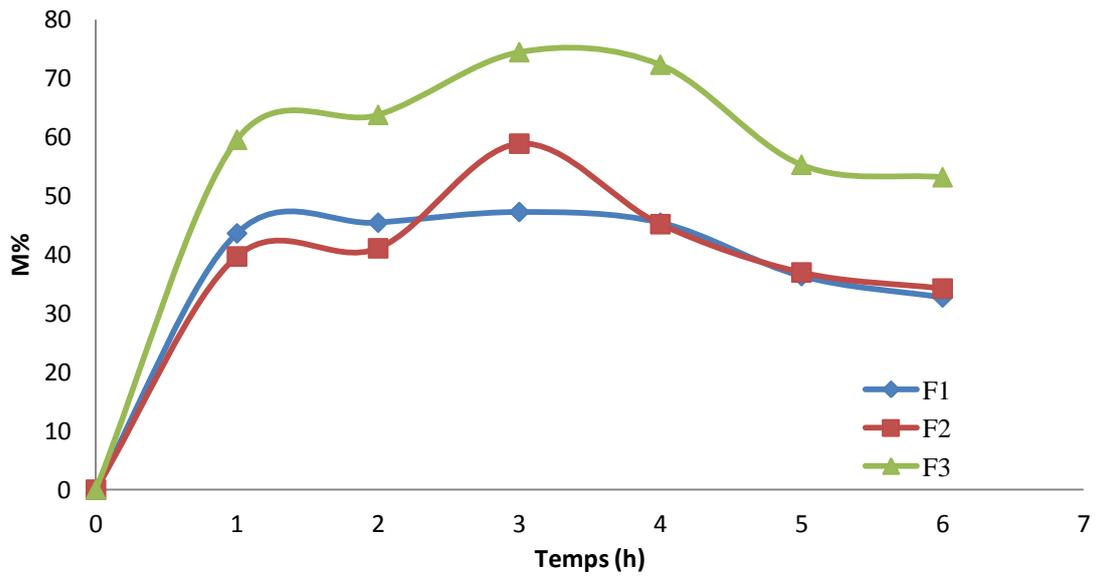


Figure I.14 : Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans NaCl à 14°C

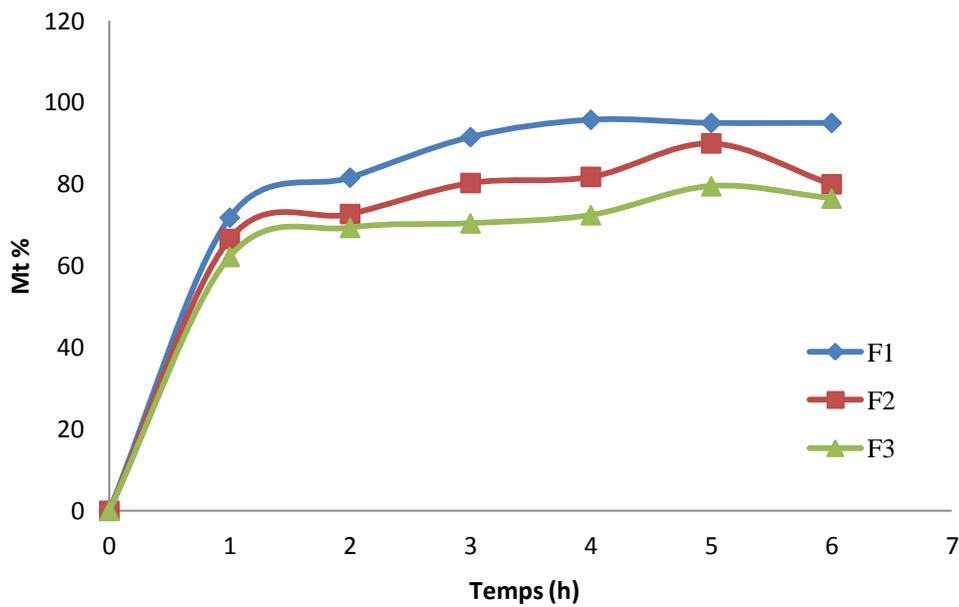


Figure I.15 : Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans l'eau distillée à 37°C

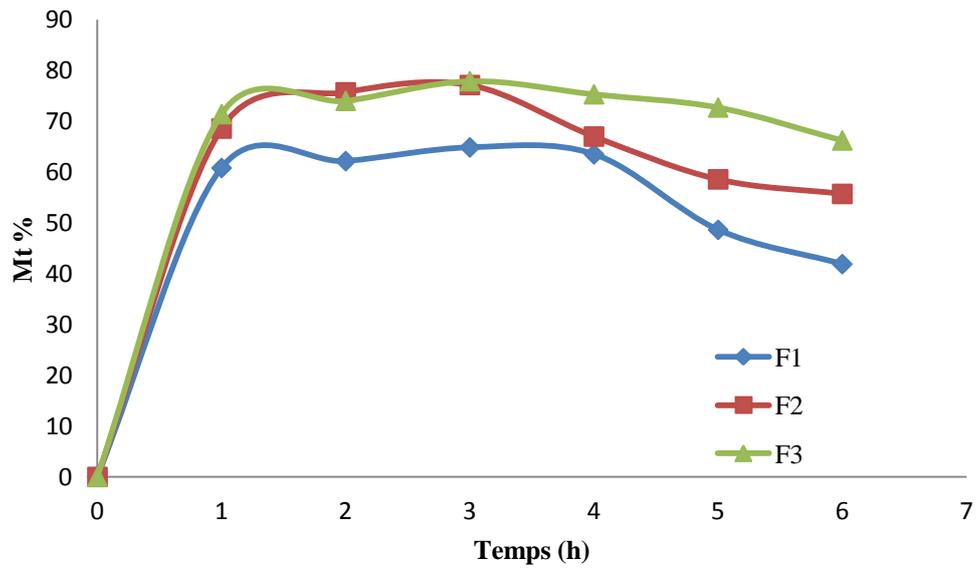


Figure 1.16 : Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans NaCl à 37°C

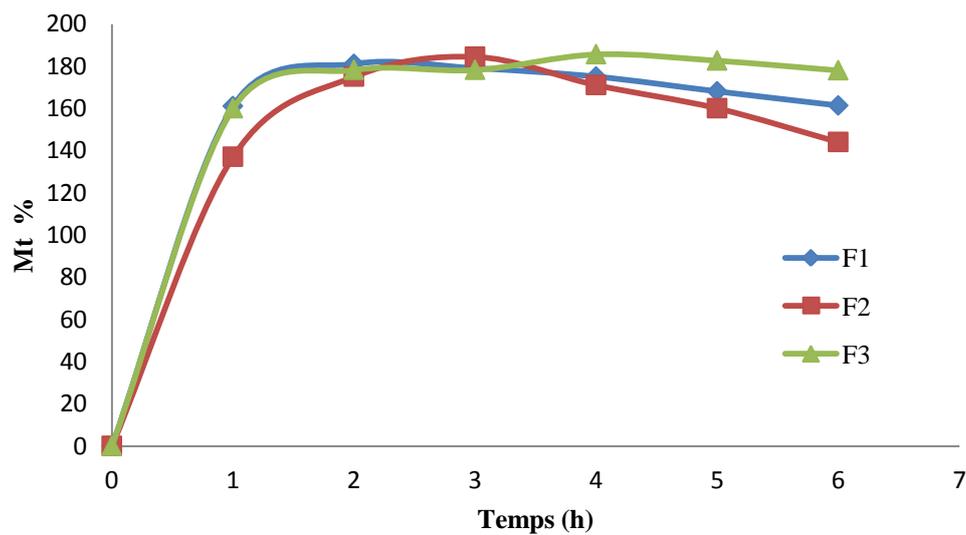


Figure 1.17 : Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans l'eau distillée à 50°C

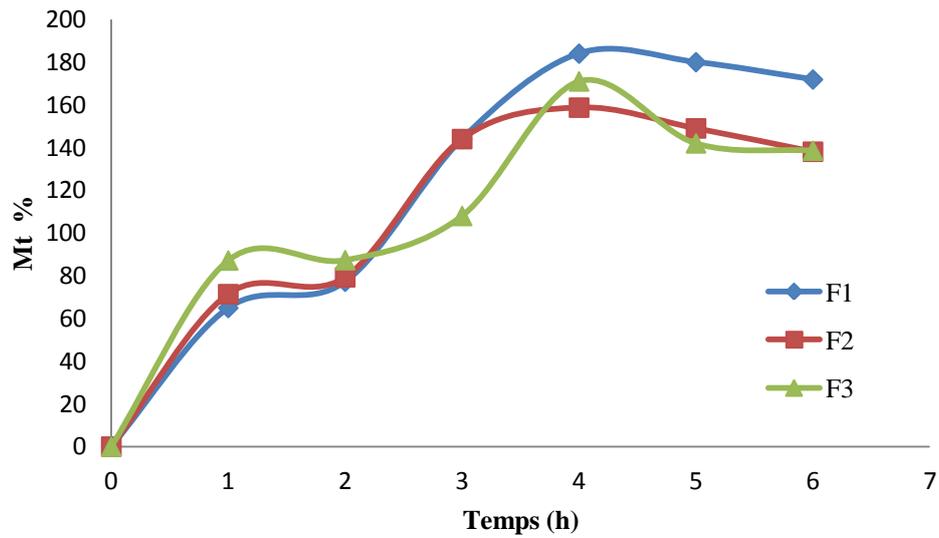


Figure I.18 : Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans NaCl à 50°C

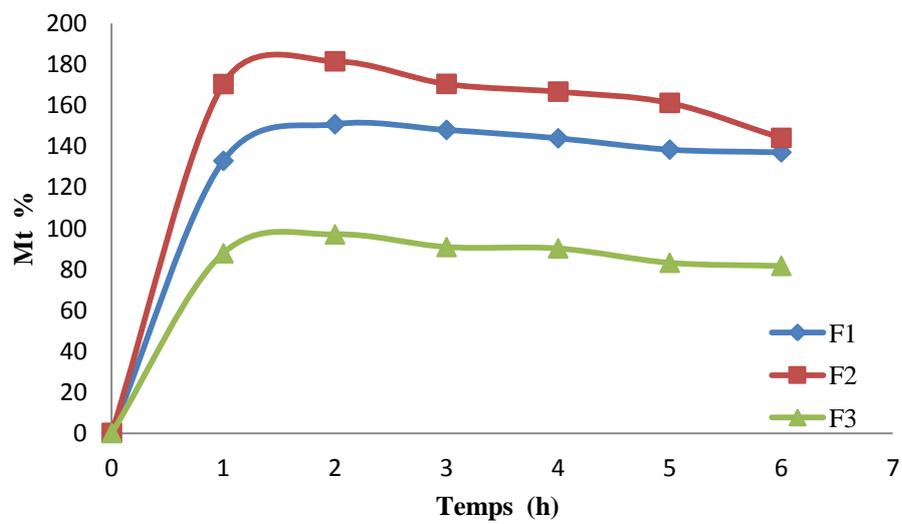


Figure I.19 : Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans L'eau distillée à 70°C

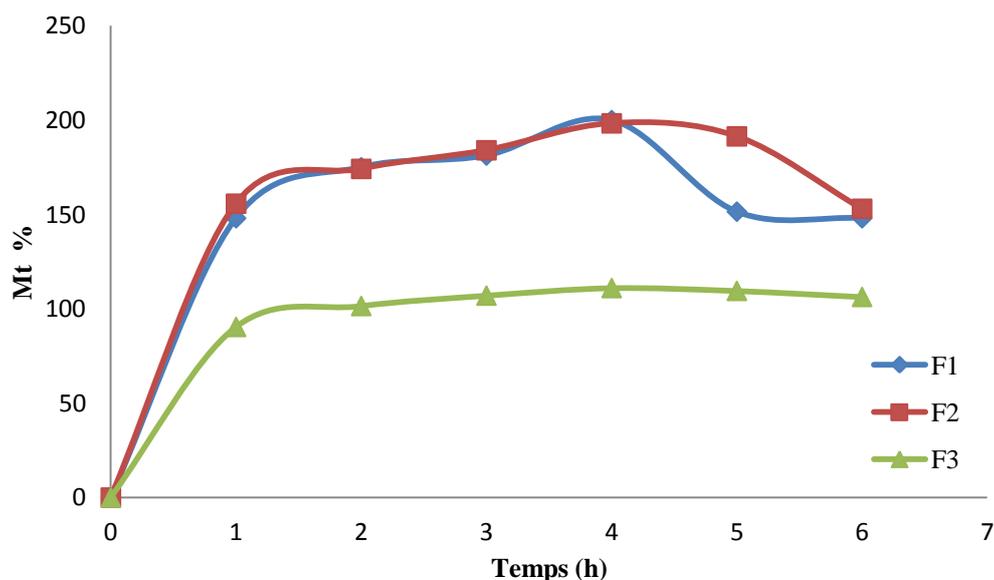


Figure I.20 : Cinétiques d'absorption d'eau des films immergés dans NaCl à 70°C

I.6.2 Discussion des résultats

- ✓ On remarque que l'absorption de l'eau des films est rapide au départ, puis ralentit progressivement jusqu'à saturation puis une diminution de la courbe.
- ✓ On observe que la température a une forte influence sur la cinétique d'absorption. En effet, plus la température est élevée, plus l'absorption initiale est rapide et plus le plateau de saturation est atteint rapidement.
- ✓ On note que le taux d'absorption de film F1 immergé dans l'eau distillée à des températures 14 et 37°C atteint des valeurs maximales durant cette période d'immersion.
- ✓ on constate que le taux d'absorption d'eau augmente avec la durée d'immersion pour l'ensemble des échantillons composites, Ce comportement peut être expliqué par le fait que les fibres de grenade sont très hydrophile grâce aux groupements hydroxyles qu'elle contient, en plus le caractère hydrophile de la matrice
- ✓ On peut conclure que la présence des fibres induit une augmentation de la quantité d'eau absorbée et un accroissement du taux de gonflement.

I.7 Dégradation thermique du composite

I.7.1 Mode opératoire

Les films sont découpés en forme carrée de dimension (2cm×2cm), pesées initialement puis placés dans une étuve réglé à différentes température (70, 90,100 et 120°C) , pendant différents périodes de temps de : 30 ; 60 ; 90 ; 120 ;180 min, après cet intervalles de temps les films sont retirés puis pesées pour évaluer la perte de masse des films, selon la formule suivante :

$$\Delta m = m_i - m_f \quad (I.3)$$

Où :

Δm est la différence relative de masse avant et après le traitement.

m_f : la masse de film à l'instant 't'

m_i : la masse de film initiale.

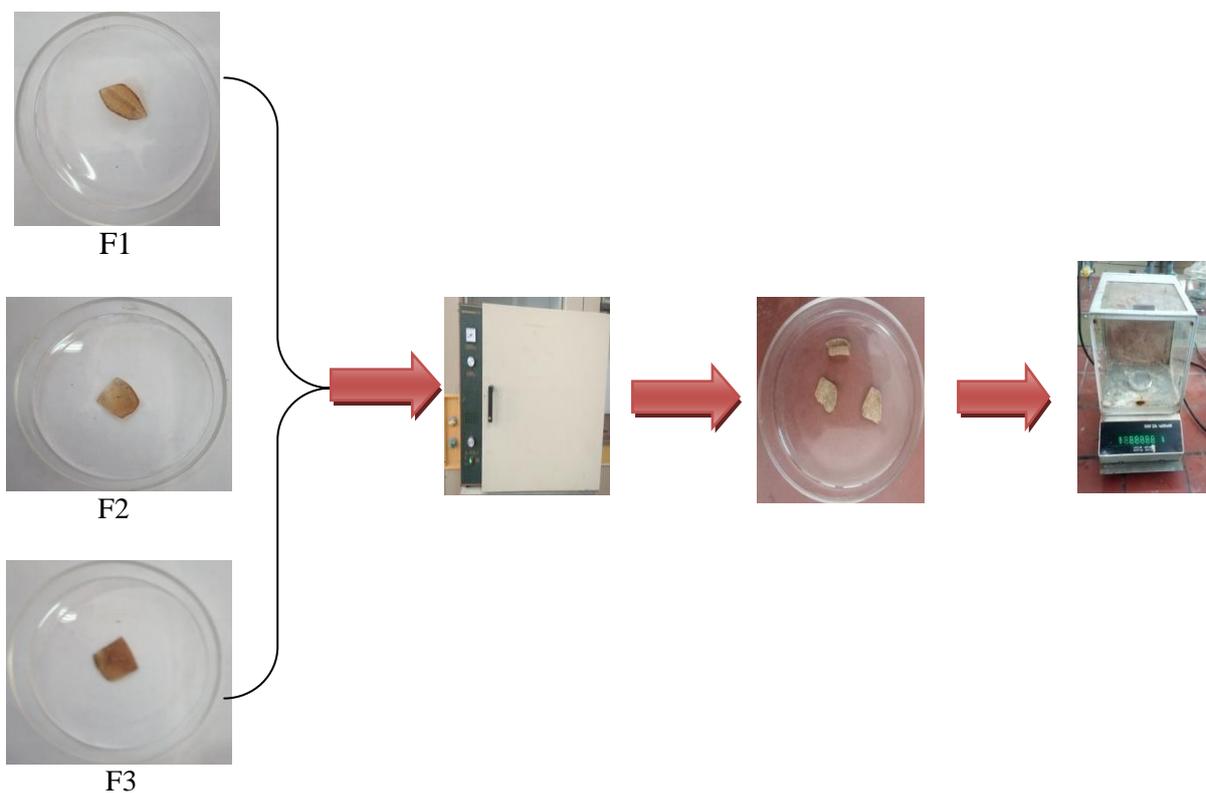


Figure I.21 : Manipulation de dégradation thermique des films

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux et les figures suivantes :

Tableau I.12 : Perte de masse des films à température 70°C

Temps (min)	30	60	90	120	150	180
$\Delta m F1$ (g)	0.08	0.1	0.11	0.12	0.12	0.12
$\Delta m F2$ (g)	0.07	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09
$\Delta m F3$ (g)	0.06	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09

Tableau I.13 : Perte de masse des films à température 90°C

Temps (min)	30	60	90	120	150	180
$\Delta m F1$ (g)	0.066	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08
$\Delta m F2$ (g)	0.059	0.06	0.07	0.07	0.07	0.07
$\Delta m F3$ (g)	0.054	0.064	0.07	0.07	0.07	0.07

Tableau I.14 : Perte de masse des films à température 100°C

Temps (min)	30	60	90	120	150	180
$\Delta m F1$ (g)	0.08	0.1	0.1	0.11	0.11	0.11
$\Delta m F2$ (g)	0.08	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
$\Delta m F3$ (g)	0.07	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08

Tableau I.15 : Perte de masse des films à température 120°C

Temps (min)	30	60	90	120	150	180
$\Delta m F1$ (g)	0.13	0.14	0.15	0.15	0.15	0.15
$\Delta m F2$ (g)	0.09	0.11	0.12	0.12	0.12	0.12
$\Delta m F3$ (g)	0.08	0.1	0.11	0.11	0.11	0.11

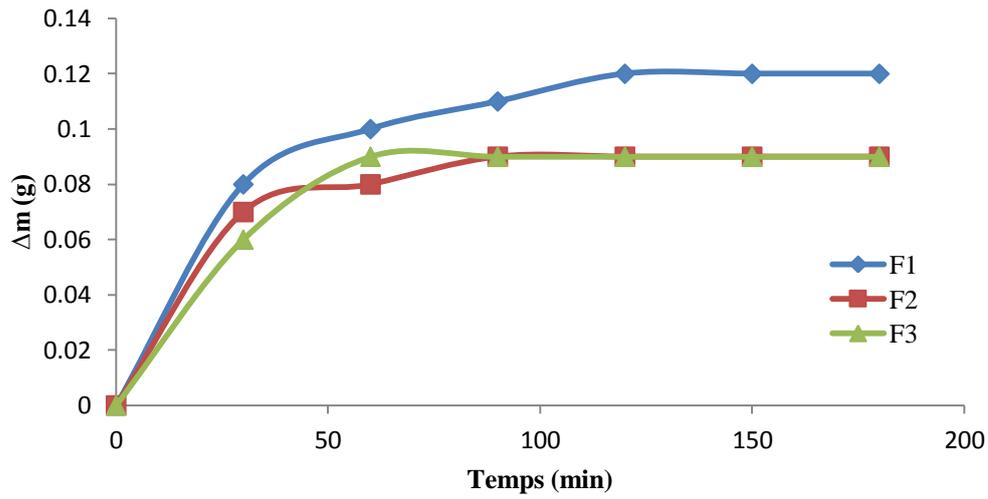


Figure I.22 : Cinétique de la dégradation des films à 70°C

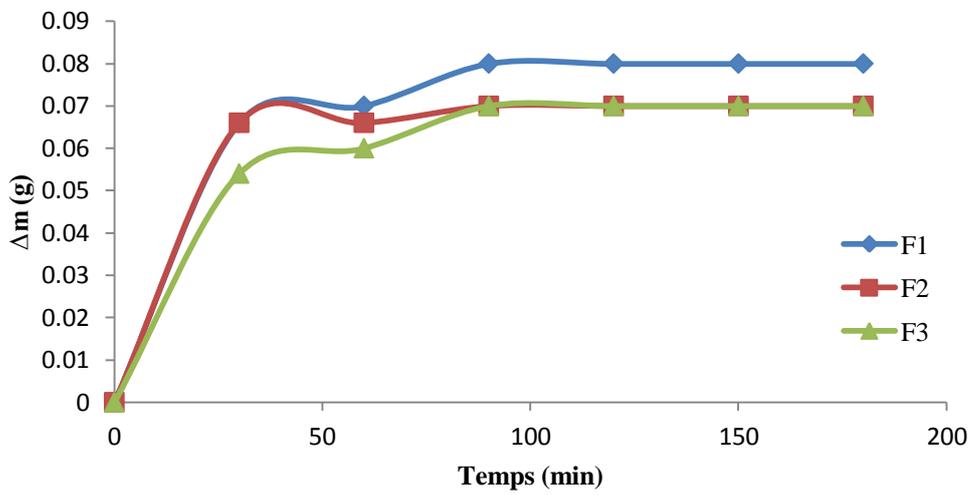


Figure I.23 : Cinétique de la dégradation des films à 90°C

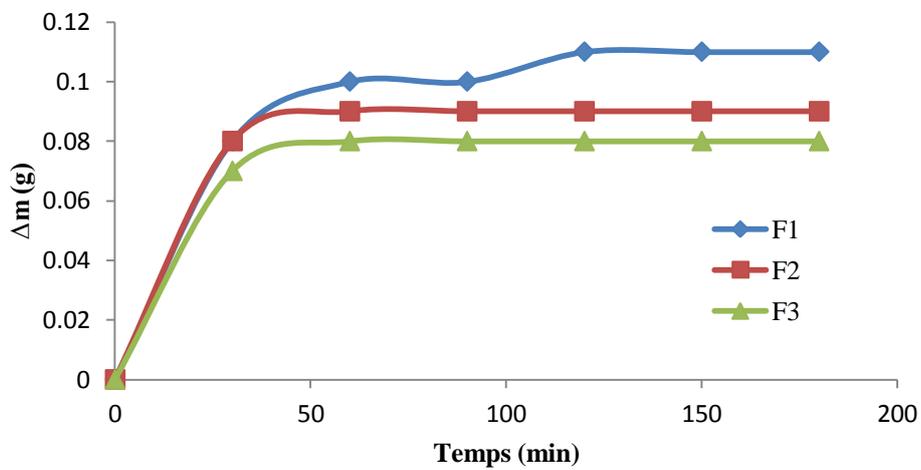


Figure I.24 : Cinétique de la dégradation des films à 100°C

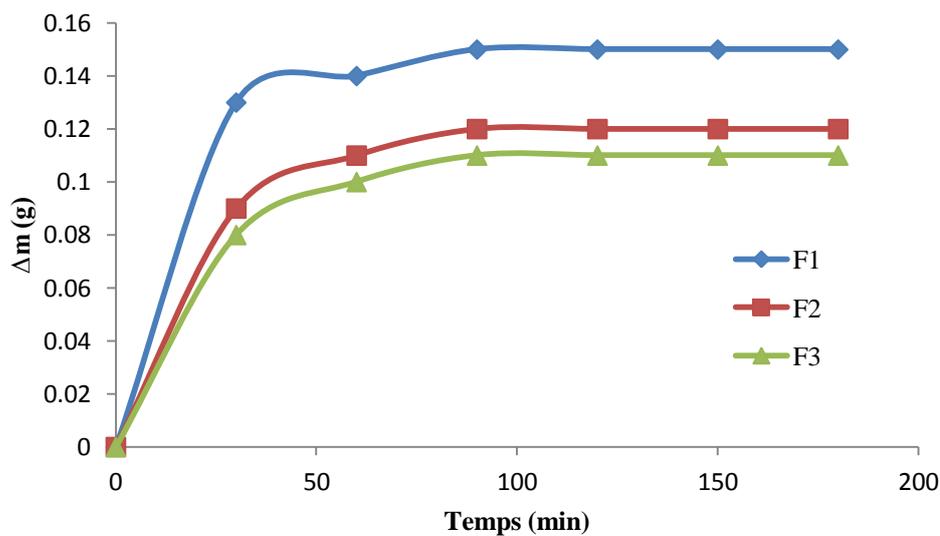


Figure I.25 : Cinétique de la dégradation des films à 120°C

1.7.2 Interprétation des résultats

- ✓ Les courbes de la cinétique de dégradation thermique révèlent une augmentation rapide de perte de masse dans les 60min première ensuite elle se ralentit de plus en plus pour le reste du temps.
- ✓ On observe une croissance importante de perte de masse avec l'augmentation de température pour les trois films.
- ✓ On note que le film F1 présente une sensibilité à ces températures donc perte de masse en premier, ce qui provoque sa dégradation rapide.
- ✓ On constate d'après ces figures que l'augmentation de la température induit une perte de masse plus importante.
- ✓ On peut conclure que le taux du renfort améliore le comportement thermique du matériau et ce par l'abaissement de la vitesse de perte de masse des films composite.

Chapitre II Activité Antibactérienne des films composites

II.1 Méthodologie expérimentale

Le but de cette partie est de présenter les différents matériaux utilisés dans ce procédé expérimentale, ainsi que la méthode employée dans les tests d'activité antibactérienne des films composites synthétisés vis-à-vis de trois souches : *Bacillus cereus*, *Streptococcus* et *Staphylococcus aureus* à Gram positif et une souche à Gram négatif *Escherichia coli*. Cette étude est réalisée au niveau du laboratoire de microbiologie de l'institut vétérinaire de l'université de Tiaret.

II.2 Matériel biologique

II.2.1 Les micro-organismes

Les souches bactériennes choisies pour cette étude sont des bactéries pathogènes impliquées fréquemment dans la contamination et l'altération des denrées alimentaires.

Les souches sélectionnées sont : trois bactéries à Gram positif (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus Cereus* et *Streptococcus Thermophilus*) et une bactérie à Gram négatif (*Escherichia coli*), (annexe II.1).

II.2.2 Origine des souches bactériennes utilisées

- La souche *E. coli* est isolée au laboratoire de microbiologie de l'institut des sciences vétérinaires de l'université de Tiaret.
- La souche *Staphylococcus aureus* est isolée et identifiée au laboratoire de microbiologie de l'institut des sciences vétérinaires de l'université de Tiaret.
- La souche *Bacillus. Cereus* est isolée au laboratoire de microbiologie de la Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université de Tiaret.
- La souche *Streptococcus Thermophilus* est isolée au laboratoire de microbiologie de la Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie de l'Université de Tiaret.

II.2.3 Milieux de culture

Les milieux de culture doivent contenir les nutriments nécessaires au développement et au métabolisme des micro-organismes choisis. Ils doivent ainsi contenir au moins une source azotée, une source carbonée, une source de phosphore, ainsi que des micro et macronutriments (sels minéraux), éventuellement des facteurs de croissance. Les milieux de culture peuvent être solides ou liquides, synthétiques ou complexes, riches ou pauvres.

II.2.3.1 Les milieux solides

Le choix d'un milieu de culture dépend des espèces à cultiver et l'objectif de l'étude à réaliser, pour cela nous avons utilisé des milieux de cultures spécifiques :

- Milieu Chapman, pour la souche *Staphylococcus aureus*.
- Milieu Gélose nutritive pour la souche *E. coli*.

II.3. Repiquage des souches bactériennes

Les différentes souches bactériennes ont été repiquées par la méthode des stries, puis incubées à l'étuve à 37°C pendant 24 heures afin d'obtenir une culture jeune et des colonies isolées (des cellules bactériennes à leur phase exponentielle de croissance). Les colonies isolées ont servi à préparer l'inoculum.

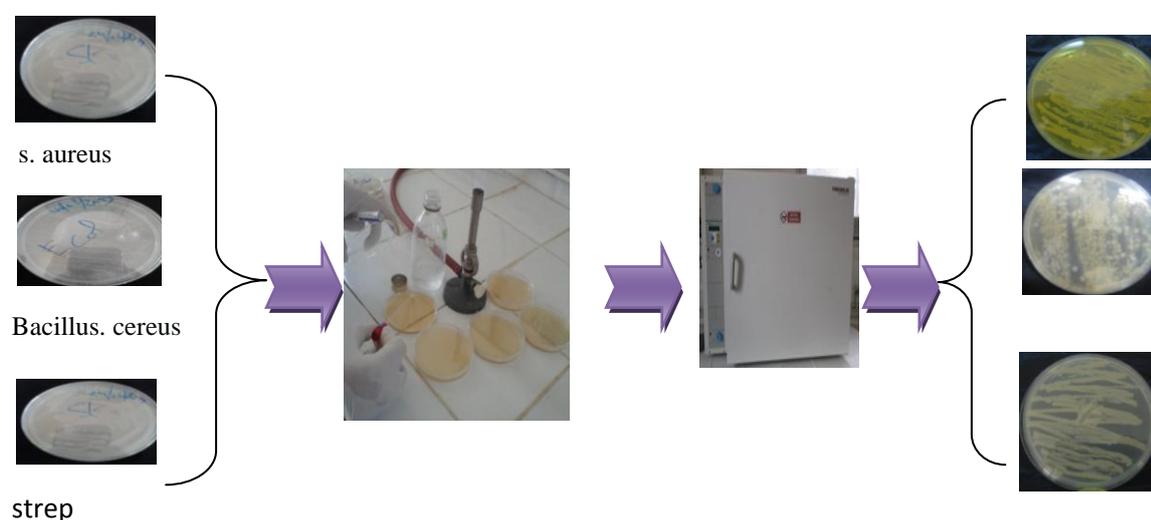


Figure II.1 : Repiquages des souches bactériennes

II.3.1 Préparation des précultures

Les souches sont ensemencées par stries dans un milieu de gélose nutritive, après incubation 24h à 37°C, des colonies bien isolées sont prélevées et émulsionnées dans 50 ml d'eau physiologique stérile (0,9 % NaCl). afin de standardiser la suspension bactérienne l'inoculum est ajusté à 0.5 Mc Farland correspondant à une densité optique de (0.08 à 0.10) à 625 nm .La concentration finale de l'inoculum est de 10^7 UFC/ml [126].

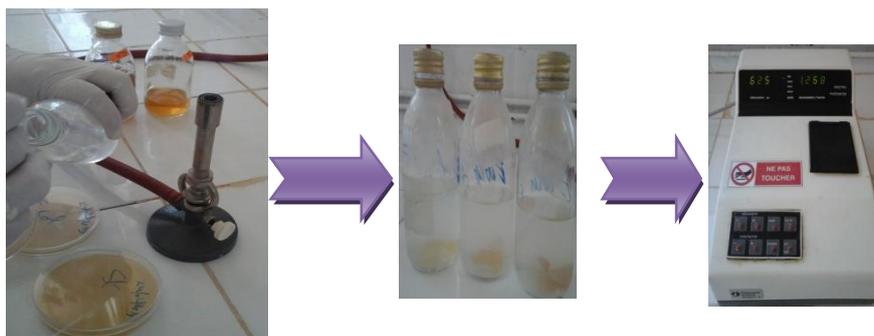


Figure II.2 : Préparation des cultures bactériennes

II.4 Teste d'Activité antibactérienne des films

L'activité antibactérienne des films a été évaluée à l'aide de la méthode de diffusion de gélose selon Chen et al [127]. Le test de zone d'inhibition sur le milieu solide a été réalisé pour la détermination des effets inhibitrices des films contre trois bactéries à Gram positif (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus* et *Bacillus cereus*) et une bactérie à Gram négatif (*Escherichia coli*).

II.4.1 Mode opératoire

Les films plastiques ont été découpés en forme carrée (1cm×1cm), et ensuite placés sur gélose nutritive, qui avaient été précédemmentensemencées avec l'inoculum contenant environ 10^5 - 10^6 UFC / ml de bactéries testées. Les boîtes pétries ont été incubées à 37°C pendant 48h. Après incubation, l'activité antimicrobienne se traduit par un halo translucide autour des films, elle a été déterminée en mesurant le diamètre de la zone d'inhibition de la croissance bactérienne autour du film à l'aide d'un pied à coulisse (exprimé en mm).

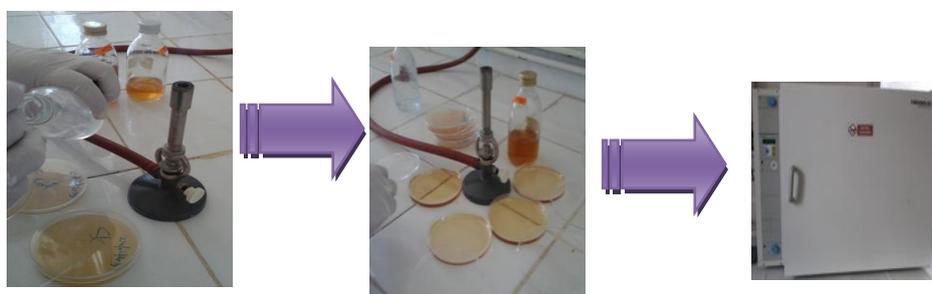


Figure II.3 : Manipulation de test d'activité antibactérienne des films

Les résultats sont représentés dans les figures ci-dessous

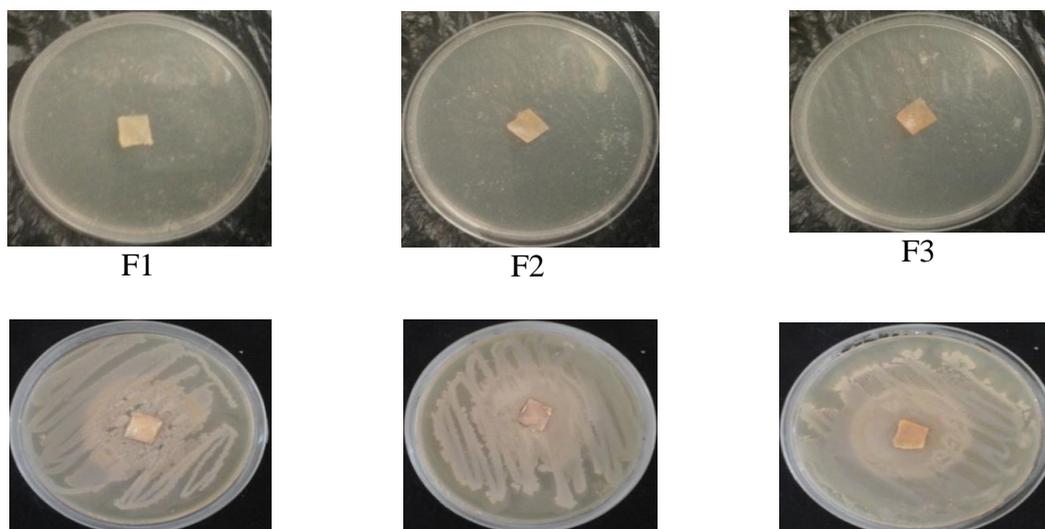


Figure II.4 : Activité antibactérienne des films vis-à-vis la souche *S.aureus*

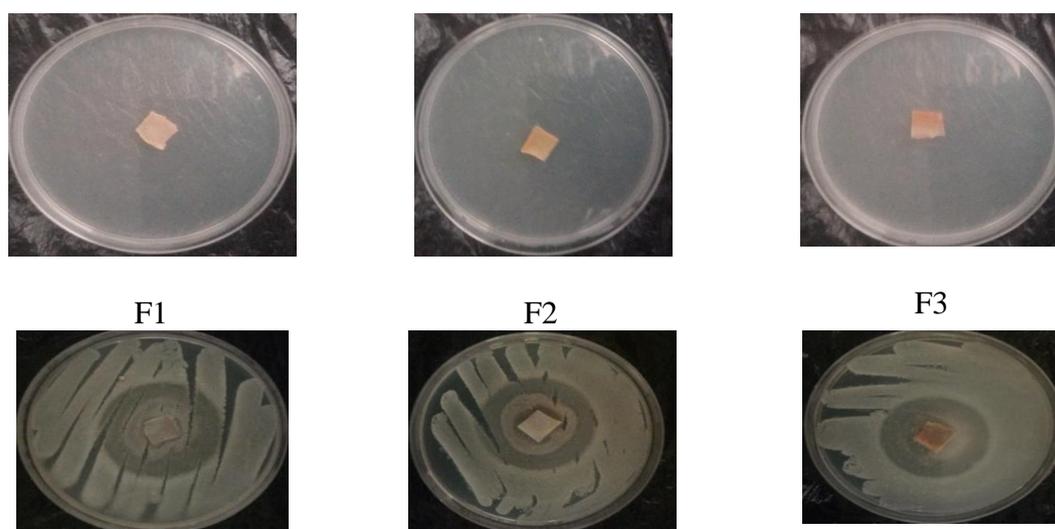


Figure II.5 : Activité antibactérienne des films vis-à-vis la souche *Bacillus. Cereus*

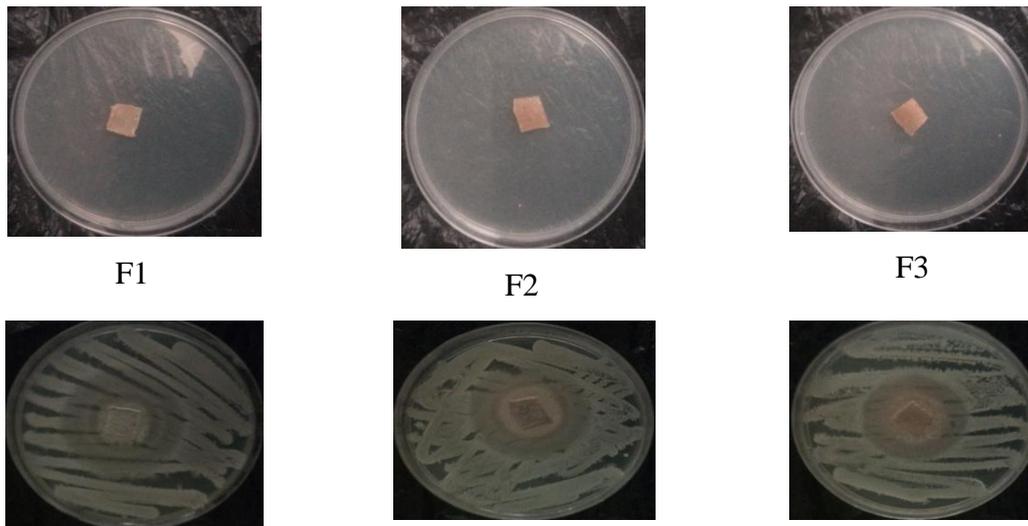


Figure II.6: Activité antibactérienne des films vis-à-vis la souche streptococcus

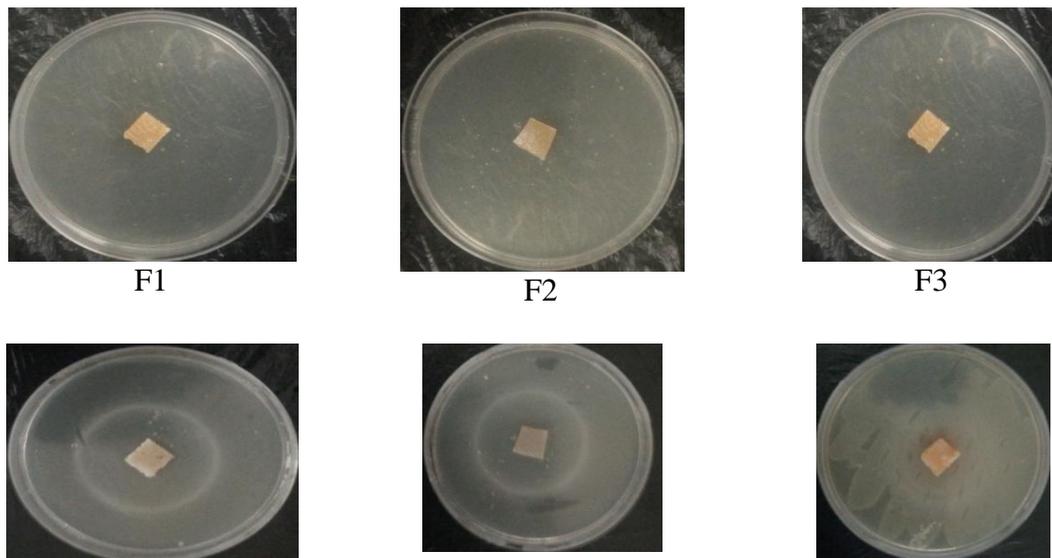


Figure II.7 : Activité antibactérienne des films vis-à-vis la souche Escherichia coli

II.5.2 Interprétations des résultats

- D'après les tests de diffusion sur gélose, l'inhibition des trois souches a été clairement montrée par l'absence des colonies dans la région circulaire directement au-dessus des films.
- On constate que les films amidon/fibre de grenade présente un grand pouvoir d'activité antibactérienne vis-à-vis *Staphylococcus aureus*, *Bacillus. Cereus*, et *Streptococcus*, ce phénomène est plus remarquable avec l'augmentation de quantité de la fibre dans la formulation.
- On constate que le film amidon incorporé avec fibre de grenade peut agir comme film actif.

Les tests d'activité antibactérienne ont permis de mettre en évidence la présence d'une importante activité sur les différentes souches testées. Les zones d'inhibition et leurs diamètres sont présentés dans le tableau et la figure ci-dessous.

Tableau II.1: Diamètre de la zone d'inhibition des films

Films	Bactéries cibles en fonction du diamètre d'inhibition (mm)			
	<i>Bacillus. cereus</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Streptococcus Thermophilus</i>	<i>E.coli</i>
F1	35.25	32.70	41.95	26,35
F2	38.05	34.40	42	29
F3	39.15	38.30	43	32

A l'aide des résultats mentionné dans le tableau II.1, on a pu tracer l'histogramme de comparaison suivant :

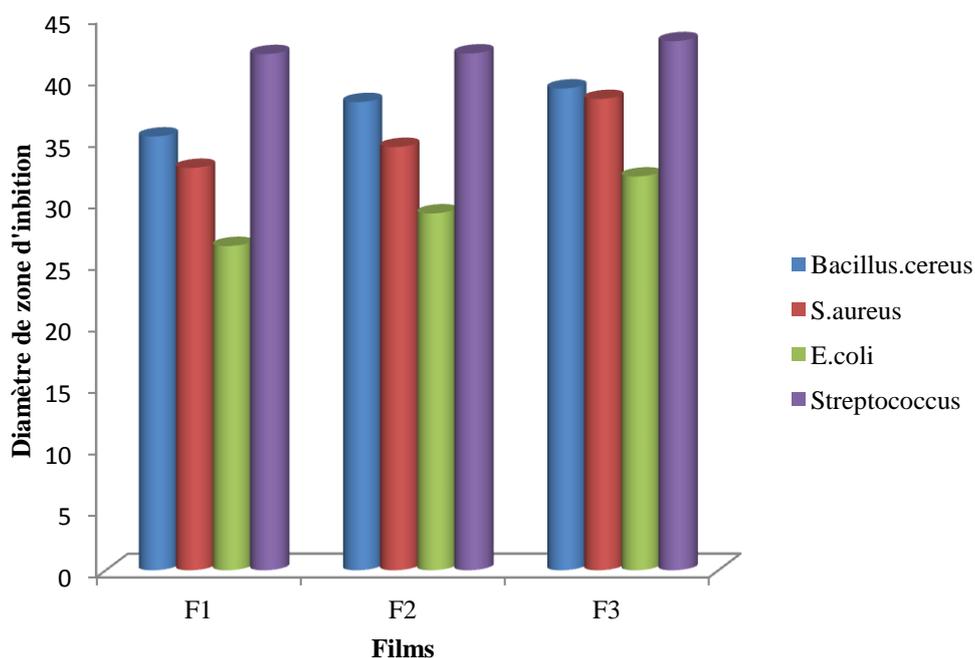


Figure II.8 : Comparaison des diamètres des zones d'inhibition des films

- On note un accroissement de la zone inhibitrice des films de manière significative avec l'augmentation de taux de fibre dans le film.
- D'après ces résultats, on note que les films synthétisé présentent une meilleure activité inhibitrice vis-à-vis la souche streptococcus.
- Les variations du diamètre de la zone d'inhibition observées à partir des trois espèces bactériennes sont dues à la différence dans la composition de la paroi cellulaire bactérienne.

Conclusion

Générale et perspectives

Conclusion Générale et perspectives

Les polymères composites à base de fibres naturelles suscitent un intérêt considérable ces dernières années. L'objectif principal de ces matériaux est de remplacer les fibres de renfort classiques (verre, carbone) par des fibres d'origine naturelle (lin, chanvre, sisal, entre autres). En effet, ces fibres présentent de nombreux avantages : origine biosourcée, faible coût, faible densité et disponibilité. Dans le présent travail, nous avons élaboré un composite à base amidon renforcé par des fibres végétales l'écorce de grenade. Il s'agit de développer des éco-composites à matrice organique et de examiner certain comportement vis-à-vis certain paramètres.

Notre travail a été réalisé en deux parties, la première partie est consacrée à la préparation, traitement et la caractérisation des fibres de grenade. La deuxième partie consiste à l'élaboration des films composites suivi par des essais de gonflement et des essais de dégradation thermique, Cette étude est compléter par des testes d'activité antibactérienne des films composite vis-a-vis des souches sélectionnées.

A la lumière des résultats expérimentaux obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les résultats obtenus en infrarouge révèlent que la composition des fibres de grenade a subi un changement après le processus de traitement. Cette modification a été montrée par la disparition du pic de 1722 cm^{-1} des groupes carbonyles C=O.
- ✓ L'analyse par diffraction des rayons X montrent que le traitement à 5% de NaOH conduit à une modification de la structure des fibres. Au bout de 1h de traitement, les substances de cémentation des fibrilles (lignine et hémicellulose) sont partiellement éliminées.
- ✓ L'essai de la dégradation thermique, montre clairement que la charge lignocellulosique retarde d'une manière significative la décomposition du marteau composite.
- ✓ Le taux d'absorption d'eau dépend du temps, température et du taux de farine de grenade dans le matériau composite. Aussi, les résultats ont montré que le taux d'absorption d'eau a diminué légèrement avec le taux fibre incorporé dans les composites.
- ✓ Les résultats de la cinétique d'absorption d'eau révèlent que les films ont subi une dégradation chimique.

- ✓ Les testes de l'activité antibactérienne, révèlent une forte inhibition des films vis-à-vis les souches testées.

Perspectives

Les résultats expérimentaux obtenus sont encourageants pour la poursuite de ce présent travail. Comme perspectives à réaliser dans le futur, on peut citer

- ✓ Effectuer une caractérisation thermique des composites amidon/fibre de grenade par l'analyse thermogravimétrique (ATG).
- ✓ Faire une étude morphologique du matériau par microscopie électronique à balayage (MEB).
- ✓ Optimiser le protocole de préparation des films amidon/fibre afin d'améliorer leur propriété antibactérienne.
- ✓ Tester d'autres polymère biodégradable et fibres végétale.
- ✓ Réaliser un suivi cinétique le l'activité antibactérienne des films

Références Bibliographiques

- [1] Richard Ntenga ; Modélisation multi-échelles et caractérisation de l'anisotropie élastique de fibres végétales pour le renforcement de matériaux composites ; Thèse de doctorat, Spécialité : Génie Mécanique d'Université Blaise Pascal(UBP) - Clermont II, école doctorale sciences pour l'ingénieur de Clermont-Ferrand et université de yaoundéi (UYI) 2012.
 - [2] Sofien Bouzouita ; Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel, thèse de Docteur, Spécialité Génie Des Matériaux, Ecole Centrale de Lyon(2011) ,5p
 - [3] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M.N. Belgacem, A. Dufresne; Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading; Composites Science and Technology (2007) 67, 1627-1639.
 - [4] C. Magniont, « Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agroressources ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2010), 343 p.
 - [5] Khalafa. Amar, Etude de comportement mécanique d'un matériau composite stratifié. Mémoire de magister, M'hamed Bouguera, Boumerdes. Algerie. 2010.
 - [6] J.M. Berthelot. Composite Materials: Mechanical Behavior and Structural Analysis. Springer New York.1999.
 - [7] Berthelot J. M. Matériaux composites: Comportement mécanique et analyse des structures. 4^{ème} édition, 2010.
 - [8] F. Dalmaso et J. Mézières, Calcul des propriétés élastiques des tissus utilisés dans les matériaux composites, Institut Français du Pétrole. 1998.
 - [9] A. AL-Maghribi, Comportement des matériaux composites à fibres courtes : applications à l'impact basse vitesse, thèse de doctorat, l'université Paul Sabatier, 2008.
 - [10] Berthelot, J.-M., "Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures." Masson ed. 199
 - [11] Baley.C Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, Vol. AM5, 2004, pp. 130.
 - [12] Progelh of. R.C, Throne J. L and R. R. Ruetsch, "Methods for Predicting the Thermal Conductivity of Composite Systems," Ploymer Engineering and Science, vol. 16, pp.
-

- 615-625, 1976.
- [13] H. Hatta and M. Taya, "Effective thermal conductivity of a misoriented short fiber composite," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, pp. 2478-2486, 1985.
- [14] H. Bewa, "Matériaux polymères biodégradables et applications Note de Synthèse II," *Direction des Energies Renouvelables, des Réseaux et des Marchés Energétiques*, pp. 1-16, 2006.
- [15] Kumlutas .D and I. H. Tavman, "A Numerical and Experimental Study on Thermal Conductivity of Particle Filled Polymer Composites," *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, vol. 19, pp. 441-455, 2006.
- [16] Zhou.W, S. Qi, Q. An, H. Zhao, and N. Liu, "Thermal conductivity of boron nitride reinforced polyethylene composites," *Materials Research Bulletin*, vol.42, pp. 1863–1873, 2007.
- [17] Boudenne. A, L. Ibos, M. Fois, J. C. Majeste, and E. Ge'hin, "Electrical and thermal behavior of polypropylene filled with copper particles," *Composites: Part A*, vol. 36, pp. 1545–1554, 2005.
- [18] M. R. Herrera. "Les mécanismes de fatigue dans les fibres thermoplastiques". Thèse Doctorat. Paris: École Nationale des Mines de Paris, 2004, 159 p.
- [19] Hadadi. Manel, Etude numérique avec comparaison expérimentale des propriétés thermophysiques des matériaux composites à matrice polymère. Mémoire de magister, Université de Ferhat Abbas, setif, Algérie.
- [20] Stephen W. Tsai – Introduction to Composite Materials. A T echnomic Publishing Company book Includes index p.453 .Congress Card n° 80-51965 ,Lancaster, Pennsylvania 17604 U.S.A 1980.
- [21] Pastor J, Ohayon J Et Disdier C 6 Homogénéisation périodique et composites à fibres actives .Laboratoire LaMaCo, ESIGEC, université de Savoie, 73376 Le Bourget-du-Lac cedex, France d 8 2002.
- [22] A. R. Blythe, Electrical resistivity measurements of polymer materials, *Poly Test*,4 195-209, 1984.
- [23] P.V. Joeseeph, G. Mathew, K. Joeseeph, G. Groeninckx, S. Thomas, Dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced polypropylene composites, *Comp. Part A*. 34, 275-290, (2003).
- [24] R. Sengupta, S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. Auddy, et al., A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties, *Engineering*. 47 (2007) 21–25.
-

- [25] SNEP, Notions pratiques sur l'extrusion des thermoplastiques (1993).
- [26] M. Marchetti, S. Laurenzi, *Advanced Composite Materials by Resin Transfer Molding for Aerospace Applications*, (2012) 197–226.
- [27] Berthelot.J.M, *Matériaux composites: Comportement mécanique et analyse des structures*, 5^{ème} édition, Mason, Paris, 2012.
- [28] Y. Menail, *Analyse de l'effet du vieillissement à l'air, dans l'eau douce et dans l'eau salée, sur la tenue en fatigue de composites à matrice organique, renforcée par des fibres de verre*, thèse de doctorat, UBM Annaba, 2009
- [29] Giocosa, *Les composites dans l'industrie automobile*, Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, AM 5600, 1999.
- [30] Trejo-O'Reilly, J.-A., Cavaille, J.-Y., Belgacem, N.M., and Gandini, A., "*Surface energy and wettability of modified cellulosic fibers for use in composite materials*". *Journal of Adhesion*, 1998. 67(1-4): p. 359-374.
- [31] Elodie Mourglia Seignobos ,*Compréhension de Mécanismes Physiques de Fatigue dans le Polyamide Vierge et Renforcé de fibres de verre* , , Thèse Doctorat ; Ecole Doctorale Matériaux de LYON, Novembre 2009.
- [32] Abdoulaye Seyni ,*Propriétés Physico-chimiques et d'usage de Matériaux Composites à charges dégradables produites par Co-Broyage*, L'institut National Polytechnique de Toulouse, Décembre 2008.
- [33] Mansour Rokbi,*Comportement à la Rupture et Caractérisation Mécanique de Composite Polyester-Fibre de verre*; Centre Universitaire de M'SILA,2001.
- [34] Doan Thi Thu Loan; *Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices*; Thèse de doctorat, l'université de Dresden, 2006.
- [35] F. Michaud, ''*Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : Aptitude post formage*'' thèse Phd, univ Laval, 2003.
- [36] Rowell R.M, Young R.A, Rowell J.K. *Paper and composites from agro-based resources*. Ed Rowell R.M, Lewis publishers, Boca Raton, USA 1997,
- [37] Neto C. P. ; Seca, A. ; Fradinho, D. ; Coimbra, M.A. ; Domingues, F.; Evtuguin, D. ; Silvestre, A.; Cavaleiro, J.A.S. *Chemical composition and structural features of the macromolecular components of Hibiscus cannabinus grown in Portugal*. *Industrial Crops and Products* (1996) 5:189-196.
- [38] Nishimura N., Izumi A., Kuroda K. *Structural characterization of kenaf lignin: differences among kenaf varieties*. *Industrial Crops and Products* (2002), 15: 115–122.
-

- [39] Ververis, C., Georghiou, K., Christodoulakis N., Santas P., Santas R. Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production. *Industrial Crops and Products* (2004),19: 245–254
- [40] M. Egal, « Structure and properties of cellulose / Naoh aqueous solutions, gels and Regenerated objects»Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, France, 2006,245 p.
- [41] M. Dallel, « Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (*Stipa Tenacissima L.*): Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil ». Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace - Mulhouse, (2012), 141p.
- [42] A. Y. Nenonene, « Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kénaf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2009), 203p.
- [43] L. Yahiaoui, « Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss) ». Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2011),96p.
- [44] D. Sedan. « Etude des Interactions Physico-Chimiques aux Interfaces Fibres de Chanvre/Ciment. Influence sur les Propriétés Mécaniques du Composite ». Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, France, 2007.
- [45] D. Nabi Saheb et J. P. Jog, « Natural fiber polymer composites: A review ». *Advances in Polymer Technology*, (1999), Vol. 18, pp. 351–363.
- [46] V. K. Thakur, « Green composites from natural resources ». CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business, (2014), 405 p.
- [47] B. Gabriele, T. Cerchiara, G. Salerno, G. Chidichimo, M. V. Vetere, C. Alampi, M. C.Gallucci, C. Conidi et A. Cassano, « A new physical–chemical process for the efficient production of cellulose fibers from Spanish broom (*Spartium junceum L.*) ». *Bioresource technology*, (2010), Vol. 101, pp. 724–729.
- [48] M. Rokbi et H. Osmani, « L'effet des traitements de surface des fibres sur les propriétés mécaniques de composites Polyester-fibres Alfa », Ufas,Setif . 2011,pp.1-6
- [49] A. Sbiai. «Matériaux composites à matrice époxyde chargée par des fibres de palmier Dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres». Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France, 2011, 236p.
- [50] H. B. Ly, « Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose ». Thèse de doctorat, Institut national Polytechnique de Grenoble, France,(2008), 218 p.
- [51] C.F. Kuan, H.C. Kuan, C.C.M. Ma et C.M. Huang. « Mechanical, Thermal and
-

- Morphological Properties of Water-Crosslinked Wood Flour Reinforced Linear Low-Density Polyethylene Composites » *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, 2006, pp. 1696-1707.
- [52] Enrique Alarcón-Gutiérrez; Influence de facteurs abiotiques sur la régulation des paramètres microbiens impliqués dans la dégradation de la matière organique d'une litière forestière méditerranéenne, Thèse de doctorat, L'université Paul Cezanne, 2007.
- [53] Maya Jacob John, Rajesh D. Anandja iwala ; Recent Developments in Chemical Modification and Characterization of Natural Fiber-Reinforced Composites; *Polymer composites*, 2008; 187-207.
- [54] Doan Thi Thu Loan; Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices; Thèse de doctorat, l'université de Dresden, 2006.
- [55] E. Rogge, « Extraction et Etude des Propriétés Physiques et Mécaniques des Fibres d'Alfa (Esparto Grass) en vue d'Applications Textiles ». Rapport de recherche dans le cadre du programme Erasmus, Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs Sud-Alsace, Mulhouse, France, (2010), pp. 1-84.
- [56] Reddy N Yang Y. Biofibers from agricultural Byproduct for industrial application, *TRENDS in biotechnology*, 2005, 23, 22-27.
- [57] Satyanarayana. K.G, Guimaraes J.L, Wypych F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I : Source, production, morphology, properties and application, *Composites : Part A*, 38, 2007, 1694-1709.
- [58] Nenonnene a.y. Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige kénaf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage, thèse de doctorat, université de Toulouse, 2009 . pp 1-178.
- [59] Bledzki AK. Gassan J. Composites reinforced with cellulose based fibers. *Progress in polymer Science*, 24, 1999, p 221-274.
- [60] Lee K.Y., Delille A., Bismarck A., (2011), Greener Surface Treatments of Natural Fibres for the Production of Renewable Composite Materials, in *Cellulose Fibres in Cellulose Fibres: Bio- and Nano-Polymer Composites*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p 155-178.
- [61] Li R., Ye L., Mai Y.-W., (1997), Application of plasma technologies in fibre-reinforced polymer composites: a review of recent developments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 28, Issue 1, pp. 73-86.
-

- [62] Bledzki AK, Reihmane S, Gassan J., (1996), Properties and modification methods for vegetable fibres for natural fibre composites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, pp. 1329–1336.
- [63] Dong S., Sapiuha S., Schreiber H.P., (1992), Rheological properties of corona modified cellulose/polyethylene composites, *Polymer engineering and science*, Vol. 32, Issue 22, pp. 1734- 1739.
- [64] Belgacem M.N., Bataille P., Sapiuha S., (1994), Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites, *Journal of applied polymer science*, Vol. 53, Issue 4, pp. 379-385.
- [65] Bledzki A.K., Gassan J., (1999), Composites reinforced with cellulose based fibres, *Review, Progress in Polymer Science*, Vol. 24, Issue 2, pp. 221-274.
- [66] A. K. Bledzki et J. Gassan. «Composite reinforced with cellulose based fibers. », *Progress in Polymer Science.*, Vol.24, 1999,pp. 221-274.
- [67] K. Oksman et H. Lindberg. «The Influence of a SBS Compatibilizer in Polyethylene-Wood Flour.», *International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood.*, Vol. 52, 1998, pp. 661-666.
- [68] A.C. Karmaker, A. Hoffmann et G. Hinrichsen. « Influence of Water Uptake on the Mechanical Properties of Jute Fiber-Reinforced Polypropylene. », *Journal of Applied Polymer Science.*, Vol. 54, 1994, pp. 1803-1807.
- [69] D. M. Panaitescu et al. « L'Effet de l'Interface dans les Composites de Fibres Naturelles et de Matières Plastiques. ». *Revue Roumaine de Chimie.*, Vol. 52, 2007, pp. 409-414.
- [70] P. Jandura, B.V. Kokta et B. Riedl. « Thermal Degradation Behavior of Cellulose Fibers Partially Esterified With Some Long Chain Organic Acids. », *Polymer Degradation and Stability.*, Vol. 70, 2000, pp. 387-394.
- [71] S. K. Batra, «Other long Vegetable fibers: Abaca, Banana, Sisal, Henequen, Flax, Ramie, Hemp, Sun, and Coir.», In: Menachem Lewin. *Handbook of fiber chemistry*. 3ed. Taylor & Francis, 2007, pp476-477.
- [72] M. Abdelmouleh, S. Boufi , M.N. Belgacem et A. Dufresne.« Short natural-fibre reinforced polyethylene and natural rubber composites: Effect of silane coupling agents and fibres loading. », *Composites Science and Technology.*, Vol. 67, 2007, pp 1627–1639.
- [73] Xue Li, Lope G. Tabil, Satyanarayan Panigrahi, 2007; *Chemical Treatments of*
-

- Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review; *J Polym Environ* 15, 25-33.
- [74] M. S. Sreekala, M. G. Kumaran, Sabu Thomas, 1997, Oil Palm Fibers: Morphology, Chemical Composition, Surface Modification, and Mechanical Properties; *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 66, 821-835.
- [75] L.Y. Mwaikambo, M.P. Ansell, 1999; The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok fibres for composite reinforcement; *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 272, 108-116.
- [76] Magurno A.; (1999). Vegetable fibres in automotive interior components. *Die Angew Makromol Chem*; 272, 99–107.
- [77] Florent Ilczyszyn ; Caractérisation expérimentale et numérique du comportement mécanique des agro-composites renforcés par des fibres de chanvre, thèse de doctorat; Université de Technologie de Troyes, juillet 2013
- [78] Meredith J.; Ebsworth R.; Coles SR.; Wood BM.; Kirwan K. Natural fibre composite energy absorption structures. *ComposSciTechnol* 2012;72: 211-217.
- [79] M. M. Khenfer.,Caractérisation structurale et rhéologique des ciments et des plâtres renforcés de fibres cellulosiques”. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, Juin 1990
- [80] Van de Weyenberg I; Ivens J; De Coster A; Kino B; Baetens E; Verpoest I. Influence of processing and chemical treatment of flax fibres on their composites, *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 1241-1246.
- [81] Joffe R; Andersons J; Wallström L. Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments, *Composites: Part A*, 2003, 34, 603–612.
- [82] Rout J; Misra M; Tripathy S.S; Nayak S.K; Mohanty A.K. The influence of fibre treatment on the performance of coir-polyester composites, *Composites Science and Technology*, 2001, 61, 1303–1310.
- [83] Rouam Kamila (2014); Elaboration, caractérisation mécanique et hygrothermique D'un stratifié renforcé par des fibres naturelles, Mémoire de Magister, université M'HAMED Bougara – Boumerdes.
- [84] Malha Mustapha, «Mise en œuvre, caractérisation et modélisation de matériaux composites : polymère thermoplastique renforcé par des fibres de Doum», Thèse de doctorat ; Université Mohammed V –AGDAL, Mars 2013.
- [85] Benoit Bock. 2013 ; *Tela Botanica* : Base de données Nomenclature de la flore en
-

- France.BDNFF, 4p.
- [86] Mohamed Amine Ben Abdennebi. 2012. Le grenadier tunisien (*Punica granatum*) stimule le transport de glucose dans les cellules musculaires C2C12 via la voie insulino-dépendante de l'Akt et la voie insulino-indépendante de l'AMPK Mémoire., Fac. Med. Tunis, 82p.
- [87] Calin, S.A., et Carboneli, B.A.A. 2005. La grenade cultivées en Espagne Punicalagine anti-oxydante du jus de grenade et de l'extrait de grenade dans les l'aliment fonctionnelle du fruit. Livre. Natural ontioxydant granatum, université Miguel Hernandez (EDS), Murcia Espagne, 77p.
- [88] Wald, E. 2009. Le grenadier *Punica granatum*, plante historique et évolutions thérapeutique récentes. Thèse de Docteur en Pharmacie, Université Henrie Poincaré, Nancy1.
- [89] Planchon G ; Collin E. - Traité pratique de la détermination des drogues simples, d'origine végétale - . Librairie F. Savy. 1875. Tome I 235-236 et 307-308.
- [90] Hmid, I. 2014 ; Contribution à la valorisation alimentaire de la Grenade marocaine (*Punica granatum*) : caractérisation physicochimique, biochimique et stabilité de leurs jus vrais. Food and nutrition, archives ouvertes de l'université d'Anger.
- [91] Lairini, R., Bouslamti, F., Zerrouq et A., Farah. 2014 ; Valorisation de l'extrait aqueux de l'écorce de fruit de *Punica granatum* par l'étude de ses activités antimicrobienne et antioxydante. J. Master.Environ. Sci. 5(S1) : 2314-2318, ISSN : 2028-2508.
- [92] AL-Saeed, M.H., Othman,R.M., AL-Saeed, A.H. 2015. L'effet de l'extrait éthanoïque de l'écorce de *Punica granatum* sur la guérison des plaies infectées de champignons chez les lapins ». AL-Qadisiya Journal of Vet. Med. Sci, Vol. 14 No.1
- [93] Championnière Just Lucas.1850. Journal de médecine et de chirurgie pratique: à l'usage des mediciens praticiens. Imprimerie de Crapelet (EDS), Paris, 21p.
- [94] Ajaikumar KB Et al.2005. The inhibition of astric mucosal injury by *Punica granatum* L. (pomegranate) methanolic extract. J Ethnopharmacol. 4;96(1-2):171-6.
- [95] Seeram NP, Lee R, Heber D.2004. Bioavailability of ellagic acid in human plasma after consumption of ellagitannins from pomegranate (*Punica granatum* L.) juice. Clin Chim Acta;348(1-2):63-8.
- [96] Prashanth D et Asha M.K.2001. Antibacterial activity of *Punica granatum*.
-

- Fitoterapia. 2001. N°72. Pages 171-173.
- [97] Abu J.O., Duodu K.Ci, Minoar, M., Effect of c-irradiation on some physicochemical and thermal properties of cowpea (*Vigna unguiculata* L. Walp) starch, *Kood Chemistry* 95 (2006),pp. 386-393.
- [98] Levegae EU Haye B., Belarbi, L'amidon et ses dérivés, *Applications industriels*, (2000),pp. 1-14.
- [99] Godon B., *Biotransformations des produits céréaliers. Ies constituants des céréales : nature, propriétés et teneurs*, Paris, 1991.
- [100] Buléon, A.; Colonna, P.; Planchot, V.; Ball, S. *International Journal of Biological Macromolecules* 1998, 23, 85-112.
- [101] Ellis, R. P.; Cochrane, M. P.; Dale, M. F. B.; Duffus, C. M.; Lynn, A.; Morrison, I. M.; Prentice, R. D. M.; Swanston, J. S.; Tiller, S. A. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 1998, 77, 289-311
- [102] J. W. Donovan Phase transitions of the starch-water Systems, *Biopolymers*,18, 263-275..(1979).
- [103] Hizukuri, S. *Carbohydrate Research* 1986, 147, 342-347.
- [104] Gallant, D. J.; Bouchet, B.; Baldwin, P. M. *Carbohydrate Polymers* 1997, 32, 177-191
- [105] Dipa Ray, B K Sarkar, A K Rana, N R Bose, Effect of alkali treated jute fibres on composite properties; *Bull. Mater. Sci.*,(2001); Vol. 24, No. 2, 129-135.
- [106] K. Murali Mohan Rao, K. Mohana Rao; Extraction and tensile properties of natural fibers: Vakka, date and bamboo; *Composite Structures* (2007);77, 288-295.
- [107] G.G.Giménez « Aportaciones a la química del esparto español ». *Anales de la Universidad de Murcia*. Vol 13, N° 1. Curso 1954-55.
- [108] M.Benchrik and S.Lakhdhari « Contribution à l'étude de l'entomofaune de la nappe alfatière de la région de Zaafrane. W.Djelfa », *Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en agropastoralisme*, Centre Universitaire Ziane Achour Djelfa (2002).
- [109] Gallant, D. J., Bouchet, B. & Baldwin, P. M. 1997 Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. *Carbohydrate polymers*. 32, 177–191.
- [110] D. Henri,CuP , Jean-Louis,Malwiak , Marie-Irène et al.(1992). *Amidon Alimentation et nutrition humaine*. Paris: ESF editeur , 127.
- [111] Liu, H., L. Yu, et al. (2009). "Starch gelatinization under pressure studied by high pressure DSC." *Carbohydrate Polymers* 75(3): 395-400.
-

- [112] Sihem Ben Haj (2015). Nanoparticules d'amidon : préparation, pouvoir renforçant et utilisation comme agent de stabilisation, Thèse de doctorat, Spécialité, Chimie ; l'université l'université de Sfax.
- [113] Shogren, R. L., J. W. Lawton, et al. (1998). "Structure and morphology of baked starch foams." *Polymer* 39(25): 6649-6655.
- [114] Rindlav-Westling, A., M. Stading, et al. (1998). "Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films." *Carbohydrate Polymers* 36(2-3): 217-224.
- [115] Lourdin, D., L. Coignard, et al. (1997). "Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials." *Polymer* 38(21):5401-5406.
- [116] Gaudin, S., D. Lourdin, et al. (2000). "Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films." *Carbohydrate Polymers* 43(1): 33-37.
- [117] Myllärinen, P., R. Partanen, et al. (2002). "Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films." *Carbohydrate Polymers* 50(4): 355-361.
- [118] P.C Trubiano , *carbohydr Polym* , 4,369-308; (1983).
- [119] O.B .Wurzburg, Ed. Stephan A.M., Dekker, New York, 67-97, (1995).
- [120] M .W Rutenberg et D. Solanek , edition.R.L.Whistler, J.N. BeMiller and .E.F Paschall.eds.,Academic Press inc., NEW YORK(1984).
- [121] J.L.Multon, *carbohydr Polym*, 286-287, (1992).
- [122] Kalichevsky, M. T., & Blanshard, J. M. V. (1993). The effect of fructose and water on the glass transition of amylopectin. *Carbohydrate Polymers*, 20(2), 107-113.
- [123] Thiewes, H. J., & Steeneken, P. A. M. (1997). The glass transition and the sub-Tg endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content. *Carbohydrate Polymers*,32(2), 123-130.
- [124] P.A. Sreekumar, Selvin P. Thomas, Jean marc Saiter, Kuruvilla Joseph, G. Unnikrishnan, Sabu Thomas, Effect of fiber surface modification on the mechanical and water absorption characteristics of sisal/polyester composites fabricated by resin transfer molding, *Composites: Part A* 40 1777–1784,2009.
- [125] R. Ahmad, R. Kumar. Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 1628-1633.
- [126] Mohammedi Z., (2006) ; Etude du pouvoir antimicrobien et antioxydant des huiles essentielles et des flavonoïdes de quelques plantes de la région de Tlemcen. Thèse
-

magistère, Université Abou Bakr Belkaïd Tlemcen, 155p.

- [127] Chen, M.C., Yeh, G.H.C. and Chiang, B.H. 1996. Antimicrobial and physicochemical properties of methylcellulose and chitosan films containing a preservative. *Journal Food Process Preservation*, 20: 279-390

Annexe

Caractéristique des souches bactériennes étudiées

I. Bactéries à Gram positif

1. Staphylococcus

Le *S. aureus* est une bactérie de la famille des Micrococcaceae, qui inclut deux genres: les microcoques et les staphylocoques. Le genre *Staphylococcus* regroupe trente six espèces, dont dix huit espèces ont été retrouvées chez L'Homme parmi lesquelles *S. aureus* qui peut être responsable de nombreuses infections. Le *S. aureus* est une cocci à Gram positif de forme sphérique de 0,5 à 1,5 μ de diamètre. Ils sont immobiles, aéro-anaérobie facultative, non sporulés. La majorité des *S. aureus* sont capsulés mais ils peuvent perdre leur capsule après culture, *S. aureus* se distingue des autres staphylocoques par la pigmentation doré de ses colonies et sa capacité à fermenter le mannitol.

2. Bacillus cereus

Bacillus cereus aussi appelé *Bacillus cereus sensu stricto* (ss) fait parti morphologiquement et de part sa phylogénie à un groupe de bactéries que l'on nomme : groupe *B. cereus* ou *B. cereus sensu lato*. Outre les caractères généraux du genre *Bacillus*, les espèces du groupe *Bacillus cereus* sont des bacilles de grande taille (>1.0 μ m) à Gram positif, généralement mobiles grâce à une ciliature péritriche. Ils se distinguent des autres *Bacillus* essentiellement par leur aptitude à croître en anaérobiose.

3. Streptococcus Thermophilus

St. thermophilus est un coque à Gram positif, anaérobie facultatif, non mobile. On le trouve dans les laits fermentés et les fromages. C'est une bactérie dépourvue d'antigène du groupe D, thermorésistante, sensible au bleu de méthylène (0,1%) et aux antibiotiques. Elle est isolée exclusivement du lait et des produits laitiers sous forme de coques disposés en chaînes de longueurs variables ou par paires. Sa température optimale de croissance varie entre 40 et 50°C et son métabolisme est du type homofermentaire.

II. Bactéries Gram négatif

1. Escherichia coli

Le genre *Escherichia* appartient, à la famille des Enterobacteriaceae. Les *Escherichia coli* sont des bacilles à coloration de Gram négative, aéro-anaérobies facultatifs qui peuvent fermenter les nitrates. Ces bactéries sont catalase positives et ne possèdent pas d'oxydase, non-sporulante, *E. coli* est l'une des premières bactéries à coloniser le tractus intestinal des mammifères, elles font parties de la flore commensale de l'Homme et des animaux à sang chaud.

Résumé : L'objectif de ce travail est l'élaboration d'un nouveau matériau composite à base d'amidon renforcé par un déchet agricole (l'écorce de grenade). Cette étude a été réalisée en deux parties, la première partie est consacrée au traitement et caractérisation des fibres de grenade. La deuxième partie consiste à l'élaboration des films composites suivis par des essais de gonflement et des essais de dégradation thermique, les résultats affirment que l'augmentation du taux de renfort améliore les propriétés thermiques des films. Cette étude est complétée par des tests d'activité antibactérienne des films, qui révèle une forte inhibition des films vis-à-vis les souches sélectionnées.

Mots-clés : amidon, bactéries, composite, fibre végétale, inhibition, renfort.

Abstract: The objective of this work is the development of a new composite material based on starch reinforced by agricultural waste (pomegranate bark). This study was conducted in two parts; the first part is devoted to the treatment and characterization of pomegranate fibers. The second part consists of the preparation of composite films followed by swelling tests and thermal degradation tests, the results claim that the increase in the level of reinforcement improves the thermal properties of the films. This study is completed by tests of antibacterial activity of the films, which reveals a strong inhibition of the films vis-à-vis the selected strains.

Key words: starch, bacteria, composite, plant fiber, inhibition, reinforcement.

ملخص: الهدف من هذا العمل هو تطوير مادة مركبة جديدة تعتمد على النشا معززة بالنفايات الزراعية (لحاء الرمان). أجريت هذه الدراسة في جزأين ، الجزء الأول مكرس لعلاج وتوصيف ألياف الرمان. الجزء الثاني يتكون من إعداد الأفلام المركبة تليها اختبارات التورم واختبارات التحلل الحراري ، تشير النتائج أن الزيادة في مستوى التعزيز تحسن الخواص الحرارية للأفلام و في نهاية هذه الدراسة قمنا باختبارات النشاط المضاد للبكتيريا للأفلام ، و التي كشفت عن تثبيط قوي للأفلام تجاه السلالات المحددة.

الكلمات المفتاحية: النشا، البكتيريا ، مركب ,الألياف النباتية ، تثبيط ,التعزيز