



HAL
open science

**Valorisation des sédiments marins dans une matrice
agrosourcée : caractérisation expérimentale des
biocomposites et modélisation du comportement
mécanique**

Inès Zarrad Turki

► **To cite this version:**

Inès Zarrad Turki. Valorisation des sédiments marins dans une matrice agrosourcée : caractérisation expérimentale des biocomposites et modélisation du comportement mécanique. Autre. Université de Picardie Jules Verne; Université de Sfax (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016AMIE0038 . tel-03693010

HAL Id: tel-03693010

<https://theses.hal.science/tel-03693010v1>

Submitted on 10 Jun 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse de Doctorat en Cotutelle

*Mention Sciences pour l'ingénieur
Spécialité Génie des Procédés*

présentée à l'*Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)*

de l'Université de Picardie Jules Verne

ZARRAD épouse TURKI Inès

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne et de
l'université de Sfax

*Valorisation des sédiments marins dans une matrice
agrosourcée : Caractérisation expérimentale des
biocomposites et modélisation du comportement mécanique*

Soutenue le 28 juin 2016 après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

| | |
|--|--------------------|
| M. R. Abdelhedi, Professeur | Rapporteur |
| M. N. Abriak Professeur | Rapporteur |
| M. M. Jaziri Professeur | Examineur |
| M. J.E Navado-Saucedo Maître de Conférences HDR | Examineur |
| M ^{me} . R.M. Dheilly Maître de Conférences HDR | Directeur de thèse |
| M ^{me} .M. T'kint Quéneudec Professeur | Directeur de thèse |
| M. J. Bouaziz Professeur | Directeur de thèse |

SOMMAIRE

| | |
|---|----|
| LISTE DES FIGURES | 4 |
| LISTE DES TABLEAUX | 7 |
| INTRODUCTION GENERALE..... | 8 |
| CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 10 |
| I. Etude économique sur les bioplastiques..... | 11 |
| II. Les biopolymères | 14 |
| 1. Différentes familles des biopolymères | 14 |
| 1.1 les polysaccharides | 14 |
| 1.2 Les protéines..... | 16 |
| 1.3 Les biopolymères synthétisés à partir de bio- monomères issus de ressources renouvelables : PLA | 20 |
| 1.4 Les biopolymères produits par des microorganismes..... | 20 |
| 2. Elaboration et caractérisation des biopolymères : Travaux antérieurs | 21 |
| III. Les biocomposites | 22 |
| 1. Les composites | 22 |
| 2. Fibres naturelles | 24 |
| 3. Charges fonctionnelles | 25 |
| 4. Les matrices agrosourcées..... | 26 |
| 5. Caractérisation des biocomposites contenant des charges minérales : Travaux antérieurs | 29 |
| 6. Méthodes de transformation des composites..... | 32 |
| IV. Durabilité des composites à matrices organiques : Travaux antérieurs..... | 34 |
| V. Les sédiments | 37 |
| 1. Notions générales sur les sédiments | 37 |
| 2. Problématique du dragage | 37 |
| 2.1 Qualité des sédiments dragués..... | 38 |
| 2.2 Quantités de matériaux dragués en France et en Europe | 40 |
| 3. Filières de valorisation des sédiments | 41 |
| VI. Modélisation..... | 42 |
| 1. Modèle d'homogénéisation | 43 |
| 2. Modélisation multi mécanismes | 46 |
| 2.1 Modèle de Chaboche | 47 |
| 2.2 Modélisation 2M2C..... | 48 |

| | | |
|--|--|-----|
| 2.3 | Modélisation 2M1C..... | 52 |
| 2.4 | Modélisation 3M3C..... | 52 |
| VII. | Conclusion..... | 54 |
| CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES..... | | 56 |
| I. | Techniques de caractérisation..... | 57 |
| 1. | Propriétés physiques..... | 57 |
| 2. | Diffraction des rayons X..... | 57 |
| 3. | La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier..... | 58 |
| 4. | Propriétés thermiques..... | 58 |
| 6. | Essais mécaniques..... | 59 |
| 10. | Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)..... | 64 |
| 11. | Essais de durabilité : résistance aux contraintes environnementales..... | 64 |
| II. | Matières premières..... | 66 |
| III. | Préparation du composite..... | 68 |
| IV. | Conclusion..... | 69 |
| I. | Caractéristiques physico-mécaniques..... | 72 |
| 1. | Masse Volumique apparente..... | 72 |
| 2. | Evolution des propriétés mécaniques en fonction de l'âge..... | 73 |
| 3. | Propriétés mécaniques des composites stabilisés en fonction du pourcentage de SM..... | 75 |
| 5. | Effet de la nature des charges minérales sur les propriétés mécaniques du composite..... | 83 |
| 6. | Corrélation microstructure – propriétés mécaniques..... | 86 |
| 7. | Conclusion..... | 88 |
| II. | Propriétés thermiques..... | 89 |
| 1. | stabilité thermique..... | 89 |
| 1.1 | Analyse thermo gravimétrique..... | 89 |
| 1.2 | Calorimétrie différentielle a balayage (DSC..... | 92 |
| 2. | Conductivité thermique..... | 95 |
| 3. | Conclusion..... | 96 |
| III. | Analyse Spectroscopie infrarouge des composites..... | 96 |
| IV. | Durabilité..... | 98 |
| 1. | Comportement à l'eau..... | 99 |
| 1.1 | Immersion dans l'eau à température ambiante pendant 2h..... | 99 |
| 1.2 | Immersion dans l'eau à température ambiante pendant 24h..... | 101 |
| 1.3 | Immersion dans l'eau à 100°C pendant 2h..... | 103 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 2. | Comportement aux autres solvants..... | 105 |
| 2.1 | Immersion dans l'éthanol pendant 48h..... | 105 |
| 2.2 | Immersion dans une solution acide pendant 48h..... | 107 |
| 2.3 | Immersion dans une solution basique pendant 48h..... | 110 |
| 3. | Comportement aux températures extrêmes | 111 |
| 3.1 | Cas des températures négatives (-40°C)..... | 111 |
| 3.2 | Cas des températures positives (+70°C)..... | 113 |
| 4. | Gel/dégel (-20°C/+20°C)..... | 116 |
| 5. | Conclusion..... | 118 |
| V. | Modélisation..... | 119 |
| | CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 126 |
| | REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 127 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 1. Capacité mondiale de production de bioplastiques par an [4]..... | 12 |
| Figure 2. Capacité de production globale des bioplastiques selon les régions en 2012 et 2017 | 13 |
| Figure 3. Capacité de production globale des bioplastiques selon les régions | 13 |
| Figure 4. Représentation des différentes structures des protéines [6] | 17 |
| Figure 5. Structure quaternaire de l'hémoglobine et la disposition spatiale de ses différentes sous unités [13]..... | 19 |
| Figure 6. Structure de l'hème [13]..... | 19 |
| Figure 7. Les modules d'Young des agro-composites les plus rigides..... | 29 |
| Figure 8. Les contraintes max des agro-composites les plus..... | 29 |
| Figure 9 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [67]..... | 35 |
| Figure 10. Quantité de matériaux dragués en Europe..... | 41 |
| Figure 11. Principe d'homogénéisation..... | 44 |
| Figure 12. Analyseur thermogravimétrique (ATG)..... | 59 |
| Figure 14. Dimensions de l'éprouvette de traction..... | 60 |
| Figure 13 . Dispositif expérimental de l'essai de traction | 61 |
| Figure 15. Dispositif pour l'essai de flexion | 62 |
| Figure 16. les dimensions de l'éprouvette de flexion..... | 62 |
| Figure 17. Dimensions de l'éprouvette de compression..... | 63 |
| Figure 18. Duromètre shore D..... | 63 |
| Figure 19. Immersion des éprouvettes de traction et..... | 65 |
| Figure 20. Enceinte climatique de gel/dégel | 66 |
| Figure 21. Image MEB d'un échantillon de poudre d'hémoglobine (Grossissement X151) | 66 |
| Figure 22. Analyse granulométrique des sédiments marins | 67 |
| Figure 23. Analyse par diffraction des rayons X des sédiments marins..... | 67 |
| Figure 24. Observation MEB des différentes espèces présentes dans les sédiments marins utilisés ... | 68 |
| Figure 25. Machines de thermo-compression..... | 69 |
| Figure 26. Evolution de la masse volumique apparente en fonction du pourcentage de sédiments marins | 73 |
| Figure 27. Evolution de la résistance à la traction des différents composites HESM en fonction de l'âge..... | 74 |
| Figure 28. Evolution de la résistance à la flexion des différents composites HESM en fonction de l'âge..... | 74 |
| Figure 29. Courbe contrainte-allongement durant l'essai de la traction du composite HESM0% | 75 |
| Figure 30. Courbe contrainte-allongement durant l'essai de la traction du composite HESM15% | 76 |
| Figure 31. Variation du module de traction de HESM en fonction du pourcentage des sédiments marins (4 mois)..... | 77 |
| Figure 32. Variation de la résistance à la traction de HESM en fonction du pourcentage des sédiments marins (4mois)..... | 77 |
| Figure 33. La courbe contrainte- déformation durant..... | 78 |
| Figure 34. La courbe contrainte- déformation durant..... | 79 |

| | |
|--|-----|
| Figure 35. Variation du module de compression en fonction..... | 79 |
| Figure 36. Variation de la résistance à la compression | 80 |
| Figure 37. Courbe force-allongement durant l'essai | 80 |
| Figure 38. Courbe force-allongement durant l'essai | 81 |
| Figure 39. Variation du module de flexion de HESM en fonction du pourcentage de sédiments marins (4mois) | 82 |
| Figure 40. Variation de la résistance à la flexion de HESM en fonction du pourcentage de sédiments marins (4 mois)..... | 82 |
| Figure 41. Variation de la dureté en fonction du pourcentage de sédiments marins | 83 |
| Figure 42. Evolution de module d'Young en fonction du pourcentage de charges minérales des différents composites : a HE-Mica, b HE-MMT | 84 |
| Figure 43. Evolution de la résistance à la traction en fonction du pourcentage de charges minérales des différents composites : a HE-Mica, b HE-MMT | 84 |
| Figure 44. Evolution du module de flexion des différents composites : a HE-Mica, b HE-MMT, c HE-Talc en fonction du pourcentage de charges minérales | 85 |
| Figure 45. Evolution de la résistance à la flexion des différents composites : a HE-Mica, b HE-MMT, c HE-Talc en fonction du pourcentage de charges minérales | 86 |
| Figure 46. Micrographes électroniques à balayage des composites (G=100) | 87 |
| Figure 47. Micrographes électroniques à balayage des composites | 87 |
| Figure 48. Micrographes électroniques à balayage de la zone interfaciale entre(SM) et la matrice des composites (G=5000) | 88 |
| Figure 49 : les courbes thermogravimétriques des composites HESM0%, HESM5% et HESM15%..... | 90 |
| Figure 50. Courbes ATG et DTG des composites : a) HESM0%, b) HESM5% et c) HESM15% | 91 |
| Figure 51. Courbes DSC des composites HESM0%, HESM5% et HESM15% | 92 |
| Figure 52. Courbes de couplage ATG/DSC des composites : a.HESM0%, b.HESM5%, c.HESM15% | 94 |
| Figure 53. Courbe DSC du composite HESM0% (refroidissement après chauffage jusqu'à 350°C).. | 94 |
| Figure 54. Evolution de la conductivité thermique des composites | 96 |
| Figure 55. Spectres IR de la protéine, des sédiments marins(SM), des composites : HESM0%, HESM5% et HESM15% | 98 |
| Figure 56. Propriétés mécaniques des composites immergés dans l'eau pendant 2 heures à la température ambiante | 101 |
| Figure 57. Propriétés mécaniques des composites immergés dans l'eau pendant 24 heures | 103 |
| Figure 58. Propriétés mécaniques des composites immergés dans l'eau pendant 2heures à 100°C .. | 104 |
| Figure 59. Propriétés mécaniques des composites immergés dans l'éthanol pendant 48 heures | 107 |
| Figure 60 . Propriétés de flexion des composites avant et après l'immersion dans le vinaigre pendant 48h..... | 108 |
| Figure 61. Aspect des échantillons des composites HESM0%, HESM5% et HESM15% après l'immersion dans la solution acide (vinaigre) pendant 48h..... | 110 |
| Figure 62. Aspects des échantillons des composites HESM0%, HESM15% et HESM15% après l'immersion dans la solution basique (0,1 N NaOH) pendant 48h..... | 111 |
| Figure 63. Propriétés mécaniques des composites HESM0%, HESM5% et HESM15% avant et après exposition à la température de (-40°C) pendant 24h..... | 113 |
| Figure 64. Propriétés mécaniques des composites HESM0%, HESM5% et HESM15% avant et après exposition à la température de 70°C pendant 24h | 115 |

| | |
|--|-----|
| Figure 65. Propriétés mécaniques des composites HESM0%, HESM5% et HESM15% avant et après l'exposition des cycles thermiques (gel/dégel) entre -20°C et +20°C..... | 118 |
| Figure 66. Résultats des essais de compression des composite HESM : (a) 0%SM, (b) 5%SM, (c) 15% SM | 124 |
| Figure 67. Modélisation par éléments finis de la surface revêtue en HESM soumis au chargement mécanique..... | 125 |
| Figure 68. Contour du tracé de la contrainte Von Mises (MPa) dans le revêtement en HESM et le substrat à la fin de l'étape de chargement | 125 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau 1. Propriétés mécaniques des bio-polymères plus ou moins riches en protéine [7] | 18 |
| Tableau 2. Avantages et inconvénients des fibres végétales | 24 |
| Tableau 3. Principales caractéristiques commerciales et environnementales des matrices biosourcées [33] | 27 |
| Tableau 4. Caractéristiques des différentes familles de matrice biosourcées..... | 28 |
| Tableau 5. Exemples de propriétés mécaniques de quelques biocomposites [27] | 30 |
| Tableau 6. Propriétés et procédés de Fabrication de quelques biocomposites | 34 |
| Tableau 7. Résultats de l'essai de lixiviation sur des échantillons de la plaque de phosphogypse | 38 |
| Tableau 8. Variation des éléments métalliques des sédiments du golfe Tunisien..... | 39 |
| Tableau 9. Les impacts environnementaux des sédiments de Dunkerque d'après [99]. | 39 |
| Tableau 10. Domaines de valorisation des sédiments de dragages portuaires | 42 |
| Tableau 11. Paramètres d'identification du modèle proposé pour simuler le comportement mécanique du composite HESM | 123 |

INTRODUCTION GENERALE

Durant les deux dernières décennies de nombreuses actions de recherche au niveau international se sont intéressées aux biomatériaux. Ceux-ci s'avèrent intéressants et présentent des caractéristiques équivalentes voire parfois supérieures à celles des produits d'origine fossile. Le caractère renouvelable des ressources est un atout environnemental et leur transformation a donné lieu à de nouvelles structures économiques : la bioéconomie qui prend de plus en plus d'ampleur.

De plus, le problème des sédiments est un problème mondial. Les fleuves et les espaces portuaires sont l'objet d'un envasement continu. Des travaux de dragage sont donc nécessaires mais génèrent des quantités très importantes de vases qui en raison de leur sorptivité sont très riches en substances toxiques (métaux, polluants organiques). Actuellement en France par exemple, plus de 70% du volume de sédiments dragués sont stockés dans des sites de dépôts sans réelles protections ou étalés le long des berges pouvant ainsi engendrer un risque de transfert de polluants. Notamment, en raison de changements des conditions physicochimiques au stockage, les polluants métalliques sont susceptibles d'être solubilisés et peuvent migrer vers les sols sous-jacents. La gestion des sédiments de dragage constitue ainsi une préoccupation générale en raison des quantités produites et de leur nuisance potentielle. Citons, par exemple, les études déjà réalisées par l'école des Mines de Douai pour envisager leur écotoxicité et leur utilisation, notamment dans le domaine routier. Dans le domaine des bétons hydrauliques, la présence de chlorures dans les sédiments marins peut être pénalisante pour le vieillissement du matériau.

La proposition faite pour ce travail est donc d'utiliser des sédiments marins comme charges dans des matrices organiques et d'apprécier leur action sur les performances mécaniques ainsi que sur la durabilité des composites élaborés.

Depuis l'année 2011, le laboratoire de recherche Chimie Industrielle II de l'Université de Sfax et l'unité de recherche EPROAD de l'Université de Picardie Jules Verne à Amiens ont mis en place une collaboration à travers une thèse en cotutelle sur la valorisation des sédiments

marins. Ceux-ci sont introduits comme charge minérale dans une matrice biopolymère à base d'une protéine animale.

L'objectif à atteindre est double :

- Valoriser un déchet solide potentiellement nocif pour l'environnement
- Caractériser et optimiser un nouveau matériau

Ce mémoire est divisé en plusieurs parties. La première est consacrée à l'étude bibliographique et aux généralités sur l'étude économique des biopolymères, les différentes familles de biocomposites ainsi que les sédiments de dragage valorisés.

La deuxième partie décrit les techniques expérimentales et la méthode d'élaboration des biocomposites utilisée dans ce travail.

Le troisième chapitre traite des résultats expérimentaux. Dans un premier temps nous nous intéresserons à l'étude des propriétés physicomécaniques telles que la densité, les propriétés de traction, de flexion et de compression. Puis nous présenterons l'étude microstructurale des échantillons testés, l'analyse physico-chimique, les propriétés thermiques et la durabilité : comportement à l'eau, aux solvants, à des températures extrêmes et aux cycles gel dégel. La modélisation d'un revêtement de sol élaboré à partir de ces composites a été réalisée. Le modèle mécanique qui a été développé est capable de reproduire le comportement en compression afin de simuler le revêtement selon la méthode des éléments finis (EF) en utilisant le logiciel Zébulon.

Une conclusion dégagera l'essentiel des conséquences de la valorisation des sédiments marins et leur effet sur les différentes propriétés des biocomposites élaborés. Enfin, les perspectives pour les recherches futures dans cette thématique seront présentées.

CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Les fleuves et les espaces portuaires font l'objet d'un envasement continu. Des travaux de dragages sont donc nécessaires. Rappelons que le dragage se définit comme un ensemble d'actions caractérisées par un prélèvement de matière par excavation sous l'eau et par un déversement de ces produits dans la veine d'eau ou sur le rivage [1]. Le dragage génère ainsi des quantités importantes de vases qui, en raison de leur sorptivité, sont très riches en substances toxiques (métaux, polluants organiques) suite notamment aux rejets industriels et urbains. Les sédiments marins et fluviaux sont considérés comme des déchets qu'il n'est pas toujours possible d'immerger en mer. Plusieurs études ont donc été réalisées concernant la valorisation des sédiments dragués. La plupart consiste en un réemploi des sédiments dans des applications en génie civil. Notons qu'en 2003, la quantité de matériaux dragués en France était de l'ordre de 43 millions de tonnes réparties sur différents ports autonomes. Citons par exemple les ports de Dunkerque, le Havre, Rouen, Nantes, etc [1].

Par ailleurs, durant la dernière décennie, la consommation de ressources fossiles s'est amplifiée ce qui cause des problèmes environnementaux suite au dégagement de fortes quantités de CO₂, à l'épuisement des ressources et au non biodégradabilité des matériaux polymères qui en sont issus. La demande croissante en polymères thermoplastiques et/ou thermodurcissables appelle par conséquent à diversifier les sources de production. D'où la recherche de nouveaux polymères issus de ressources renouvelables.

I. Etude économique sur les bioplastiques

Les biopolymères sont une solution intéressante pour l'avenir si l'on prend en compte leur coût global (prix du matériau, recyclage et environnement). Les bioplastiques ont été utilisés dans l'emballage industriel et alimentaire, la médecine, les jouets et les textiles, etc. Ils sont bien souvent associés au développement durable et aux produits respectueux de l'environnement [2]. Le marché mondial des bioplastiques connaît ainsi une forte croissance grâce à la demande des consommateurs pour des produits non toxiques. Soit +20 à 30% par an. Toutefois, les chiffres exacts de la capacité de production des bioplastiques à travers le monde sont difficiles à obtenir. Il existe seulement des estimations qui sont en constante évolution en raison de la croissance rapide du secteur des bioplastiques. La commission Européenne a proposé en 2003 une politique qui favorisait la mise sur le marché Européen des produits écologiques. Cette initiative est nommée « Politique Intégrée des Produits, PIP » [3]. D'après la **figure 1**, European Bioplastics montre une augmentation sextuplée de 262 kt à 1502 kt entre

les années 2007 et 2011. On peut clairement apercevoir dans le graphique que les productions de bioplastiques biodégradables sont les plus importantes avec 210kt en 2007 et 885kt en 2011 [4]. Une étude complémentaire a été réalisée par European bioplastics sur la capacité de production mondiale en bioplastiques en (k tonnes). D'après la **figure 2**, la production mondiale va évoluer de 1.016kt en 2010 à 6.185kt en 2017, soit 400% de plus en 7 ans [4]. Ceci conduit à déduire que l'immense marché des bioplastiques va conduire l'Europe vers une économie de plus en plus verte. Selon une étude récente réalisée par Helmut Kaiser Consulting (2010-2025) [5], le marché des bioplastiques croît de 8 à 10% par an et la consommation de pétrole pour le plastique sera réduite de 15 à 20% en 2025. Actuellement Les bioplastiques couvrent approximativement 10 à 15% du marché total des plastiques et leur part de marché va atteindre 25 à 30% d'ici 2020. L'Europe est l'un des plus importants marchés, vu ses faibles réserves en pétrole. En 2025, l'Europe comptera pour 31% du marché total mondial contre 28% pour les USA et 32% pour l'Asie. Dans le même contexte, l'European bioplastics [4] a recensé la capacité de la production globale des bioplastiques selon les régions (Europe, Amérique de Sud, Amérique de nord, Asie et Australie) allant de 1,4 millions de tonnes en 2012 à 6,2 millions de tonnes en 2017 (**Figure 3**).

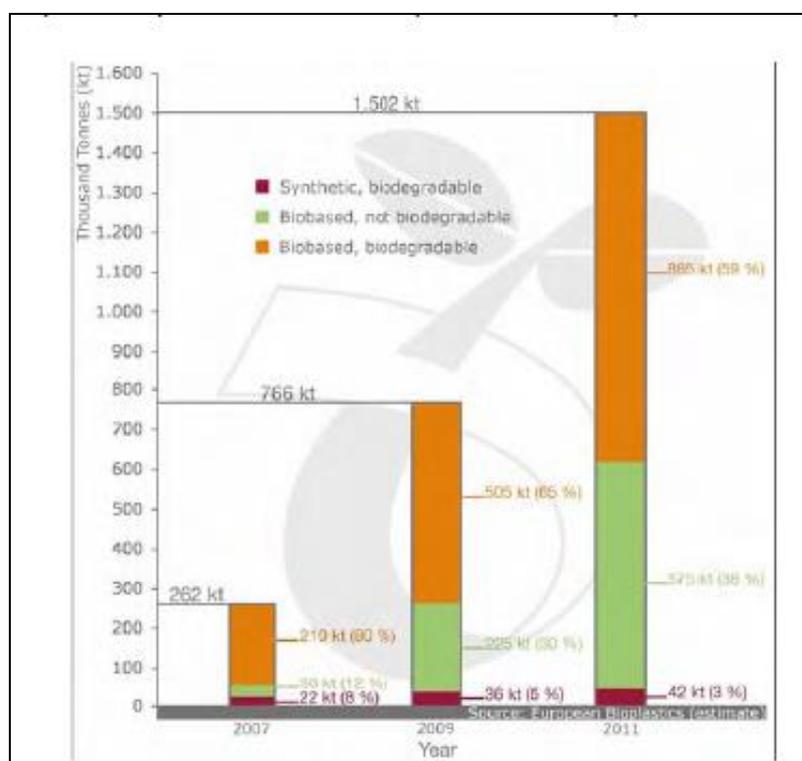
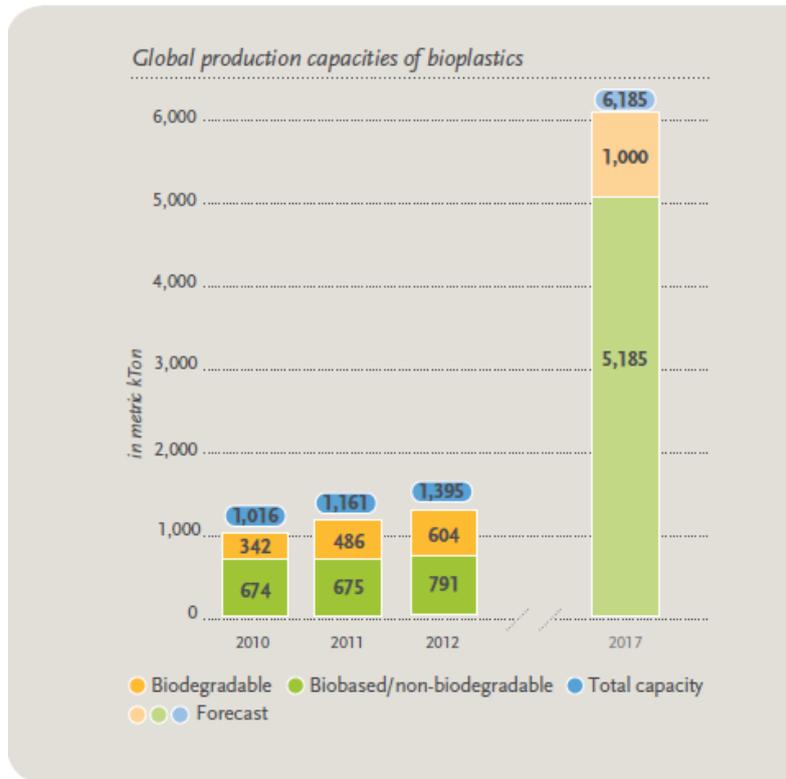


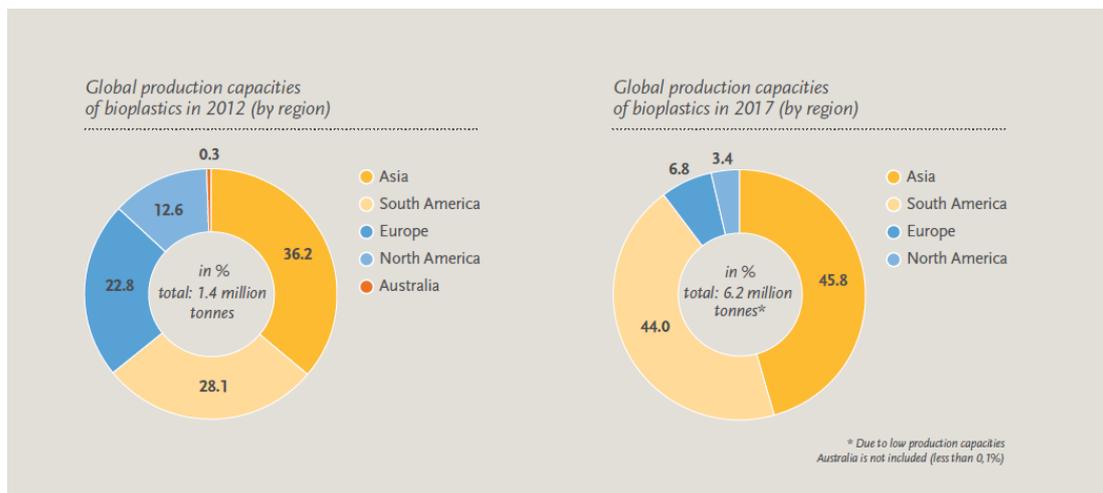
Figure 1. Capacité mondiale de production de bioplastiques par an [4]



Source: European Bioplastics | Institute for Bioplastics and Biocomposites (December 2013)



Figure 2. Capacité de production globale des bioplastiques selon les régions en 2012 et 2017



Source: European Bioplastics | Institute for Bioplastics and Biocomposites (December 2013)



Figure 3. Capacité de production globale des bioplastiques selon les régions en 2012 et 2017

II. Les biopolymères

Les biopolymères, selon ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie), sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables : plantes, algues ou animaux. Ils peuvent être obtenus également par des procédés industriels, de synthèse (polymérisation) à partir de monomères naturels ou identiques aux naturels.

1. Différentes familles des biopolymères

Les biopolymères peuvent se classer en quatre familles :

- Les polysaccharides extraits de la biomasse
- Les protéines extraites de la biomasse
- Les biopolymères synthétisés à partir de bio-monomères issus de ressources renouvelables
- Les biopolymères produits par des microorganismes

1.1 les polysaccharides

Les polysaccharides sont des macromolécules synthétisées par des organismes vivants entrant dans la composition de la plupart des cellules (microbiennes, animales et végétales [6], ils peuvent être classés en deux grandes catégories selon leur fonction dans la cellule à savoir les polysaccharides de réserve et les polysaccharides de structure [7]. Parmi les polysaccharides les plus connus citons : l'amidon, la cellulose, la chitine, les hémicelluloses et les pectines.

- La cellulose est un homopolymère semi cristallin de structure, sa formule moléculaire est $C_6H_{10}O_5$, il est composé d'unités de anhydroD-glucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques β - 1,4 [7]. Son degré de polymérisation peut varier de 200 à 15000 ou plus [6]. La cellulose est souvent utilisée dans le domaine d'emballage en tant que papier, carton ou films de cellulose. Les films de cellulose (cellophane) sont obtenus par dissolution de la cellulose dans un mélange agressif et toxique de soude et de disulfure de carbone avant d'être traité à l'acide sulfurique. Ils ont des bonnes propriétés mécaniques mais ils sont hydrophiles et très sensibles à l'eau, en plus la cellophane ne peut pas être scellée par chauffage car ce n'est pas un thermoplastique [6].

- L'amidon est un homopolymère de réserve, son degré de polymérisation moyen est de 10^4 à 10^5 [6]. Il est composé de deux familles d'amidon synthétisées par des enzymes différents (30% d'amylose zone cristalline et 70% d'amylopectine zone amorphe) [7]. L'amylose est composé de macromolécules linéaires d'un degré de polymérisation moyen en nombre supérieur à 100 [5] dont les unités en conformation anhydroD-glucopyrannose sont reliées entre elles par des liaisons glucosidiques de type $\alpha(1,4)$. L'amylopectine est un polymère ramifié dont les unités de conformation de la chaîne principale (anhydro-glucose) sont liées entre elles par des liaisons de type $\alpha(1,4)$ et les ramifications sont liées à la chaîne principale par des liaisons de type $\alpha(1,6)$. Pour pouvoir transformer l'amidon en polymère thermoplastique, il doit subir un procédé de déstructuration en milieu faiblement hydraté des granules semi cristallines ce qui conduit à une matrice polymère homogène et amorphe [7].

L'utilisation des plastifiants est aussi nécessaire pour diminuer les liaisons hydrogènes inter moléculaires et stabiliser les propriétés du produit à cause du caractère hydrophile de l'amidon. En effet les propriétés des matériaux extrudés varient pendant et après la transformation [6]. Pour diminuer cette fluctuation, différents dérivés de l'amidon ont été synthétisés. Les films d'amidon sont caractérisés par leur faible perméabilité et leur dégradation aisée en présence de microorganismes [6].

- La chitine : est un polysaccharide, soluble dans l'eau lorsqu'il est sous la forme de chitosan. Parmi les applications de chitosan, citons l'utilisation comme flocculant, clarifiant, désépaississant, membrane sélective aux gaz, revêtement comestibles [6]. Les films de chitosan sont caractérisés par des propriétés de barrières aux gaz élevées [8].
- Les Hémicelluloses : sont des hétéropolysaccharides de structure. Cette famille est large car elle rassemble les pariétaux non cellulosiques extraits des parois cellulaires en milieu alcalin à l'exception des pectines. Les hémicelluloses sont définies en fonction du sucre majoritaire dans leur composition qui peuvent être le glucose, la xylose, l'arabinose, etc. Les hémicelluloses sont considérés comme des biopolymères essentiellement amorphes avec un degré de polymérisation d'environ 150. Les films d'hémicelluloses sont souvent souples et résistants, leur perméabilité est 100 fois supérieure à celle d'un film synthétique et de 5 à 40 fois moindre que celle d'autres films en biopolymères [7].

- Les pectines : sont des hétéropolysaccharides de structure qui se trouvent dans la lamelle moyenne et dans la paroi primaire des cellules. Les pectines sont sous forme des polymères linéaires d'acide D-galacturoniques joints en $\alpha(1-4)$ par des liaisons glycosidiques, où des molécules de L-rhamanopyranose s'intercalent entre les monomères par des liaisons 1-2 ou 1-4 ce qui cause la dérivation de la chaîne principale du polymère [7]. L'obtention de films de pectine est favorisée par ses propriétés gélifiantes. En effet, la présence de couches pectiques (unité rhamnose) limite la taille des zones de jonction, empêchant une précipitation totale et permet à une même macromolécule d'être liée à plusieurs autres facilitant la formation du réseau tridimensionnel [9].

1.2 Les protéines

Les protéines sont issues d'un arrangement de différents co-monomères naturels tel que 20 acides α -aminés porteurs du groupe amino en α -du groupe carboxyle donc de la forme $R-CH(NH_2)-COOH$. Des liaisons peptidiques relient les différents acides aminés, d'où la formation d'une fonction amide entre la fonction acide d'un acide aminé et la fonction amine d'un deuxième [6]. Il existe dans la protéine quatre structures protéiques comme le montre la **figure 4** [10] :

- La structure primaire est définie par les liaisons covalentes entre les acides aminés (liaisons peptidiques)
- La structure secondaire correspond à l'arrangement spatial des chaînes polypeptidiques qui peuvent être des hélices α , des feuillets plissés et des courbures β .
- La structure tertiaire est définie par un assemblage tridimensionnel des chaînes polypeptidiques qui contiennent des régions des structures secondaires.
- La structure quaternaire qualifie les liaisons non covalentes d'unités protéiques.

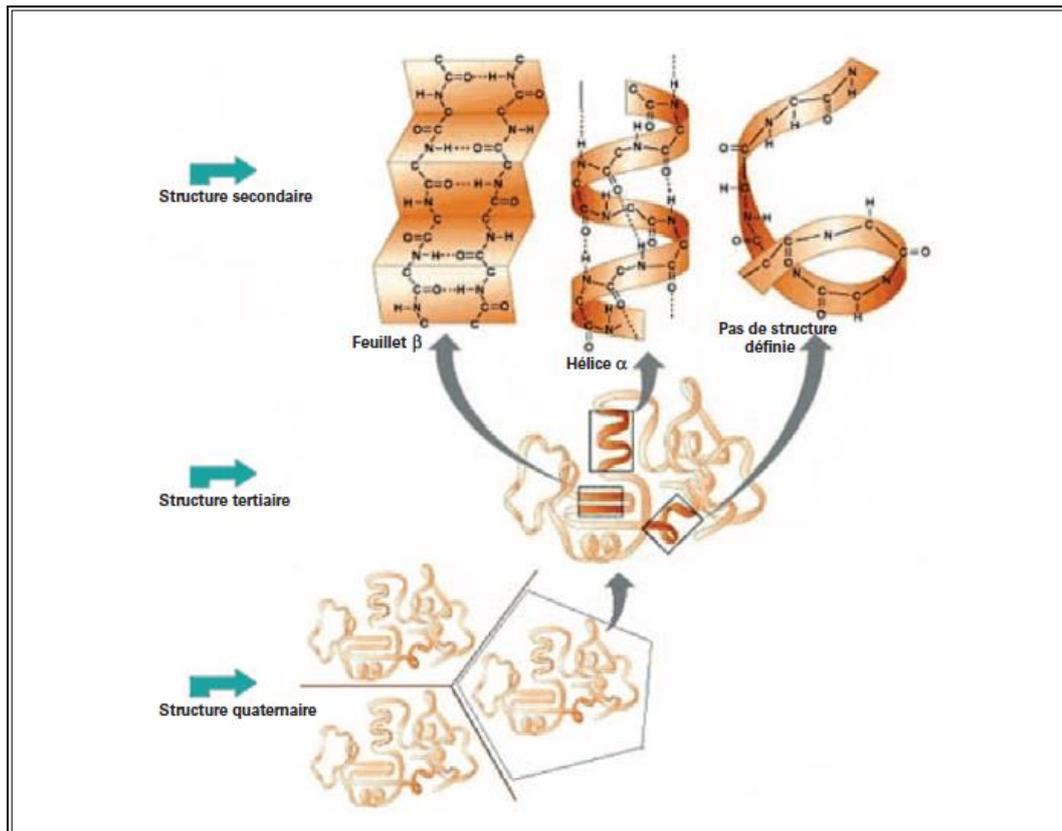


Figure 4. Représentation des différentes structures des protéines [6]

Bien que ces structures soient stables à l'état naturel, elles peuvent subir un phénomène de dénaturation qui cause l'étalement des chaînes polypeptidiques, sous l'effet de la température, de la pression ou d'un élément chimique. Les chaînes deviennent donc plus mobiles et peuvent être plastifiées facilement. De nombreuses protéines ont été isolées et purifiées et leurs masses molaires varient d'environ 5000 à quelques millions de daltons. Ces bio polymères sont constitués de carbone, hydrogène, oxygène, azote et la plupart du temps de soufre. Certaines d'entre elles contiennent également du fer, du cuivre, du phosphore ou du Zinc [11]. La sensibilité à l'humidité est un des inconvénients majeurs des plastiques élaborés à partir des protéines d'où la nécessité de modifier chimiquement les protéines [6]. Parmi les exemples de protéines on trouve le gluten de blé, la caséine, la protéine de soja, la kératine, le collagène, l'hémoglobine, etc.

Le **tableau 1** illustre quelques exemples de bio-polymères élaborés à partir de gluten de blé, d'isolats protéiniques de soja et tourteau de tournesol [7].

Tableau 1. Propriétés mécaniques des bio-polymères plus ou moins riches en protéine [7]

| Type de protéine | Mise en forme | Contrainte max. (MPa) | Module d'Young (MPa) | Allongement a la rupture (%) |
|--------------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------------|
| Isolat protéique de soja | Injection moulage | 33-35 | 690 | 10-17 |
| Gluten de blé | Thermoformage (130°C,9.3MPa) | 4 | 10 | 260 |
| Tourteau de tournesol | Injection moulage (130°C en buse) | 3.4 | 230 | - |

1.2.1. Rappels sur l'hémoglobine bovine

Parmi les protéines du sang, on a l'hémoglobine qui se localise dans les globules rouges d'où la couleur rouge de ces derniers. Annuellement des quantités importantes de sang sont recueillies au moment de l'abattage des animaux. Citons à titre d'exemple 140000T en Allemagne, 100000 T en Grande Bretagne et 72000 T en France [11]. L'hémoglobine bovine est une protéine globulaire d'une masse moléculaire 64500 daltons constituée d'une partie protéique : la globine et l'hème [12] où la globine est une protéine tétraédrique composées de quatre sous unités protéiques semblables deux à deux (deux protomères α et deux protomères β). Chaque protomère a une poche superficielle dans laquelle se trouve l'hème (**figure 5**) [13].

- Structure de la globine : La structure de la globine est constituée d'une structure primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire. La structure primaire est composée d'une succession d'acides aminés dont la nature et la séquence font la différence des quatre chaînes de globine. La chaîne de globine α se compose de 141 acides aminés et la chaîne de globine β de 145 acides aminés. La structure secondaire est caractérisée par la spiralisation de la chaîne et la formation des ponts hydrogène. La structure tertiaire de la globine est due à des liaisons physicochimiques entraînant une structure globulaire ménageant une cavité où se loge l'hème [13]. La structure quaternaire est due à l'association de la protéine à elle-même ce qui entraîne la formation des amas. Ces derniers sont liés par des liaisons de type dipôle-dipôle et de Van der Waals.

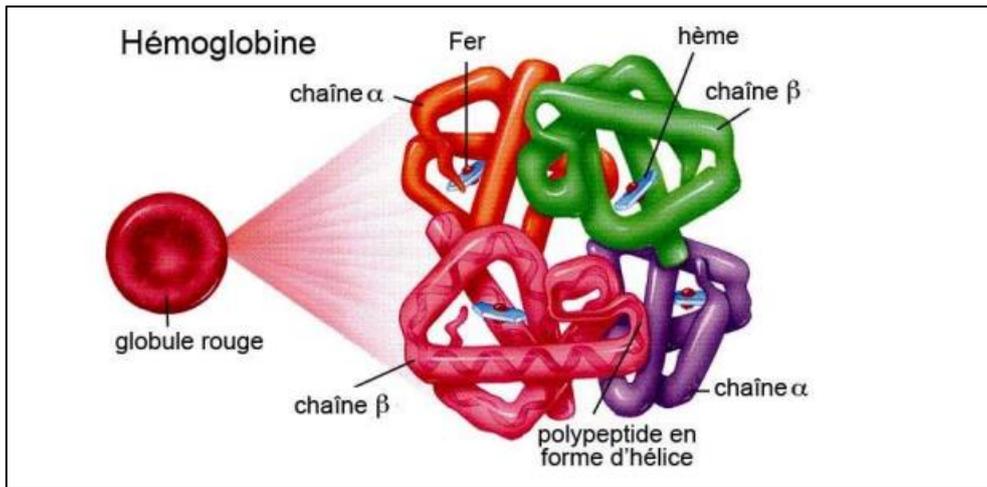


Figure 5. Structure quaternaire de l'hémoglobine et la disposition spatiale de ses différentes sous unités [13]

- Structure de l'hème : La structure de l'hème, comme présentée dans la figure (6), est composée d'une protoporphyrine ayant à son centre un atome de fer. La protoporphyrine est formée de quatre cycles pyrroliques unis par l'intermédiaire des ponts méthènes et substituées par des groupes méthyles, propionate et vinyle caractéristiques de type IX [12].

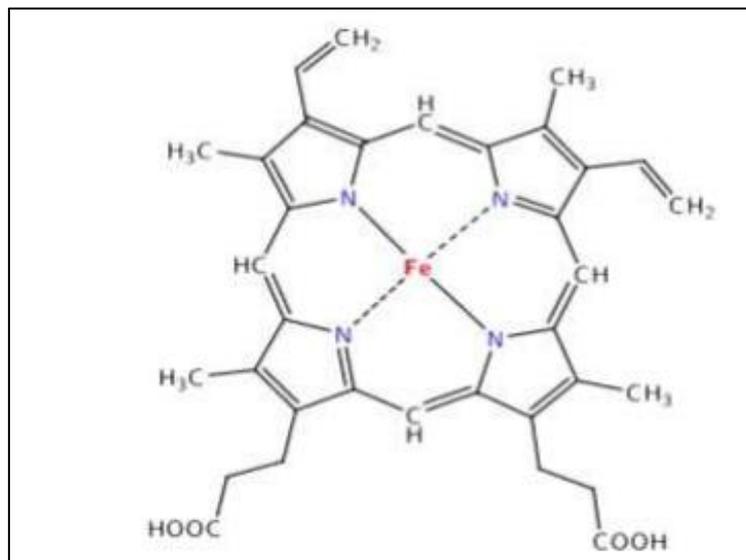


Figure 6. Structure de l'hème [13]

1.3 Les biopolymères synthétisés à partir de bio- monomères issus de ressources renouvelables : PLA

Le PLA (l'acide polylactique), biopolymère biodégradable synthétisé pour la première fois par polycondensation en 1932 par Carothers, avait comme inconvénient son faible poids moléculaire. Mais aujourd'hui, on a pu résoudre les problèmes et le PLA peut être synthétisé de deux façons, soit par polycondensation et on obtient des prépolymères qui peuvent être couplés à des réactifs pour allonger leurs chaînes ce qui donne un poids moléculaire plus important, soit par déshydratation de l'acide lactique pour obtenir le lactide et la polymérisation se fait par ouverture du cycle [7].

Ces deux méthodes de synthèse influent sur les propriétés du PLA comme la température de transition vitreuse T_g et la température de fusion [7]. En plus les propriétés du PLA dépendent aussi de la chaîne carbonée qui est contrôlable par le choix du monomère soit D-PLA où D indique le dextrogyre soit L-PLA où L indique le Levogyre. Par exemple, le biopolymère obtenu avec 100% de L-PLA a un point de fusion élevé et une forte cristallinité [6]. En plus il a un module élevé et une faible élongation soit un comportement mécanique qui se rapproche de celui des polystyrènes. Ces propriétés permettent à ce matériau d'être utilisé pour l'élaboration de couverts jetables, de gobelets et de fibres non tissés. Le copolymère 90/10% D/L peut être mis en œuvre facilement. Il peut être polymérisé en masse et orienté au-dessus de sa T_g , d'où son potentiel élevé dans l'industrie de l'emballage [6]. Mais le PLA est caractérisé par sa faible souplesse. Il est donc formulé avec des plastifiants qui baissent la température de fusion. Ces plastifiants peuvent être le lactide, des pré-polymères de faible poids ou son propre monomère [7].

1.4 Les biopolymères produits par des microorganismes

Les polyhydroxyalkanoates PHAs sont des polyesters biologiques naturels, synthétisés par des bactéries [14]. Le polymère synthétisé se trouve dans les zones interstitielles et peut présenter 90% de la masse sèche de la cellule [7]. Ces polyesters ont été découverts par le microbiologiste français Maurice Lemoigne en 1925 [6]. La masse molaire de ces polymères obtenus peuvent aller de 200000 à 300000 g mol^{-1} [7]. En plus les emballages alimentaires fabriqués à partir des PHAs sont caractérisés par une faible perméabilité à la vapeur d'eau qui est proche de celle du LDPE (polyéthylène basse densité)[6]. La famille des PHAs continue à augmenter en nombre vue les découvertes continues de nouveaux homopolymères et copolymères qui ont différentes propriétés. Les caractéristiques des bioplastiques obtenus

dépendent de la composition du milieu, des microorganismes et des conditions de croissance. Le PHB (poly(R-3-hydroxybutyrate)) est le plus connu parmi les différentes unités monomères identifiées comme constituants des PHAs, mais le PHB est considéré comme un matériau fragile. Pour combler ce défaut, on peut ajouter un plastifiant comme l'ester de citrate [7].

Dans le but d'améliorer les propriétés des polymères des PHAs, ces derniers ont été copolymérisés avec d'autres monomères. Parmi les copolymères les plus étudiés, on trouve le poly [3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalérate] PHBV qui est caractérisé par un degré de cristallinité d'environ 70%. Le PHBV est commercialisé par plusieurs sociétés comme Monsanto, Metabelix, etc [7].

2. Elaboration et caractérisation des biopolymères : Travaux antérieurs

De nombreux travaux ont été réalisés sur l'élaboration et la caractérisation de biopolymères dans les dernières décennies. Des exemples sont cités ci-après. Souza et al, [8] ont étudié l'effet de différentes intensités de champs électriques durant la préparation des films de chitosan, ils ont observé une corrélation positive entre les coefficients de perméabilité à la vapeur d'eau, d'oxygène et CO₂ et l'intensité du champ. De plus, les résultats en microscopie à force électronique MFA montrent que l'état de surface des films est beaucoup plus uniforme lorsque le champ électrique est appliqué.

Neda Maftoo Nazad et al. [15] ont développé un film à base de pectine et étudié l'effet de la variation de la concentration de la pectine, de la cire d'abeille et sorbitol sur la perméabilité à l'eau, les propriétés mécaniques et l'opacité. Les résultats montrent que lorsque le pourcentage de pectine augmente et que celui de sorbitol diminue, la résistance à la traction et le module d'élasticité augmentent. La cire d'abeille s'est révélé être le facteur le plus influent sur l'opacité, cette dernière augmente avec l'augmentation de la concentration en cire.

Fishman et al. [16] ont étudié la microstructure, les propriétés mécaniques et thermiques d'un film extrudé élaboré à partir de la pectine, amidon et glycérol.

Philippe Marechal [17] a étudié la composition et les propriétés fonctionnelles des films extrudés en milieu alcalin, issus de l'extrait et le raffinat fibreux de paille et de sons de blé qui sont riches respectivement en fibres cellulosiques et en hémicellulose. Ces films sont fragiles mais résistants. En effet, la résistance à la traction peut atteindre 35 MPa et est supérieure à celle de nombreux films naturels.

Peressini et al. [18] ont étudié les propriétés rhéologiques de films alimentaires élaborés à partir d'amidon de maïs, méthylcellulose et glycérol. Les courbes d'écoulement montrent un comportement réofluidifiant. Le méthylcellulose est le facteur principal impactant la viscosité apparente et les propriétés viscoélastiques.

Orliac et al. [19] ont étudié les propriétés thermiques et la résistance à l'eau de films élaborés à partir de l'isolat de la protéine de tournesol plastifié par le glycérol en ajoutant plusieurs composants réticulés ou hydrophobes tel que les aldéhydes, les tanins végétaux, les alcools et les acides gras. L'utilisation de l'acide octanoïque a entraîné une haute résistance à la traction (7MPa) et une augmentation de l'allongement à la traction de 54%. De plus, les tanins végétaux ont donné des propriétés de films similaires à ceux obtenus avec des aldéhydes, mais sans toxicité. Ils ont montré aussi que ces films fabriqués à partir de l'isolat de la protéine de tournesol sont résistants à l'eau quel que soit l'additif ajouté.

Hochstetter et al. [20] ont élaboré avec succès la feuille de gluten de blé plastifié avec le glycérol par extrusion bi-vis. Ils ont étudié la sorption d'eau, les propriétés de perméabilité, mécaniques et thermiques de la feuille en variant les humidités relatives. La température de transition vitreuse T_g , le module d'Young, la résistance à la traction à la rupture et l'allongement à la rupture diminuent quand l'humidité relative augmente. Quant à la perméabilité d'eau, elle est proportionnelle à l'humidité relative et supérieure à la perméabilité des polymères synthétiques mais comparables à ceux rapportés pour les films de gluten de blé coulés.

L'élaboration de certains biopolymères a conduit à des propriétés mécaniques et hydriques intéressantes et comparables à celles de polymères pétrochimiques. Les biocomposites décrits par la suite ont aussi des propriétés intéressantes.

III. Les biocomposites

1. Les composites

Un matériau composite est par définition, un matériau hétérogène résultant de l'association intime de deux ou plusieurs matériaux non miscibles dont les qualités se combinent avec synergie pour aboutir à un matériau dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Le composite est en général constitué d'une matrice et d'un

renfort. Un biocomposite est un matériau composite dont l'une des parties au moins, renfort ou matrice, est issue de ressources renouvelables [21].

1.1 Les matrices

La matrice est une phase continue qui assure la liaison entre les renforts et répartit les efforts (résistance à la flexion ou à la compression), elle assure aussi la protection chimique et donne la forme du produit réalisé. Elle peut être un polymère thermodurcissable ou thermoplastique. Un matériau thermoplastique peut être mis en évidence par simple chauffage par flamme, on constate que la rigidité diminue et qu'il fond. Avec cet essai on peut distinguer les thermoplastiques des autres matières [22]. Par contre « Les matrices thermodurcissables sont des produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermo durcies ou thermo rigides. L'expression thermodurcissable est souvent employée abusivement pour désigner à la fois les matières moulables et les objets moulés » [23]. Les matières thermodurcissables sont les premières à avoir été élaborées industriellement avant les thermoplastiques et ceci peut être expliqué par la facilité de mise en œuvre des matrices thermodurcissables dont la majorité est initialement à l'état liquide, ce qui facilite l'imprégnation des fibres.

Les matrices peuvent être d'origine fossile c'est-à-dire des polymères synthétiques issus de produits pétroliers ou synthétisées à partir de monomères naturels issus des activités agricoles ou microbiennes. Les composites à matrice de nature fossile ont été élaborés au départ pour améliorer les propriétés mécaniques de la matrice seule. L'augmentation des coûts d'énergie fossile et les préoccupations environnementales comme le dégagement de gaz à effet serre lors de la production et recyclage des produits ont ensuite entraîné une demande croissante de substitution des matrices pétrochimiques par des matrices agrosourcées.

1.2 Les renforts des composites

Le renfort est une phase discontinue constituant l'armature ou le squelette et assurant la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Les renforts peuvent être classés en trois classes : Fibres synthétiques, fibres naturelles et charges fonctionnelles. Les fibres artificielles telles que les fibres de verre E, les fibres de verre S, les fibres d'aramide et les fibres de carbonées ont été les premières utilisées. Elles diffèrent par leurs propriétés mécaniques et leur coût.

L'intérêt de l'utilisation de fibres naturelles comme renfort de matériaux composites vient de l'idée de développer des matériaux et des technologies prenant en compte les impacts sur

l'environnement et de valoriser une source locale dans les pays peu industrialisés [24]. Quant aux charges fonctionnelles qui peuvent être soit des charges organiques, soit des charges minérales, elles sont utilisées dans les composites pour améliorer les propriétés mécaniques mais aussi pour créer ou développer des fonctions comme la conductivité thermique et électrique.

2. Fibres naturelles

Sous le terme de fibres naturelles on regroupe des fibres organiques, d'origine végétale (cellulosiques) et animale (protéinique), et des fibres minérales [24] :

- Les fibres végétales comprennent : les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton, kapok) ; les fibres libériennes extraites de tiges de plantes (lin, chanvre, jute, ramie) ; les fibres dures extraites de feuilles (sisal), de troncs (chanvre de Manille), d'enveloppes des fruits (noix de coco)...
- Les fibres animales peuvent être des poils issus de toison animale ou des sécrétions, la soie par exemple.
- Parmi les fibres minérales naturelles on peut citer l'amiante

Le **tableau 2** illustre quelques avantages et inconvénients des fibres végétales [25].

Tableau 2. Avantages et inconvénients des fibres végétales

| Avantages | Inconvénients |
|--|--|
| Biodégradable | Variation de la qualité en fonction du lieu de production, des conditions climatiques |
| Neutralité pour l'émission de CO ₂ au cours de l'incinération | Consommation d'eau et d'énergie non négligeable à la production. |
| Ressource renouvelable annuellement | Pour des applications industrielles, nécessité d'une bonne gestion de stocks pour garantir une qualité constante |
| Bonnes propriétés mécaniques (résistance et rigidité) | Risque de moisissures en l'absence de traitement biocide |
| Bonne isolation thermique et acoustique | Faible résistance à la température (200°C max) |

3. Charges fonctionnelles

Les charges fonctionnelles ont pour objectif d'ouvrir à la matrice polymère des usages pour lesquels elle ne serait pas utilisable seule. On retrouve parmi les charges [7]:

- Les charges organiques : telles que les farines de bois, d'écorces de fruit et de noyaux, les fibres végétales, les pâtes de cellulose.
- Les charges minérales : telles que les craies, le calcaire, le marbre, le carbonate de calcium et magnésium

La première motivation d'incorporation des charges minérales dans des polymères est l'augmentation des propriétés mécaniques. C'est le cas par exemple des systèmes PMMA-silice, où les charges constituent un renfort qui améliore les propriétés mécaniques du polymère (en particulier en matière de rigidité au-dessus de la température de relaxation principale de la matière) [26]. L'incorporation de la montmorillonite (MMT) dans un film bio-nano composite à base de protéine de soja isolée (PSI) a amélioré la résistance à la traction pour un pourcentage de MMT variant de 0 à 15%, ceci est dû à l'importante rigidité de la MMT et à l'interaction entre SPI et MMT. Les films contenant 5% de MMT ont un allongement à la rupture (%E) significativement élevé par rapport à la référence mais l'allongement à la rupture diminue quand le pourcentage de MMT augmente de 5 à 15% [27], ceci est attribué à la restriction des mouvements des molécules de PSI dans le bio-nano-composite. De même, l'incorporation du talc dans un bio-composite hybride (PHBV (polyhydroxybutyrate-co-valerate) /talc /fibres de bois) améliore les propriétés mécaniques. En effet, le module d'Young et le module de la flexion sont améliorés de 200% avec un renforcement de 20% massique en talc et en bois [28]. Par contre, il existe aussi beaucoup d'autres potentialités de l'incorporation des charges minérales.

En effet, en ce qui concerne les propriétés thermiques, elles sont caractérisées par une conductivité thermique bien supérieure à celle des plastiques. Pour l'isolation électrique, le polymère est un parfait candidat. Les charges n'affectent pas les propriétés du matériau et elles peuvent même parfois éviter le tracking, par exemple, la décharge à travers la surface de charges accumulées en ce lieu. Les particules joueraient alors le rôle de barrières physiques. A l'opposé, ces dernières années ont vu émerger des composites à faible résistivité, assurant des propriétés conductrices et antistatiques. Ces composites, renforcés par des noirs de carbone ou des particules métalliques, permettent la réduction de l'accumulation de charges statiques de surface et la diminution des effets de radiations électromagnétiques sur les équipements

électroniques. Dans les applications de retard de flamme, le choix initial s'est porté sur des composés halogénés. Mais la toxicité de leurs produits de combustion et la fumée l'accompagnant présentant un danger en soi, d'autres agents retardateurs de flamme ont été développés, ce sont par exemple les hydroxydes d'aluminium ou de magnésium.

L'incorporation de charges inorganiques aux polymères est également apparue prometteuse en matière de propriétés barrières aux gaz et aux fluides [29-31]. L'amélioration de l'imperméabilité du composite est due à deux raisons : la première est une diminution de la concentration en polymère qui est la phase sensible aux gaz et aux fluides ; de plus, la présence des charges allonge le trajet des molécules externes pénétrant dans le système. En général plus le facteur de forme des charges est élevé et l'interaction charge- polymère forte, plus le chemin à parcourir par ces molécules de gaz ou de fluides est tortueux [26].

4. Les matrices agrosourcées

Les matrices agrosourcées sont des matériaux issus des agroressources. Selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), « Les agroressources sont les végétaux qui fournissent des composés de base nécessaires à l'énergie, la chimie et les matériaux, notamment : des lipides et protéines obtenus à partir de colza, tournesol, soja, lin... des glucides obtenus à partir de cultures céréalières (blé, maïs, orge, avoine, seigle...) et betteravières, des fibres lignocellulosiques provenant de résidus de cultures (paille...), de plantes annuelles (chanvre, sorgho...) et de la sylviculture, des molécules spécifiques issues de coproduits de diverses plantes en particulier médicinales, aromatiques et colorants ».

L'aspect écologique fait partie des intérêts majeurs des agromatériaux. En effet, l'agromatériau est considéré comme un matériau renouvelable car le temps de la création de sa matière première est presque équivalent à la durée de vie d'un produit [32].

Comme le montre le **tableau 3**, même si ces matrices agrosourcées restent légèrement plus chères que les matrices pétrochimiques traditionnelles, ils sont compétitifs en termes d'impact environnemental : Besoins d'énergie brute (BEB) et potentiel de réchauffement global (PRG) où BEB est la quantité d'énergie primaire totale (fossiles carburant) pour la fabrication d'un produit et PRG qui est exprimé en « équivalent CO₂ », se définit par la contribution potentielle d'une substance à l'effet de serre [33].

Tableau 3. Principales caractéristiques commerciales et environnementales des matrices biosourcées [33]

| Types de matrice | | Substitution | Prix (€/kg) | Cible (€/kg) | BEB (MJ/kg) | PRG (kg CO2eq/Kg) |
|-----------------------|-----------|------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------------|
| matrices agrosourcées | amidon | HDPE, LDPE, PP, EPS | 1,5-4,5 | 0,7-0,9 | 25-54 | 1,14-1,2 |
| | cellulose | LDPE dans certains cas | 3-7 | - | - | - |
| | PLA | HDPE, LDPE, PP, PET,PS | 1,8-3 | 0,6 | 29,2 | 3,45 |
| | PHAs | PP,PVC,LDPE,H DPE | 2,5-10 | 3,4-3,52 | 21-90 | - |
| REF | LDPE | - | 0,7-2 | - | 80 | 4,84 |
| | PS | | 1-2 | - | 87 | 5,98 |

Il existe plusieurs types de matrices biosourcées. Le **tableau 4** proposé par Nature plast représente leurs propriétés et leurs applications.

Tableau 4. Caractéristiques des différentes familles de matrice biosourcées.

(Source : Nature Plast)

| Matériaux | Type de bioplastique | Ressources | Propriétés | Applications |
|--------------------------------|---|--|---|---|
| PLA | 100 % biosourcé et 100 % compostable | Amidon (maïs), betterave sucrière, tapioca | Transparent, rigide, facilité de mise en œuvre faible résistance thermique faibles propriétés barrières | Emballages agro-alimentaires (barquettes, films, gobelets...), cosmétique, pièces injectées, biocomposites... |
| PHA | 100 % biosourcé et 100 % biodégradable et compostable | Amidon (maïs), sucre (canne à sucre, betterave), biomasse | Opaque à translucide, rigide à élastomérique, bonne résistance thermique et propriétés barrières | Biocomposites, pièces injectées, film d'emballage, ... |
| Biopolyesters | Partiellement biosourcé et 100 % biodégradable et compostable | Principalement pétrole (développement sur des monomères biosourcés, déchets verts) | Opaque à translucide, rigide à souple, bonne résistance thermique, facilement transformable | Sacherie, film de paillage, flacon, pièces injectées... |
| Dérivés cellulosiques | Majoritairement biosourcé et peut être biodégradable et compostable | Pulpe de bois | Transparent, rigide, bonnes propriétés thermiques, mécaniques et barrières | Emballages agro-alimentaires (film), pièces injectées... |
| BioPA, BioPE, BioPET... | 30 à 100 % biosourcé, non biodégradable ni compostable | Canne à sucre, mélasse, huiles végétales | Equivalentes aux polymères classiques, restes recyclables, non biodégradables | Tous types d'emballages, pièces techniques... |
| Bioélastomères | Partiellement biosourcé et 100 % compostable | Principalement pétrole | Très souple, bonnes propriétés mécaniques et facilement transformable | Sport et loisir, pièces injectées... |

Différentes caractéristiques, comme le module d'Young et la résistance à la traction de quelques agro matériaux, issues du catalogue technique crée par ACE [32], sont présentées dans les **figures 7 et 8**.

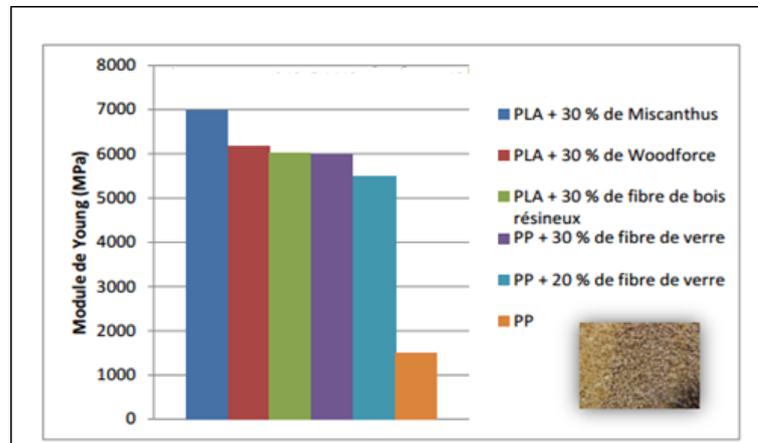


Figure 7. Les modules d'Young des agro-composites les plus rigides

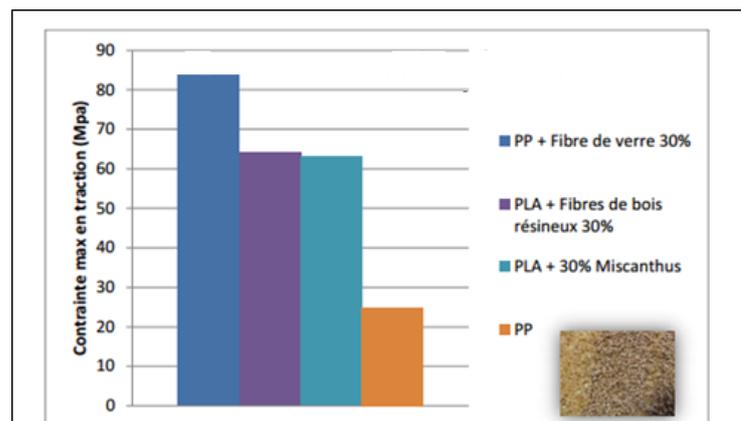


Figure 8. Les contraintes max des agro-composites les plus résistants en traction

5. Caractérisation des biocomposites contenant des charges minérales : Travaux antérieurs

Pour la plupart des auteurs, l'introduction des charges minérales telles que MMT, talc, Kaolinite, Huntite...etc dans les biocomposites augmente à la fois le module d'élasticité [35-40] et la résistance à la traction du composite [36, 41, 42] avec une diminution de la déformation à la rupture. Xie et al. [43] expliquent que les augmentations des modules et des résistances peuvent être attribuées à la facilitation du transfert de contact de la matrice à la charge minérale et à la formation d'un réseau de réticulation physique. La diminution de l'allongement à la

rupture peut être attribuée à la diminution de la flexibilité des molécules de la matrice. Le **tableau 5** montre l'amélioration des propriétés mécaniques de quelques biocomposites par l'ajout des fillers minérales [27].

Tableau 5. Exemples de propriétés mécaniques de quelques biocomposites [27]

| Biocomposites | Résistance à la traction(MPa) | Allongement a la rupture (A%) |
|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Chitosan | 32,9 | 54,6 |
| Chitosan-5%MMT | 35,1 | 50,3 |
| Amidon | 14,22 | 5,26 |
| Amidon-6%MMT | 18,6 | 4,44 |
| Protéine de soja isolée | 2,26 | 11,85 |
| Protéine de soja isolée-5%MMT | 6,28 | 64,6 |
| Protéine de soja isolée-15%MMT | 15,6 | 17,8 |
| PHBV | 32,72 | - |
| PHBV-40% talc | 35,45 | - |

Dans d'autres cas, l'introduction des charges minérales dans des matrices comme le polyester insaturé qui est un polymère therm durcissable peut conduire à des comportements un peu plus imprévisibles. Seki et al [44] ont signalé un léger effet renforçant avec une amélioration légère de la résistance à la traction et à la flexion lors de l'ajout de 3% de huntite dans la matrice polyester. Au-delà de 3% les propriétés mécaniques diminuent. Par contre, les modules de flexion et de traction augmentent proportionnellement à l'ajout de huntite même à un pourcentage supérieur à 3%. SarojaDevi et al [45] ont montré que l'utilisation de cendres volantes dans la matrice polyester insaturé pour un pourcentage variant de 0% à 15% diminue la résistance à la traction et à la flexion du composite, mais qu'on a toujours une augmentation des modules de flexion et de traction, accompagnée d'une diminution de l'allongement à la rupture. La diminution des résistances est imputée à la faible adhésion entre la matrice et la charge en raison de l'incompatibilité chimique entre la phase organique et la phase minérale

L'analyse thermogravimétrique (ATG) et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) sont parmi les méthodes les plus utilisées pour caractériser thermiquement les biocomposites et leur stabilité thermique. L'ATG permet de déterminer certaines caractéristiques du matériau

comme la température maximale de dégradation, les pertes de masse en fonction de la température, la température de début de dégradation, etc. La DSC permet de déterminer la température de transition vitreuse, la température de fusion, de cristallisation...etc.

L'amélioration de la stabilité thermique des biocomposites contenant des charges minérales a été reportée dans plusieurs travaux. Selon les auteurs [35, 46, 47, 38, 37, 48, 49], l'incorporation de nanofillers dans des biocomposites à matrice composée d'amidon améliore leur stabilité thermique. Gunister et al. [50] ont montré aussi que la stabilité thermique du biocomposite MMT/chitosan a été améliorée par l'ajout des particules de MMT. Plus le pourcentage de MMT augmente plus la perte de masse diminue. L'augmentation de la stabilité thermique peut être attribuée à la bonne stabilité thermique de l'argile et à l'interaction entre les particules d'argile et le chitosan. Les résultats de DSC montrent que la température de transition vitreuse est décalée de façon significative par rapport à celle du chitosan seul. A titre d'exemple, pour un rapport 50g/g (MMT/chitosan), la température de transition vitreuse varie de 50 à 149°C. De plus, la température de fusion augmente avec le pourcentage d'argile dans la matrice chitosan. Xie et al. [43] expliquent l'augmentation de la température de transition vitreuse en fonction de l'augmentation de MMT dans le biocomposite MMT/amidon par la restriction de la mobilité des chaînes du biopolymère par les particules d'argile.

Yadav et al. [51] expliquent l'amélioration de la stabilité thermique du nanocomposite (alginate-g-PAMPS/MMT) en ajoutant les particules de MMT par la réticulation formée entre l'argile et les chaînes en croissance du polymère.

La conductivité thermique est une propriété du matériau exprimant le flux de chaleur circulant à travers le matériau en présence d'un gradient thermique [52]. C'est une propriété cruciale à haute température, dans un environnement sévère où par exemple les appareils électroniques et électriques doivent fonctionner et la dissipation de chaleur est nécessaire [53]. Dans la littérature, la conductivité thermique des biocomposites à matrice biosourcée contenant des charges minérales n'est pas abordée. Cependant, l'effet des fillers dans des composites à matrices polymères a été étudié cette dernière décennie. Le défaut majeur d'un composites à matrice polymère est sa faible conductivité thermique [54]. Les polymères sont considérés comme des isolants. La conductivité thermique est de l'ordre de $0,17 \pm 0,04 \text{ Js}^{-1}\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ pour la plus part des polymères industriels [55]. L'incorporation de charges minérales dans les polymères permet de produire des polymères diélectriques modernes pour une meilleure conductivité thermique [56]. En effet la conductivité thermique peut être encore améliorée en

modifiant la nanostructure du composite de manière à réduire l'entropie des polymères, limitant ainsi la libre circulation des chaînes moléculaires et l'amélioration de la vitesse des phonons [53].

6. Méthodes de transformation des composites

6.1 Méthodes de mise en œuvre des composites thermodurcissables

Le choix de la méthode de mise en œuvre des composites thermodurcissables dépend de plusieurs paramètres qui sont le type de résine thermodurcissable, les séries à réaliser (petites, moyennes ou grandes) et les dimensions des pièces à réaliser [57].

- **Cas des petites séries**

- Moulage au contact : Le principe de cette méthode est de disposer successivement sur moule une couche de résine thermodurcissable liquide de viscosité comprise entre 0,3 et 0,4 Pa.s et l'imprégnation manuelle d'une couche de renfort à l'aide d'un rouleau.
- Projection simultanée : c'est la projection simultanée du renfort et de la résine poursuivie par un travail manuel afin de compacter le mélange renfort-résine [57].

- **Cas des séries de taille moyenne**

- Moulage par injection à basse pression de résine liquide RTM (Resin Transfer Molding) : c'est l'injection à basse pression d'une résine à faible viscosité dans un moule chauffé dans lequel des renforts ont été mis. La polymérisation commence après l'injection et elle peut durer entre 2 et 30 minutes [58].
- Moulage autoclave : Il s'agit de compacter un renfort et une résine par une membrane déformable. Le moule est mis dans une enceinte à pression interne qui correspond à la pression appliquée à la membrane [57].

- **Cas des grandes séries**

- Compression à chaud de résine liquide
- Compression à chaud de matériaux pré imprégnés ou de prémix
- Injection du prémix (matériau pré-imprégné)

Le choix de la méthode de mise en œuvre est aussi influencé par le type de résine. Pour les résines liquides, la polymérisation se fait sur place à la pression ambiante après avoir imprégné les fibres. La mise en œuvre des résines thermodurcissables solides nécessite des pressions

élevées qui peuvent atteindre 500 bars et nécessitent aussi du chauffage pour finir la réaction de réticulation [23].

6.2 Méthodes de mise en œuvre des composites thermoplastiques

Les méthodes de mise en œuvre des matériaux thermoplastiques sont nombreuses, les plus connues sont l'extrusion-soufflage, l'injection et le thermoformage. Pour les deux premières la température de transformation est beaucoup plus élevée que dans le cas du thermoformage. Le thermoformage consiste à chauffer une plaque à une température proche du plateau caoutchoutique afin de la déformer dans un moule dont elle va épouser la forme sous l'effet d'une différence de pressions entre les deux faces [59]. Concernant les composites thermoplastiques à fibres courtes SFT, ils sont généralement mis en forme par moulage grâce à une presse à injection à vis. En ce qui concerne les composites à fibres longues, on distingue la famille des plaques Thermoplastiques renforcées estampables (TRE) et la famille des compounds fibres longues (LFT). Les TRE sont mises en forme par moulage en compression. La pression de moulage pour l'emboutissage est de 20 à 50 Bars et dans le cas de l'estampage, elle est de 50 à 140 bars. Les LFT peuvent être moulés en compression, en injection ou en injection compression [60].

Dans le cas de la mise en œuvre des composites thermoplastiques à fibres continues, on trouve comme méthode de moulage en grandes séries, le moulage par thermocompression et le moulage par comoulage. Le moulage par thermocompression se réalise par compression de plaques chaudes sous une pression élevée qui peut être entre 150 et 300 Bars. Le remplissage du moule se fait par fluage et l'épaisseur de la plaque peut être supérieure à 2,5mm, alors que dans le cas du thermoestampage la pression est inférieure à 20 Bars et l'épaisseur de la plaque ne dépasse pas 2,5mm. Le comoulage consiste en un assemblage d'un matériau fluable avec le composite renforcé de fibres continues sous forme tissé. Il existe trois types de comoulage : comoulage par injection, comoulage en injection-compression et le comoulage en compression [61].

7. Cas des bio- composites

Citons par exemple l'élaboration d'un bio-composite contenant de 70 à 85% de protéine de soja, 15% de glycérol utilisé comme plastifiant et 0 à 15% de montmorillonite (MMT) réalisé par une extrudeuse à rotation double vis, les pourcentages étant exprimés par rapport à la masse sèche [27]. Citons encore le cas d'un bio composite hybride contenant des fibres de bois et du

talc élaboré à l'aide d'une machine de moulage par injection équipée de deux vis de rotation et contenant trois zones de chauffage [28]. Le **tableau 6** illustre d'autres exemples d'élaboration de biocomposites [7].

Tableau 6. Propriétés et procédés de Fabrication de quelques biocomposites

| Composites | Module de traction(MPa) | Allongement A la rupture (%) | Résistance à la traction (MPa) | Procédé de fabrication | References |
|---|-------------------------|------------------------------|--------------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| PHBV/20 %fibres d'ananas | 2158 | 3 | 46 | Compression | Luo and Netravali, 1999[62] |
| PLA/20 % fibres de Flax | 5700 | - | 66 | Extrusion bi vis injection | (Lanzillotta 2002) [63] |
| Protéine de Soja isolée /20 % fibres de ramie (1=10mm) | 550 | 10 | 17 | Mixing-compression | (Lodha 2002) [64] |
| [50% Farine de soja (30% glycerol) + 50% BAK]/40% gazon Indien. | 2000 | - | 12 | Extrusion bi vis/injection | (Liu 2004) [65] |

IV. Durabilité des composites à matrices organiques : Travaux antérieurs

La durée de vie d'un matériau est définie comme étant l'aptitude d'un matériau à conserver ses propriétés originales physiques, chimiques et mécaniques après son exposition à des conditions de service [66]. Dans le cas des polymères, le terme de vieillissement est utilisé pour décrire toute modification et altération, généralement lente et irréversible des propriétés d'un matériau résultant d'effets de l'environnement extérieur [67]. Parmi les conditions de vieillissement, on trouve la température, l'humidité, la pression d'oxygène, l'immersion dans des solvants...etc. Le vieillissement par absorption de solvant est dû à la pénétration des molécules de solvant dans le polymère qui se traduit par une augmentation de la masse globale du polymère. L'effet d'un solvant S sur un polymère P est d'autant plus fort que $\delta_F - \delta_S$ est faible, c'est-à-dire que les paramètres de solubilité du polymère (δ_F) et du solvant (δ_S) sont voisins.

Pour étudier le vieillissement, le choix du solvant dépend de l'utilisation prévue [67]. L'eau est considéré comme le solvant le plus utilisé pour les composites a matrices organiques. Elle peut causer des dégradations irréversibles comme l'hydrolyse de la matrice et de l'interface, des microfissures au niveau de la matrice et / ou des changements réversibles telles que la plastification et le gonflement de la matrice [68]. Le phénomène de plastification intervient lorsqu'une molécule de moindre poids moléculaire s'intercale entre les chaines du réseau. Les molécules d'eau s'y substituent aux liaisons hydrogènes qui contribuent à l'édification et à la consolidation du réseau. L'eau est ainsi considérée comme l'un des principaux plastifiants des réseaux thermodurcissables [69]. Parmi les conséquences de la plastification, on trouve la chute du module élastique et la baisse de la température de transition vitreuse [70]. Quant au phénomène de gonflement, il se traduit par une augmentation de volume d'une quantité au moins égale au volume de solvant absorbé (**figure 9**) [67].

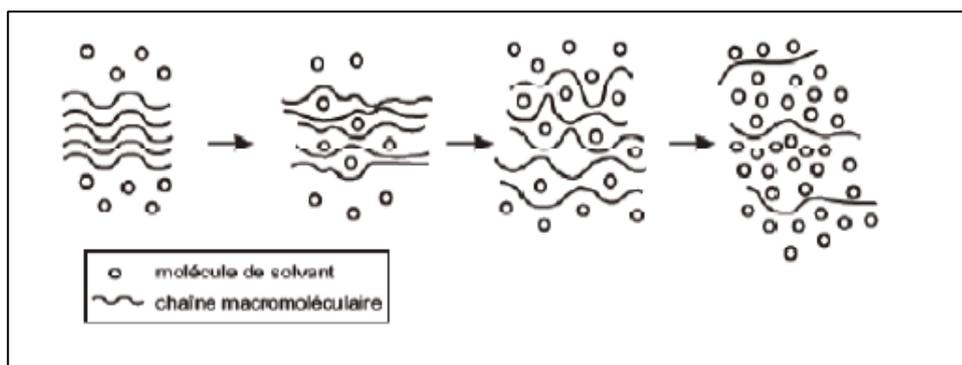


Figure 9 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère [67]

Plusieurs travaux antérieurs [71 à 74] ont étudié la durabilité de composites à matrice organique renforcés par des fibres (PRF). Avec les résines époxy, le polyester insaturé, les résines d'ester de vinyle et le phénol-formaldéhyde sont les matrices les plus utilisées.

L'exposition à l'humidité et aux produits chimiques d'un composite renforcé par des fibres de verre engendre une dégradation significative [71]. Cette dégradation peut être favorisée au niveau de l'interface polymère / fibre [72] et au niveau de la matrice [73]. Les mécanismes de dégradation dépendent de la nature de la matrice organique et de la fibre ainsi que du temps et des conditions d'exposition [74]. A titre d'exemple, l'immersion d'un composite graphite/époxy dans l'eau bouillante pendant 46 h engendre une réduction importante des résistances à la traction et au cisaillement [75]. Les composites renforcés par des fibres sont

sensibles aux variations de température qui causent des contraintes thermiques entre les fibres et la matrice [76]. A haute température, l'expansion thermique différentielle des fibres et de la matrice peut engendrer la formation des microfissures à l'interface fibre/polymère [77], ce qui peut causer aussi la dégradation de l'ensemble [78]. Plusieurs études ont été réalisées afin d'évaluer les propriétés mécaniques des matériaux composites renforcés par des fibres à des températures cryogéniques [79-83]. L'exposition aux basses températures peut générer des microfissures qui se propagent dans la matrice et / ou à l'interface fibre/matrice [84]. La résistance à la traction du composite renforcé par des fibres de carbone unidirectionnel laminé exposé à -184°C pendant 555h diminue de 20% par rapport à celle mesurée à la température ambiante [82]. En ce qui concerne le composite T700/époxy exposé (c'est un composite constitué d'une matrice époxy et de fibres T700. Ces dernières sont des fibres de carbone fabriquées par Toray. Elles se caractérisent par un module d'Young et une résistance à la traction élevés, soit respectivement 230GPa et 5000 MPa). Lorsqu'elles sont exposées à -150°C , le module augmente de 16% par rapport à celui mesuré à la température ambiante [75]. La rigidification de la matrice à des températures cryogéniques peut être expliquée par la contraction qui mène à une structure analogue à celle de la pierre où le désenchevêtrement est presque absent [75]. Si les travaux menés durant ces dernières années sur la durabilité des composites à matrice organique pétrochimique sont nombreux, le vieillissement des bio composites à matrice biosourcée renforcée par des fibres végétales ou des charges minérales est peu abordé dans la littérature. Certains travaux montrent toutefois que le comportement des fibres végétales dépend étroitement de la température et de l'humidité contrairement à celui des fibres synthétiques classiques (verre, carbone), [85]. Ceci peut être expliqué par la nature fortement hygroscopique des fibres naturelles ; l'eau peut agir comme un agent de dégradation des tissus végétaux [86]. De plus, l'exposition à un certain niveau de température engendre une dégradation thermique et oxydative de la fibre naturelle [87, 88-90]. Vincent Placet [86] a étudié l'influence de traitements hygrométriques, représentant un vieillissement environnemental accéléré, sur les propriétés d'un biocomposite PLA /chanvre. Une comparaison a été faite avec le comportement d'un composite à fibres et matrice synthétiques (fibre de verre/polypropylène). L'utilisation des fibres végétales contribue à augmenter la capacité de stockage en eau du composite. Cette absorption d'eau est à l'origine de plusieurs mécanismes de dégradation irréversible qui engendrent une forte réduction des propriétés mécaniques. Elle entraîne une modification macromoléculaire au niveau de la matrice polymère (effet plastifiant), une décohésion de l'interface fibre-matrice due au gonflement et une hydrolyse de la matrice biosourcée PLA.

Dans la dernière décennie, plusieurs travaux ont étudié le rôle des particules d'argile sur l'amélioration des performances de composites à matrice polymère renforcés par des fibres [91,92]. L'incorporation de particules d'argile ou de fillers minéraux peut améliorer leur durabilité grâce aux propriétés mécaniques et thermiques des particules minérales. De plus, ils permettent d'obtenir des propriétés barrières élevées vis-à-vis de la diffusion des substances gazeuses et liquides par la formation de chemins tortueux dans les composites [93]. Il a ainsi été rapporté que les nanoargiles peuvent réduire significativement l'absorption et la diffusivité de l'eau dans les matrices thermodurcissables [94]. Mostafa Eesaee et al [95] ont étudié l'effet d'ajout de montmorillonite sur la durabilité des composites (fibres de verre/ résine phénolique novolaque). Ils ont démontré que l'ajout de particules d'argile diminue la durée de vie du composite lors de l'immersion dans des solutions aqueuses. Ceci peut s'expliquer par la nature hydrophile des particules d'argile qui favorisent l'aptitude à l'absorption d'eau par le composite et par conséquent augmente sa dégradation en raison de celle de la matrice et de l'interface fibre/matrice.

Saroja Devi et al. [45] ont montré qu'un composite à matrice polyester insaturé contenant 10% de fillers (cendres volantes) a une faible résistance aux acides aux solvants. Mais il a une bonne résistance aux solutions basiques, à l'eau de mer et aux cycles gel/ dégel.

V. Les sédiments

1. Notions générales sur les sédiments

Un sédiment est un ensemble de particules en suspension dans l'eau des mers et des rivières, l'atmosphère (sédimentation éolienne) ou la glace (glaciers) qui a fini par se déposer sous l'effet de la gravité et a pu être remobilisé et retransporté. Il est caractérisé par son origine, sa nature physicochimique et minéralogique, sa granulométrie et son éventuelle toxicité [96]. Les sédiments de dragage sont composés de deux phases : une phase solide et l'autre liquide (eau) et peuvent être assimilés à des vases. La phase minérale est composée de différentes granulométries allant du sable, aux argiles et aux colloïdes [1].

2. Problématique du dragage

Le problème des sédiments est un problème mondial. Les fleuves et les espaces portuaires sont l'objet d'un envasement continu. Des travaux de dragages sont donc nécessaires. Le dragage se définit comme un ensemble d'actions caractérisées par un prélèvement de matière

par excavation sous l'eau et par un déversement de ces produits dans la veine d'eau ou sur le rivage. Mais le dragage génère des quantités importantes de vases qui en raison de leur sorptivité sont très riches en substances toxiques (métaux lourds, polluants organiques) [1].

2.1 Qualité des sédiments dragués

Partout dans le monde, les sédiments dragués sont pollués et toxiques, cette contamination est amplifiée par les rejets industriels et urbains. Par exemple en Tunisie, lors d'un projet nommé « Taparura » des travaux de dragages ont été nécessaires. Ils concernaient notamment l'enlèvement de plaques de phosphogypse causées par les rejets excessifs de phosphogypse lors du fonctionnement de l'usine NPK. Le volume total de phosphogypse à enlever a été évalué à 2 000 000 m³.

De plus, des analyses chimiques et des essais de lixiviation ont été réalisés sur des échantillons prélevés. Ces analyses (**Tableau 7**) montrent que les sédiments sont fortement pollués par le cadmium (teneurs entre 5,8 et 24mg/Kg du résidu sec). Il y a une légère présence de zinc et une teneur maximale en phosphore de l'ordre de 8600 mg/Kg de la matière sèche [97].

Tableau 7. Résultats de l'essai de lixiviation sur des échantillons de la plaque de phosphogypse

| Paramètre | unité | Echantillon1 (1-2 m TN) | Echantillon 2 (2-2,5 m TN) |
|---------------------------------|--------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| Cadmium | µg/l | 100 | 180 |
| Zinc | µg/l | 580 | 870 |
| Huile | µg/l | <50 | <50 |
| Organohalogénés Extractibles | µg/l | <1 | <1 |
| Phosphate | µg/l | 56000 | 75000 |

Les sédiments du golfe tunisien ont également été analysés, le **tableau 8**, d'après Ayed Added et col [98] illustre la variation des concentrations des éléments métalliques (Fe, Zn, Ni, Co, Cu, Pb).

Tableau 8. Variation des éléments métalliques des sédiments du golfe Tunisien

| Eléments | Concentration |
|----------|---------------|
| Fe | 0,5-1,6% |
| Zn | 45-150ppm |
| Ni | 39-67ppm |
| Co | 20-34ppm |
| Cu | 9-20ppm |
| Pb | 56-142ppm |

D'après le **tableau 8**, les sédiments Tunisiens sont considérés peu contaminés par le fer, Co et Ni mais ils sont contaminés davantage par le Pb [98].

En ce qui concerne la qualité des matériaux dragués en France, prenons l'exemple des sédiments du port de Dunkerque Est. Le **tableau 9** représente leurs impacts environnementaux [99].

Tableau 9. Les impacts environnementaux des sédiments de Dunkerque d'après [99].

| Paramètres | unités | Dunkerque Est | | Arrêté du 14/06/2000 | |
|--------------------|--------|---------------|-------|----------------------|------|
| | | 1994 | 1999 | N1 | N2 |
| As | mg/kg | 20,5 | 17 | 25 | 50 |
| Cd | mg/kg | 1,6 | 3,5 | 1,2 | 2,4 |
| Cr | mg/kg | 110 | 69 | 90 | 180 |
| Cu | mg/kg | 480 | 350 | 45 | 90 |
| Hg | mg/kg | 0,3 | 0,27 | 0,4 | 0,8 |
| Ni | mg/kg | 40 | 20 | 37 | 74 |
| Pb | mg/kg | 660 | 310 | 100 | 200 |
| Zn | mg/kg | 3350 | 1000 | 276 | 552 |
| PCB totaux | mg/kg | 0,101 | 0,45 | 0,5 | 1 |
| PCB congénères 28 | mg/kg | / | <0,01 | 0,025 | 0,05 |
| PCB congénères 52 | mg/kg | / | 0,021 | 0,025 | 0,05 |
| PCB congénères 101 | mg/kg | / | 0,059 | 0,05 | 0,1 |

| | | | | | |
|--------------------------|-------|-----|-------|-------|------|
| PCB congénères 118 | mg/kg | / | 0,083 | 0,025 | 0,05 |
| PCB congénères 138 | mg/kg | / | 0,11 | 0,05 | 0,1 |
| PCB congénères 153 | mg/kg | / | 0,12 | 0,05 | 0,1 |
| PCB congénères 180 | mg/kg | / | 0,1 | 0,025 | 0,05 |
| HAP totaux | mg/kg | / | 10 | / | / |
| Carbone Organique | % | / | 2,8 | / | / |
| Fluor Total | mg/kg | 70 | 290 | / | / |
| Cyanures | mg/kg | 2,1 | <0,1 | / | / |
| Phénol | mg/kg | 0,3 | 0,2 | / | / |
| Hydrocarbures | mg/kg | 910 | 1300 | / | / |

L'impact environnemental est évalué selon le cadre législatif (circulaire n° 200-62 du 14 juin 2000) qui définit les niveaux de références "niveaux GEODE" pour les éléments métalliques et les polluants organiques : un niveau N1 et un niveau N2. En effet l'immersion des sédiments est acceptée pour des valeurs inférieures à N1. Par contre au-dessus de N2, l'immersion n'est tolérée que si c'est la solution la moins dommageable. Entre les deux niveaux, il faut faire des tests complémentaires d'impact [1]. D'après le tableau 9 l'étude réalisée en 1994 montre que les concentrations en cadmium, en chrome et en Nickel se placent entre N1 et N2 et celles du cuivre, du Plomb et du Zinc sont supérieures à N2. En 1999, ces concentrations ont subi une importante décroissance mais les concentrations en Cu, Pb et Zn dépassent toujours N2 [99].

2.2 Quantités de matériaux dragués en France et en Europe :

La quantité de matériaux dragués en France en 2003 était de l'ordre de 43 millions de tonnes réparties entre différents ports citons par exemple : les ports de Dunkerque, le Havre, Rouen, Nantes, etc [1]. Selon la convention OSPAR, les quantités de sédiments dragués en 2001 et

2002 dans les pays européens tels que l'Allemagne, les Pays Bas, l'Angleterre sont représentés dans la **figure 10** [100].

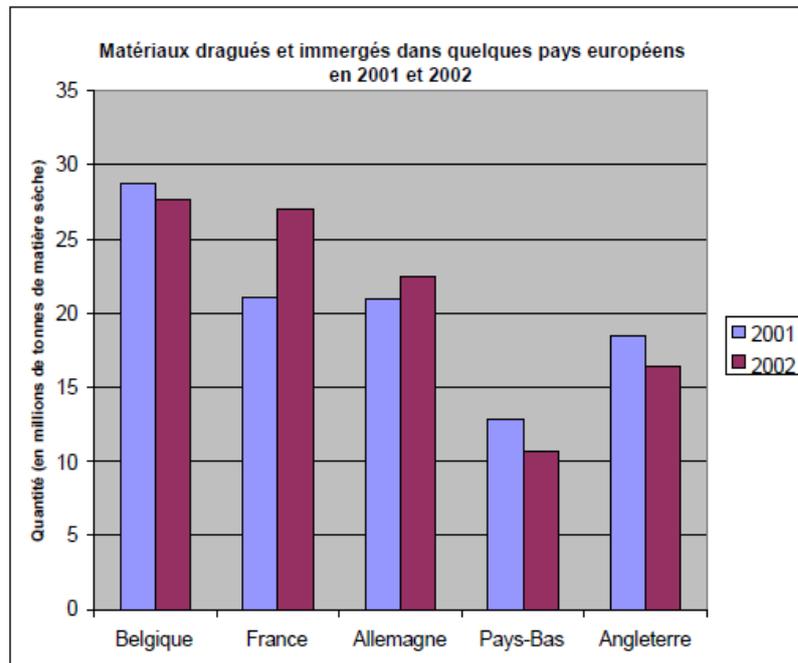


Figure 10. Quantité de matériaux dragués en Europe
(source OSPAR commission, 2003)

3. Filières de valorisation des sédiments

Les sédiments marins et fluviaux sont considérés comme des déchets qu'il n'est pas toujours possible d'immerger dans la mer, plusieurs études ont donc été réalisées concernant la valorisation des sédiments dragués. La plupart consiste en un réemploi des sédiments dans des applications en génie civil. A titre d'exemple, citons les travaux de Tran [99] qui a valorisé les sédiments marins et fluviaux en technique routière et ceux de Samira Brakni [1] qui a aussi développé des granulats artificiels à base de sédiments en génie côtier. Plusieurs autres domaines de valorisation des sédiments de dragage portuaires sont représentés dans le **tableau 10** [101].

Tableau 10. Domaines de valorisation des sédiments de dragages portuaires

| Objectif | Application et domaine concerné |
|--|--|
| Mise en dépôt : remplissage de carrières de cavités souterraines | Matériau de remplissage, de comblement |
| Réalisation de remblai sans surcharge | Consolidation sous poids propre, zones aménagées |
| Remblai avec surcharge | Matériau de terre-pleins et de plates-formes industriels |
| Valorisation en technique routière | Matériau de sous-couches routières |
| Valorisation en matériaux de construction | Matériaux : briques, tuiles |
| Valorisation en matériaux élaborés | Récifs artificiels, matériaux de BTP |
| Co-valorisation avec d'autres déchets | Matériaux de construction et routes |

VI. Modélisation

Les matériaux hétérogènes de type composites sont constitués de différentes phases ayant des propriétés mécaniques et physiques distinctes. Afin de décrire les lois de comportement de ces matériaux et de prévoir leurs réponses lors de l'application d'une sollicitation mécanique donnée il est apparu la nécessité de modèles constitutifs fiables. Au cours des deux dernières décennies, de nombreux modèles ont été développés et de nouvelles formulations sont actuellement proposées. Certains parmi eux traitent la réponse d'un matériau à une échelle microscopique, ces modèles prennent en compte la cristallographie et la forme des constituants, ce sont les modèles d'homogénéisation. Ils sont souvent utilisés pour modéliser le comportement mécaniques des composites contenant des fibres courtes ou/et des charges minérales. Il existe aussi d'autres types de modèles qui prennent en compte la diversité des sources de plasticité, tels que les modèles multi-mécanismes qui sont des modèles phénoménologiques.

1. Modèle d'homogénéisation

Les modèles d'homogénéisation analytiques permettent d'estimer les propriétés des composites à partir de la connaissance de la microstructure à savoir les propriétés des constituants, leurs formes, positions et orientations. La plupart de ces modèles sont basés sur le modèle d'Eshelby, comme les méthodes de Mori-Tanaka, Torquato et auto-cohérente, etc [102]. A titre d'exemple, N.Huy-Gia et al. [103] ont utilisé les méthodes d'homogénéisation (modèle de Mori Tanaka 1973 et le modèle Auto cohérent 1991) pour prédire la tenue mécanique d'une structure en béton à matrice organique renforcée par des fibres de verre(BMO). H.Moussaddy et al. [102] ont utilisé les méthodes d'homogénéisation analytiques de Mori-Tanaka et auto-cohérents pour évaluer les propriétés élastiques effectives des composites renforcés par des fibres aléatoirement dispersées. Ils ont montré que le rapport de forme des fibres a un effet considérable sur le module d'élasticité. Abir Al-Maghribi [104] a modélisé le comportement d'un matériau composite à fibres courtes SMC « Sheet Molding Compound » composé de résine de polyester, de fibres courtes de verre E et de charges minérales.

La méthode d'homogénéisation est composée de trois étapes principales, la première étape consiste à définir un volume élémentaire représentatif (VER). La deuxième étape est la localisation où il s'agit de trouver des lois reliant la réponse mécanique à l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique. La dernière étape est l'homogénéisation où on utilise la représentation et la localisation pour construire la loi de comportement macro mécanique du VER [104]. La **figure 11** représente le principe des méthodes d'homogénéisation avec :

\tilde{C} et \tilde{S} sont respectivement les tenseurs de rigidité et de souplesse effectifs du composite.

$B(x)$ est le tenseur de concentration des contraintes qui relie les contraintes locales $\sigma(x)$ aux contraintes macroscopiques $\bar{\sigma}$.

$A(x)$ est le tenseur de localisation qui relie les déformations locales $\varepsilon(x)$ aux déformations macroscopiques $\bar{\varepsilon}$ [105].

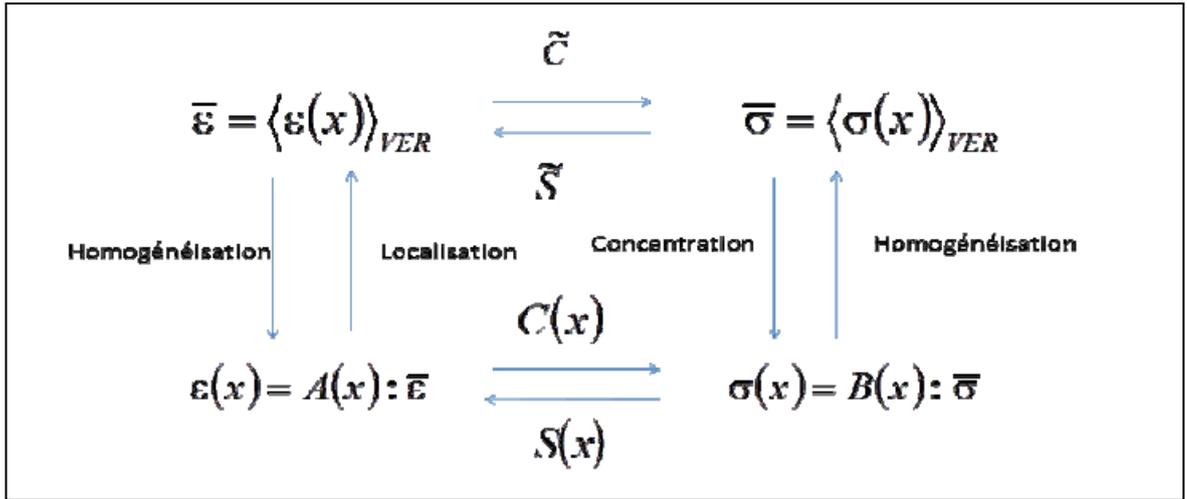


Figure 11. Principe d'homogénéisation

Les équations utilisées dans chaque étape de la technique de l'homogénéisation sont les suivantes [104].

- **Étape de représentation du VER** : il s'agit dans cette étape de définir un volume élémentaire représentatif (VER) en tenant compte des constituants, leurs formes ou leurs distributions. Dans le VER l'équation (I.1) doit être vérifiée.

$$1 = V_m + \sum_{i=1}^n V_i \quad (\text{I.1})$$

Avec V_m : le taux volumique de la matrice ; V_i : Le taux volumique de fibres de la phase i ;
 n : Le nombre de phases hors matrice

- **Étape de localisation** : L'hétérogénéité du composite et l'existence de différentes phases a comme conséquence la différence entre les champs de contraintes $\sigma(P)$ et le champ de déformation $\varepsilon(P)$ en un point P . D'où la recherche des relations entre les grandeurs microscopiques (locales) et les grandeurs macroscopiques.

$$E_i = \langle \varepsilon \rangle_{VER} = \frac{1}{V_{VER}} \int_{V_{VER}} \varepsilon(p) dV = A_i E \quad (\text{I.2})$$

$$\sigma_i = \langle \sigma \rangle_{VER} = \frac{1}{V_{VER}} \int_{V_{VER}} \sigma(p) dV = B_i \Sigma \quad (\text{I.3})$$

Avec : $\sigma(P)$ et $\varepsilon(P)$ les contraintes et les déformations locales en tout point P du VER

E et Σ les déformations et les contraintes moyennes macroscopiques.

- E et σ respectivement les déformations et les contraintes moyennes dans la phase i.
- A_i et B_i respectivement le tenseur de localisation et le tenseur de concentration de la phase i.

- **Etape de l'homogénéisation :**

L'étape de l'homogénéisation permet de déterminer le comportement effectif du matériau hétérogène en effectuant le passage des grandeurs locales aux grandeurs macroscopiques

$$E = \langle \varepsilon \rangle_{VER} = \frac{1}{V_{VER}} \int_{V_{VER}} \varepsilon(p) dV \quad (I.4)$$

$$\Sigma = \langle \sigma \rangle_{VER} = \frac{1}{V_{VER}} \int_{V_{VER}} \sigma(p) dV \quad (I.5)$$

$$E = V_m \varepsilon_m + \sum_{i=1}^n V_{fi} \varepsilon_i = (1-V_f) \varepsilon_m + \sum_{i=1}^n V_{fi} \varepsilon_i \quad (I.6)$$

$$\Sigma = V_m \sigma_m + \sum_{i=1}^n V_{fi} \sigma_i = (1-V_f) C_m \varepsilon_m + \sum_{i=1}^n V_{fi} C_i \varepsilon_i \quad (I.7)$$

Où C_m et C_i sont les matrices de rigidité de la matrice et du renfort respectivement.

En combinant les équations (I.6) et (I.7) :

$$\Sigma = C_m E + \sum_{i=1}^n V_{fi} (C_i - C_m) \varepsilon_i \quad (I.8)$$

De même en exprimant E et Σ en fonction des contraintes locales, on peut réécrire les équations (I.6) et (I.7) sous les formes suivantes :

$$E = (1-V_f) \varepsilon_m + \sum_{i=1}^n V_{fi} \varepsilon_i = (1-V_f) S_m \sigma_m + \sum_{i=1}^n V_{fi} S_i \sigma_i \quad (I.9)$$

$$\Sigma = V_m \sigma_m + \sum_{i=1}^n V_{fi} \sigma_i \quad (I.10)$$

Où S_m et S_i sont respectivement les matrices de souplesse de la matrice et du renfort. A partir des équations (I.9) et (I.10) elle sera déduite l'équation suivante :

$$E = S_m \Sigma + \sum_{i=1}^n V_{fi} (S_i - S_m) \sigma_i \quad (I.11)$$

En introduisant les équations (I.2) et (I.3) dans (I.8) et (I.11), la loi de comportement effectif du composite sera comme suit :

$$C_{comp} = C_m + \sum_{i=1}^n V_{fi} (C_i - C_m) : A_i \quad (I.12)$$

$$S_{comp} = S_m + \sum_{i=1}^n V_{fi} (S_i - S_m) : B_i \quad (I.13)$$

Où C_{comp} est la matrice effective de rigidité et S_{comp} est la matrice effective de souplesse.

Ces relations montrent qu'à partir des tenseurs de localisation dans chacune des phases du composite, les caractéristiques élastiques de ce dernier peuvent être déterminées.

2. Modélisation multi mécanismes

Ces modèles sont destinés à décrire le comportement des matériaux multiphasiques. Les modèles multi mécanismes (MM) sont des modèles phénoménologiques mettant en jeu la diversité des sources de plasticité. En effet un matériau hétérogène est constitué par un ensemble de phases où chacune a un comportement différent. Une contrainte locale et une fonction de charge sont attribuées à chaque phase. La multitude des sources de plasticité est due aux mécanismes de déformation de chaque phase. Le type de modèle multi-mécanisme (MM) a été initié par Cailletaud et Sai [106] à partir d'une approche thermodynamique développée par Germain et al [107]. Ce modèle a été amélioré plus tard par Sai et Cailletaud [108], les auteurs ont nommé leurs modèles respectivement 2M1C (2 mécanismes et un critère) et 2M2C (2 mécanismes et deux critères). En outre, plusieurs travaux de recherches ont pu apporter des améliorations à ce type de modèle [109-115]. M.Turki et al [116] ont utilisé le Modèle 2M2C pour simuler le comportement mécanique du mortier contenant des granulats de caoutchouc. K.Sai et al [117] a décrit l'endommagement du polymère semi cristallin PA6 (contenant une phase amorphe et une phase cristalline) en utilisant le modèle

2M2C dont une partie a été inspirée du modèle de Chaboche. Il existe aussi le modèle 3M3C (3 mécanismes et 3 critères).

2.1 Modèle de Chaboche

Le modèle de Chaboche est un modèle macromécanique unifié qui traite la réponse d'un matériau suite à l'application d'une sollicitation mécanique d'une manière phénoménologique. La déformation globale s'écrit :

$$\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^{in} \quad (I.14)$$

où ε^e est la partie élastique réversible et ε^{in} la partie inélastique irréversible.

Les paramètres d'écrouissage X et R sont introduits dans le modèle qui désigne respectivement le centre et le rayon de la surface de charge. En fait, le terme écrouissage désigne l'évolution progressive de la surface de charge. Il existe trois types d'écrouissage :

- L'écrouissage isotrope où on a un gonflement de surface de charge. Le critère de plasticité f s'écrit donc à l'aide de la variable d'écrouissage R .
- Pour l'écrouissage cinématique, on a une translation de la surface de charge et le critère de plasticité f s'écrit donc en fonction de la variable d'écrouissage X .
- L'écrouissage mixte traduit l'existence à la fois du gonflement et de la translation de la surface de charge.

Les expressions constitutives du modèle comprenant l'expression du critère de plasticité « f » et l'expression de la déformation plastique « $\dot{\varepsilon}$ ». L'expression « f » s'écrit selon les relations suivantes :

$$f = J(\sigma - X) - R \quad (I.15)$$

$$R = R_0 + Q(1 - \exp(-b\lambda)) \quad (I.16)$$

$$X = \frac{2}{3} B\alpha \quad (I.17)$$

Où Q , B et b sont des paramètres du matériau.

L'expression de la déformation plastique ε^p est donnée par l'équation :

$$\dot{\varepsilon}^p = n \dot{\lambda} \quad (\text{I.18})$$

Où, λ est le seuil d'écoulement et n est la normale à la surface

2.2 Modélisation 2M2C

Le modèle multi mécanisme 2M2C est un modèle comportant deux mécanismes et deux critères. Les équations constitutives de ce modèle seront développées par la suite en se référant à la loi des mélanges et à l'approche thermodynamique [118]. La réponse d'un matériau suite à une action mécanique est la sommation de deux parties différentes :

$$\varepsilon = \varepsilon^e + \varepsilon^{in} \quad (\text{I.19})$$

Avec ε^e : déformation élastique réversible et ε^{in} : déformation inélastique irréversible

De même pour l'expression de l'énergie libre :

$$\rho\Psi = \rho\Psi_e(\varepsilon^e, T) + \rho\Psi_{in}(\alpha^1, \alpha^2, q^1, q^2, T) \quad (\text{I.20})$$

Où $\alpha^1, \alpha^2, q^1, q^2$ sont les variables internes, T est la température

D'après la loi des mélanges, la déformation inélastique macroscopique se décompose en deux déformations plastiques locales.

$$E^{in} = A_1 \varepsilon^1 + A_2 \varepsilon^2 \quad (\text{I.21})$$

Où A_1 et A_2 sont les coefficients de localisation.

A partir de l'énergie libre et de la contrainte macroscopique, on peut calculer les contraintes locales associées à chaque mécanisme σ^1 et σ^2 .

$$\begin{pmatrix} \sigma^1 \\ \sigma^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\rho \frac{\delta \Psi}{\delta \varepsilon^1} \\ -\rho \frac{\delta \Psi}{\delta \varepsilon^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_1 \sigma \\ A_2 \sigma \end{pmatrix} \quad (\text{I.22})$$

On tient compte dans ce modèle de la contribution du phénomène d'écroissage qui comporte trois types : isotrope, cinématique et mixte. Les paramètres introduits dans ce modèle sont : R qui représente l'écroissage isotrope et X qui représente l'écroissage cinématique. Ces paramètres sont couplés respectivement à l'aide des matrices Q et B. La partie inélastique de l'énergie libre s'écrit en fonction des variables internes :

$$\rho \Psi_{\text{in}} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \alpha^1 \\ \alpha^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha^1 \\ \alpha^2 \end{pmatrix} + \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q^1 \\ q^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_{11} & 0 \\ 0 & Q_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q^1 \\ q^2 \end{pmatrix} \quad (\text{I.23})$$

Les variables d'écroissage isotrope sont données par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} R^1 \\ R^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho \frac{\delta \Psi}{\delta q^1} \\ \rho \frac{\delta \Psi}{\delta q^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & 0 \\ 0 & Q_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} q^1 \\ q^2 \end{pmatrix} \quad (\text{I.24})$$

Les variables d'écroissage cinématiques sont donnés par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} X^1 \\ X^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho \frac{\delta \Psi}{\delta \alpha^1} \\ \rho \frac{\delta \Psi}{\delta \alpha^2} \end{pmatrix} = \frac{2}{3} \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} \\ B_{21} & B_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha^1 \\ \alpha^2 \end{pmatrix} \quad (\text{I.25})$$

Chaque mécanisme du modèle est défini par une fonction de charge f^i . Les fonctions d'écroissage sont définies à l'aide des fonctions h^i .

$$f^1 = J(\sigma^1 - X^1) - R^1 - R_0^1 \quad (\text{I.26})$$

$$h^1 = f^1 + \frac{3D_1}{4B_{11}} X^1 : X^1 + \frac{b_1}{2Q_{11}} (R^1)^2 \quad (\text{I.27})$$

$$f^2 = J(\sigma^2 - X^2) - R^2 - R_0^2 \quad (\text{I.28})$$

$$h^2 = f^2 + \frac{3D_2}{4B_{22}} X^2 : X^2 + \frac{b_2}{2Q_{22}} (R^2)^2 \quad (\text{I.29})$$

Les expressions de la vitesse de déformation dans chaque mécanisme sont les suivantes :

$$\dot{\varepsilon}^1 = \dot{\lambda}^1 \frac{\delta f^1}{\delta \sigma^1} = \dot{\lambda}^1 n^1 \quad (\text{I.30})$$

$$\dot{\varepsilon}^2 = \dot{\lambda}^2 \frac{\delta f^2}{\delta \sigma^2} = \dot{\lambda}^2 n^2 \quad (\text{I.31})$$

Où $\dot{\lambda}^i$ est le seuil d'écoulement (multiplicateur de plasticité) et n^i est la normale à la surface.

Les expressions de l'évolution des deux variables cinématiques et des deux variables isotropes sont les suivantes :

$$\dot{\alpha}^1 = -\dot{\lambda}^1 \frac{\delta h^1}{\delta X^1} = \dot{\lambda}^1 \left(n^1 \frac{3D_1}{4B_{11}} X^1 \right) \quad (\text{I.32})$$

$$\dot{\alpha}^2 = -\dot{\lambda}^2 \frac{\delta h^2}{\delta X^2} = \dot{\lambda}^2 \left(n^2 \frac{3D_2}{4B_{22}} X^2 \right) \quad (\text{I.33})$$

$$\dot{q}^1 = -\dot{\lambda}^1 \frac{\delta h^1}{\delta R^1} = \dot{\lambda}^1 \left(1 - \frac{b_1}{Q_{11}} R^1 \right) \quad (\text{I.34})$$

$$\dot{q}^2 = -\dot{\lambda}^2 \frac{\delta h^2}{\delta R^2} = \dot{\lambda}^2 \left(1 - \frac{b_2}{Q_{22}} R^2 \right) \quad (\text{I.35})$$

L'expression de la normale à la surface notée n_i est donnée par :

$$n_i = \frac{\delta f^i}{\delta \sigma^i} = \frac{3}{2} \frac{\sigma^D - X^i}{J_2(\sigma^i - X^i)} \quad (\text{I.36})$$

Avec

$$J_2(\sigma^i - X^i) = \sqrt{\frac{3}{2} (\sigma^D - X^i) : (\sigma^D - X^i)} \quad (\text{I.37})$$

$$\sigma^D = \sigma^i - \frac{1}{3} \text{tr}(\sigma^i) I \quad (\text{I.38})$$

Où σ^D est la partie déviatorique de la contrainte effective σ^i .

Afin de calculer les multiplicateurs plastiques, trois cas se présentent :

- 2M2C-VV où les deux mécanismes ont un comportement viscoplastique. Les deux multiplicateurs $\dot{\lambda}^i$ s'écrivent de la façon suivante :

$$\dot{\lambda}^1 = \left(\frac{f^1}{K^1} \right)^{n^1} \quad \text{si } f^1 \geq 0 \quad (\text{I.39})$$

$$\dot{\lambda}^2 = \left(\frac{f^2}{K^2} \right)^{n^2} \quad \text{si } f^2 \geq 0 \quad (\text{I.40})$$

- 2M2C-PP où les deux mécanismes ont un comportement plastique.

$$\dot{\lambda}^1 = \left\langle \frac{Q_1 M^{22} - Q_2 M^{12}}{M^{11} M^{22} - M^{12} M^{11}} \right\rangle \quad (\text{I.41})$$

$$\dot{\lambda}^2 = \left\langle \frac{Q_2 M^{11} - Q_1 M^{21}}{M^{11} M^{22} - M^{12} M^{11}} \right\rangle \quad (\text{I.42})$$

Où M^{11} , M^{12} , M^{21} et M^{22} dépendent des variables internes à l'instant t et des paramètres du matériau et Q^1 et Q^2 dépendent du type d'incrément de chargement.

- 2M2C-VP où les deux mécanismes ont des comportements différents l'un est viscoplastique et l'autre est plastique.

$$\dot{\lambda}^1 = \left(\frac{f^1}{K^1} \right)^{n^1} \quad (\text{I.43})$$

$$\dot{\lambda}^2 = \left\langle \frac{Q^2 - M^{21} \dot{\lambda}^1}{M^{22}} \right\rangle \quad (\text{I.44})$$

2.3 Modélisation 2M1C

Le modèle 2M1C est un modèle qui présente deux mécanismes et un critère, donc l'existence d'une seule fonction de charge constitue la différence essentielle avec le modèle 2M2C.

Les équations du modèle 2M1C sont les suivantes :

$$\varepsilon = \varepsilon^e + A_1 \varepsilon^1 + A_2 \varepsilon^2 \quad (\text{I.45})$$

$$\sigma^1 = A_1 \sigma \quad (\text{I.46})$$

$$\sigma^2 = A_2 \sigma \quad (\text{I.47})$$

$$\varepsilon^1 = \lambda^1 n^1 \quad (\text{I.48})$$

$$\varepsilon^2 = \lambda^2 n^2 \quad (\text{I.49})$$

$$f = \sqrt{J_2(\sigma^1 - X^1)^2 + J_2(\sigma^2 - X^2)^2} - R - R_0 \quad (\text{I.50})$$

2.4 Modélisation 3M3C

Le modèle 3M3C est une étendue du modèle 2M2C mettant l'accent sur l'existence de trois mécanismes dont trois fonctions de charge sont associées. Plusieurs hypothèses sont considérées lors de l'établissement des équations du modèle.

- Les coefficients de localisation A_1 , A_2 et A_3 valent l'unité.
- Le couplage est effectué au niveau de l'érouissage isotrope Q .
- La matrice B est considérée nulle (les essais choisis sont statiques)
- Le comportement du matériau est basé sur la transformation Green-Naghdi du problème contrainte-déformation dans un référentiel matériau équivalent. Ce type de formulation peut être appliqué aux modèles à variables internes tensorielles sans modifier les lois de comportement locales [119].

Le modèle est décrit par les équations suivantes :

$$L = \dot{F}F^{-1} \quad D = \frac{1}{2}(L + L^T) \quad \Omega = \frac{1}{2}(L - L^T) \quad (\text{I.51})$$

Avec L : le gradient Eulerien de vitesses

F : Le tenseur gradient de la transformation

D : le tenseur de taux de déformation

Ω : le tenseur de taux de rotation

Le tenseur vitesse de dilatation est transporté dans un référentiel tourné selon :

$$\dot{e} = R^T D R \quad (\text{I.52})$$

Avec R : le tenseur de rotation déterminé par une décomposition polaire du gradient de déformation $F = R U$ et U est le tenseur de dilatation pure.

Le tenseur de déformation est décomposé en une partie élastique et une partie plastique. Grace à une formulation lagrangienne actualisée, les relations constitutives sont exprimées en considérant l'hypothèse des petites déformations. Par conséquent, le traitement du tenseur déformation élastique est équivalent à une formulation hypo élastique avec une dérivée de Green-Naghdi des contraintes. La mesure des contraintes dans ce cas est le tenseur de contrainte de Cauchy σ obtenu en utilisant la contrainte conjuguée S qui résulte de l'intégration de la loi de comportement :

$$\sigma = \det^{-1}(F) R S R^T \quad (\text{I.53})$$

Les équations constitutives du modèle 3M3C sont développées selon la même démarche utilisée pour le modèle 2M2C.

$$\dot{\varepsilon} = A_1 \dot{\varepsilon}_1 + A_2 \dot{\varepsilon}_2 + A_3 \dot{\varepsilon}_3 \quad (\text{I.54})$$

$$\sigma^1 = A_1 \sigma \sigma^2 = A_2 \sigma \sigma^3 = A_3 \sigma \quad (\text{I.55})$$

Les variables d'érouissage isotopes et cinématiques sont exprimés respectivement à l'aide des matrices Q et B.

$$\begin{pmatrix} X^1 \\ X^2 \\ X^3 \end{pmatrix} = \frac{2}{3} \begin{pmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} \\ B_{21} & B_{22} & B_{23} \\ B_{31} & B_{32} & B_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha^1 \\ \alpha^2 \\ \alpha^3 \end{pmatrix} \quad (\text{I.56})$$

$$\begin{pmatrix} R^1 \\ R^2 \\ R^3 \end{pmatrix} = \frac{2}{3} \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r^1 \\ r^2 \\ r^3 \end{pmatrix} \quad (\text{I.57})$$

Les fonctions de charge et les fonctions d'écrouissage sont les suivantes :

$$f^1 = J(\sigma^1 - X^1) - R^1 - R_0^1 \quad (\text{I.58})$$

$$f^2 = J(\sigma^2 - X^2) - R^2 - R_0^2 \quad (\text{I.59})$$

$$f^3 = J(\sigma^3 - X^3) - R^3 - R_0^3 \quad (\text{I.60})$$

$$h^1 = f^1 + \frac{3D_1}{4B_{11}} X^1 : X^1 + \frac{b_1}{2Q_{11}} (R^1)^2 \quad (\text{I.61})$$

$$h^2 = f^2 + \frac{3D_2}{4B_{22}} X^2 : X^2 + \frac{b_2}{2Q_{22}} (R^2)^2 \quad (\text{I.62})$$

$$h^3 = f^3 + \frac{3D_3}{4B_{33}} X^3 : X^3 + \frac{b_3}{2Q_{33}} (R^3)^2 \quad (\text{I.63})$$

$$\dot{\varepsilon}^1 = \dot{\lambda}^1 \frac{\delta f^1}{\delta \sigma^1} = \dot{\lambda}^1 n^1 \quad (\text{I.64})$$

$$\dot{\varepsilon}^2 = \dot{\lambda}^2 \frac{\delta f^2}{\delta \sigma^2} = \dot{\lambda}^2 n^2 \quad (\text{I.65})$$

$$\dot{\varepsilon}^3 = \dot{\lambda}^3 \frac{\delta f^3}{\delta \sigma^3} = \dot{\lambda}^3 n^3 \quad (\text{I.66})$$

Les expressions de l'évolution des variables d'écrouissage cinématique et isotrope sont définies comme suit :

$$\dot{\alpha}^1 = - \dot{\lambda}^1 \frac{\delta h^1}{\delta X^1} = \dot{\lambda}^1 \left(n^1 - \frac{3D_1}{4B_{11}} X^1 \right) \quad (\text{I.67})$$

$$\dot{\alpha}^2 = - \dot{\lambda}^2 \frac{\delta h^2}{\delta X^2} = \dot{\lambda}^2 \left(n^2 - \frac{3D_2}{4B_{22}} X^2 \right) \quad (\text{I.68})$$

$$\dot{\alpha}^3 = - \dot{\lambda}^3 \frac{\delta h^3}{\delta X^3} = \dot{\lambda}^3 \left(n^3 - \frac{3D_3}{4B_{33}} X^3 \right) \quad (\text{I.69})$$

$$\dot{q}^1 = - \dot{\lambda}^1 \frac{\delta h^1}{\delta R^1} = \dot{\lambda}^1 \left(1 - \frac{b_1}{Q_{11}} R^1 \right) \quad (\text{I.70})$$

$$\dot{q}^2 = - \dot{\lambda}^2 \frac{\delta h^2}{\delta R^2} = \dot{\lambda}^2 \left(1 - \frac{b_2}{Q_{22}} R^2 \right) \quad (\text{I.71})$$

$$\dot{q}^3 = - \dot{\lambda}^3 \frac{\delta h^3}{\delta R^3} = \dot{\lambda}^3 \left(1 - \frac{b_3}{Q_{33}} R^3 \right) \quad (\text{I.72})$$

VII. Conclusion :

Ce premier chapitre a présenté essentiellement les différentes familles de biopolymères ainsi que les composantes des biocomposites telles que les fibres naturelles, les charges

fonctionnelles et les matrices agrosourcées. Nous avons présenté aussi dans ce chapitre les études antérieures concernant la caractérisation mécanique et thermique des biocomposites contenant des charges naturelles ainsi que la durabilité des composites à matrices organiques.

Dans un second temps, la problématique des sédiments marins a été présentée comme celle d'un un déchet qui a un impact significatif sur l'environnement.

Les différents types de modèles de la modélisation multimécanismes sont présentés. Ces modèles permettent de reproduire le comportement mécanique des matériaux comportant différentes phases. Dans le chapitre suivant, la méthode d'élaboration de des biocomposites étudiés et les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation seront présentées.

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Les différentes méthodes et techniques expérimentales, permettant de déterminer les propriétés des différentes matières premières utilisées et de caractériser les composites élaborés, sont présentées dans ce chapitre. Les étapes d'élaboration des composites sont également détaillées. L'évolution des composites élaborés sous des conditions climatiques de type gel/dégel, lors de l'exposition à des températures extrêmes (-40°C et +70°C) et dans le cas de leur immersion dans différents fluides (eau, éthanol, vinaigre et soude 0.1N) a aussi été étudiée. Les différentes techniques expérimentales nécessaires pour ces études sont également expliquées dans ce chapitre.

I. Techniques de caractérisation

1. Propriétés physiques

1.1 Masse volumique apparente des composites

La masse volumique apparente est définie comme le rapport entre la masse d'échantillon par son volume apparent. Elle est définie par la formule suivante :

$$\rho_{app} = m/V \quad (II.1)$$

Avec ρ_{app} : la masse volumique apparente du composite en kg/m^{-3}

V : le volume apparent de l'échantillon en m^3

m: la masse de l'échantillon en kg

2. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer la structure cristallographique de la matière. Son principe repose sur l'utilisation d'un faisceau de rayons X dirigé sur l'échantillon avec un angle Θ , interagit avec la matière. Lorsque la loi de Bragg est vérifiée pour un plan cristallin $\{hkl\}$ donné (équation II.2), il y a diffraction des photons X, qui sont collectés par le détecteur positionné selon un angle Θ et les résultats apparaissent sous forme d'une succession de pics, le diffractogramme $I=f(\Theta)$. Chaque pic correspondant à une famille de plans cristallins [120].

$$2.d.\sin\Theta = n\lambda \quad (II.2)$$

Avec λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X

d : distance inter réticulaire

Θ : angle d'incidence des rayons X

n : entier

L'essai de diffraction des rayons X a été réalisé grâce à une machine Seifert RD 3000 TT équipée d'une anode de cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) avec un pas de 0,02. La puissance utilisée est 40 kV et l'intensité est 40 mA.

3. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier se base sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [67]. L'analyse des composites étudiés a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier Prestige 21 Shimadzu. L'analyse par spectroscopie infrarouge nécessite le mélange de 1 mg du composite avec 100 mg de KBr. Chaque échantillon a été analysé en mode transmission, une résolution de 4cm^{-1} et avec 100 scans de 648 à 4000 cm^{-1} .

4. Propriétés thermiques

4.1 stabilité thermique

L'analyse thermogravimétrique (TG) permet d'enregistrer la variation de masse en fonction du cycle de température. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une méthode permettant de déterminer le flux thermique proportionnel à la capacité calorifique du matériau à une température donnée. Les transformations thermodynamiques sont sous forme de pics dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de transformation. L'appareil utilisé est une DSC/ATD/ATG grand volume TG96EVO SETARAM (Figure 12). Grâce à sa capacité (ATG 20 ml, DSC 5 ml, couplage ATG/DSC3 4 ml) elle permet l'échantillonnage de quantités significatives de matériaux non homogènes et fibreux pour des études de la température ambiante à 1750°C pour la TG et jusqu'à 800°C pour la DSC.

Les échantillons ont été chauffés de 25°C jusqu'à 800°C avec une vitesse de chauffe 10°C/min sous un flux d'hélium 4.5 dont le débit est 80 ml/min (**figure 12**).



Figure 12. Analyser thermogravimétrique (ATG)

5. Conductivité thermique

La conductivité thermique est une grandeur physique qui représente la quantité de chaleur transférée par unité de surface et par unité de temps sous un gradient de température de 1 degré par mètre. La conductivité thermique permet de caractériser le comportement des matériaux lors d'un transfert par conduction. Elle dépend de plusieurs paramètres comme la température, la nature du matériau, l'humidité, la présence de fissures ou de porosité, etc [66].

La conductivité thermique des composites a été mesurée en utilisant la technique de la sonde TPS (Transient Plane Source) grâce à l'analyseur thermique HOT Disk 2500 fourni par la société THERMOCONCEPT. L'essai consiste à serrer entre deux échantillons représentatifs du même matériau une sonde à choc thermique qui provoque une perturbation dans l'échantillon en équilibre thermique. La conductivité du matériau est déduite à partir de la réponse du matériau à cette perturbation en comparant cette réponse à un modèle théorique. Les dimensions des échantillons utilisés sont 10x10x0,6 cm³.

6. Essais mécaniques

Plusieurs essais ont été effectués pour déterminer les caractéristiques mécaniques des composites HESM contenant plusieurs pourcentages de sédiments marins. On s'est attaché dans

cette étude à la détermination des résistances mécaniques et des modules élastiques à partir des essais de traction, flexion trois points et compression simple.

6.1 Essai de traction

L'essai de traction est un essai mécanique fondamental, il sert à déterminer plusieurs caractéristiques mécaniques comme le module d'Young, la résistance à la rupture, l'allongement à la rupture...etc. Lors de l'essai de traction, on enregistre la courbe de la force F en fonction du déplacement ΔL . La contrainte σ dans le diagramme de traction est le rapport de la force divisée par S_0 (section initiale de l'éprouvette).

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (\text{II.3})$$

La déformation ε est le déplacement ΔL divisé par la longueur initiale L_0 (partie délimité par l'extensomètre).

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{II.4})$$

Dans cette étude, les essais sont réalisés selon la norme ISO 527-1 sur une machine de traction de type SHIMADZU AGX (**figure 13**) équipée d'une cellule de force 10 kN, d'un extensomètre de type SSG50-10 SHIMADZU. X et du logiciel Trapezium X pour le pilotage et l'exploitation des données.

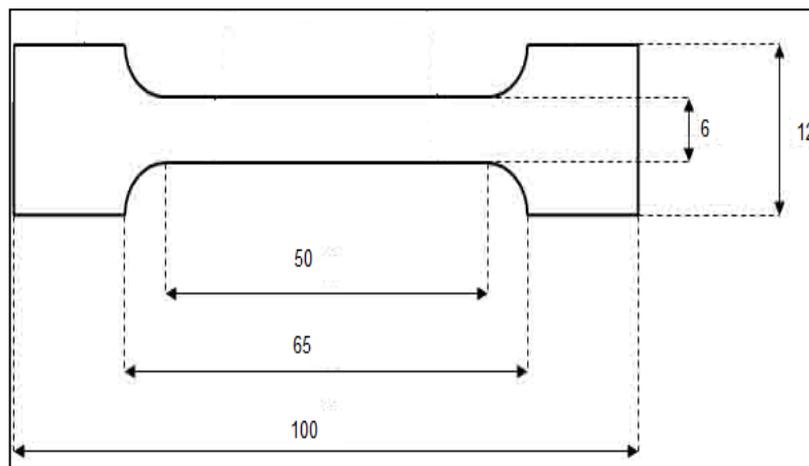


Figure 13. Dimensions de l'éprouvette de traction

Les essais sont réalisés à trois vitesses de déplacement (2, 20 et 100 mm/min). Les dimensions des éprouvettes de traction de forme haltère avec une épaisseur de 6 mm sont présentées dans la **figure 14**.



Figure 14 . Dispositif expérimental de l'essai de traction

7. Essai de flexion trois points

L'essai de flexion consiste à déterminer la charge maximale à la rupture d'un matériau sur deux appuis avec une application de l'effort à mi-distance des appuis à une vitesse généralement constante sur une éprouvette entaillée ou pas. La contrainte ultime en flexion σ_f est exprimée à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{3 FL}{2 BH^2} \quad \text{et à la rupture } \sigma_{\max} = \frac{3 F_{\max} L}{2 BH^2} \quad (\text{II.5})$$

Avec B : la largeur de l'éprouvette

H : l'épaisseur de l'éprouvette

Les essais de flexion trois points ont été réalisés selon la norme ISO 14125 en utilisant la même machine, que celle utilisée pour l'essai de traction, (**figure 15**) et le même logiciel d'acquisition de données que précédemment.



Figure 15. Dispositif pour l'essai de flexion

La vitesse de traverse est constante pendant l'essai et égale à 3 mm/min. Les essais de flexion sont réalisés sur des échantillons de dimensions 100 x 10 x 6 cm³ (**figure 16**).

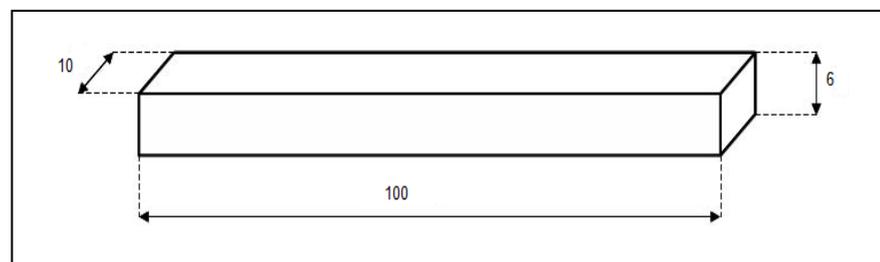


Figure 16. les dimensions de l'éprouvette de flexion

8. Essai de compression

Cet essai permet de mesurer la résistance à la rupture en compression d'un échantillon. L'éprouvette est placée entre les deux plateaux d'une presse et comprimé à une vitesse constante de déplacement jusqu'à rupture (ISO 604). Lors de l'essai de compression, on enregistre la courbe F en fonction du déplacement ΔL . Les essais de compression sont réalisés à l'aide de la machine de compression WDW-10E Microcomputer-controlled electronic universal de capacité 10kN. Les essais sont réalisés à trois vitesses de déplacement imposées (3mm/min, 30mm/min et 100mm/min). De plus, les essais sont conduits pour des dimensions d'échantillon

données (**figure 17**). Le logiciel “WinWdw Electronic universal testing machine and a control system software” assure le pilotage et l’acquisition des données à partir de cette machine.

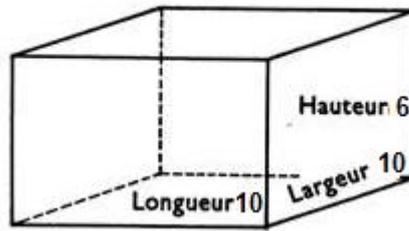


Figure 17. Dimensions de l’éprouvette de compression

9. La dureté :

La mesure des duretés permet d’obtenir des informations sur les propriétés mécaniques locales du matériau [120]. Le duromètre shore D permet de déterminer la résistance de la surface du matériau suite à la pénétration d’un cône avec une extrémité arrondie. Les mesures des duretés ont été réalisées par l’appareil de mesure shore D de type Hardmatic Mitutoyo (**figure 18**).



Figure 18. Duromètre shore D

10. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

L'étude microstructurale a été réalisée par microscopie électronique à balayage. Les images électroniques sont formées suite à la focalisation d'un faisceau d'électrons sur l'échantillon et l'interaction électron-matière, par réémission d'électrons secondaires. Pour que l'échantillon soit observable par MEB, il doit supporter le vide et supporter un bombardement électronique intense et il doit présenter une conductivité électronique superficielle pour éviter la formation des charges électroniques qui déforment l'image [121]. Afin de rendre plus facile l'observation, les échantillons ont été initialement séchés puis recouverts, par pulvérisation cathodique, d'une fine couche d'or qui agit comme conducteur. Les analyses ont été réalisées grâce à un microscope PHILIPS FEG XL 30 qui présente la particularité d'être couplé à un spectromètre à rayons X. Ce dispositif permet la détermination de la composition atomique d'un échantillon. Dans cette étude, les échantillons observés sont les composites après qu'ils aient subi un essai de flexion.

11. Essais de durabilité : résistance aux contraintes environnementales

Les caractéristiques des composites peuvent être affectées par plusieurs paramètres tels que l'immersion dans différents types de fluides (acide, base, eau...) ainsi que les conditions climatiques. Parmi les indicateurs majeurs de la durabilité, on trouve la perméabilité, la diffusivité hydrique et les propriétés mécaniques. Nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation des composites HESM immergés dans des fluides (eau, éthanol, vinaigre et soude 0.1N), exposés à des températures extrêmes (-40°C et +70°C) et soumis à des cycles gel/dégel. Le comportement des matériaux dans ces différentes conditions a été étudié sur la base d'un suivi des propriétés mécaniques telles que les propriétés de traction et les propriétés de flexion trois points.

12. Comportement à l'eau

Des séries d'éprouvettes de traction et de flexion ont été immergées dans l'eau dans différentes conditions (temps et températures d'immersion), afin de reproduire un vieillissement environnemental et voir l'effet de l'eau sur les propriétés mécaniques des composites. Trois traitements hygrothermiques ont été effectués sur les différents types d'éprouvettes. Le premier traitement consiste à immerger six échantillons (trois pour la flexion et trois pour la traction) de chaque type de composite dans l'eau pendant 2h à la température ambiante. Dans le cas du deuxième traitement, les échantillons sont immergés dans l'eau pendant 24h à la température ambiante et pour le troisième traitement, les échantillons sont

immergés dans un bain d'eau régulé à 100°C pendant 2h. Après l'immersion, les éprouvettes sont retirées et essuyées avec un papier absorbant. Ensuite, ces échantillons sont soumis à des essais de traction ou des essais de flexion trois points. Les propriétés mécaniques mesurées sont comparées aux valeurs obtenues pour les échantillons de même âge, conservés dans l'air à température ambiante.

13. Comportement aux solvants

Des séries d'éprouvettes destinées à des essais de flexion et de traction sont immergées dans des béchers remplis de différents solvants : éthanol, acide acétique et une solution 0,1N de soude pendant 48 h (**figure 19**). Les échantillons sont ensuite retirés des solvants, essuyés à l'aide d'un papier absorbant et testés en traction ou en flexion.



Figure 19. Immersion des éprouvettes de traction et de flexion dans différents solvants

14. Comportement aux températures extrêmes

Afin d'étudier l'effet des températures extrêmes sur les propriétés mécaniques des composites, des éprouvettes de traction et de flexion sont conservées à des températures extrêmes (-40 °C et 70°C). Le traitement thermique à 70°C pendant 24 h a été effectué dans une étuve à circulation d'air. L'exposition des échantillons à - 40°C pendant 24 h, a été réalisée dans une chambre climatique de type BINDER MK 720. Les échantillons sont ensuite retirés, laissés à l'air libre pendant 24h et testés en flexion ou en traction.

15. Gel-dégel

L'essai a été mené dans une chambre climatique de type BINDER MK720 (**figure 20**). Les échantillons sont soumis à 30 cycles de température entre -20°C et +20°C où chaque cycle dure

24 h. Les températures varient avec une vitesse de montée et de descente de $6\text{ °C/h} \pm 1\text{ °C/h}$. Les échantillons sont ensuite ramenés à température ambiante et testés en flexion ou en traction.



Figure 20. Enceinte climatique de gel/dégel

II. Matières premières

1. L'hémoglobine

L'hémoglobine de bœuf atomisée fournie par la société « VAPRAN » et commercialisée sous le nom de « Vepro 95 BHF » a été utilisée pour ces travaux. Elle se présente à l'état pulvérulent et sa masse volumique apparente est $1,37\text{ g/cm}^3$. L'analyse en microscopie électronique à balayage (**figure 21**) montre que les particules présentent des formes arrondies et des diamètres compris entre 10 et 90 μm .



Figure 21. Image MEB d'un échantillon de poudre d'hémoglobine
(Grossissement X151)

2. Les sédiments marins

Les sédiments marins utilisés pour ces travaux ont été dragués dans la zone nommée « Réparation Navale » du port Est Autonome de Dunkerque. Leur masse volumique absolue est égale à $2,78\text{ g/cm}^3$. L'analyse granulométrique des sédiments a été réalisée grâce à

un granulomètre laser de type Fritsch Analysette 22 Micro Tec plus qui permet d'identifier les particules dans la plage de 0,08 à 2000 μm . Les sédiments présentent une limite granulaire de 300 μm (**figure 22**), ce sont des matériaux fins principalement limoneux [99].

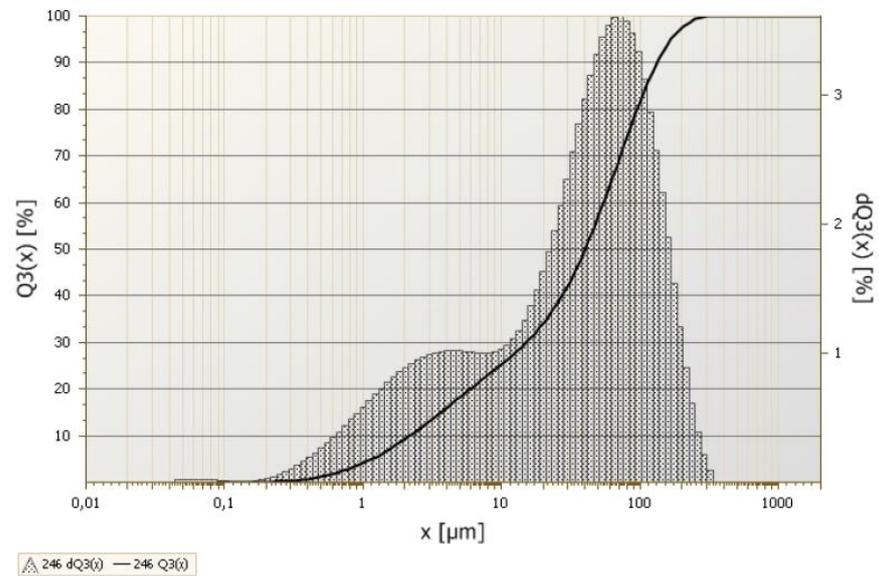


Figure 22. Analyse granulométrique des sédiments marins

L'analyse par diffraction de rayons X des sédiments marins a permis d'identifier les différentes phases minéralogiques présentes à savoir principalement le quartz et la calcite. Ils contiennent aussi des éléments argileux comme la kaolinite, la montmorillonite et la muscovite (**figure 23**).

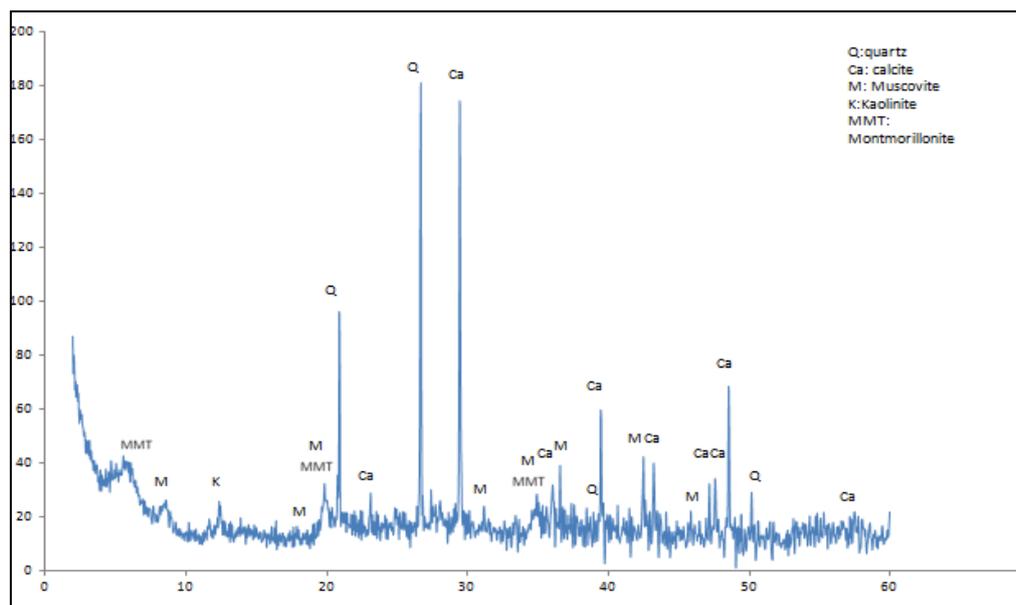
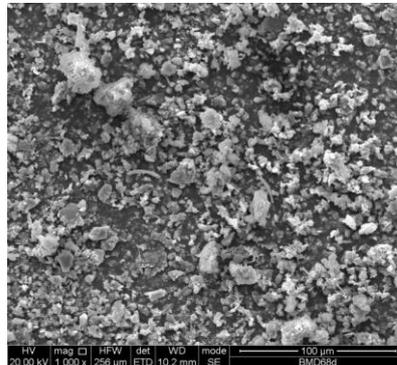
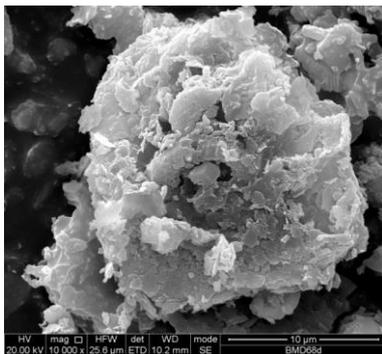


Figure 23. Analyse par diffraction des rayons X des sédiments marins

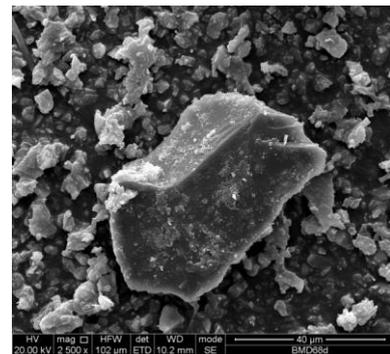
L'analyse au microscope électronique à balayage des sédiments marins confirme les résultats de l'analyse DRX à savoir notamment la présence d'argile (**figure 24 b**) et de quartz (**figure 24 c**) dans les sédiments marins (**Figure 24 a**).



a: SM(G=1000)



b: argiles (G=10000)



c: quartz (G=2500)

Figure 24. Observation MEB des différentes espèces présentes dans les sédiments marins utilisés

III. Préparation du composite

Les composites HESM (hémoglobine/ sédiments marins) sont obtenus en ajoutant à un mélange organique à base d'hémoglobine, différents pourcentages de sédiments marins (0%, 5%, 15% et 20%). L'hémoglobine et les sédiments sont homogénéisés dans le malaxeur à vitesse lente (140 tr/min) pendant 30s. Par la suite, l'éthanol est ajouté au mélange et l'ensemble est à nouveau malaxé pendant 30s à vitesse lente. Enfin, deux gouttes d'acide sulfurique qui agissent comme catalyseur sont ajoutées et le malaxage est poursuivi pendant 30s à vitesse lente.

Le mélange à l'état pulvérulent, subit un pré moulage dans un moule cubique d'arête 10cm et est ensuite transféré dans un cadre métallique pour être soumis à une thermocompression grâce à une presse hydraulique fournie par MIB HYDRO (0-350 kN, 20-250°C) (**figure 25**), programmable en vitesse d'approche, de fermeture et de retour ainsi qu'en temps de maintien en température et en pression. Le mélange pulvérulent dans son cadre métallique est soumis à deux paliers de charge : 80 kN pendant 120 s et 128 kN pendant 240 s à une température de 70°C. Ces paramètres d'élaboration du matériau ont été fixés après des essais préliminaires.



Figure 25. Machines de thermo-compression

IV. Conclusion

Ce deuxième chapitre, a présenté les matières de base du biocomposite HESM (Hémoglobine/Sédiments marins) et les techniques expérimentales utilisées dans ces travaux de recherche notamment pour :

- La caractérisation des matières premières : masse volumique apparente, analyse granulométrique, diffraction des rayons X, analyse par microscopie électronique à balayage.
- La caractérisation physico-chimique des biocomposites HESM étudiés : masse volumique apparente, spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.
- la Caractérisation thermique des biocomposites HESM : analyse thermogravimétrique (TG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et la conductivité thermique.
- la Caractérisation mécanique des biocomposites étudiés : dureté mesurée à l'aide du duromètre shore D, essai de traction, essai de flexion trois points et essai de compression.

- L'observation par microscopie électronique à balayage (MEB) des biocomposites élaborés.
- L'étude de la durabilité des biocomposites HESM : comportement à l'eau, comportement aux solvants, comportement aux températures extrêmes et au gel/dégel.

Dans le chapitre suivant, les résultats expérimentaux et la modélisation du comportement en compression d'un revêtement de sol élaboré à partir des biocomposites HESM seront présentés.

CHAPITRE 3 : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Le présent travail a pour but de valoriser les sédiments marins par leur incorporation dans une matrice organique agrosourcée, pour l'élaboration d'un biocomposite contenant différents pourcentages de sédiments marins (de 0 à 20%).

Tout d'abord, la première étape consistait à l'élaboration des biocomposites. Dans un second temps, l'étude microstructurelle a permis d'identifier les propriétés intrinsèques comme par exemple l'adhérence matrice-charge et de suivre l'évolution des propriétés mécaniques en présence des sédiments marins. L'évaluation de l'effet des sédiments a été faite sur :

- les propriétés physico mécaniques des biocomposites élaborés (masse volumique apparente, modules de traction, de flexion et de compression, résistances mécaniques : compression, flexion...), ainsi que l'évolution de toutes ces propriétés en fonction de l'âge.
- les propriétés thermiques par ATG, DSC et la mesure de la conductivité thermique
- le comportement à l'eau, aux solvants, à des températures extrêmes et des cycles gel dégel.
- La modélisation d'un revêtement de sol élaboré à partir de ces composites a été réalisée. Le modèle mécanique qui a été développé est capable de reproduire le comportement en compression afin de simuler le revêtement selon la méthode des éléments finis (EF) en utilisant le logiciel Zébulon.

En outre, la corrélation entre microstructure et propriétés physico mécaniques et thermiques a fait l'un des enjeux majeurs de cette étude.

I. Caractéristiques physico-mécaniques

1. Masse Volumique apparente

La **figure 26** présente l'évolution de la masse volumique apparente en fonction du pourcentage de sédiments marins (SM). Comme prévu, plus le pourcentage de SM augmente, plus la masse volumique des composites augmente. Cette tendance est logique si l'on considère que la masse volumique des sédiments marins (2780 kg/m^3) est supérieure à celle de la matrice.

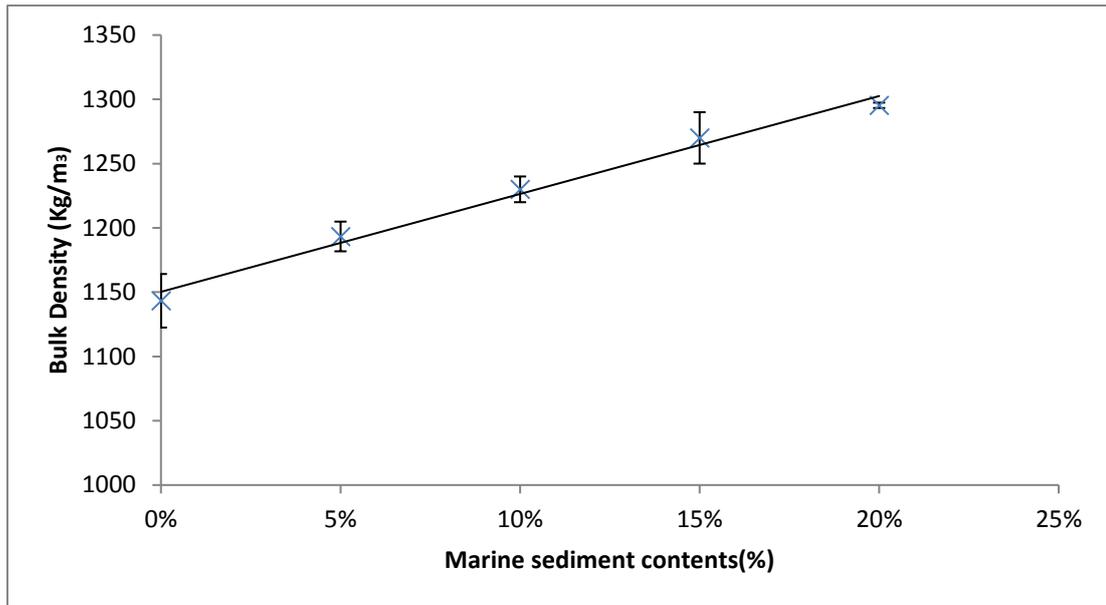


Figure 26. Evolution de la masse volumique apparente en fonction du pourcentage de sédiments marins

2. Evolution des propriétés mécaniques en fonction de l'âge :

Quel que soit le pourcentage de sédiments marins, les **figures 27 et 28** montrent que les propriétés mécaniques des composites dépendent de l'âge des échantillons. En effet entre l'âge de 3 et 28 jours, la résistance à la traction du polymère pur évolue de 2,5 à 7,17 MPa et la résistance à la flexion évolue de 9 à 19 MPa, ce qui présente une augmentation d'environ 187% et 111% respectivement. La raison principale de ce comportement est la formation du réseau de réticulation (réseau macromoléculaire tridimensionnel) à travers le temps par la formation de liaisons chimiques reliant les chaînes macromoléculaires entre elles [122]. De même, pour le composite HESM, les propriétés mécaniques évoluent en fonction de l'âge. Par exemple dans le cas de HESM contenant 15% SM, la résistance à la traction et la résistance à la flexion augmentent d'environ 100%. En outre, le temps demandé pour atteindre la stabilisation des résistances est plus court que celui observé dans le cas du polymère pur ce qui prouve que l'incorporation des sédiments marins dans le composite facilite la stabilisation des résistances des composites.

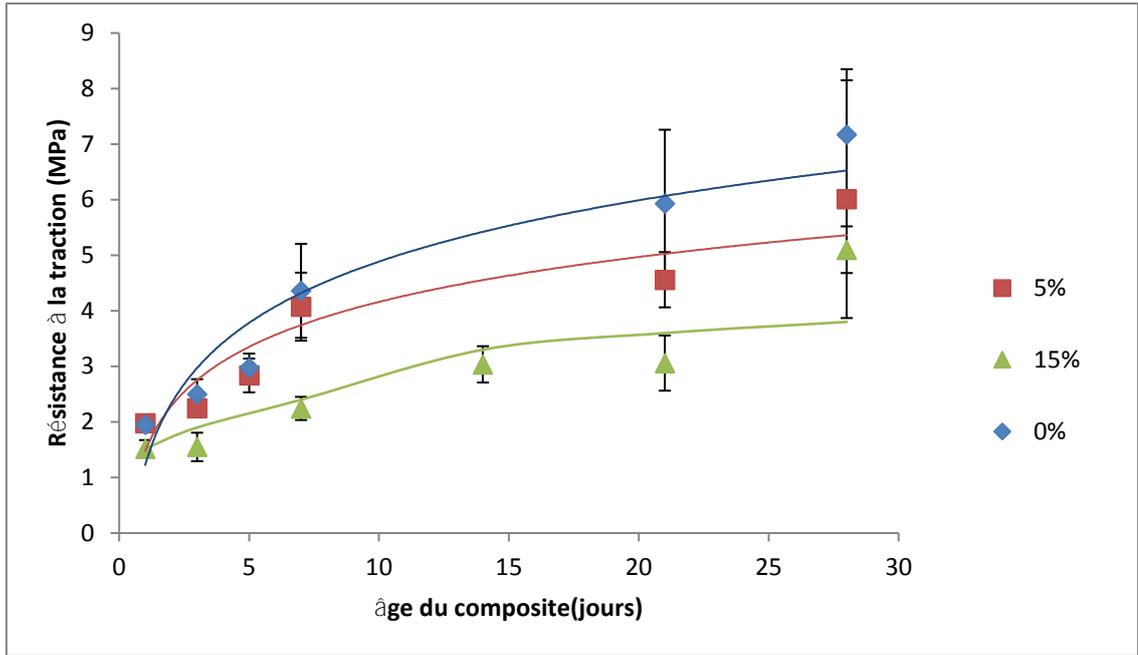


Figure 27. Evolution de la résistance à la traction des différents composites HESM en fonction de l'âge

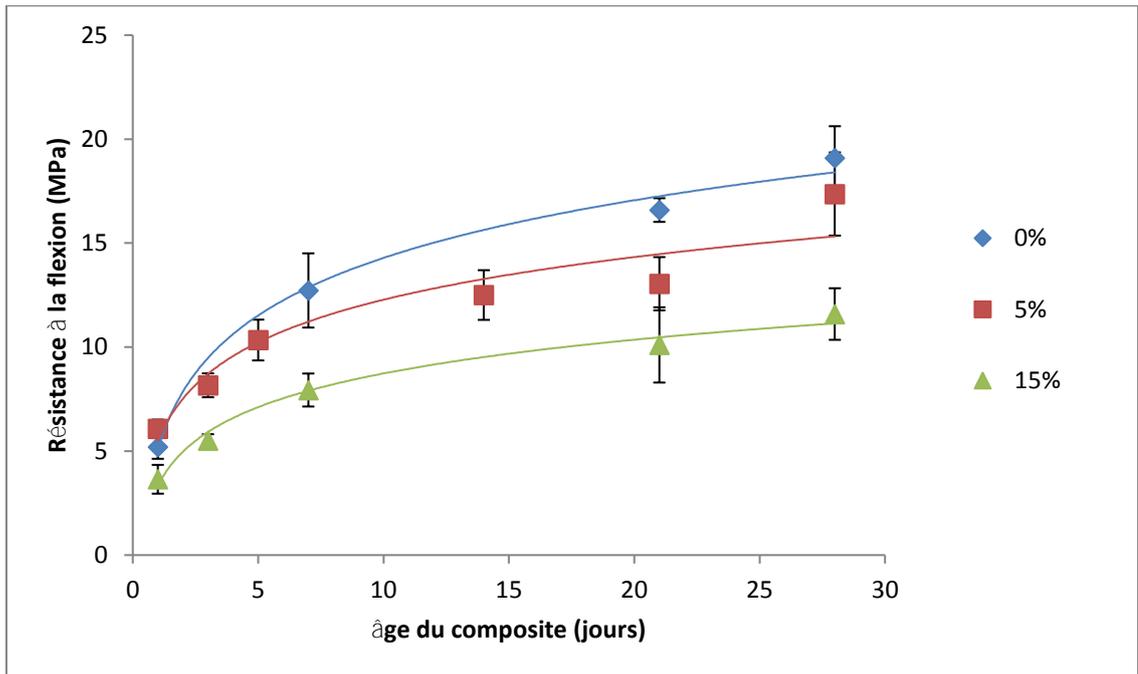


Figure 28. Evolution de la résistance à la flexion des différents composites HESM en fonction de l'âge

3. Propriétés mécaniques des composites stabilisés en fonction du pourcentage de SM

Le matériau étudié était âgé de 4 mois afin d'être certain d'avoir un produit bien stabilisé.

3.1 Les propriétés de traction

Le comportement en traction du polymère chargé ou non est un comportement fragile comme le montrent les courbes des **figures 29 et 30** concernant le polymère pur et le HESM15%. La courbe contrainte déformation tend vers une droite d'équation $y = Ax$ [123].

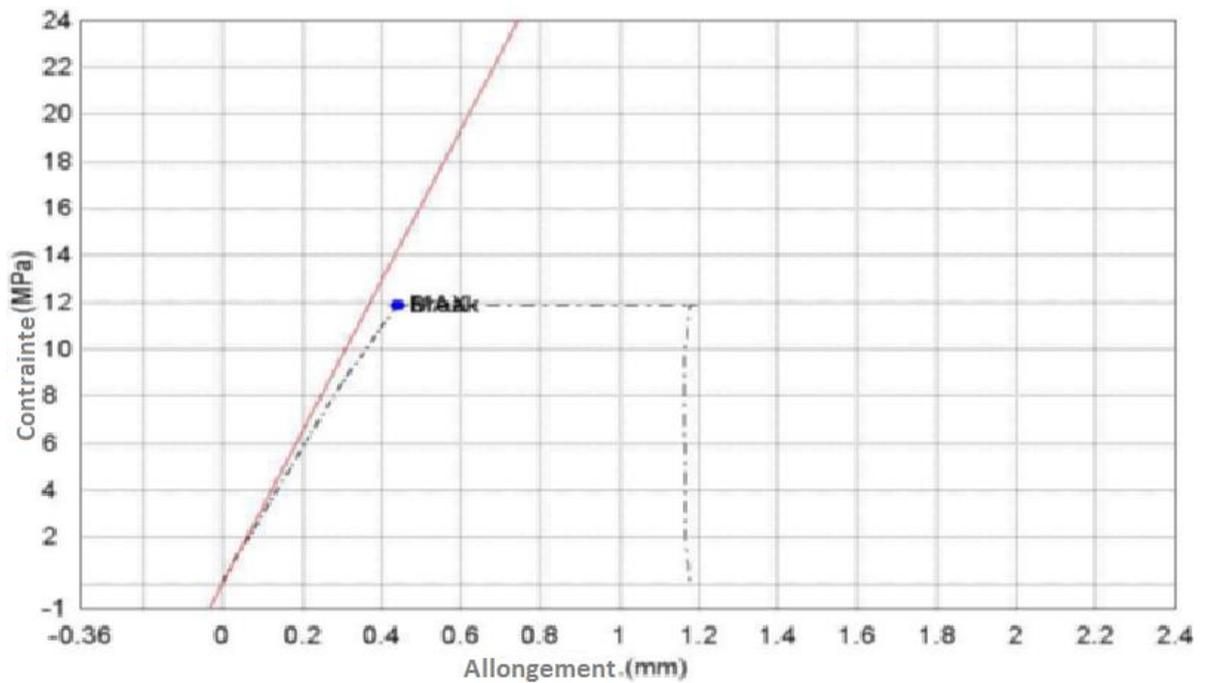


Figure 29. Courbe contrainte-allongement durant l'essai de la traction du composite HESM0%

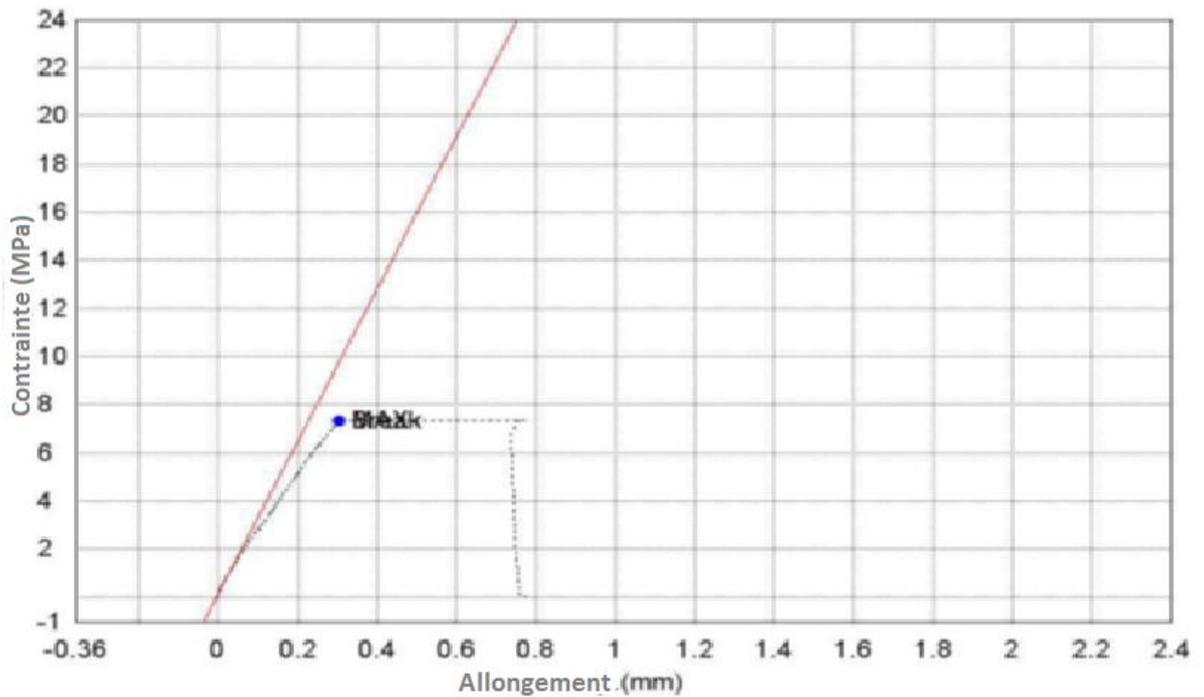


Figure 30. Courbe contrainte-allongement durant l'essai de la traction du composite HESM15%

L'influence de l'ajout de différents pourcentages de sédiments marins (0%, 5%, 15% et 20%) sur les propriétés de traction du composite a été illustrée par les **figures 31 et 32**. D'après la figure 31, la courbe, présentant l'évolution du module d'Young en fonction des pourcentages de sédiments marins, a une tendance croissante. On constate par exemple que lors d'un ajout de 20% SM, le module d'Young augmente d'environ 32,5%. Cette amélioration peut être due à la dureté des particules de sédiments marins qui ont une rigidité supérieure à celle de la matrice [35,40,92]. Par contre, la résistance à la traction diminue avec l'ajout de sédiments marins. Par exemple, l'addition de 15%SM dans la matrice engendre une diminution de la résistance à la traction d'environ 59% par rapport au polymère pur. La chute des résistances est probablement due à l'adhésion insuffisante aux interfaces matrice/sédiments [45], ainsi qu'à l'existence de pores dans la matrice [44,124]. Avec l'augmentation du pourcentage de fillers dans le composite, la taille des vides formés lors du détachement de fillers dans la matrice à cause de la déformation augmente et les vides formés peuvent initier la fissure principale [125,126].

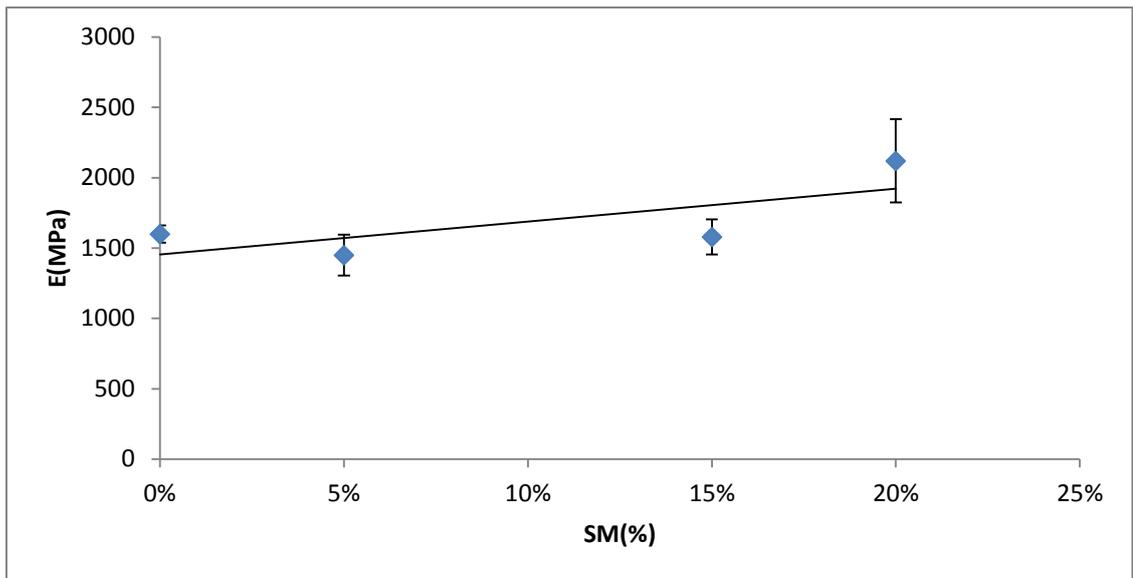


Figure 31. Variation du module de traction de HESM en fonction du pourcentage des sédiments marins (4 mois)

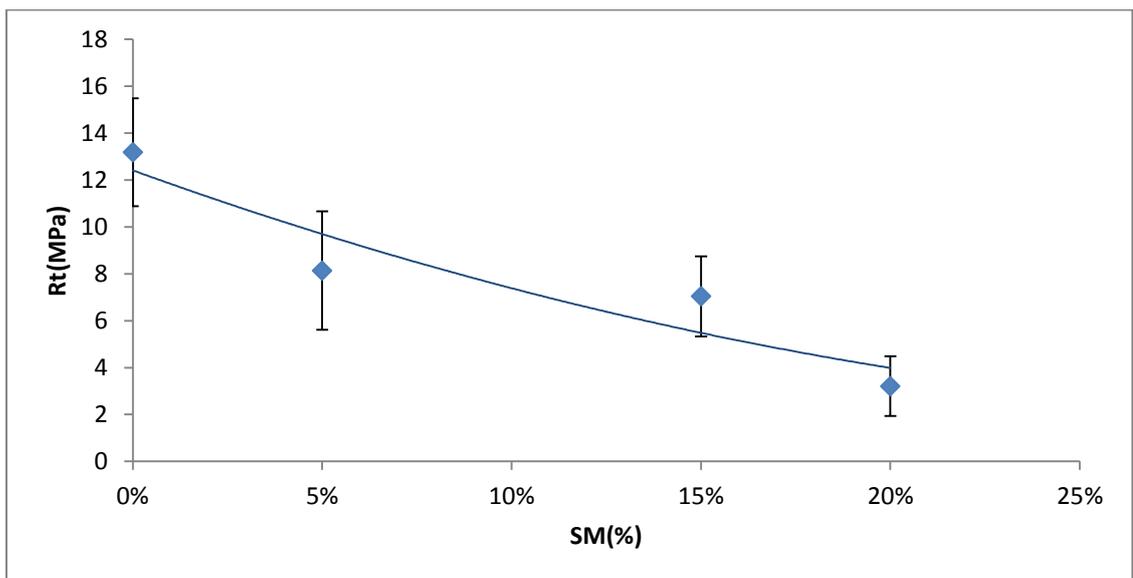


Figure 32. Variation de la résistance à la traction de HESM en fonction du pourcentage des sédiments marins (4 mois)

3.2 Les propriétés de compression

Le comportement en compression du composite est un comportement ductile. Les **figures 33 et 34** présentent le comportement ductile du polymère pur et de HESM15%. Les courbes présentent deux parties : une partie de déformation élastique et une partie de déformation

plastique avant la rupture. Le comportement en compression est différent de celui en traction, Ceci est dû à la multitude de comportements différents. Dans un matériau amorphe, la ductilité apparente se traduit par l'amorçage local de micro domaines déformés qui autorisent suivant les matériaux des processus élémentaires de type craquelures, bandes de cisaillement ou cavitation. La transition ductile/fragile est due à ces processus de plasticité locaux qui ne conduisent pas à une même ductilité apparente. Cette transition peut être visible soit en température, soit en vitesse, soit avec le mode de chargement. Les processus n'étant pas amorcés par les mêmes termes du tenseur de contrainte, on observe un comportement fragile en traction à cause de la formation de craquelures qui ne peuvent pas se former lors de l'essai de compression pour lequel on a un développement de bandes de cisaillement d'où le comportement ductile [127].

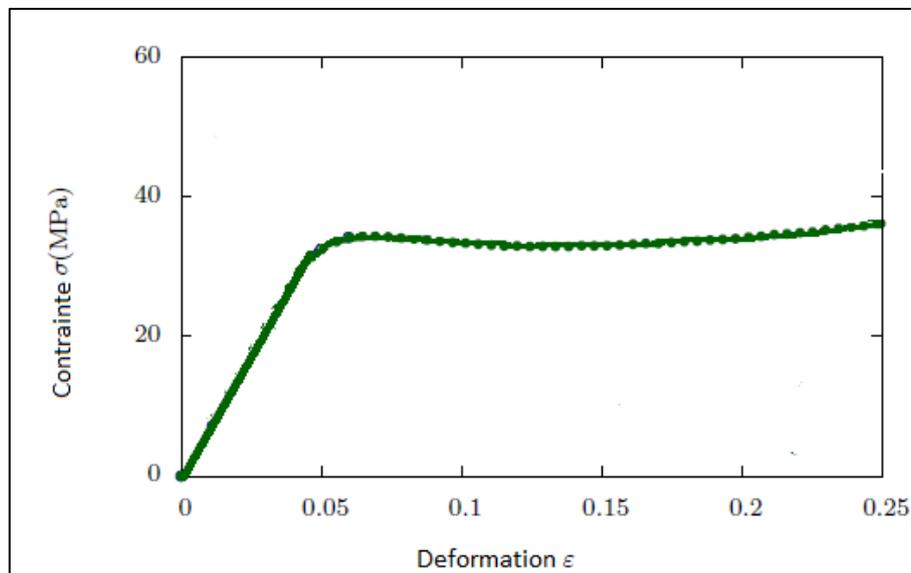


Figure 33. La courbe contrainte- déformation durant l'essai de compression du composite HESM0%

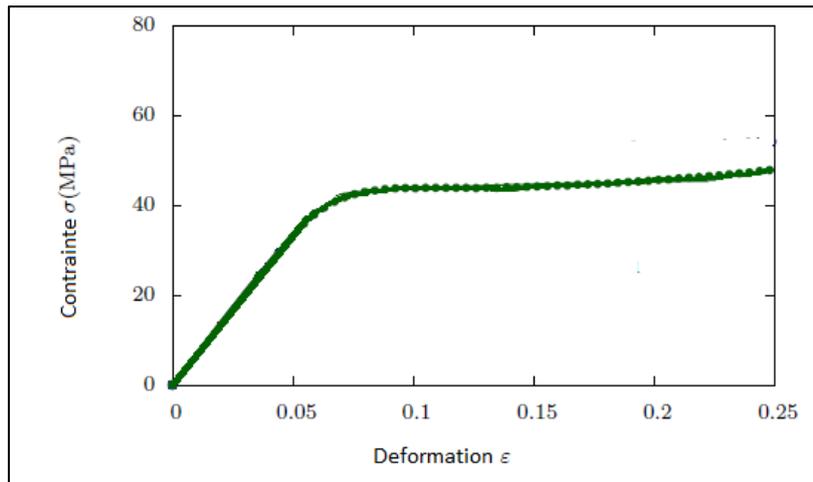


Figure 34. La courbe contrainte- déformation durant l'essai de compression du composite HESM15%

D'après les **figures 35 et 36**, il est clair que l'ajout de sédiments marins dans le composite améliore le module de compression. Lors d'un ajout de 20% de SM, le module de compression augmente d'environ 43% par rapport au polymère pur. De même, la résistance à la compression augmente linéairement avec l'augmentation des sédiments marins. Par exemple l'ajout de 15 % de SM améliore la résistance à la compression d'environ 20% par rapport au polymère pur. Ceci peut être expliqué par le fait que la charge verticale exercée est supportée par la matrice et la rigidité des particules [128, 129] malgré la faible interaction entre elles. Dans le cas de la résistance à la traction par contre, la contrainte s'exerce entièrement sur la matrice.

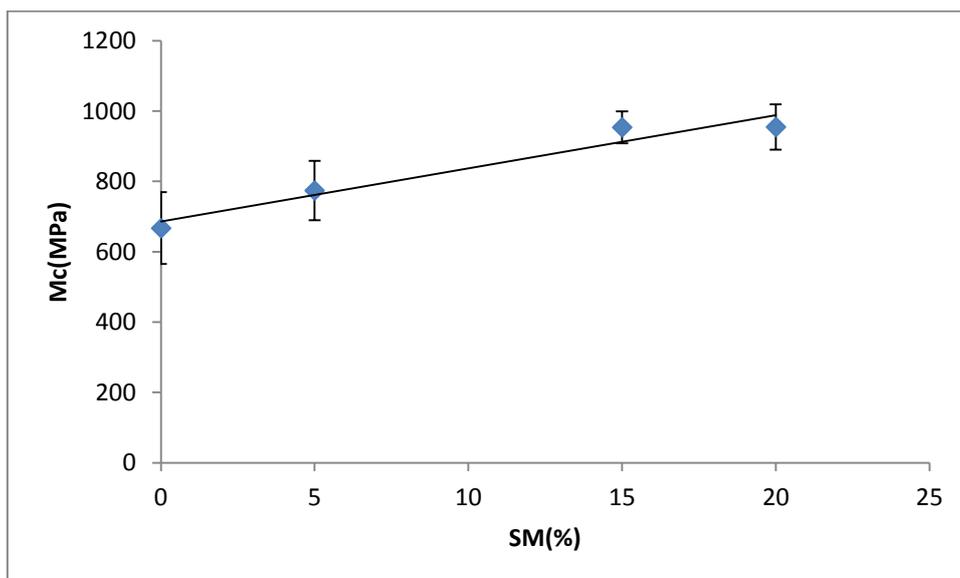


Figure 35. Variation du module de compression en fonction du pourcentage des sédiments marins (4mois)

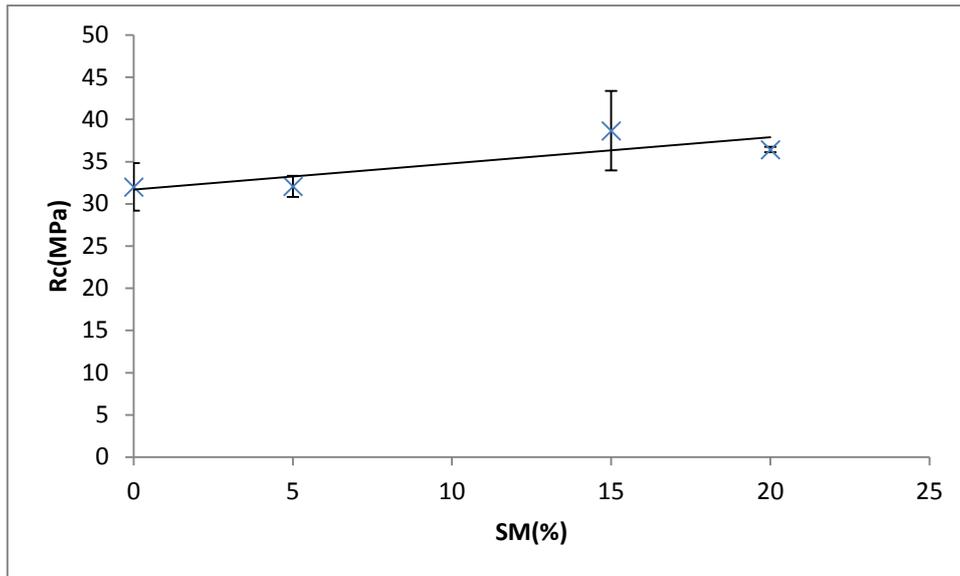


Figure 36. Variation de la résistance à la compression en fonction du pourcentage de sédiments marins (4mois)

3.3 Propriétés de flexion

Le comportement en flexion du composite quel que soit le pourcentage de sédiments marins est un comportement fragile. Les **figures 37 et 38** montrent le comportement fragile du polymère pur et de HESM 15%.

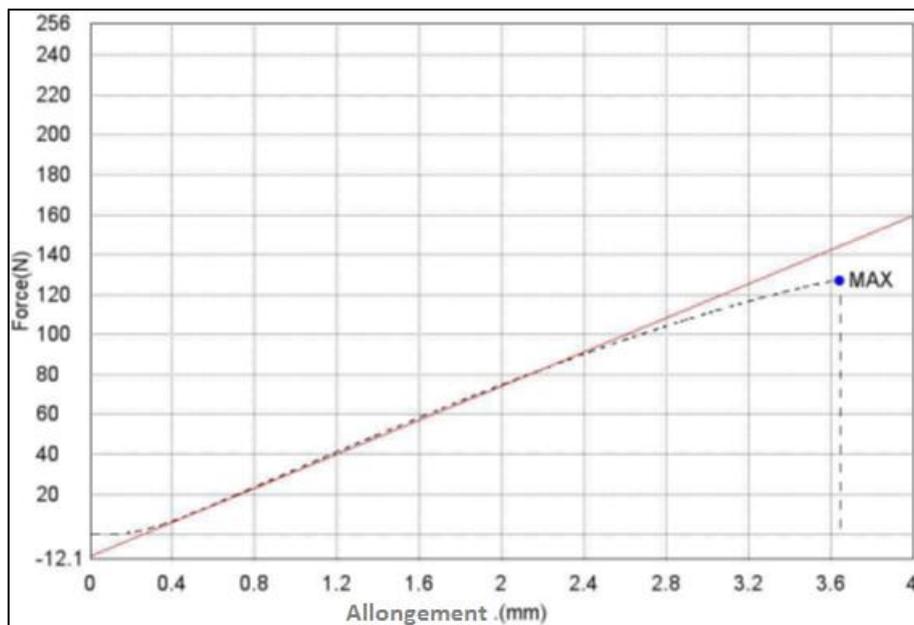


Figure 37. Courbe force-allongement durant l'essai de flexion trois points du composite HESM0%

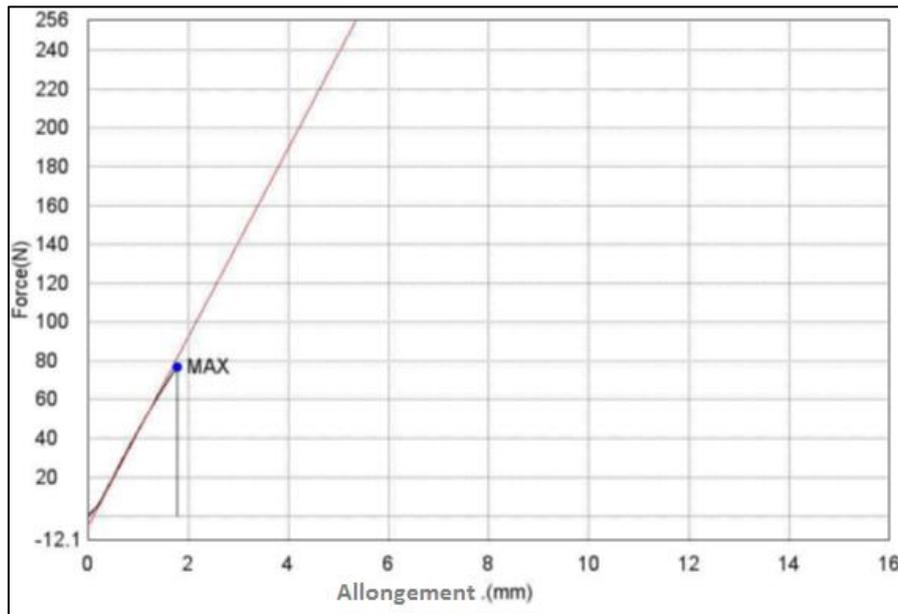


Figure 38. Courbe force-allongement durant l'essai de flexion trois points du composite HESM15%

L'influence d'ajout de sédiments marins sur les propriétés de flexion est illustrée par les **figures 39 et 40**. Comme il était prévisible, lorsque l'ajout de sédiments marins augmente, le module de flexion augmente. A titre d'exemple, on observe une augmentation d'environ 28% dans le cas d'un ajout de 20% de SM. Quant à la résistance à la flexion, comme il était également prévisible, elle diminue. Soit environ 37% lors d'un ajout de 15% de SM. Cette valeur est proche de celle qui peut être déduite à partir du comportement en traction et en compression soit 39%. En effet, l'essai de flexion trois points est une combinaison de la compression uniaxiale et de la traction et, lors de l'ajout de 15% SM dans la matrice, la résistance à la compression a été améliorée d'environ 20% et la résistance à la traction a été diminuée d'environ 59%.

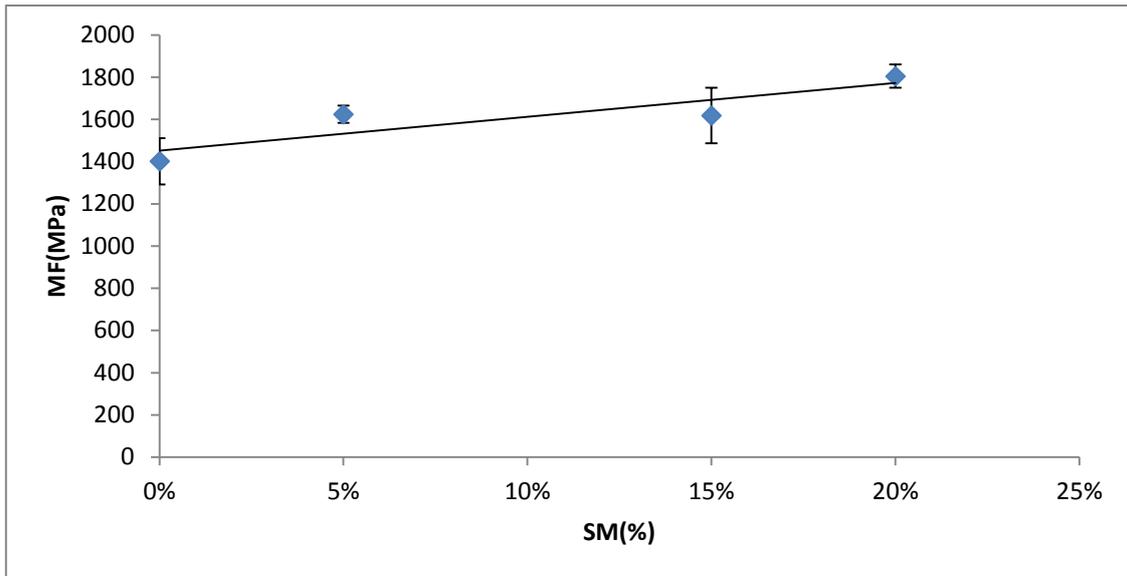


Figure 39. Variation du module de flexion de HESM en fonction du pourcentage de sédiments marins (4mois)

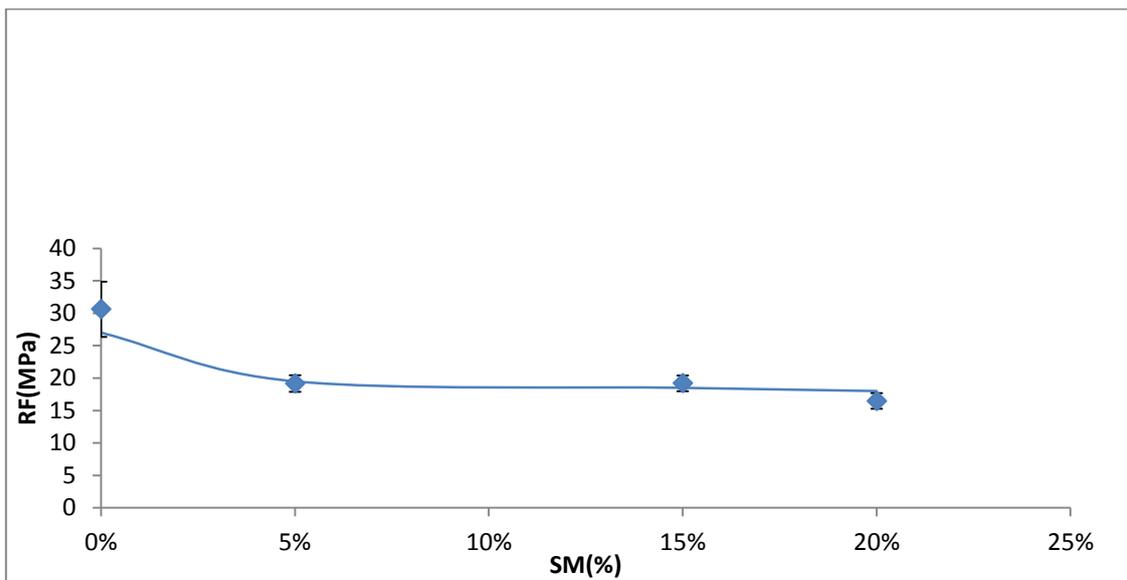


Figure 40. Variation de la résistance à la flexion de HESM en fonction du pourcentage de sédiments marins (4 mois)

4. Dureté shore D

D'après la **figure 41**, la dureté du composite HESM augmente avec l'ajout de sédiments marins (SM). On observe ici un comportement tout à fait similaire à celui obtenu lors de la mesure du module d'Young, du module de flexion et du module de compression, c'est-à-dire une augmentation de la valeur de la dureté avec le taux de SM. Ce comportement a également été constaté dans le cadre des travaux de Hibon Ségolène [130] qui souligne l'effet similaire de

l'ajout de la silice dans la matrice polyuréthane (PU) sur l'augmentation de la dureté et le module d'Young, ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la concentration en segments rigides. L'augmentation de la dureté peut être expliquée, d'une part par la rigidité des particules de SM qui est supérieure à celle de la matrice et d'autre part par l'interaction polymère-charge. En effet ces interactions peuvent être considérées comme des points de réticulation physiques supplémentaires dans le réseau de la matrice d'où l'augmentation de la dureté [130].

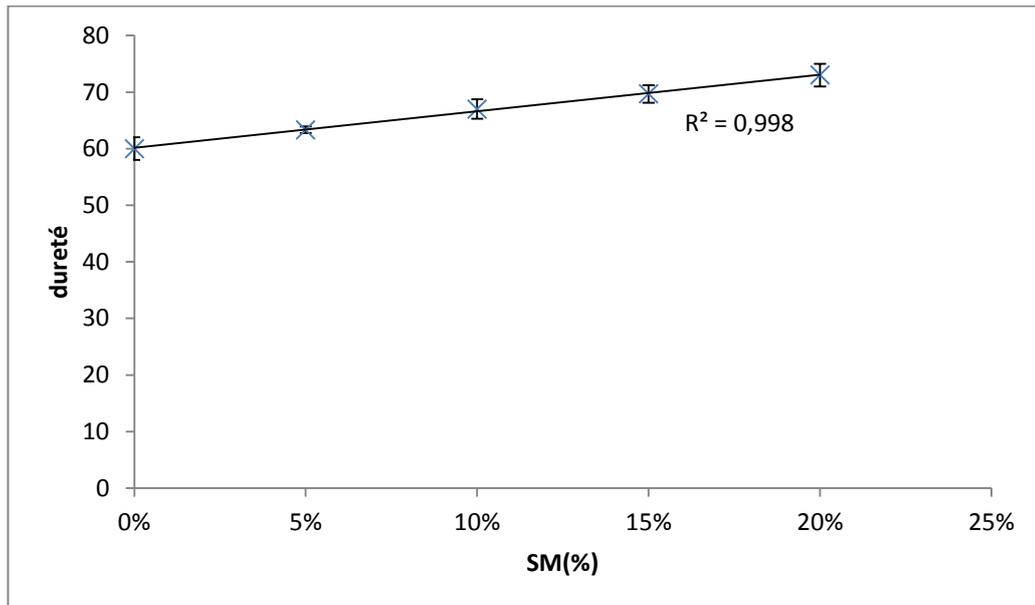
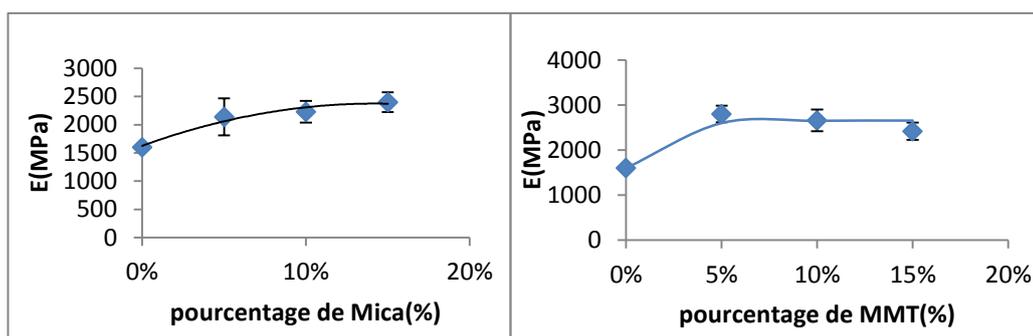


Figure 41. Variation de la dureté en fonction du pourcentage de sédiments marins

5. Effet de la nature des charges minérales sur les propriétés mécaniques du composite

L'effet de l'ajout de charges minérales (Mica, MMT et talc) dans le composite sur les propriétés mécaniques a été étudié. Les charges minérales ajoutées sont proches de la composition minéralogique des sédiments marins et sont des charges couramment utilisées dans les composites. Concernant les échantillons du composite HE-talc, l'essai de traction n'a pu être réalisé en raison de la friabilité du matériau. Les **figures 42 a et 42 b** montrent l'évolution du module d'Young des composites HE-Mica et HE-MMT en fonction du pourcentage de charges minérales. Les courbes présentent une tendance croissante semblable à celle du composite HESM. Ceci peut être expliqué par la rigidité des charges minérales, supérieure à celle de la matrice comme dans le cas des sédiments marins.

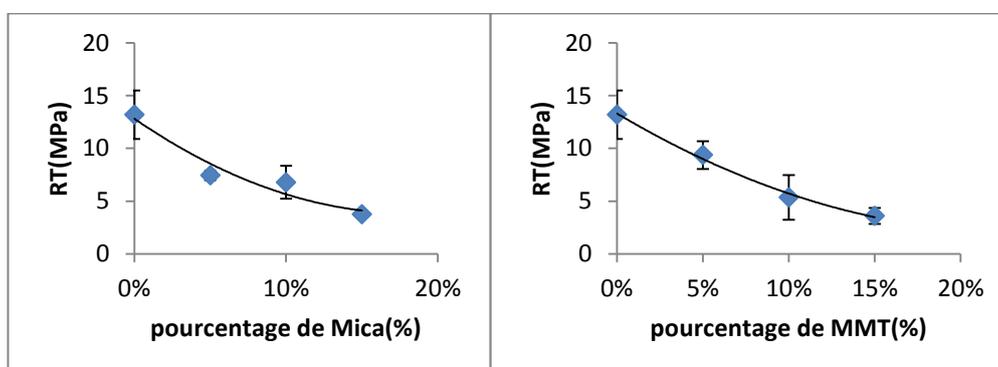


(a)

(b)

Figure 42. Evolution de module d'Young en fonction du pourcentage de charges minérales des différents composites : a HE-Mica, b HE-MMT

De même, pour la résistance à la traction, d'après les figures (43) a et b, l'évolution de la résistance à la traction de ces mêmes composites est décroissante ce qui est une tendance similaire à celle du composite HESM. Ceci semble prouver que même dans le cas des charges minérales pures, l'adhésion entre la charge et la matrice présente des défauts.



(a)

(b)

Figure 43. Evolution de la résistance à la traction en fonction du pourcentage de charges minérales des différents composites : a HE-Mica, b HE-MMT

En ce qui concerne les propriétés de flexion, les **figures 44a, 44b et 44c** illustrent la tendance croissante des courbes présentant l'évolution des modules de flexion des composites HE-Mica, HE-MMT et HE-talc en fonction du pourcentage de charges minérales. Ces tendances sont similaires à celles du composite HESM.

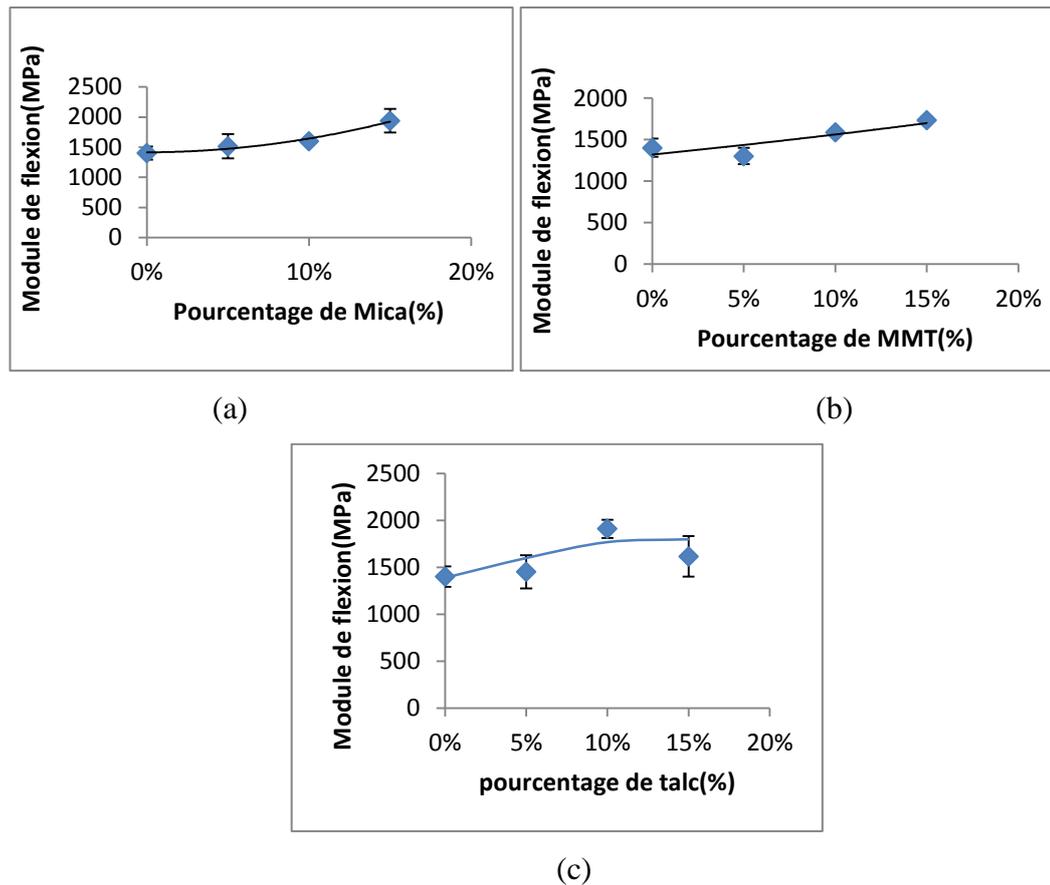


Figure 44. Evolution du module de flexion des différents composites : a HE-Mica, b HE-MMT, c HE-Talc en fonction du pourcentage de charges minérales

De même, les tendances décroissantes de la résistance à la flexion de ces mêmes composites en fonction du pourcentage de charges minérales (**figures 45a, 45b, 45c**), sont similaires à celle des résistances à la flexion du composite HESM. Ces cas de figures montrent que bien que les charges minérales ajoutées soient pures comparativement aux sédiments marins, l'influence sur les propriétés mécaniques des différents composites suit la même loi. De plus, on a pu constater qu'il n'y a pas une adhésion suffisante entre les charges minérales pures ajoutées et la matrice comme dans le cas des sédiments marins. Ceci permettrait d'éliminer l'hypothèse que c'est la présence des impuretés dans les sédiments marins qui inhibent leur interaction avec la matrice. Une des solutions pour améliorer l'adhésion à l'interface serait peut-être de traiter les particules de sédiments marins avec des agents de couplage réagissant avec le polymère (phase organique) [45].

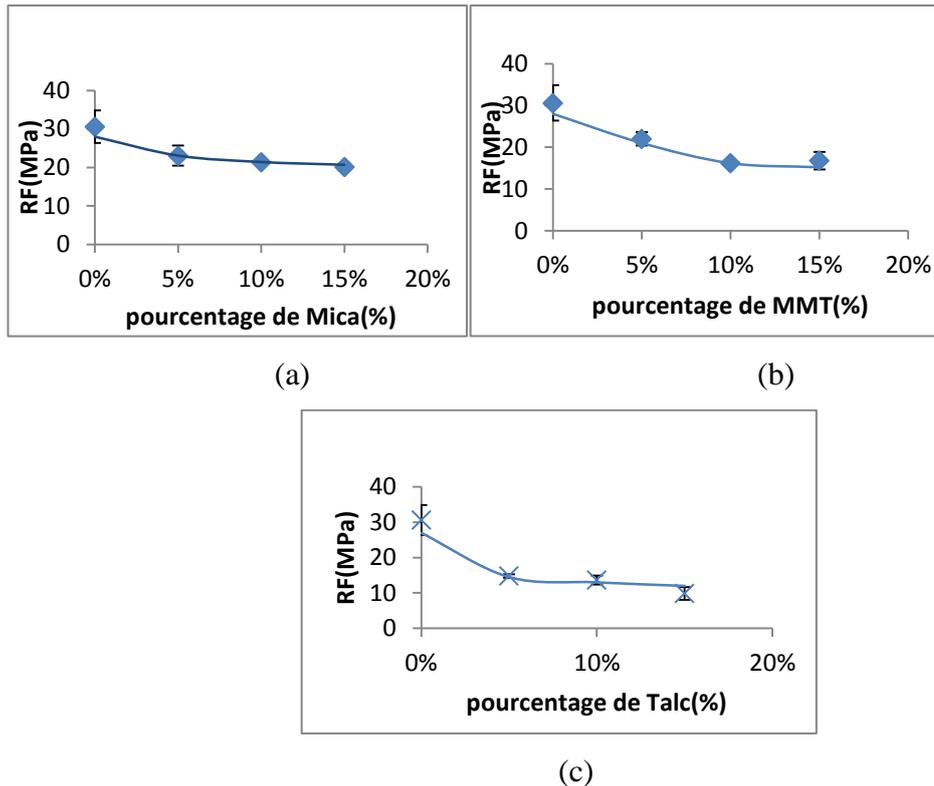


Figure 45. Evolution de la résistance à la flexion des différents composites : a HE-Mica, b HE-MMT, c HE-Talc en fonction du pourcentage de charges minérales

6. Corrélation microstructure – propriétés mécaniques

Les images en microscopie électronique à balayage des composites HESM contenant différents pourcentages de sédiments marins 5%, 15% et 20% obtenues après les essais de flexion, sont illustrées par **les figures 46, 47 et 48**. La figure 46 montre la bonne dispersion des particules des sédiments marins (SM) dans la matrice. Celles-ci sont caractérisées par une rigidité supérieure à celle de la matrice et leur répartition contribue à l'amélioration des modules avec l'augmentation du pourcentage des sédiments marins ajoutés. D'après la figure 47, plus le pourcentage de SM augmente, plus la taille des cavités formées, lorsque les particules de SM se détachent de la matrice suite à la déformation, devient critique et peut initier la rupture principale [125, 126]. La figure 48 montre une assez bonne adhérence entre la matrice et les sédiments. Le composite contenant 5% SM révèle une adhésion meilleure que celle des échantillons contenant 15 et 20% SM avec un minimum de cavités à l'interface matrice sédiments. Il s'agit très probablement d'une adhérence physique, étant donnée la nature des sédiments (argile) qui sont caractérisés par leur nature cohésive. De-plus, l'observation des interfaces confirme qu'il n'y a pas de liaisons chimiques développées entre la matrice et les sédiments marins. Dans le cas des composites contenant 15 et 20% SM, les photos MEB

montrent une faible adhérence due à la présence de plusieurs cavités à l'interface ce qui peut expliquer la diminution de la résistance à la traction et à la flexion avec l'augmentation du pourcentage des sédiments marins ajoutés.

a) HESM 5%

b) HESM15%

c)HESM20%

Figure 46. Micrographes électroniques à balayage des composites (G=100)

a) HESM15%(G=500)

b)HESM20%(G=300)

Figure 47. Micrographes électroniques à balayage des composites

a) HESM5%

b) HESM15%

c) HESM20%

Figure 48. Micrographes électroniques à balayage de la zone interfaciale entre(SM) et la matrice des composites (G=5000)

7. Conclusion

Dans cette étude, les résultats obtenus montrent que l'incorporation des sédiments marins dans la matrice augmente la dureté et la rigidité des composites ainsi que la résistance à la compression, contrairement aux résistances en traction et flexion qui diminuent mais se maintiennent toutefois à des valeurs acceptables. Les images en microscopie électronique à balayage des composites HESM confirment les résultats des essais mécaniques et montrent que plus le pourcentage des sédiments augmentent, plus l'adhésion devient faible en raison de la présence de vides à l'interface matrice/sédiments. Les résultats montrent également que les propriétés mécaniques dépendent de l'âge. En outre, l'augmentation de la densité reste raisonnable : une augmentation d'environ 10% se produit lors de l'ajout de 20% des sédiments marins.

II. Propriétés thermiques

1. stabilité thermique

1.1 Analyse thermo gravimétrique

Les figures 49 et 50 représentent les courbes ATG des composites HESM 0%, HESM 5% et HESM 15%. D'après ces figures, trois zones de perte de masse sont observables avec l'augmentation de la température. Pour le polymère HESM 0%, la perte de masse totale est 75.9%. La première perte de masse, de 20,4%, est observée à la température maximale de 60°C et est associée à l'évaporation de l'éthanol. La dégradation du polymère se produit sur deux étapes avec les pertes de masses de 15,2% et 40,3% à 258°C et 321°C respectivement. Ces deux dernières pertes de masses sont associées respectivement à la dégradation des faibles liaisons du polymère et les impuretés organiques des sédiments marins et à la décomposition des chaînes principales du polymère HE [27,131].

Concernant le biocomposite contenant 5% de SM, la première perte de masse est 19,30% à la température maximale de 60°C. Les deux pertes de masses correspondant à la dégradation du biocomposite sont 14,3% et 38,23% à respectivement 259°C et 321°C. L'incorporation de 5% SM n'a donc pas un grand effet sur la stabilité thermique. La perte de masse totale est de 71,7% au lieu de la valeur attendue (déduite à partir de l'interpolation linéaire basée sur la perte totale de 100% correspondant au polymère pur) qui est de l'ordre de 72%. La présence de 15% de SM dans le biopolymère diminue les trois pertes de masse vers 11,23% à la température 93°C et les deux pertes de masse correspondant à la dégradation vers 5,80% et 37,9% respectivement à 261°C et 325°C. Dans ce cas, la perte de masse totale est 54% au lieu de 64% ce qui montre l'amélioration de la stabilité thermique du composite. De plus, la vitesse de début de la dégradation évolue. En effet, dans le cas de HESM 15%, elle est de 0,02 % min⁻¹°C⁻¹. Elle a été améliorée significativement par rapport à celles de HESM 0% et HESM 5% qui sont respectivement 0,05% min⁻¹°C⁻¹ et 0,03 % min⁻¹°C⁻¹ respectivement. La diminution de la vitesse de dégradation des composites par rapport au polymère, a été expliquée par Vyazovkin S et col [132], dans le cas du nanocomposite polystyrène/argile, Il suppose que la présence de charges minérales empêche la diffusion des produits gazeux de la décomposition thermique. Cette amélioration de la stabilité thermique d'un composite (polymère+ argile) a été rapporté dans plusieurs études [44, 51].

La première perte de masse qui est attribuée au départ de l'alcool adsorbé diminue lorsque la quantité de sédiments augmente. Pour HESM 5%, il n'y a pas de différence en ce qui concerne la température. Mais pour HESM15% l'élimination de l'alcool se fait à une

température nettement supérieure. Ceci peut s'expliquer par le fait que les sédiments absorbent l'éthanol en excès et que ce dernier est plus fortement lié et donc plus difficile à éliminer.

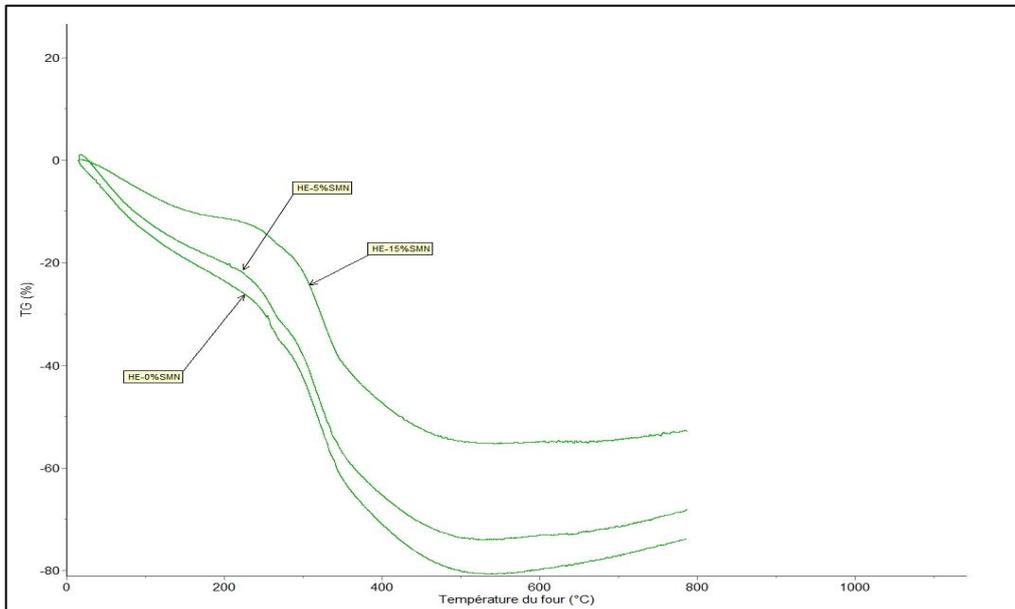
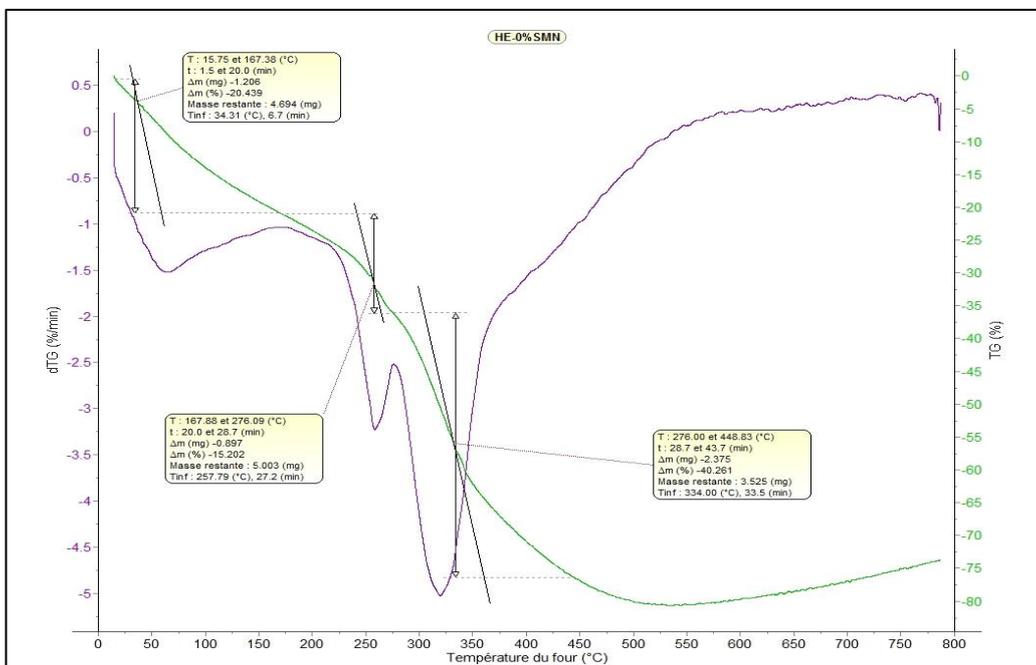
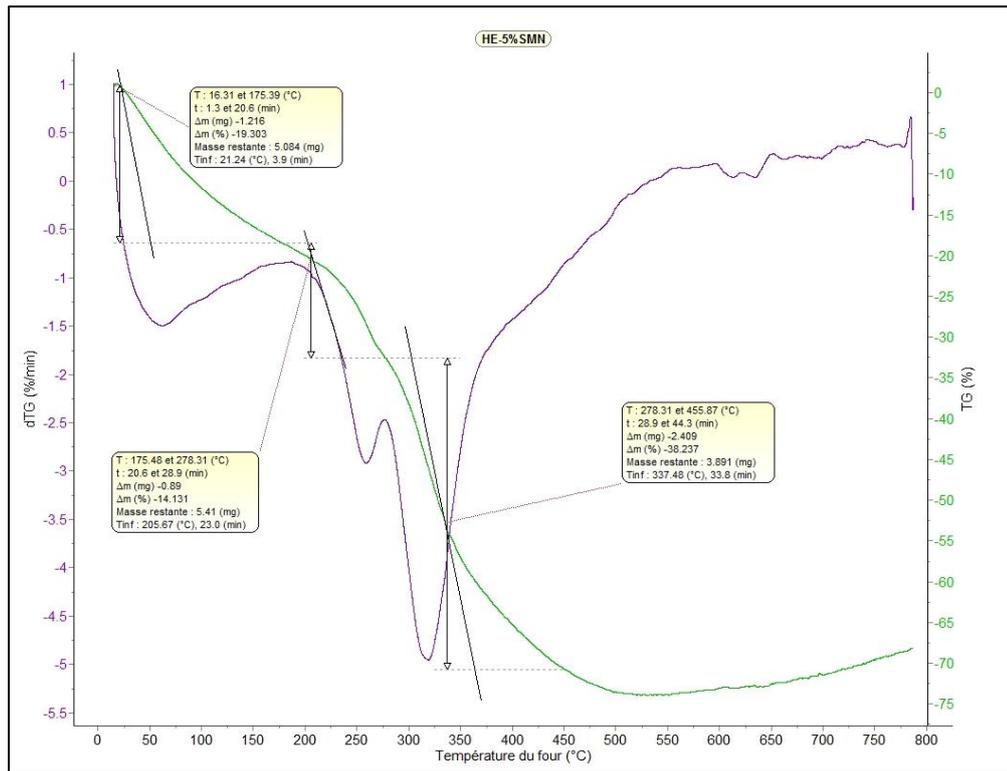


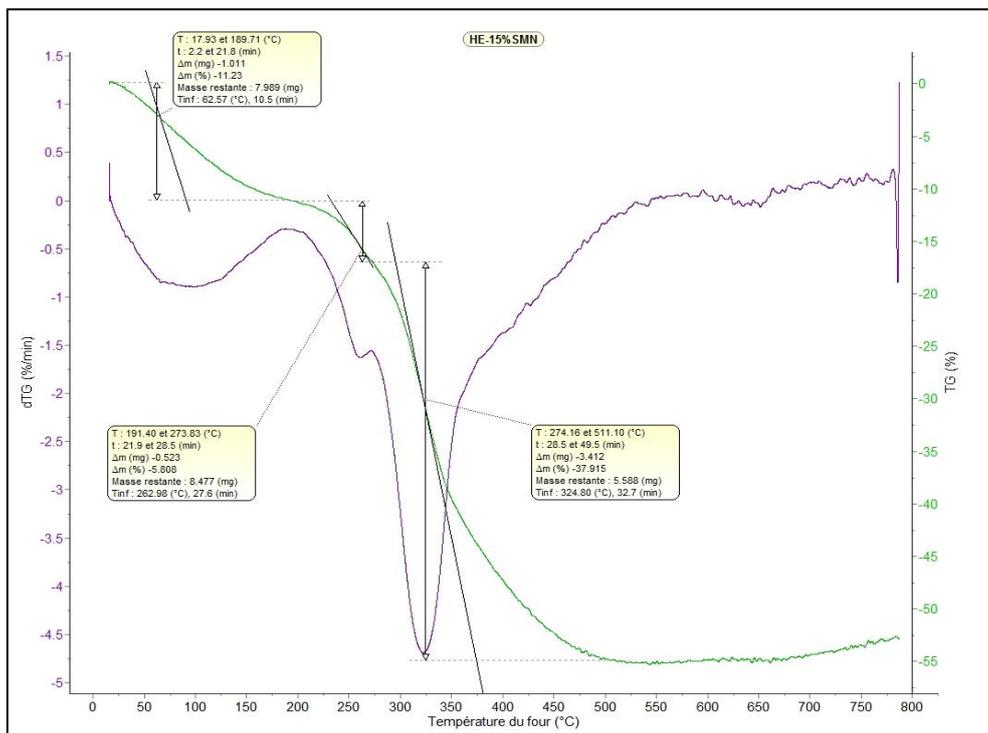
Figure 49 : les courbes thermogravimétriques des composites HESM0%, HESM5% et HESM15%



a) HESM0%



b) HESM5%



c) HESM15%

Figure 50. Courbes ATG et DTG des composites : a) HESM0%, b) HESM5% et c) HESM15%

1.2 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La **figure 51** représente les courbes DSC des composites HESM 0%, HESM 5% et HESM 15%. D'après cette figure, on observe un pic endothermique principal entre 245-274°C, 245-272°C et 239-267°C respectivement. Ces pics endothermiques sont accompagnés par les pertes de masses (**figure 52**) et les enthalpies de dégradation suivantes 15%, 14% et 5,80%, 15,88 μ Vs/mg, 13,35 μ Vs/mg, 3,124 μ Vs/mg respectivement. Ce pic peut être attribué à une décomposition thermique de la matrice [131]. Par contre ce pic ne peut pas être considéré comme un pic de cristallisation car d'après la **figure 53**, lors de refroidissement du polymère pur, ce pic n'apparaît pas ce qui prouve que la matrice est amorphe. On observe aussi pour HESM 0% et HESM 5% (fig. 51), des pics multiples centrés sur 321°C qui peuvent être attribués à la deuxième dégradation du composite qui peut être considérée comme une dégradation qui se fait selon plusieurs étapes. Les pics de cette dégradation ont pratiquement disparu dans le cas de HESM 15%. Ceci peut s'expliquer aussi par la présence des charges minérales qui limitent le dégagement des produits gazeux dus à la décomposition thermique. D'autres pics endothermiques ont été observés dans le cas des courbes HESM 5% et HESM 15% à la température 527°C et 562°C respectivement. Ces pics peuvent être attribués à la déhydroxylation de l'argile (Kaolinite) et à la décomposition de la calcite des sédiments marins.

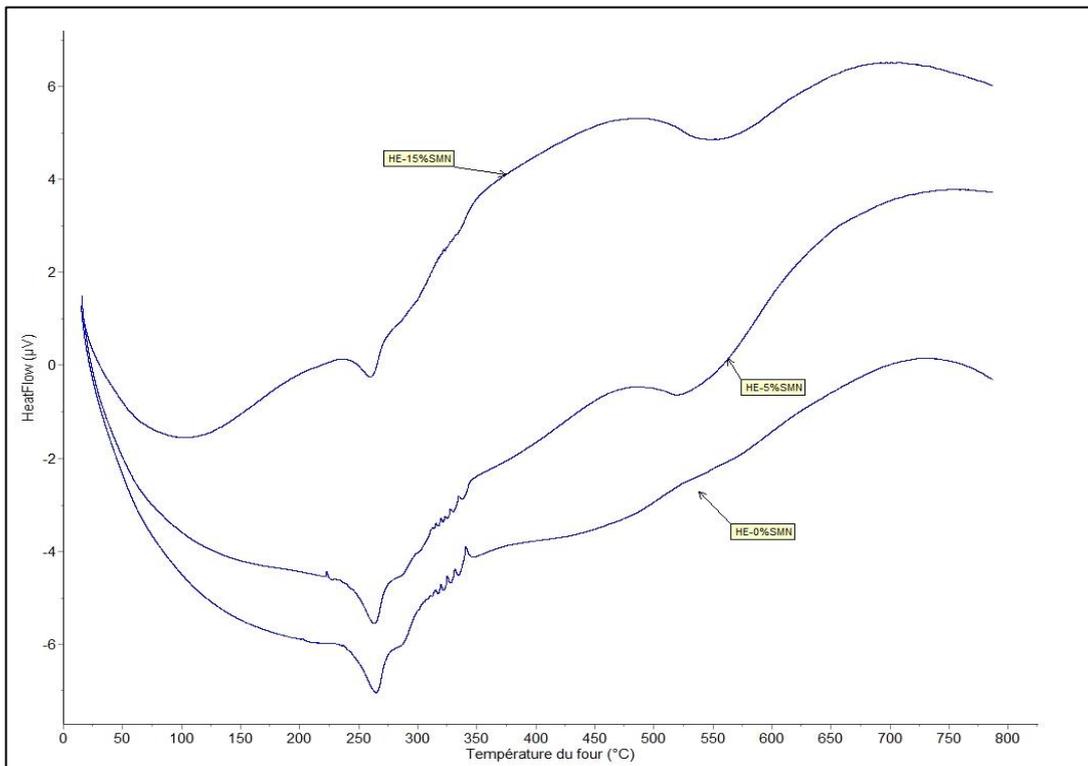
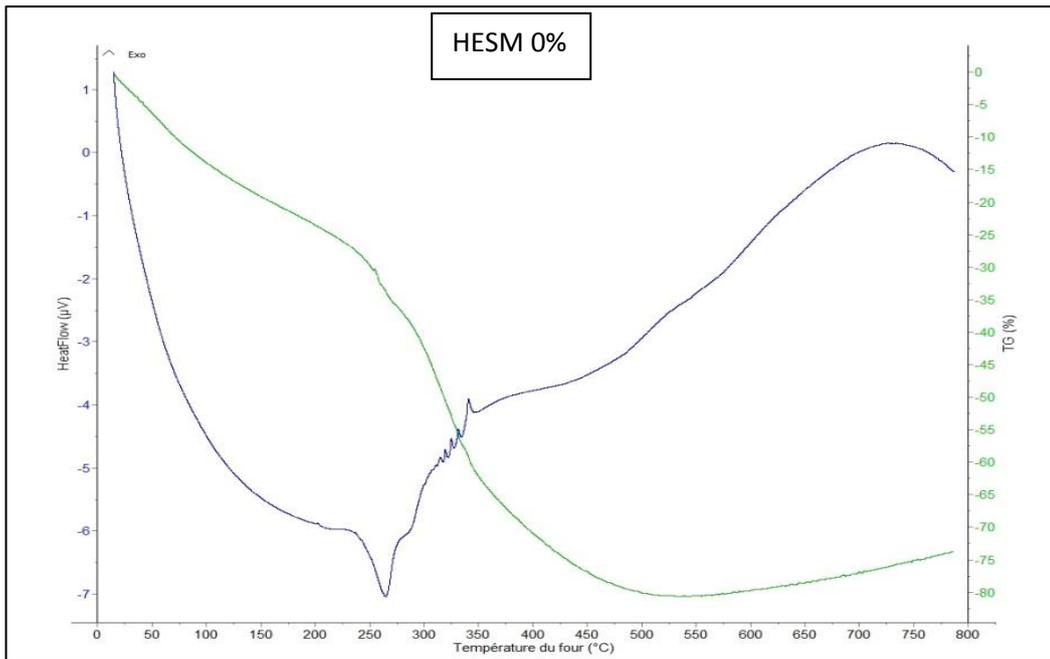
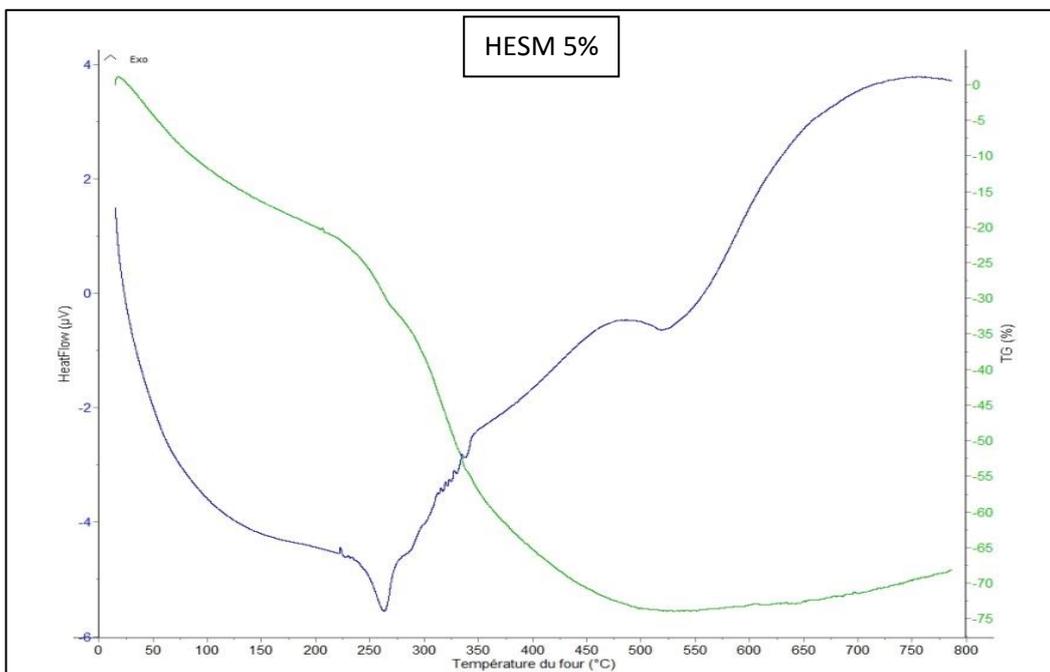


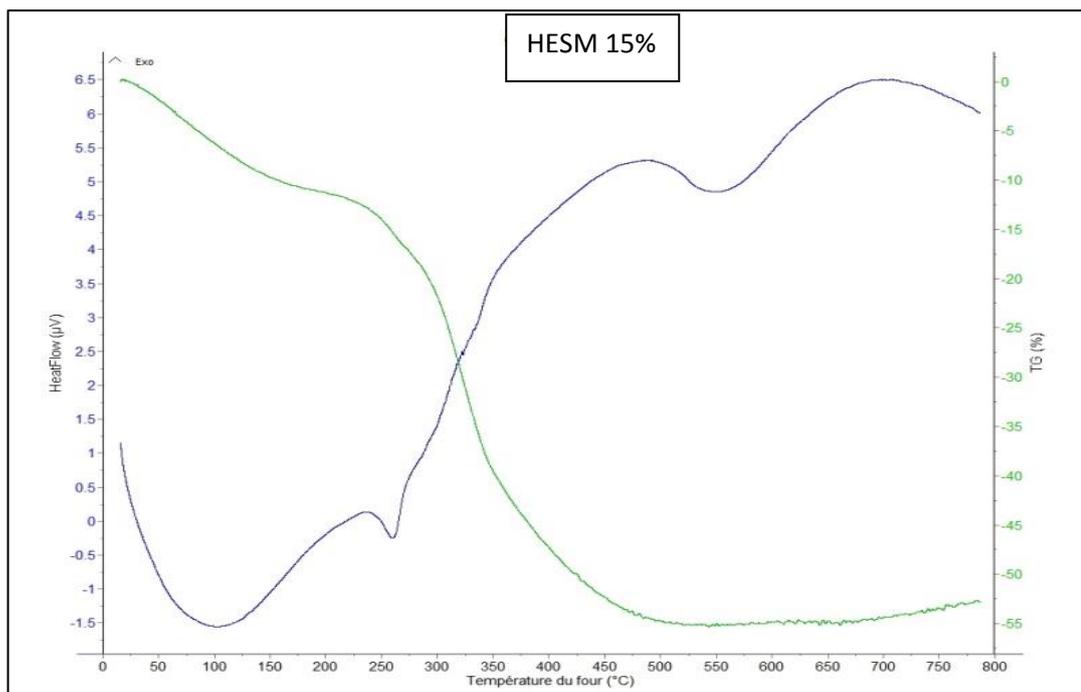
Figure 51. Courbes DSC des composites HESM0%, HESM5% et HESM15%



a) HESM0%



b) HESM5%



c) HESM15%

Figure 52. Courbes de couplage ATG/DSC des composites : a.HESM0%, b.HESM5%,
c.HESM15%

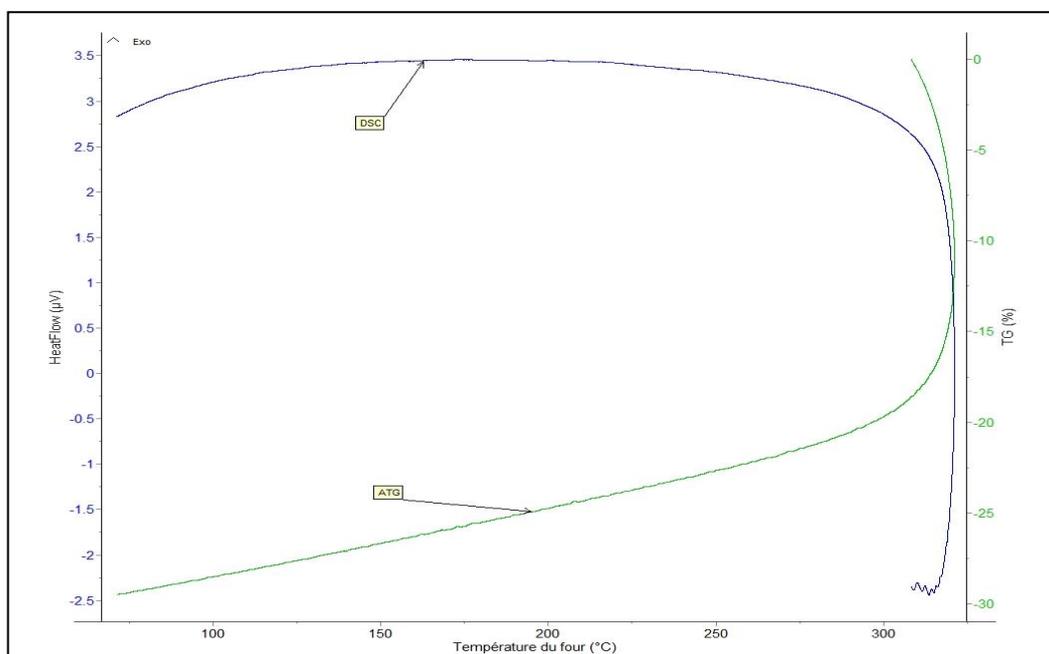


Figure 53. Courbe DSC du composite HESM0% (refroidissement après chauffage jusqu'à 350°C)

2. Conductivité thermique

L'évolution de la conductivité thermique des composites HESM a été étudiée en fonction du pourcentage de sédiments marins. Les mesures ont été effectuées sur des éprouvettes de formes prismatiques ($10 \times 10 \times 0,6 \text{ cm}^3$) et à la température ambiante ($T = 20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$). La technique de la sonde TPS, décrite au chapitre 2.I.4, a été utilisée pour déterminer ce paramètre thermique. L'évolution de la conductivité thermique en fonction du pourcentage des sédiments marins est illustrée dans la **figure 54**. L'ajout des sédiments marins provoque une augmentation de la conductivité thermique du composite ; En effet pour HESM 5%, la conductivité thermique augmente d'environ 14% par rapport à la référence HESM0%. Cette augmentation peut s'expliquer par l'influence de plusieurs facteurs. Elle est principalement liée à la conductivité thermique des particules de sédiments marins variant de $0,67$ à $1,17 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [133] supérieure à celle de la matrice ($0,27 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$). De plus, l'ajout de sédiments marins modifie la microstructure de la matrice, de manière à réduire l'entropie des polymères en restreignant ainsi la libre mobilité des chaînes moléculaires et améliorant la vitesse des phonons [99].

Il est clair, aussi, d'après la **figure 54**, qu'on n'observe pas d'augmentation importante de la conductivité thermique de HESM 15% par rapport à HESM5% malgré l'augmentation du pourcentage des sédiments marins. Elle est de l'ordre de 3%. Ceci peut s'expliquer par la présence de 2-phénomènes qui se contrarient : d'une part l'augmentation de la conductivité thermique due à celle des sédiments et, d'autre part, la baisse de conductivité due à la modification de la zone interfaciale entre la matrice et la charge comme il a été constaté dans L'étude microstructurale. La conductivité thermique dépendant de la cohésion du milieu et particulièrement de l'adhérence entre la matrice et la charge, plus l'adhérence est forte plus la conductivité augmente [53].

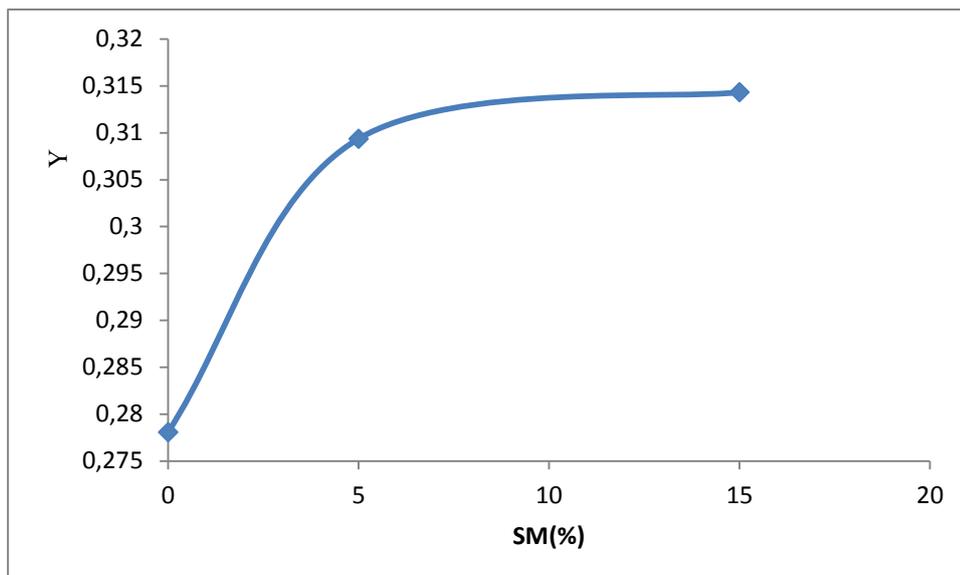


Figure 54. Evolution de la conductivité thermique des composites HESM en fonction du pourcentage de sédiments marins(SM)

3. Conclusion

L'étude des propriétés thermiques par ATG et DSC a permis d'évaluer l'effet de l'incorporation des sédiments marins sur la stabilité thermique des composites. L'ajout de 15% de SM a amélioré significativement la stabilité thermique des composites par rapport à la matrice pure où la perte de masse totale diminue allant de 75.9% pour HESM 0% à 54% pour HESM15%. En outre, la vitesse de début de dégradation est réduite lors de l'ajout de sédiments allant de $0.05\% \text{min}^{-1}\text{C}^{-1}$ pour HESM 0% à $0.02 \text{min}^{-1}\text{C}^{-1}$ pour HESM 15%. Les résultats de DSC montrent aussi qu'il s'agit d'une matrice amorphe. Quant à la conductivité thermique, elle augmente avec l'ajout des sédiments marins mais l'augmentation reste très raisonnable (de l'ordre de 3% avec 15% de sédiments marins).

III. Analyse Spectroscopie infrarouge des composites

La **figure 55** présente les spectres des sédiments marins(SM), de l'hémoglobine (Protéine) et du composite HESM avec les différents pourcentages de sédiments marins (0%, 5% et 15%). Les sédiments marins ont une composition complexe, ils peuvent contenir les constituants suivants : argiles (Smectites, illite, kaolinite et chlorite), quartz et calcite [99]. Le spectre des sédiments marins montre des pics à 1078cm^{-1} , 1029cm^{-1} et 1008cm^{-1} qui sont attribués à la vibration de l'élongation SiO de la kaolinite et montmorillonite (MMT). Les élongations

antisymétriques de ces groupes sont affectées par les pics situés à 1032cm^{-1} et 1008cm^{-1} [134, 135, 136]. Le pic de 690cm^{-1} est dû à la déformation perpendiculaire de SiO [134]. Le pic de 3616cm^{-1} correspond à la vibration de valence des groupements OH de l'eau de constitution de la kaolinite [35]. La bande centrée à 3437cm^{-1} correspond à la vibration de valence de OH des liaisons d'eau adsorbées et le pic de 1645cm^{-1} correspondent à la vibration de déformation H-O-H des molécules d'eau absorbées [50]. La déformation et l'élongation situées respectivement à 910cm^{-1} et 792cm^{-1} sont relatives à la liaison Al_2OH de la kaolinite [134]. Les pics enregistrés vers 792 , 690 et 1078cm^{-1} peuvent être attribués au quartz [137]. Les pics observés à 1427 et 871cm^{-1} sont attribués à l'élongation antisymétrique de CO appartenant au groupement de CO_3^{2-} [138]. Les pics détectés vers 2953 , 2920 et 2850cm^{-1} correspondent à la vibration de l'élongation C-H. La vibration de l'élongation symétrique de CH_2 est affectée par le pic situé à 2850cm^{-1} . Les vibrations d'élongations antisymétriques de CH_3 et CH_2 sont affectées respectivement par 2953 et 2920cm^{-1} . En ce qui concerne le spectre de l'agro-polymère (HE), La bande de vibration $1616\text{-}1693\text{cm}^{-1}$ centrée à 1640cm^{-1} correspond à l'amide I caractérisée par l'élongation C=O [139]. La bande enregistrée à $1489\text{-}1570\text{cm}^{-1}$ centrée à 1542cm^{-1} est due à l'amide II caractérisée par la déformation N-H [139]. Le pic observé vers 1400cm^{-1} peut être attribué à l'élongation C-N caractéristique de l'amide III [51]. Les pics observés à 667 , 692 et 783cm^{-1} peuvent être attribués à la vibration N-H dans le polymère [136]. Une large bande $3282\text{-}3520\text{cm}^{-1}$ centrée à 3400cm^{-1} peut être attribuée à la formation des liaisons hydrogènes (ponts d'hydrogènes) entre les atomes d'oxygène des carbonyles C=O et les atomes d'hydrogène des amines N-H [140]. Le pic détecté vers 2960cm^{-1} correspond à l'élongation de C-H [131].

Lors de l'ajout des sédiments marins, les spectres du biocomposite HESM montrent un décalage de la bande correspondant aux ponts Hydrogène de 3400cm^{-1} à 3414cm^{-1} et 3444cm^{-1} pour 0%, 5% et 15% respectivement. En plus, le pic de 3616cm^{-1} correspondant à l'élongation -OH dans le spectre de (SM), a disparu des spectres HESM. La bande de 3437cm^{-1} correspondant à H-O-H dans le spectre de (SM) s'est élargie dans les spectres des biocomposites HESM. Cependant, à partir des spectres infrarouge des biocomposites HESM, aucune nouvelle liaison chimique entre (SM) sédiments marins et la matrice n'est observée. Il faut-toutefois noter qu'il est difficile de déduire de ces mesures l'absence totale de ces liaisons chimiques qui peuvent être masquées par la complexité des spectres des sédiments marins et de la matrice, qui montrent un grand nombre de fonctions et des liaisons chimiques dans leur structure [139].

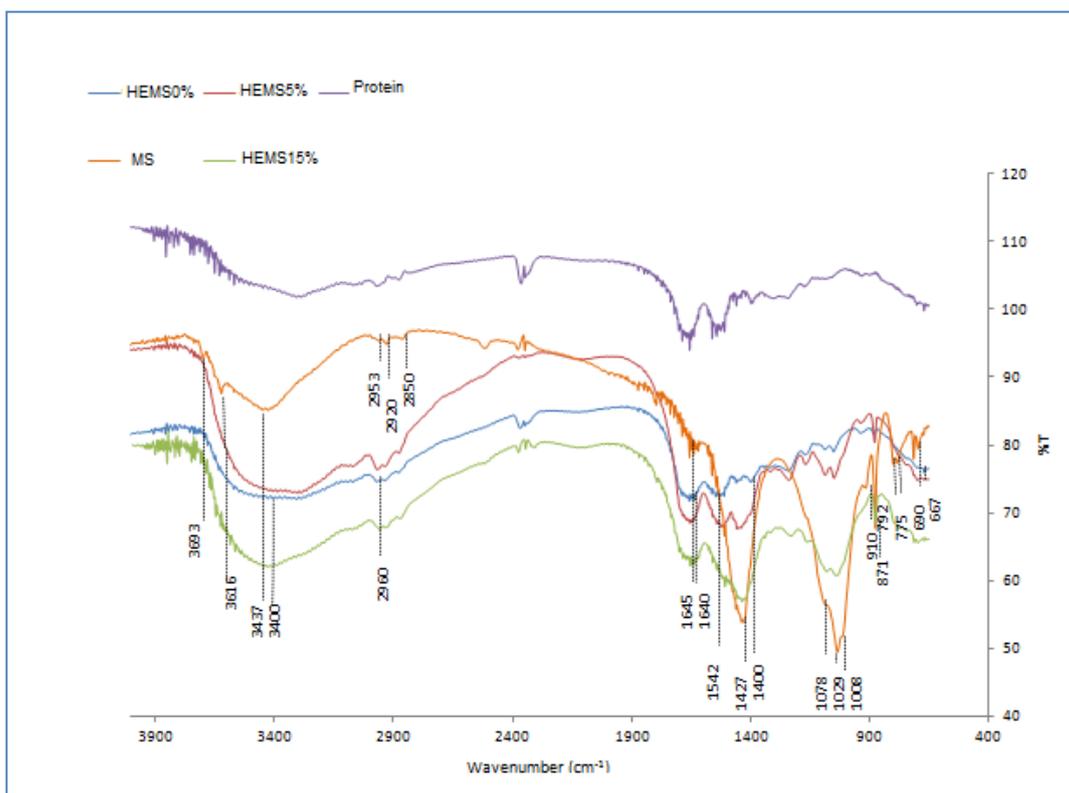


Figure 55. Spectres IR de la protéine, des sédiments marins(SM), des composites : HESM0%, HESM5% et HESM15%

IV. Durabilité

La présente étude propose l'analyse des effets des facteurs environnementaux sur les caractéristiques mécaniques des composites HESM. Les facteurs étudiés seront : l'impact de solvants (eau, éthanol, solutions acide et basique) ainsi que l'exposition à des températures extrêmes et à des cycles thermiques. Les caractéristiques mécaniques évaluées seront les résistances et les modules en traction et en flexion. Les proportions de sédiments marins se limiteront à 0, 5, 15%. Les résultats seront comparés à ceux de témoins non exposés à ces facteurs agressifs.

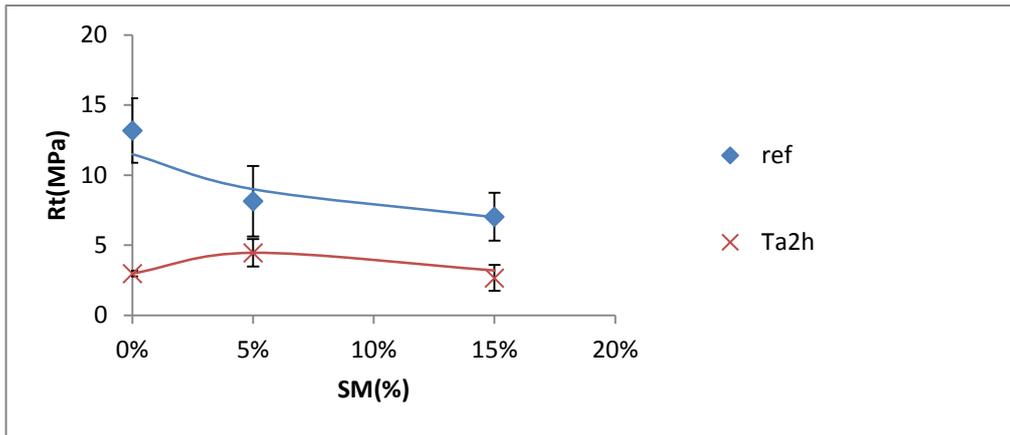
1. Comportement à l'eau

1.1 Immersion dans l'eau à température ambiante pendant 2h

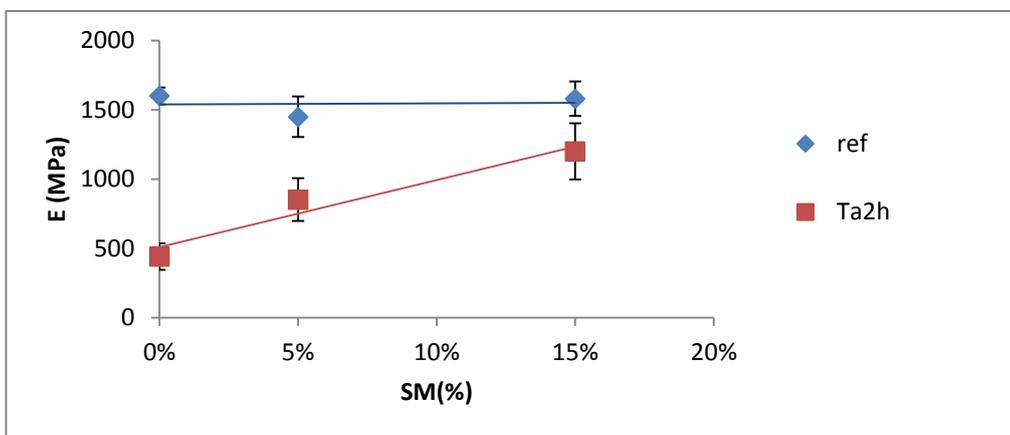
La figure (56) montre les propriétés en traction et flexion d'échantillons non immergés et immergés dans l'eau à température ambiante pendant 2 heures. Comme il était prévisible, l'immersion du composite dans l'eau entraîne la diminution des propriétés mécaniques des composites immergés quel que soit le pourcentage de sédiments marins (SM). Des comportements semblables ont été reportés dans la littérature. Selon Shen [141], l'humidité à l'intérieur d'un composite à matrice polymère conduirait à la plastification et à la dégradation chimique et mécanique. Selon Sahri [123], l'eau serait l'un des principaux éléments plastifiant des matrices organiques. Les molécules d'eau inhibent la formation des liaisons hydrogènes qui contribuent à la consolidation du réseau. D'après [95], la perte de la résistance peut être expliquée par le décollement de l'interface, comme étant un facteur prédominant contrôlant la résistance. Cette réduction de l'interaction interfaciale peut être causée soit par attaque directe de l'eau et dégradation /hydrolyse de la région de gonflement de la matrice ou le découplage de l'adhérence interfaciale.

Les **figures 56a et 56b** montrent également que pour les échantillons immergés dans l'eau, le module d'Young et la résistance à la traction présentent une tendance croissante en fonction du pourcentage des sédiments marins et que plus le pourcentage de ces derniers augmente, moins la chute des propriétés de traction est importante. En effet, les composites HESM 0% immergés dans l'eau pendant une période de 2 heures, ont montré une réduction de 74% et 72% en résistance à la traction et rigidité respectivement. Par contre lors de l'ajout de 15% de SM, la réduction n'est plus que de 54% et 24% pour la résistance à la traction et la rigidité respectivement. Cela peut être expliqué par l'existence des argiles dans les sédiments marins qui agissent comme barrière contre la diffusion des substances gazeuses et liquides à travers la formation d'un chemin tortueux dans le composite correspondant [95, 93].

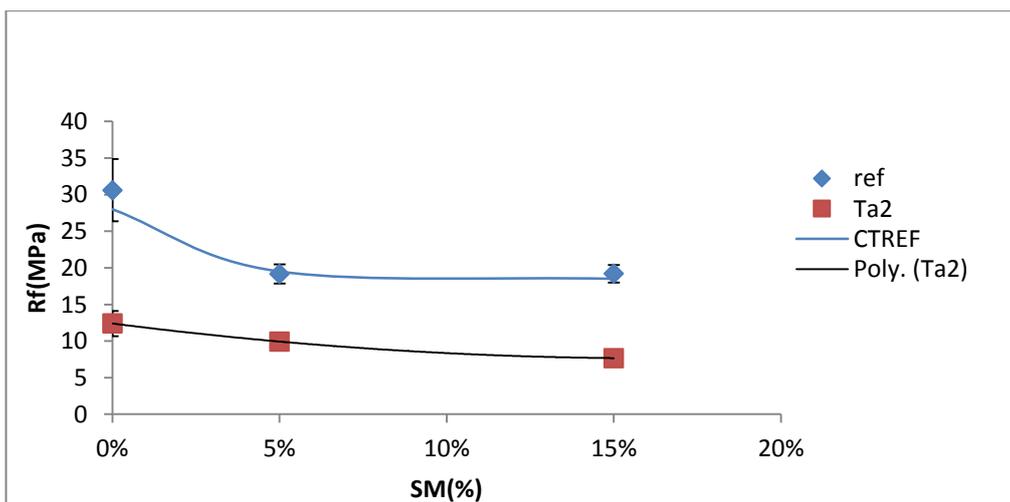
D'après les **figures 56 c et 56d**, lors de l'immersion des composites dans l'eau pendant 2 heures les propriétés de flexion diminuent significativement. L'ajout des sédiments marins n'a pas un effet remarquable sur les propriétés de flexion. Le module de flexion et la résistance à la flexion représentent une tendance presque constante en fonction du pourcentage de sédiments marins.



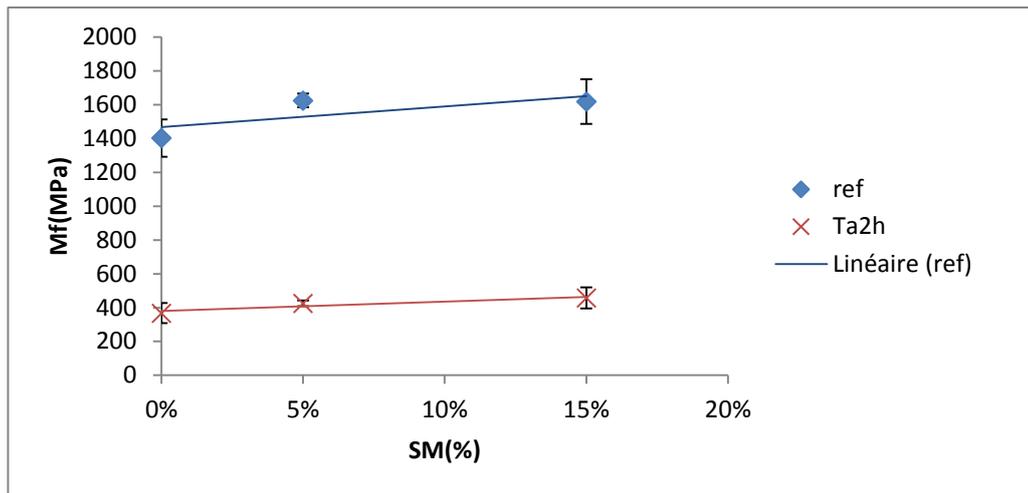
(a) La résistance à la traction



(b) Le module d'Young



(c) la résistance à la flexion



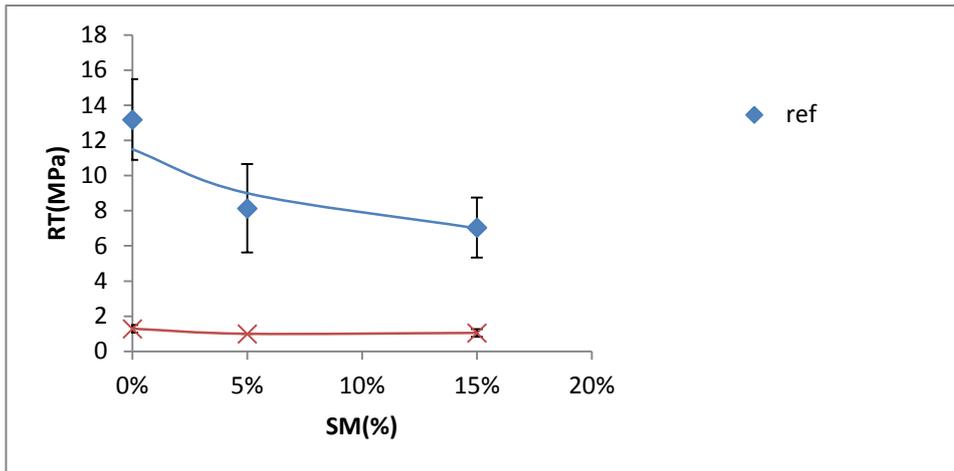
(d) Le module de flexion

Figure 56. Propriétés mécaniques des composites immergés dans l'eau pendant 2 heures à la température ambiante

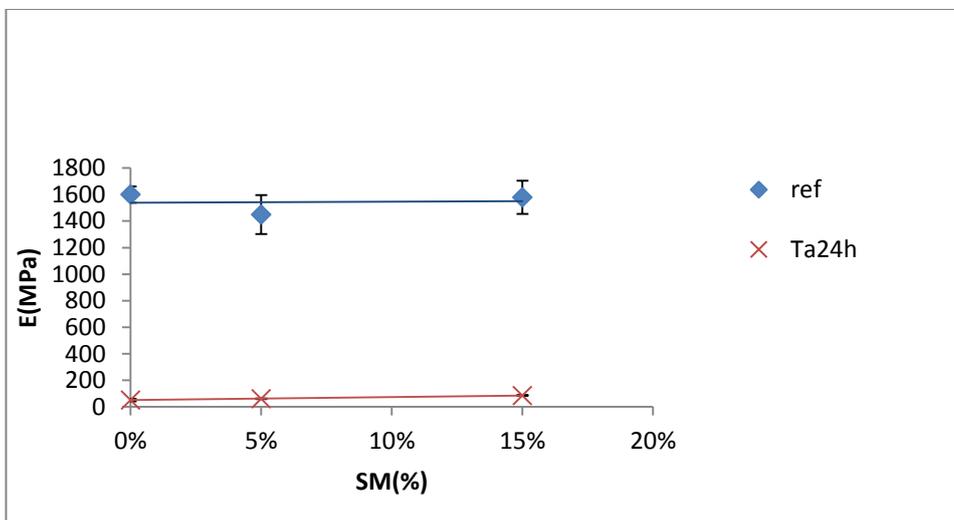
1.2 Immersion dans l'eau à température ambiante pendant 24h

La **figure 57** présente les propriétés de traction et de flexion des échantillons non immergés et immergés dans l'eau pendant 24 heures. Lors de l'immersion des échantillons HESM 0%, les modules de flexion et de traction d'une part, la résistance à la flexion et à la traction d'autre part ont été diminués significativement d'environ 97%, 96%, 91% et 88% respectivement. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la période d'immersion des échantillons par rapport aux résultats obtenus lors de l'immersion pendant deux heures. Cette immersion prolongée a conduit à la plastification et à la dégradation chimique et mécanique de la matrice.

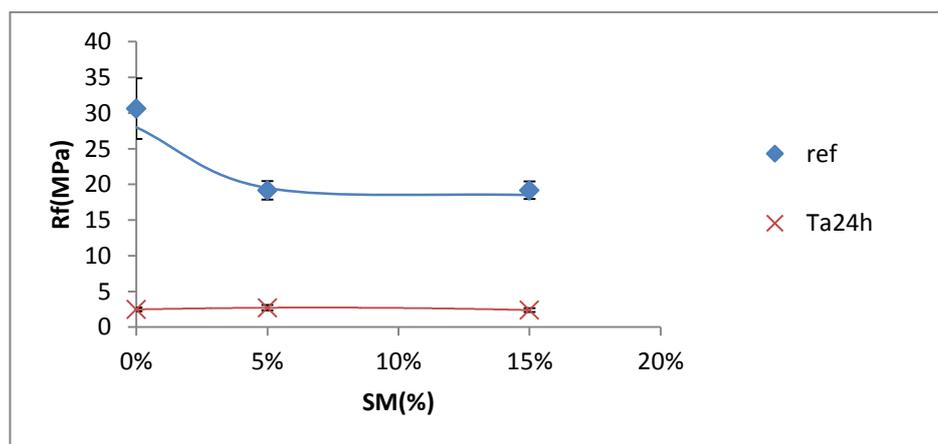
L'ajout des sédiments marins n'a pas d'effet significatif sur l'amélioration des propriétés mécaniques par rapport au polymère pur. Lors de l'ajout de 15% SM, les résistances à la flexion et à la traction chutent d'environ 87% et 85% respectivement. Les modules de flexion et de traction diminuent d'environ 96% et 94% respectivement. Dans ce cas, la nature hydrophile des couches d'argiles accélère le processus de dégradation, soit dans la matrice, soit dans l'interface matrice-charge [95, 142].



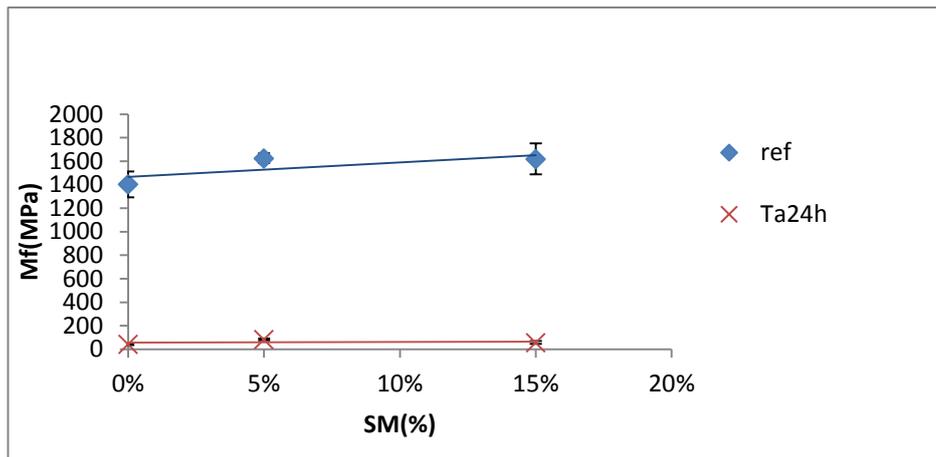
(a) La résistance à la traction



(b) Le module d'Young



(c) La résistance à la flexion

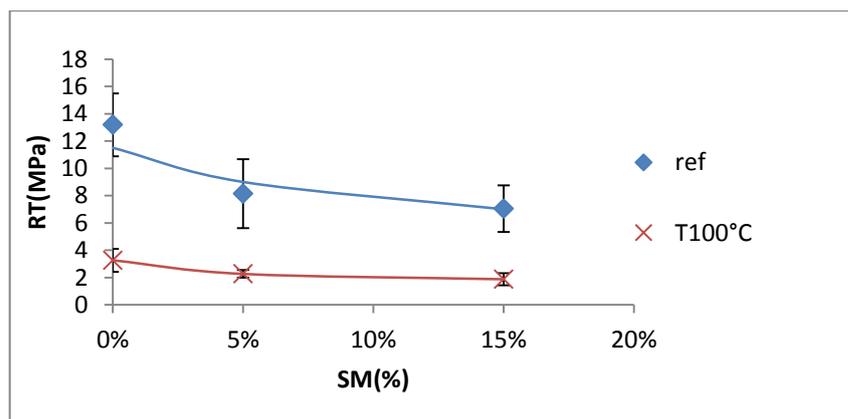


(d) Le module de flexion

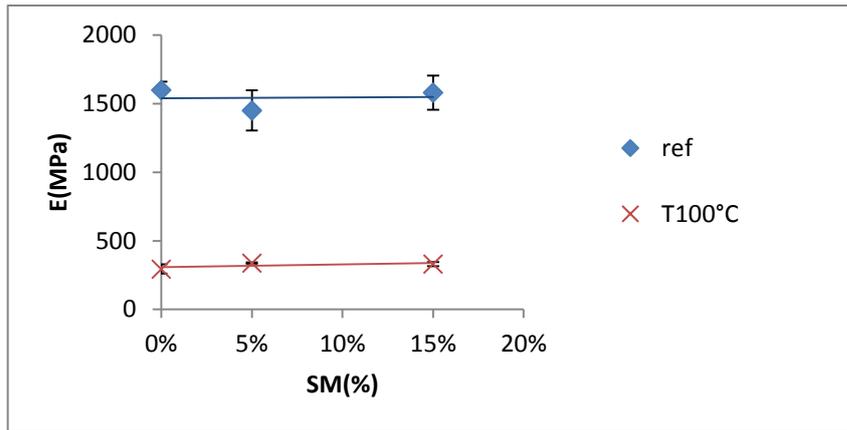
Figure 57. Propriétés mécaniques des composites immergés dans l'eau pendant 24 heures

1.3 Immersion dans l'eau à 100°C pendant 2h

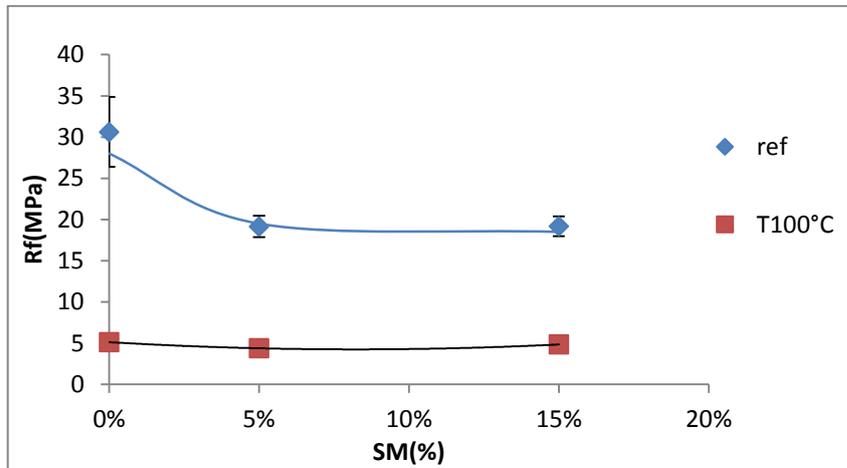
Après 2 h d'immersion des composites dans l'eau à 100°C, la résistance à la traction, le module d'Young, la résistance à la flexion et le module de flexion ont été diminués significativement par rapport aux échantillons non immergés (**figure 58**). En effet l'eau bouillante détruit l'adhérence matrice/charge et entraine la formation de vides massifs dans la matrice [75].



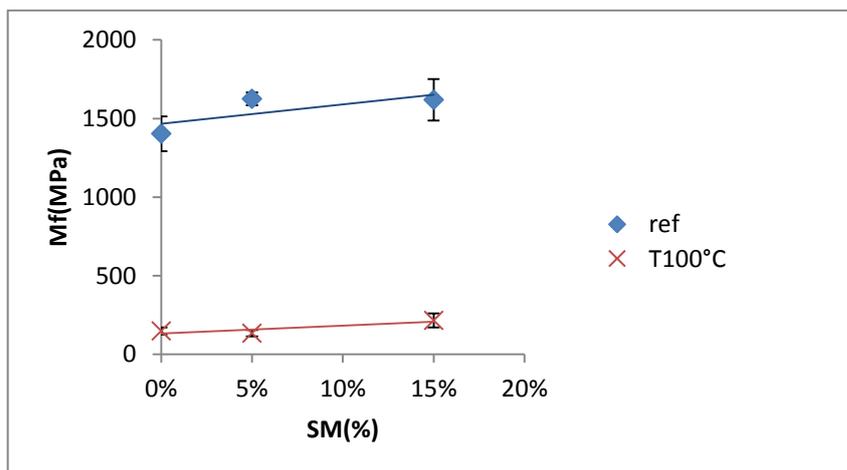
(a) La résistance à la traction



(b) Le module d'Young



(c) La résistance à la flexion



(d) Le module de flexion

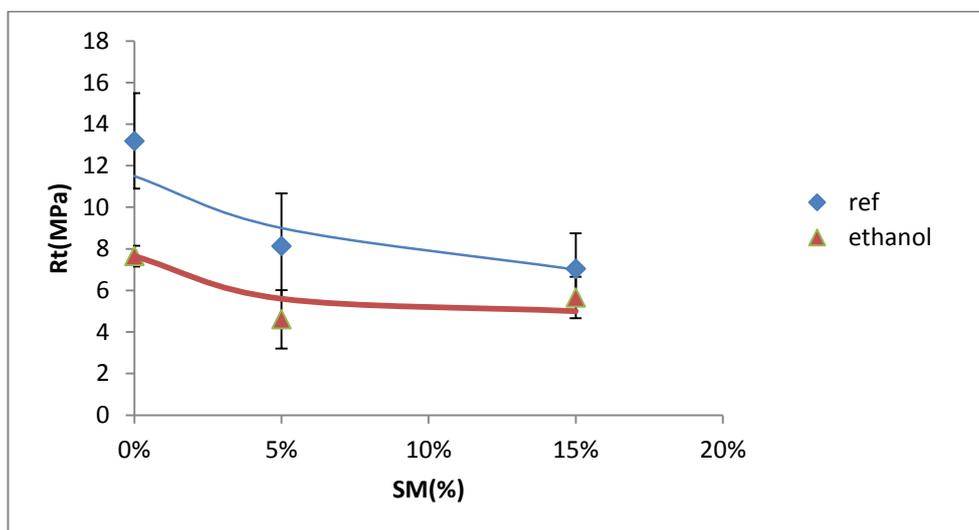
Figure 58. Propriétés mécaniques des composites immergés dans l'eau pendant 2heures à 100°C

L'étude du comportement à l'eau montre que le matériau chargé ou non ne doit pas être exposé aux intempéries sans protection mais permet d'envisager en fin de vie une séparation aisée qu'avec des matériaux insensibles à l'eau et dont la raréfaction nécessite la récupération et le réemploi.

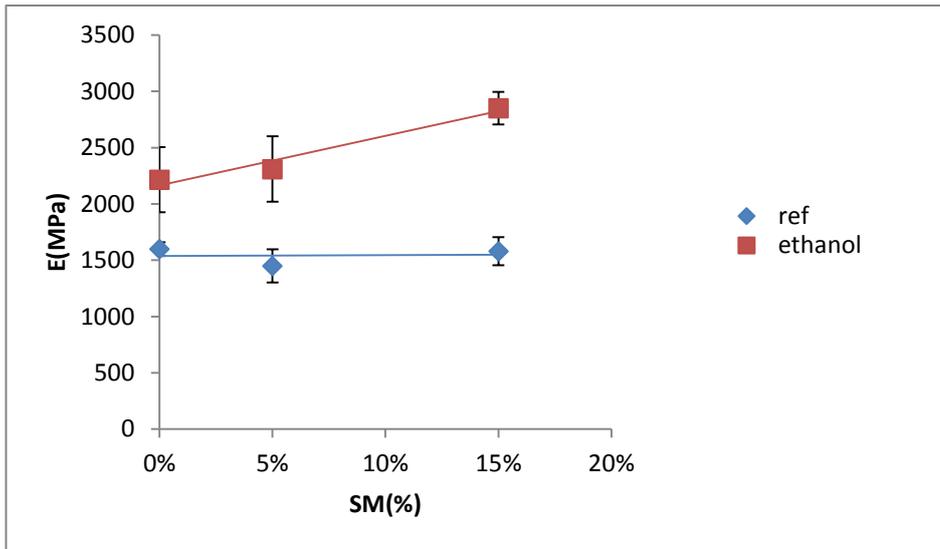
2. Comportement aux autres solvants

2.1 Immersion dans l'éthanol pendant 48h

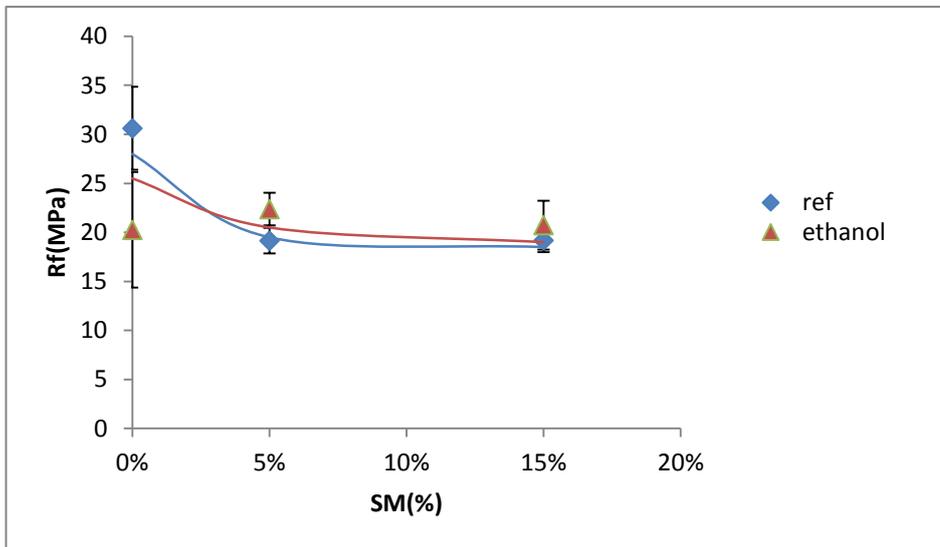
Les **figures 59c et 59d** présentent le comportement du matériau lors de l'immersion des composites dans l'éthanol pendant 48h. Les propriétés de flexion du matériau ne sont presque pas altérées. Les **figures 59a et 59b** montrent que la résistance à la traction des échantillons diminue avec l'immersion dans l'éthanol, par contre les modules d'Young des échantillons immergés dans l'éthanol sont supérieurs à ceux non immergés. Cette tendance a été signalée dans plusieurs études de durabilités [143, 73, 144]. L'explication la plus probable est un post durcissement qui a lieu pendant le processus de vieillissement [95]. L'éthanol favorise les réactions de réticulation en jouant vraisemblablement le rôle de solvant.



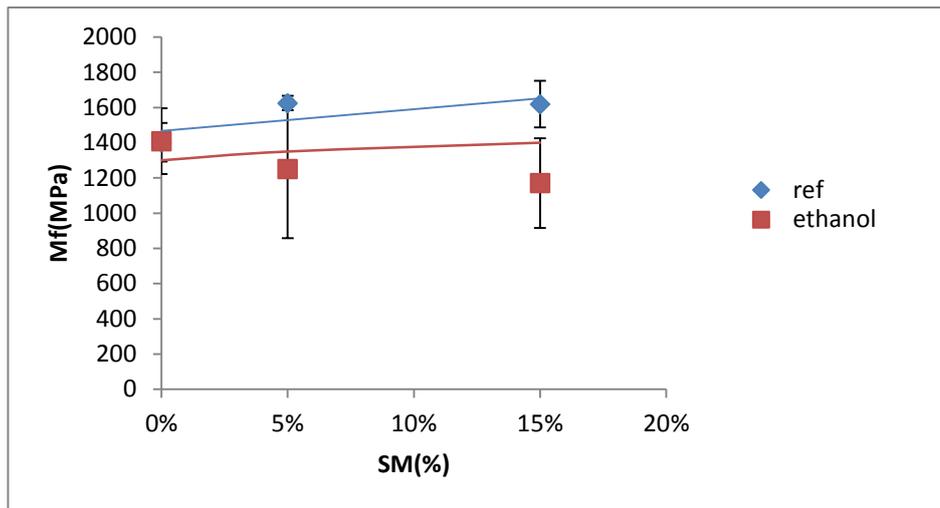
a) La résistance à la traction



b) Le module de la traction



c) La résistance à la flexion



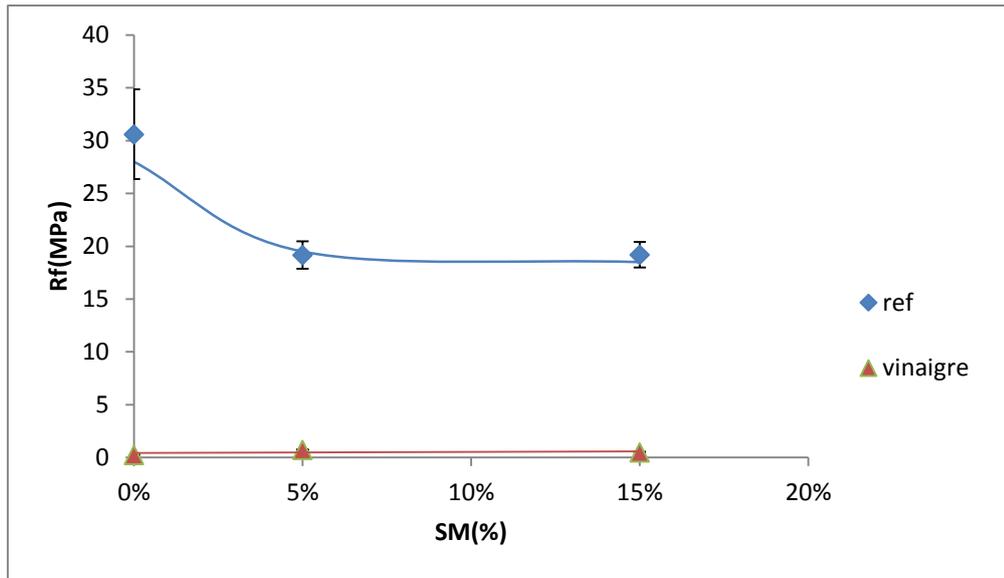
d) Le module de la flexion

Figure 59. Propriétés mécaniques des composites immergés dans l'éthanol pendant 48 heures

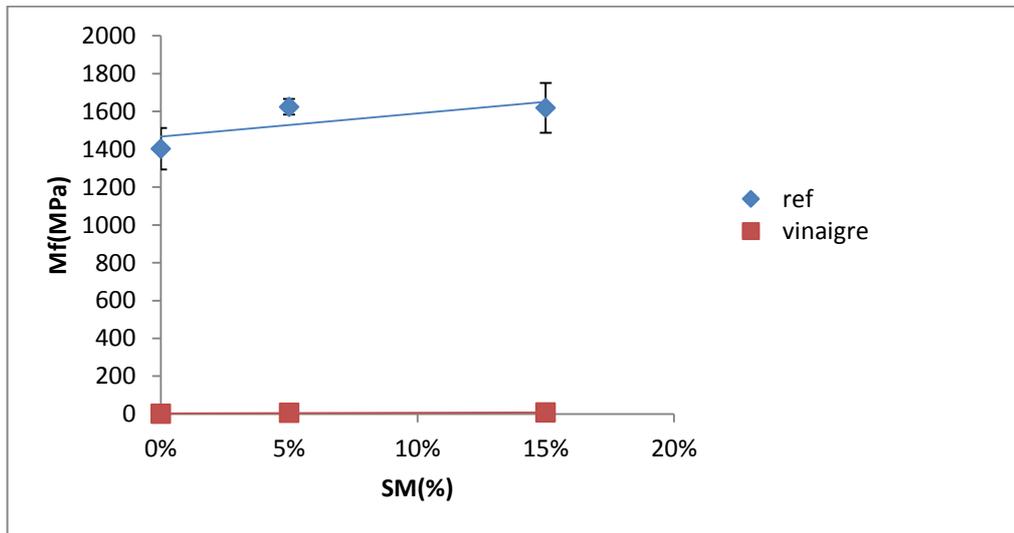
2.2 Immersion dans une solution acide pendant 48h

Les **figures 60 et 61** illustrent l'influence d'une solution acide sur les composites. La solution acide est une solution d'acide acétique. La résistance à la flexion et le module de flexion diminuent significativement jusqu'à atteindre presque zéro quel que soit le pourcentage de sédiments (voir figures **60a et 60b**). Il est clair d'après les **figures 61a, 61b et 61c** que lors de l'immersion, l'action du milieu acide s'est traduite par deux phénomènes : la plastification et le gonflement. En raison du gonflement excessif des composites, l'essai de traction n'a pas pu être réalisé, les échantillons ayant subi des déformations géométriques irrégulières empêchant leur fixation entre les mors de la machine de traction.

Selon Sahri [123], le gonflement des échantillons est dû à la pénétration du solvant dans le composite ce qui provoque la croissance dimensionnelle et le développement des contraintes internes. Le gonflement dépend de la solubilité du solvant dans les polymères [67]. Les molécules du solvant s'inséreraient dans le réseau en brisant les liaisons secondaires de type Van Der Wals ou liaisons hydrogènes responsables de la rigidité du matériau [123, 67] ce qui conduirait à la diminution des modules et des résistances.



(a) La résistance à la flexion



(b) le module de flexion

Figure 60 . Propriétés de flexion des composites avant et après l'immersion dans le vinaigre pendant 48h



(a) 0% SM



(b) 5% SM

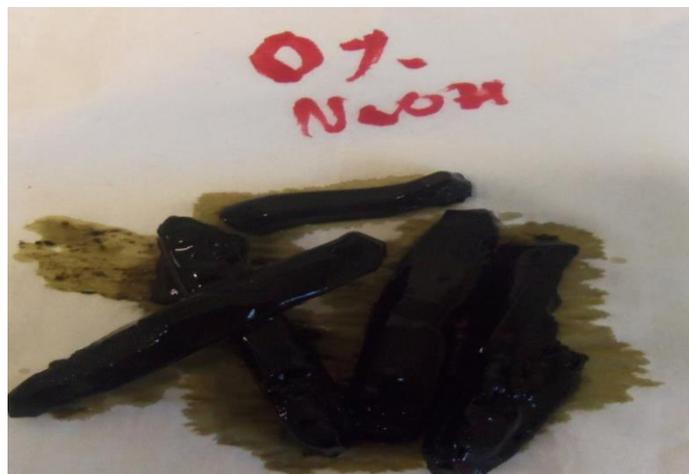


(c) 15% SM

Figure 61. Aspect des échantillons des composites HESM0%, HESM5% et HESM15% après l'immersion dans la solution acide (vinaigre) pendant 48h

2.3 Immersion dans une solution basique pendant 48h :

La **figure 62** montre l'effet de l'immersion des échantillons dans une solution basique 0.1 N de NaOH. Les essais de traction et l'essai de flexion n'ont pas pu être réalisés en raison de la dégradation irréversible du matériau (le composite est totalement endommagé). Les liaisons secondaires et primaires ont été brisées. On observe une dissolution partielle du matériau dans le solvant.



(a) 0% SM



(b) 5%SM



(c) 15% SM

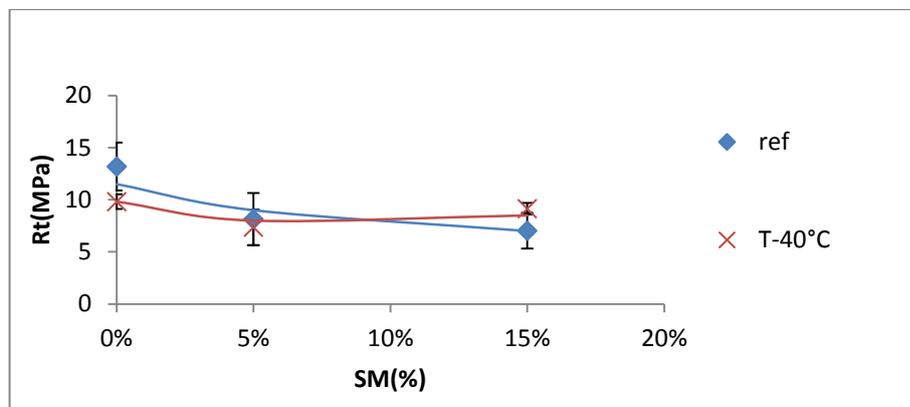
Figure 62. Aspects des échantillons des composites HESM0%, HESM15% et HESM15% après l'immersion dans la solution basique (0,1 N NaOH) pendant 48h

3. Comportement aux températures extrêmes

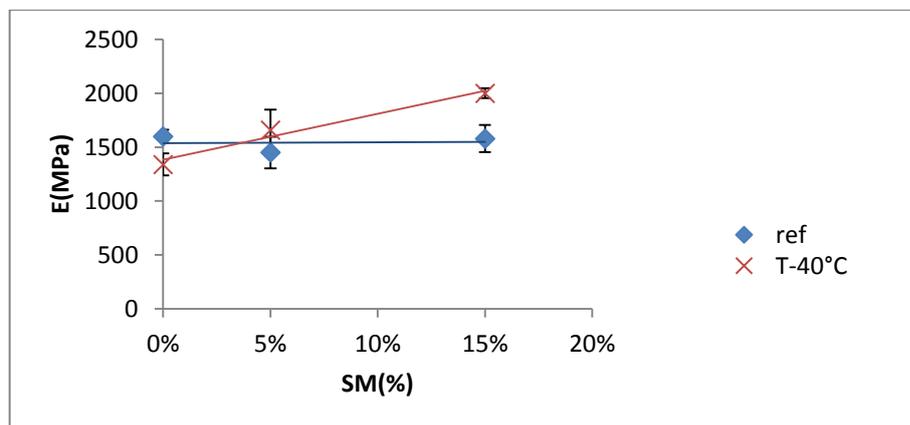
3.1 Cas des températures négatives (-40°C)

La **figure 63** montre l'évolution des propriétés mécaniques des composites non exposés et exposés à -40°C pendant 24h en fonction des différents pourcentages de sédiments marins. Rappelons que les mesures sont faites après retour à la température ambiante comme il a été notifié dans le chapitre 2. Les modules d'Young des échantillons exposés à basse température (-40°C) sont supérieurs à ceux des échantillons non exposés, à l'exception du cas du polymère pur pour lequel, les modules sont presque confondus. Lors de l'ajout de 15% SM, le module

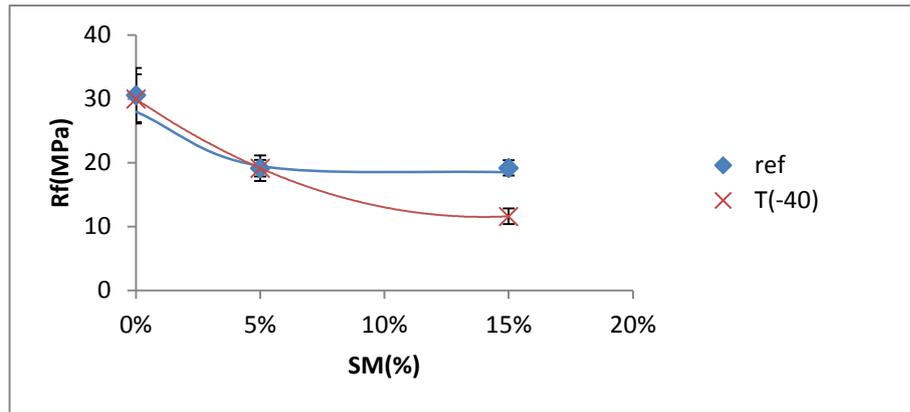
d'Young augmente d'environ 27% (**figure 63b**). Selon [75] ceci serait dû à une contraction, sous l'effet de la température négative, menant à une structure comme la pierre dans laquelle le désenchevêtrement est presque absent. Le matériau conserve presque les mêmes performances en traction que l'échantillon de référence, ce qui est illustré par la **figure 63a**. Par contre dans le cas de la résistance à la flexion, les courbes de la **figure 63c** montrent une tendance légèrement décroissante et confondue avec le témoin jusqu'à un pourcentage d'ajout de 5% SM. A partir de ce pourcentage, la résistance à la flexion décroît considérablement par rapport à l'échantillon de référence. De même pour le module de flexion (**figure 63d**), les courbes montrent presque le même écart que celui de la **figure 63c**.



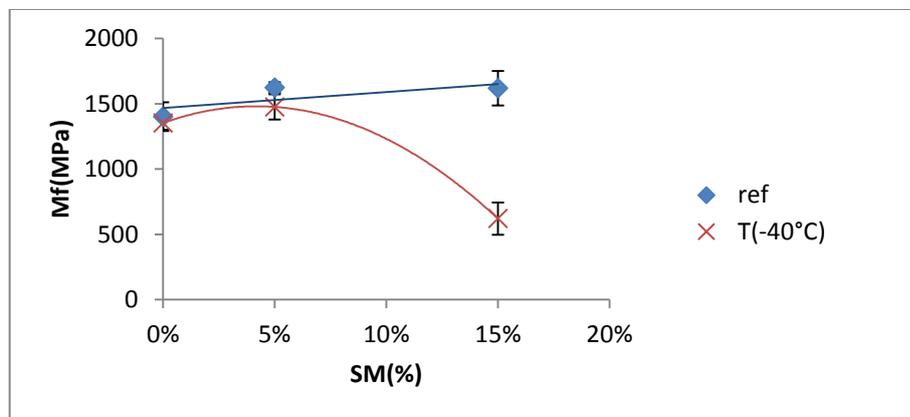
(a) La résistance à la traction



(b) Le module d'Young



(c) La résistance à la flexion



(d) Le module de flexion

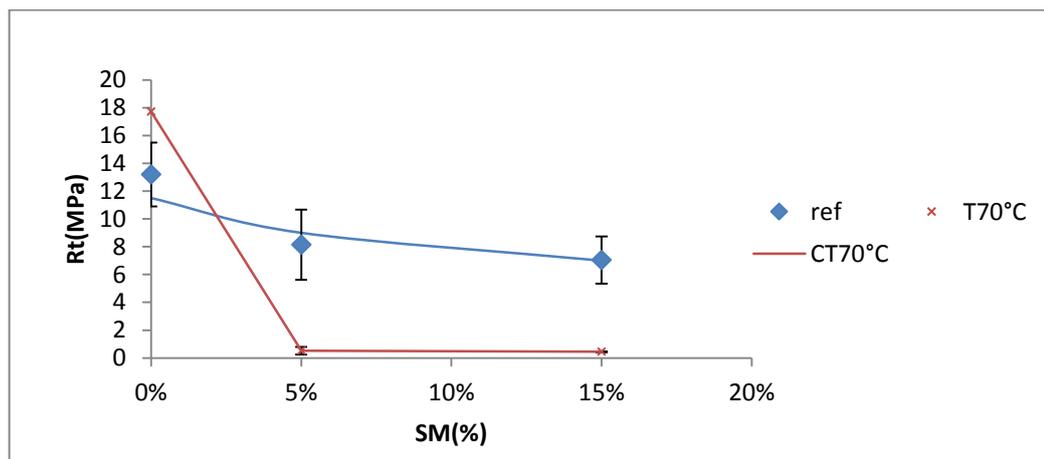
Figure 63. Propriétés mécaniques des composites HESM0%, HESM5% et HESM15% avant et après exposition à la température de (-40°C) pendant 24h

3.2 Cas des températures positives (+70°C)

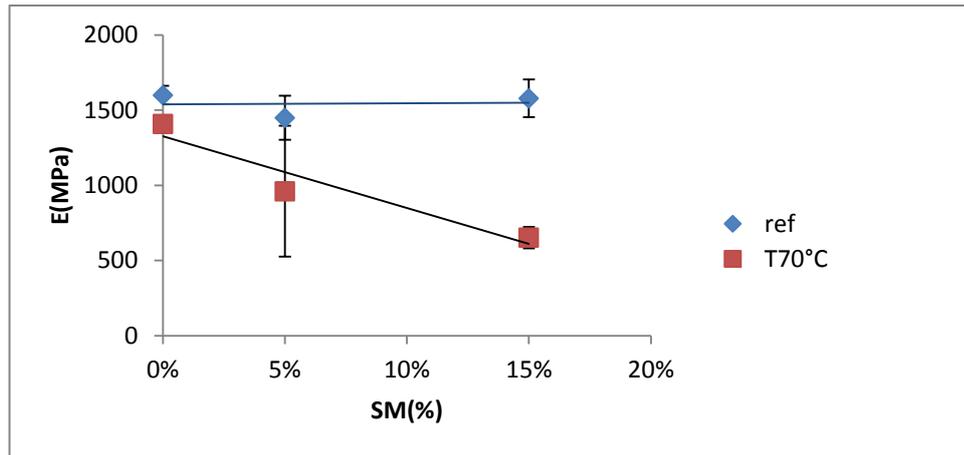
L'évolution des propriétés mécaniques des composites en fonction des pourcentages de sédiments marins avant et après exposition à une température de 70°C pendant 24h a été illustrée par **la figure 64**. Les propriétés de traction de HESM0% exposé à la température de 70°C par rapport à HESM0% non exposé ont été améliorées dans le cas de la résistance à la traction et elles sont presque confondues dans le cas des modules d'Young ce qui peut être expliqué par l'évolution de l'état de réticulation de la résine, car l'énergie thermique favorise la poursuite de la réaction de polymérisation [145, 146]. Lors de l'ajout de sédiments marins, les résistances à la traction et les modules d'Young de HESM5% et HESM15% diminuent considérablement par rapport à ceux des échantillons non exposés (**figures 64a et 64b**). On peut supposer, en s'appuyant sur la littérature, que suite à l'ajout de charges minérales contenant de l'argile, le composite devient sensible aux variations de la température en raison des contraintes thermiques induites entre charge et matrice vu la différence entre leurs coefficients

de dilatation. En effet, à des températures élevées, les dilatations thermiques différentes des charges et de la matrice peuvent engendrer la formation de micro et macro fissures ou cavités dans la matrice [75, 147, 148]. Par ailleurs, comme dans le cas de la matrice seule, l'exposition à la température de 70°C permet la poursuite de la réaction de réticulation ce qui augmente la rigidité du matériau qui devient très fragile. Cette fragilité favoriserait les fissurations [149] qui se poursuivent lors de la mise en place de l'échantillon entre les mors de la machine de traction.

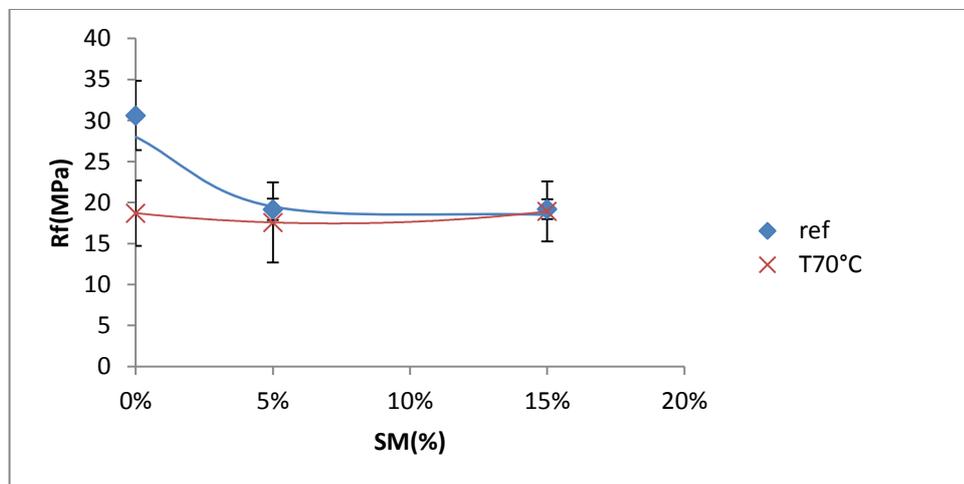
D'après la **figure 64d**, les modules de flexion des composites exposés à 70°C pendant 24h sont supérieurs à ceux non exposés et plus le pourcentage de sédiments marins augmente plus l'écart diminue. En effet, pour HESM0%, le module de flexion augmente d'environ 66% mais pour HESM15% les modules de flexion sont presque confondus. Dans le cas de HESM 0%, l'amélioration du module de flexion peut s'expliquer, comme dans le cas de la traction, par la poursuite de la réaction de réticulation suite à l'exposition du matériau à 70°C. Comme dans le cas de la traction, lors de l'ajout des sédiments marins, deux phénomènes compétitifs se produisent d'une part, la poursuite de la réticulation et d'autre part l'apparition de microfissurations dues à des dilatations différentielles entre la matrice et la fraction minérale. Il en est de même pour la résistance à la flexion (**figure 64c**), plus le pourcentage des sédiments marins augmente plus l'écart diminue entre les résistances des échantillons exposés et ceux non exposés mais les résistances à la flexion des échantillons exposés sont inférieures à ceux non exposés.



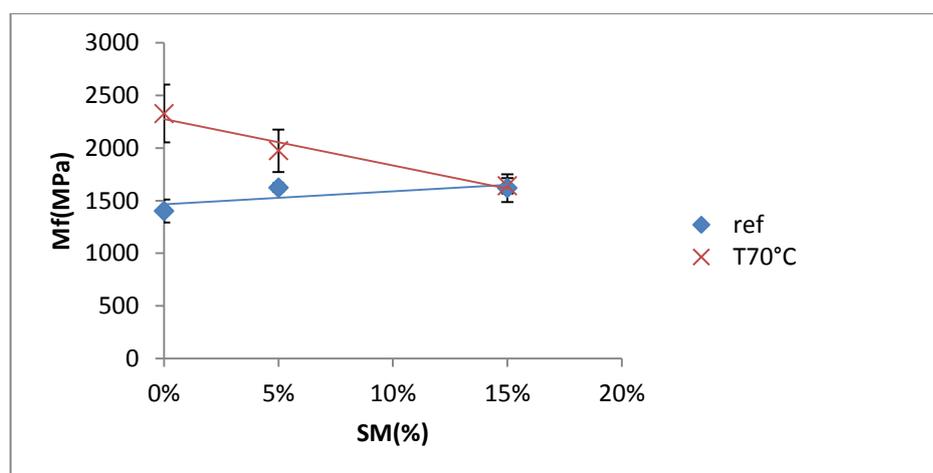
(a) La résistance à la traction



(b) Le module de traction



(c) La résistance à la flexion

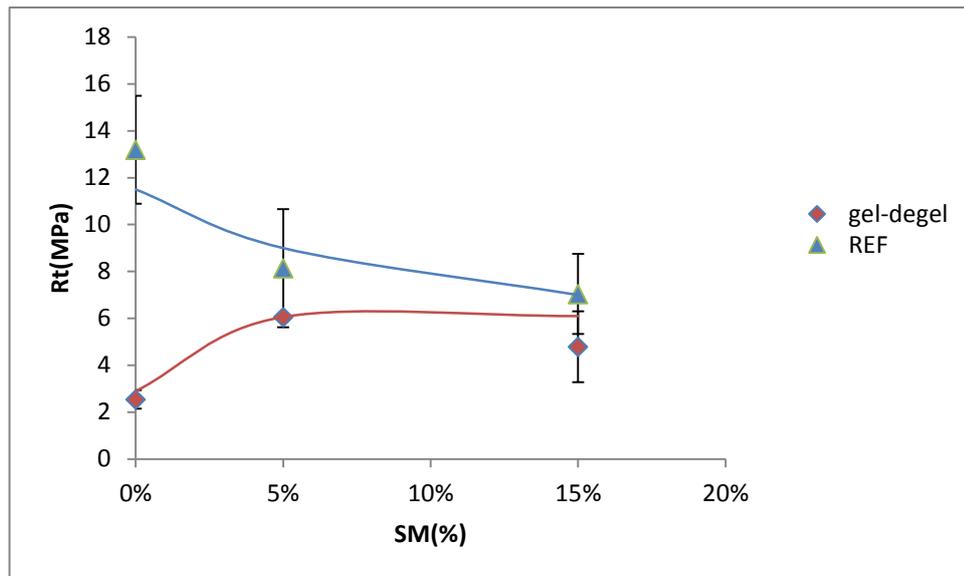


(d) Le module de flexion

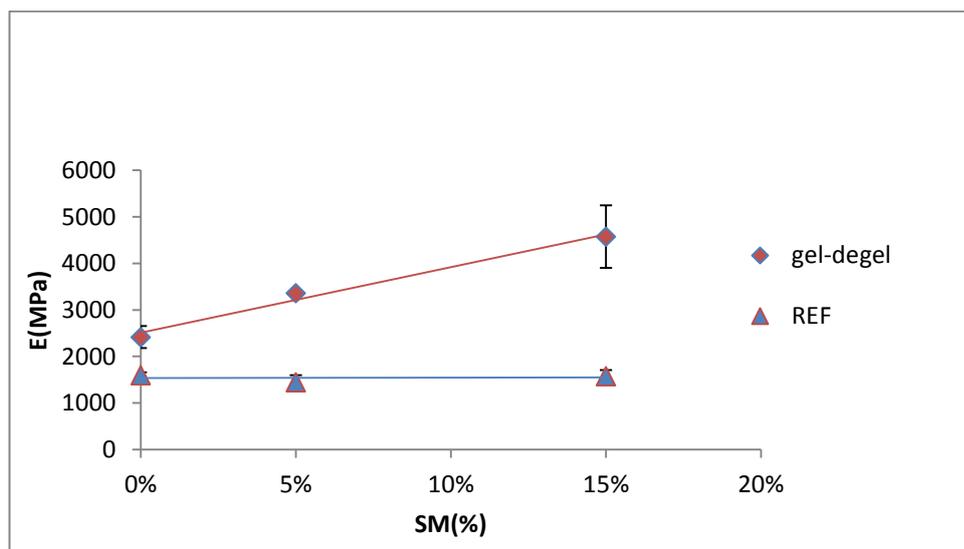
Figure 64. Propriétés mécaniques des composites HESM0%, HESM5% et HESM15% avant et après exposition à la température de 70°C pendant 24h

4. Gel/dégel (-20°C/+20°C)

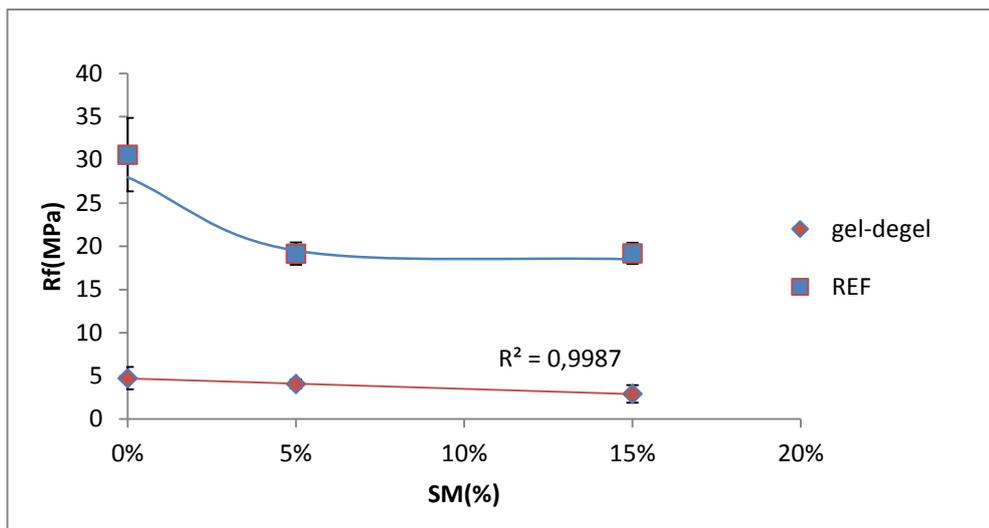
L'influence des cycles thermiques gel dégel, entre -20 et 20°C, sur les propriétés de traction et de flexion des composites contenant des sédiments marins, a été illustrée par la **figure 65**. L'exposition à ces cycles thermiques chaud/froid provoque une chute de la résistance à la traction mais plus le pourcentage de sédiments marins augmente plus l'écart entre les résistances des échantillons exposés et ceux non exposés diminue. A titre d'exemple, pour HESM0%, la résistance à la traction diminue considérablement soit d'environ 75%, alors que dans le cas de HESM15%, la résistance à la traction décroît d'environ 31% seulement. Ceci peut s'expliquer par le fait que les cycles thermiques provoquent la croissance des microfissures, la coalescence de ces dernières entraîne leur blocage mutuel en présence des charges minérales [150]. Les traitements thermiques ont donc comme effet l'augmentation des modules d'Young des échantillons exposés par rapport à ceux non exposés. Plus le pourcentage de sédiments marins augmente plus le module augmente. Un faible nombre de cycles comme dans le cas de cette étude (30 cycles) peut donc améliorer les propriétés mécaniques comme le module d'Young, en se basant sur l'hypothèse que la microfissuration améliore la redistribution des contraintes dans le composite [150, 151]. La résistance à la flexion décroît significativement, contrairement aux modules de flexion. En effet, lors du chargement en flexion, la répartition de la charge n'est pas identique pour toutes les couches. Les couches externes supportent un chargement plus élevé, de sorte qu'elles ont plus d'influence sur la performance globale. Dans le cas des échantillons soumis aux cycles gel dégel, les couches externes sont plus exposées aux cycles thermiques. Il apparaît ainsi que les couches externes ont plus d'influence sur la résistance à la flexion que sur le module [95].



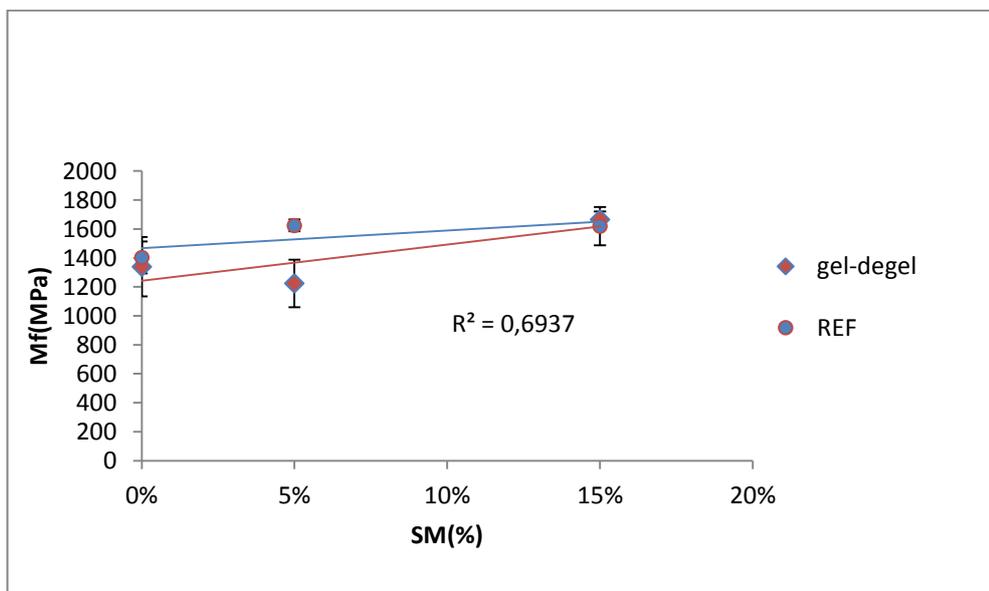
a) La résistance à la traction



b) Le module d'Young



c) La résistance à la flexion



d) Le module de flexion

Figure 65. Propriétés mécaniques des composites HESM0%, HESM5% et HESM15% avant et après l'exposition des cycles thermiques (gel/dégel) entre -20°C et $+20^{\circ}\text{C}$

5. Conclusion

L'étude de la durabilité des composites HESM élaborés montre à travers le comportement lors de l'immersion du matériau chargé ou non dans l'eau, que le composite ne doit pas être exposé aux intempéries sans protection. Par contre, Lors de l'immersion du composite dans l'éthanol, les propriétés de flexion ne sont pas altérées, le module d'Young des composites

immergés a été amélioré par rapport aux échantillons non immergés. Quant aux résistances à la traction, elles sont seulement légèrement diminuées suite à l'immersion dans l'éthanol. L'immersion des composites dans une solution acide acétique et solution basique NaOH 0.1 M engendre une dégradation irréversible du matériau où le composite a subi un gonflement et une plastification. Dans de nombreuses situations il sera donc important de prévoir une protection superficielle empêchant la pénétration des solvants susceptibles d'être présents dans l'environnement.

Lors de l'exposition du composite aux températures négatives (-40°C), les propriétés de traction et de flexion ne sont pratiquement pas altérées sauf dans le cas de HESM 15%, où le module d'Young a été amélioré, contrairement à la résistance à la flexion et le module de flexion qui ont été diminués. Lors de l'exposition du composite aux températures positives ($+70^{\circ}\text{C}$), pour le polymère pur exposé, la résistance à la traction et le module de flexion ont été améliorés par rapport au polymère pur non exposé mais plus le pourcentage des sédiments marins augmente, plus les propriétés de flexion et traction diminuent. Lors de l'exposition des composites aux cycles gel/dégel, les résistances à la traction et les résistances à la flexion ont été diminuées par rapport aux échantillons non exposés, contrairement aux modules de traction des échantillons exposés qui ont été améliorés et plus le pourcentage des sédiments marins augmente, plus les propriétés de flexion et de traction des échantillons exposés ont été améliorés par rapport à ceux non exposés. On constate donc que, malgré des différences de comportement, dans l'ensemble, l'influence de l'ajout de sédiments est plutôt positive dans le cas de températures négatives.

V. Modélisation

Les résultats concernant les propriétés mécaniques (chapitre 3-I) montrent que le composite HESM peut être utilisé comme un revêtement de sol ou de mur. La partie modélisation de cette étude a donc été réalisée dans le but d'effectuer une analyse préliminaire. Rappelons qu'il a déjà été montré dans le (chapitre 3-I) que les comportements en flexion et en traction sont élastiques fragiles, alors que le comportement en compression est ductile. Le modèle mécanique développé doit être capable de reproduire le comportement en compression par la méthode des éléments finis (EF). Il doit donc :

- Prendre en considération la substitution de la fraction volumique du sédiment marin
- Tenir compte de la sensibilité du matériau à la vitesse d'essai

- Fournir des informations locales telles que les déformations plastiques et les contraintes au niveau des phases.

Le type de modèle multiphasique déjà décrit dans (le chapitre 1-VI-2) est utilisé pour décrire ce comportement. Etant donné que le composite HESM est composé d'une phase organique (matrice HE) et d'une phase minérale(SM), le modèle multimécanismes (MM) est une bonne approche prenant en compte l'influence de la fraction volumique de (SM) dans la phase de (HE). En outre, le modèle (MM) est choisi pour préserver la possibilité de séparer les équations constitutives des différents comportements des deux phases.

Le comportement du matériau est basé sur la transformation Green-Naghdi du problème contrainte déformation dans un référentiel matériau équivalent. Ce type de formulation peut être appliqué aux modèles à variables internes tensorielles sans modifier les lois de comportement locales [119]. Le modèle est décrit par :

$$L = \dot{F}F^{-1} \quad D = \frac{1}{2}(L + L^T) \quad \Omega = \frac{1}{2}(L - L^T) \quad (\text{III.1})$$

Avec L : le gradient Eulerien de vitesses

F : Le tenseur gradient de la transformation

D : le tenseur de taux de déformation

Ω : le tenseur de taux de rotation

La tenseur vitesse de dilatation est transporté dans un référentiel tourné selon :

$$\dot{\epsilon} = R^T D R \quad (\text{III.2})$$

Avec R : le tenseur de rotation déterminé par une décomposition polaire du gradient de déformation $F = R U$

Où R et U sont respectivement le tenseur de rotation pure et le tenseur de dilatation pure.

Le tenseur des déformations est la somme d'une partie élastique et d'une partie plastique.

Grace à une formulation lagrangienne actualisée, les relations constitutives sont exprimées en considérant l'hypothèse des petites déformations. Donc, le traitement du tenseur de déformation élastique est équivalent à une formulation hypoélastique avec une dérivée de Green-Naghadi des contraintes. La mesure de contrainte est le tenseur de contrainte de Cauchy σ obtenu en utilisant la contrainte conjuguée S qui résulte de l'intégration de la loi de comportement.

$$\sigma = \det^{-1}(F) R S R^T \quad (\text{III.3})$$

Sous l'hypothèse des petites déformations, la déformation totale peut être décomposée en une déformation élastique et l'autre inélastique :

$$\varepsilon = \varepsilon^{\text{el}} + \varepsilon^{\text{in}} \quad (\text{III.4})$$

La déformation élastique ε^{el} est calculée grâce à la loi de Hooke généralisé : $\sigma = \Lambda : \varepsilon^{\text{el}}$

Où σ est le tenseur de contrôle de Cauchy présentant la contrainte macroscopique résultant de l'intégration de la loi de comportement et Λ est le tenseur de quatrième ordre du module élastique. La déformation inélastique ε^{in} est la moyenne des déformations irréversibles des deux phases considérées :

$$\varepsilon^{\text{in}} = (1-z)\varepsilon^{\text{HE}} + z\varepsilon^{\text{SM}} \quad (\text{III.5})$$

Où z désigne la fraction volumique de la phase SM dans le composite.

Dans les modèles de (MM), chaque phase I est associée à un tenseur de contrainte σ^I calculé à partir d'une règle de concentration des contraintes. Plusieurs approches ont été utilisées pour obtenir σ^I par différentes règles de transition. Par souci de simplicité et afin de réduire le nombre de coefficients des matériaux, il est supposé dans le présent travail que la contrainte dans chaque phase est :

$$\sigma = \sigma^{\text{HE}} = \sigma^{\text{SM}} \quad (\text{III.6})$$

L'écrouissage cinématique n'est pas considéré puisque ces variables sont consacrées à décrire le comportement des matériaux sous chargement cyclique. Dans cette étude, le

comportement du composite HESM est sous chargement monotone. Les critères de plasticité de HE et SM ont pour expression :

$$f^{HE}=J(\sigma^{HE})-R^{HE}-R_0^{HE} \quad f^{SM}=J(\sigma^{SM})-R^{SM}-R_0^{SM} \quad (III.7)$$

Avec $J(\sigma) = \sqrt{\frac{3}{2}S:S}$ et S est la partie déviatorique du tenseur σ .

Les paramètres du matériau R_0^{HE} et R_0^{SM} caractérisent la taille initiale des deux domaines élastiques, tandis que R^{HE} et R^{SM} (variables d'écroutissage isotrope) représentent le changement de la taille du domaine élastique lié à chaque surface.

$$R^{HE}= Q_{HE}(1- e^{(b_{HE}v_{HE})}) \quad R^{SM}= Q_{SM}(1- e^{(b_{SM}v_{SM})}) \quad (III.8)$$

Avec Q_{HE} , b_{HE} , Q_{SM} et b_{SM} les paramètres du matériau. Les vitesses de déformations viscoélastiques sont décrites par les expressions suivantes :

$$\dot{\epsilon}^{HE}=\frac{3}{2}\dot{v}_{HE} \frac{S^{HE}}{J(\sigma^{HE})} \quad \text{et} \quad \dot{\epsilon}^{SM}=\frac{3}{2}\dot{v}_{SM} \frac{S^{SM}}{J(\sigma^{SM})} \quad (III.9)$$

Avec \dot{v}_{HE} et \dot{v}_{SM} les multiplicateurs viscoplastiques, ils peuvent être écrits en utilisant la loi de Norton classique pour tenir compte de la sensibilité de la vitesse de déformation

$$\dot{v}^{HE}=\left\langle \frac{f^{HE}}{K_{HE}} \right\rangle^{n_{HE}} \quad \dot{v}^{SM}=\left\langle \frac{f^{SM}}{K_{SM}} \right\rangle^{n_{SM}} \quad (III.10)$$

Les crochets Macaulay $\langle \rangle$ désignent la partie positive : $\langle x \rangle =0$ si $x<0$ et x sinon.

K_{HE} , n_{HE} , K_{SM} et n_{SM} sont les paramètres viscoplastiques reliés à la viscosité de chaque phase.

Les équations III.1-10 présentent des coefficients du matériau qui doivent être déterminés. L'identification de ces paramètres est effectuée à l'aide d'un code Zs et FE (un outil d'optimisation développé par Besson et al) [152]. A partir des essais de compression, les modules d'Young sont vérifiés par le calcul de la pente initiale des courbes contrainte-déformation. Les paramètres de l'identification utilisés pour les simulations des résultats numériques (**Tableau 11**) répondent au mieux aux essais expérimentaux de compression comme indiqué dans la **figure 66**. Ces paramètres sont uniques pour tous les niveaux de la phase SM, à l'exception de la taille initiale des domaines élastiques R_0^{HE} , R_0^{SM} et le module d'Young E. Une bonne concordance survient entre les courbes de simulation et les courbes expérimentales pour tous les pourcentages de SM et les taux de déformations. Le modèle est

mis en œuvre par le code EF de Zebulon. Les équations constitutives du modèle peuvent être utilisées pour analyser le comportement inélastique des structures des composites HESM. L'étape suivante consiste en une simulation par éléments fini (EF) d'une étude de cas réalisée en utilisant le modèle multimécanismes (MM) décrit et identifié précédemment. Le but de cette simulation est de prédire le comportement mécanique et la déformation résultant de la distribution des contraintes des structures composées d'un revêtement en composite HESM et d'un substrat rigide soumis à une pression de contact imposée par un corps d'indentation. Un maillage plan (2D) (**figure 67**) a été utilisé pour l'analyse par éléments finis du revêtement.

Tableau 11. Paramètres d'identification du modèle proposé pour simuler le comportement mécanique du composite HESM

| | Paramètres | | | | Unités |
|-----------------|-------------------|-------|-------|-------|---------------|
| | z | 0.0 | 0.05 | 0.15 | |
| | E | 730 | 750 | 900 | MPa |
| Phase HE | R_0^{HE} | 28.46 | 28.46 | 38.46 | MPa |
| | n_{HE} | | 2.3 | | |
| | K_{HE} | | 59.32 | | MPa |
| | Q_{HE} | | 38.98 | | MPa |
| | b_{HE} | | 2.1 | | |
| Phase SM | R_0^{SM} | 39.09 | 39.9 | 49.09 | MPa |
| | n_{SM} | | 2.8 | | |
| | K_{SM} | | 75.73 | | MPa |
| | Q_{SM} | | 16.75 | | MPa |
| | b_{SM} | | 59.76 | | |

Le revêtement et l'élément d'indentation comprennent 448 et 580 éléments à trois nœuds respectivement. Ces éléments sont affinés dans la zone de contact. Quant au substrat, il est considéré avec 102 éléments à trois nœuds. La base de substrat est fixée. La pression imposée dans la direction x_2 sur la surface de l'élément d'indentation augmente linéairement durant l'intervalle du temps et atteint 10MPa après 1s. Le contact entre le pénétrateur et la surface de revêtement est modélisé par la loi classique de Coulomb avec un paramètre de friction $\mu=0.1$.

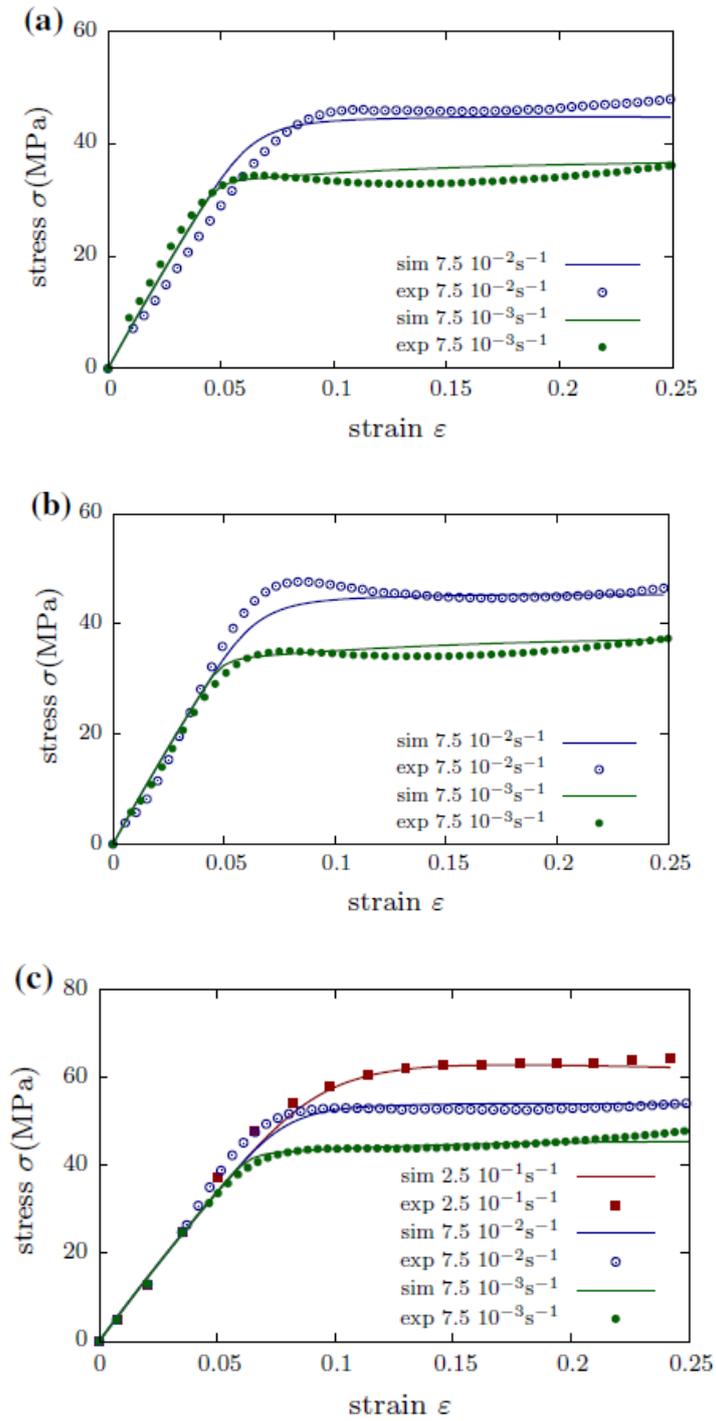


Figure 66. Résultats des essais de compression des composite HESM : (a) 0%SM, (b) 5%SM, (c) 15% SM

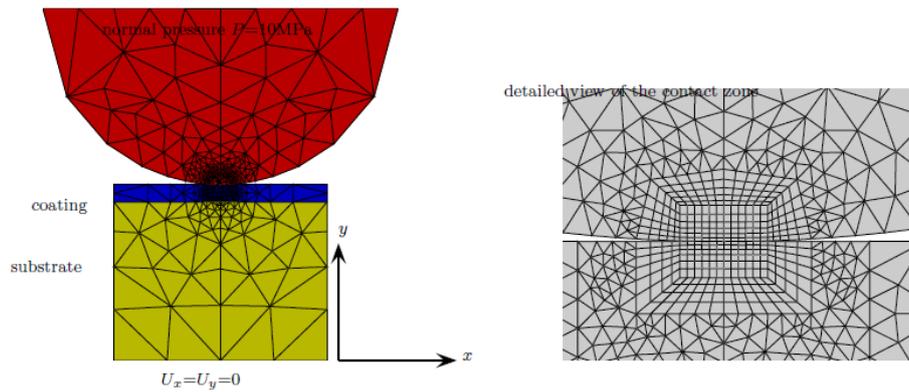


Figure 67. Modélisation par éléments finis de la surface revêtue en HESM soumis au chargement mécanique

La **figure 68** montre des niveaux de la contrainte équivalente de Von Mises à la fin de l'étape de chargement pour les trois pourcentages de SM. Une cavité plus profonde est obtenue pour le revêtement HESM0%. La résistance du revêtement HESM est améliorée lorsque le pourcentage de SM augmente et les hauteurs d'empreintes du pénétrateur diminuent (0,145 ; 0,144 ; 0,13mm pour 0%, 5% et 15% respectivement) et également la répartition des contraintes est plus idéal pour le revêtement. Les résultats sont encourageants pour utiliser le biocomposite HESM dans des éléments de revêtement pour le sol.

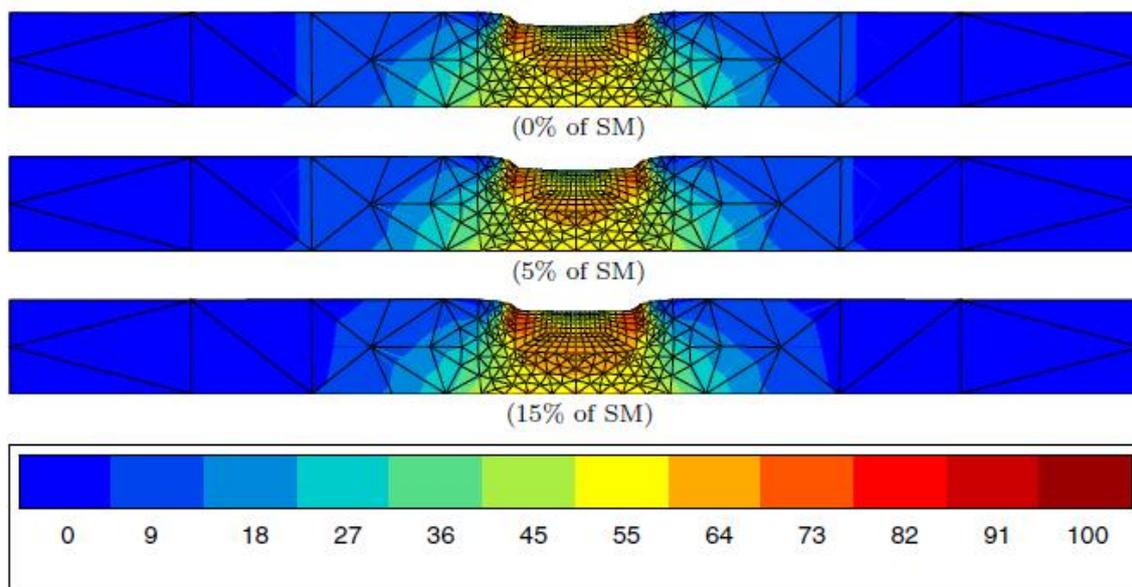


Figure 68. Contour du tracé de la contrainte Von Mises (MPa) dans le revêtement en HESM et le substrat à la fin de l'étape de chargement

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les travaux présentés concernent l'élaboration d'un nouveau type de biocomposite contenant des sédiments marins. Il s'agissait d'évaluer l'influence de ces sédiments sur les propriétés physico mécaniques et thermiques. La caractérisation physico mécanique et thermique des biomatériaux élaborés montre leur performance pour une utilisation dans divers domaines notamment les revêtements du sol. Nous nous sommes aussi intéressés à la sensibilité à l'eau du matériau, qui représente le vecteur principal de la propagation d'agents agressifs et destructive de la composition.

L'étude microstructurelle permet d'identifier certaines caractéristiques intrinsèques des matériaux élaborés tels que : l'adhérence matrice – sédiments qui a permis de justifier l'effet de l'ajout de ces sédiments dans la matrice sur les propriétés mécaniques et thermiques. Les résultats ont permis de faire le lien entre la microstructure et la macrostructure.

Par ailleurs, ces travaux ont montré l'amélioration des modules en compression, en flexion, en traction et les résistances à la compression par contre les résistances à la traction et à la flexion ont été diminuées par rapport au matériau de référence. Les propriétés mécaniques déduites dépendent essentiellement de l'âge de murissement.

Concernant la durabilité, les échantillons qui ont été immergés dans l'eau, dans des solvants, exposés aux cycles gél-dégel et à des températures extrêmes ont montré que l'ajout des sédiments marins dans la matrice des biopolymères n'a pas influencé les propriétés de durabilité des différents échantillons significativement.

La modélisation du comportement mécanique a été réalisée par le logiciel Zébulon. Afin de simuler le comportement en compression du revêtement de sol, le model a donné des résultats satisfaisantes permettent de valoriser ces nouveaux biocomposites dans les utilisations civiles.

Eventuellement, nous envisageons la modélisation du comportement mécanique du composite contenant des sédiments marins à l'aide de techniques intelligentes telle que : la logique floue et le réseau de neurones. Ces techniques intelligentes permettent une prédiction du comportement mécanique. Concernant la durabilité de ces matériaux, il se peut exposer les échantillons à des cycles plus long afin de suivre leur effet au comportement mécanique ainsi les essais de sorption.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Samira Brakni, « Première Approche vers une valorisation de granulats artificiels à base de sédiments de dragage portuaire : application en génie côtier », thèse de doctorat, Université D'Artois, 2008.
- [2]http://tpebioplastique.e-monsite.com/pages/possibilites-contraintes/etude_economique.html.
- [3] S.LE GUEN, L.GUILLEMOT. « Etude technico-économique régionale sur les emballages biodégradables et compostables destinés au conditionnement des produits agroalimentaires ». Chambre de commerce et d'Industrie des cotes d'Armor, Juin 2005.
- [4]Bioplastics facts and figures from European Bioplastics /Institute for Bioplastics and Biocomposites, December (2013).
- [5] <http://www.hkc22.com/bioplastics.html>.
- [6] Nathalie Jarroux, « les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications », techniques de l'ingénieur, AM 3580, pp 1-19.
- [7] Julien Humbert « Conception, élaboration et production d'agrocomposite à partir du tourteau de tournesol : étude du procédé d'extrusion-formulation-granulation et d'injection-moulage » Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [8]B.WS.Souza, M.A.Cerqueira, A. Casariega, A.M.P.Lima, J.A.Teixeira, A.A.Vicente. « Effect of moderate electric fields in the permeation properties of chitosan coating » Journal of food hydrocolloids 23(2009) pp. 2110-2115.
- [9] Eric AUBRE. « Mécanismes de gélification des pectines ». Centre de développement Alimentaire Baupte, Caretain.
- [10] Martin Ruzicka, « optimisation d'un procédé de moussage protéinique de pâtes argileuses : conséquences sur le comportement physico-mécanique du matériau durci », thèse de doctorat, Insa de Lyon, 1998.

[11] Jean-Claude Cheftel, Jean-Louis Cuq, Denis Lorient, « Protéines alimentaires », Editions Technique et documentation-Lavoisier.

[12] Mathieu VANHOUTE. «Etude de l'extraction sélective par des procédés innovants de peptides issus de la protéolyse enzymatique de l'hémoglobine bovine» these de doctorat, universite de lille I (2010).

[13] Karima Hedhili «L'hydrolyse pepsique de l'hémoglobine bovine pure ou dans le cruor bovin (un comportement d'abattoir). Modélisation des cinétiques d'apparition des peptides anti bactériens obtenus et étude de leur valorisation» thèse de doctorat en cotutelle entre l'université de Monastir et l'université de Lille I Sciences et technologies.

[14] P.Phukon, JP. Saikia, BK. Konwar. « Bio-plastic (P-3HB-co-3HV) from Bacillus circulans (MTCC 8167) and its biodegradation » Journal of Colloids and Surfaces B : Biointerfaces 92(2012) pp. 30-34.

[15] N.Maftoonazad, H.Ramaswamy, M. Marcotte. « Evaluation of factors affecting barrier, mechanical and optical properties of pectin based films using response surface methodology » Journal of Food Process Engineering 30 (2007) pp. 539-563.

[16] M.L.Fishman, D.R.Coffin, R.P.Konstance, C.I.Onwwulata. « Extrusion of pectin/sterch blends plastized with glycerol » Journal of Carbohydrate Polymers 41(2000) pp. 317-325.

[17] P.Marechal, « Analyse des principaux facteurs impliqués dans le fractionnement combiné de paille et de son de blé en extrusion bi-vis : obtention d'agro-matériaux » Thèse de doctorat, Université de Toulouse INPT, 2001.

[18] D.Pressini, B. Bravin, R.Laposin, C.Rizzotti, A.Sensidoni. « Starch-methylcellulose based edible films : rheological properties of film-forming dispersions » Journal of food Engineering 59 (2003) pp. 25-32.

- [19] O. Orliac, A. Rouilly, F.Silvestre, L. Rigal. « Effects of additives on the mechanical properties, hydrophobicity and water uptake of thermo-moulded films produced from sunflower protein isolate ». *Journal of polymer* 43 (2002) pp. 5417-5425.
- [20] A.Hochstetter, R.A. Talja, H.J.Helén, L.Hyvonen, K.Jouppila. « Properties of gluten-based sheet produced by twin-screw extruder » *Journal of LWT* 39(2006) pp. 893-901.
- [21] <http://cerig.efpg.inpg.fr/Allemagne/2012/recyclage-biocomposite.htm>.
- [22] Michel Chatain, matières thermoplastiques-Introduction, techniques de l'ingénieur, AM3305, pp.1-4.
- [23] Michel Chatain, Matières Thermodurcissables-Introduction, techniques de l'ingénieur, AM3405, pp.1-3.
- [24] Christophe Baley, Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites, techniques de l'ingénieur, AM2220, pp.1-12.
- [25] Michel Bourgeois, fibres agrosourcées, techniques de l'ingénieur, N2520, pp.1-11.
- [26] Reymaud, Emanuelle « Etude des relations structure- propriétés mécaniques de thermoplastiques renforcés par des particules inorganiques nanoscopiques » thèse de doctorat, Institut national des sciences appliqués de Lyon, 2000.
- [27] P. Kumar, K.P.Sandeep, S.Alavi, V.D. Truong, R.E. Gorga (2010). « Preparation and characterization of bio-nanocomposite films based on soy protein isolate and montmorillonite using melt extrusion» *Journal of food engineering* 100(2010) pp. 480-489.
- [28] Sanjeev Singh, AmerK.Mohanty, ManjuMisra(2010). «Hybrid bio-composite from talc, wood fiber and bioplastic: Fabrication and characterization» *J.Composites: Part A* 41(2010) pp. 304-312.

- [29] Chivrac F, Angellier-Coussy H, Guillard V, Pollet E, Averous L. «How does water diffuse in starch/montmorillonite nano-biocomposite materials?» *Carbohydrate Polymers* 82(2010) pp.128–135.
- [30] Chiou BS, Yee E, Wood D, Shey J, Glenn G, Orts W. «Effect of processing conditions on nanoclay dispersion in starch-clay nanocomposites». *Cereal Chemistry* 83(2006) pp. 300–305.
- [31] Muller CMO, Laurindo JB, Yamashita F. «Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films». *Industrial Crops and Products* 33(2011) pp. 605–610.
- [32] Agro Mag, «Bulletin de veille d'Agro Composites Entreprises, ACE». Spécial Agromatériau, N°5; Avril 2013.
- [33] Déborah Le Corre «Starch Nanocrystals: Preparation and applications to bio-based flexible packaging» these de Doctorat, Université de Grenoble, 2011.
- [34] <http://www.natureplast.eu/fr/les-bioplastiques/definition/comparatif.html>
- [35] Pandey JK, Singh RP. «Green nanocomposites from renewable resources: effect of plasticizer on the structure and material properties of clay-filled starch». *Starch/Stärke* 57 (2005) pp. 8–15.
- [36] Chung YL, Ansari S, Estevez L, Hayrapetyan S, Giannelis EP, Lai HM. «Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites». *Carbohydrate Polymers* 79(2010) pp. 391–6.
- [37] Huang M, Yu J. «Structure and properties of thermoplastic corn starch/montmorillonite biodegradable composites». *Journal of Applied Polymer Science* 99(2006) pp170–176.
- [38] Huang MF, Yu JG, Ma XF. «Preparation of the thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposites by melt-intercalation». *Chinese Chemical Letters* 16 (2005) pp. 561–564.

- [39] DeCarvalho AJF, Curvelo AAS, Agnelli JAM.« A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin». *Carbohydrate Polymers* 45(2001) pp.189–194.
- [40] Wilhelm HM, Sierakowski MR, Souza GP, Wypych F. «Starch films reinforced with mineral clay». *Carbohydrate Polymers* 52(2003) pp. 101–110.
- [41] Dai H, Chang P, Geng F, Yu J, Ma X.« Preparation and properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite using N-(2-hydroxyethyl) formamide as a new additive». *Journal of Polymer and The Environment* 17(2009) pp. 225–232.
- [42] Gao W, Dong H, Hou H, Zhang H.« Effects of clays with various hydrophilicities on properties of starch–clay nanocomposites by film blowing». *Carbohydrate Polymers* 88(2012) pp 321–328.
- [43] F. Xie, E. Pollet, P.J. Halley, L. Avérous. «Starch-based nano-biocomposites» *Journal of Progress in Polymer Science* 38 (2013) pp. 1590-1628.
- [44] Y.Seki, K.Sever, M.Sarikanat, A.Sakarya, E.Elik. «Effect of Huntite mineral on mechanical, thermal and morphological properties of polyester matrix» *Journal of Composites: Part B* 45 (2013) pp. 1534-1540.
- [45] M. Saroja Devi, V. Murugesan, K.Rengaraj, P.Amand. «Utilization of flyash as filler for unsaturated polyester Resin» *Journal of Applied Polymer Science* 69 (1998) pp. 1385-1391.
- [46] Namazi H, Mosadegh M, Dadkhah A. New intercalated layer silicate nanocomposites based on synthesized starch-g-PCL prepared via solution intercalation and in situ polymerization methods: as a comparative study. *Carbohydrate Polymers* 75(2009) pp. 665–669.
- [47] Zhou M, Zhao J, Zhou L. Utilization of starch and montmorillonite for the preparation of superabsorbent nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* 121(2011) pp. 2406–2412.

[48] Park HM, Lee WK, Park CY, Cho WJ, Ha CS. Environmentally friendly polymer hybrids Part I mechanical, thermal, and barrier properties of thermoplastic starch/clay nanocomposites. *Journal of Materials Science* 38(2003) pp. 909–915.

[49] Cyras VP, Manfredi LB, Ton-That MT, Vazquez A. Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers* 73(2008) pp. 55–63.

[50] E.Gunister, D. Pestreli, GH. Unlu, O. Atici, N. Gungor. «Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposites systems». *Journal of Carbohydrate polymers* 67(2007) pp. 358-365.

[51] M.Yadav, KY.Rhee. «Superabsorbent nanocomposite (Alginate-g-PAMPS/MMT): Synthesis, characterization and swelling behavior». *Journal of Carbohydrate Polymers* 90 (2012) pp. 165-173.

[52] J. Njuguna, P. Wambua, K.Pielichowski, K. Kayvantash. «Natural Fibre-Reinforced Polymer Composites and Nanocomposites for Automotive Applications». Book Chapter 23 published in: S. Kalia et al. (eds.), *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, DOI 10.1007/978-3-642-17370-7_23, # Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011.

[53] P.Irwin, W.Zhang, Y.Cao, X. Fang, D. Qi Tan. «Mechanical and Thermal Properties». Book chapter published in: J.K. Nelson (ed.), *Dielectric Polymer Nanocomposites*, DOI 10.1007/978-1-4419-1591-7 6,c Springer Science+Business Media, LLC 2010.

[54] Michael Chauvin, Bertrand Lascoup. Contribution à la conductivité thermique d'un matériau composite. AMAC. 17emes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.82. <hal-00598508>

[55] J.P Trotignon, J. Verdu, A.Dobraczynski, M.Piperaud. «Matières plastiques structures-proprietés, mise en œuvre, normalisation». Eds Nathan, Précis, normes AFNOR.

[56] Cao Y, Irwin P, Younsi K, (2004).The future of nanodielectrics in the electrical power industry.*Trans IEEE DEI-11:797–807*

[57] Alain Chevalier, François Berbain, Mise en œuvre des composites-Méthodes et matériels, techniques de l'ingénieur, A3720, pp.1-34.

[58] François Boinot, Alain Curliat, Moulage par injection de résine à basse pression ou procédé RTM, techniques de l'ingénieur, A3728, pp.1-12.

[59] Jean-Claude.Jammet, Thermoformage, techniques de l'ingénieur, AM3660, pp. 1-19.

[60] Guy Zanella, Paul Lucas, Mise en œuvre des composites TP-compound à fibres courtes et longues, techniques de l'ingénieur, AM 5235 pp. 1-8.

[61] Guy Zanella, Paul Lucas, Mise en œuvre des composites TP-compound à fibres continues, techniques de l'ingénieur, AM 5236 pp. 1-24.

[62] S. Luo, A. N. Netravali. "Interfacial and mechanical properties of environment-friendly "green" composites made from pineapple fibers and poly(hydroxybutyrate-co-valerate) resin" Journal of Materials Science, 1999, Volume 34, Issue 15, pp. 3709-3719.

[63] Lanzillotta, C., Pipino, A. Lips, D. (2002). "New functional biopolymer natural fiber composites from agricultural resources." Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers 60th (Vol. 2) pp. 2185-2189.

[64] Lodha, P. Netravali, A. N. "Characterization of interfacial and mechanical properties of "green" composites with soy protein isolate and ramie fiber." Journal of Materials Science 37(2002) 17 pp. 3657-3665.

[65] Liu, W., Mohanty, A. K., Askeland, P., Drzal, L. T.Misra, M. "Influence of fiber surface treatment on properties of Indian grass fiber reinforced soy protein based biocomposites." Polymer 45(2004)22 pp. 7589-7596.

[66] HAIDAR Murhaf. «Optimisation et durabilité des micro-bétons à base d'époxyde». Thèse de doctorat, université de Cergy –Pontoise, 2011.

[67] Ferhoum Rabah «Etude expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique», thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie (2012).

[68] Silva RV, Aquino EMF, Rodrigues LPS, Barros ARF. Curaua/glass hybrid composite: the effect of water aging on the mechanical properties. *J ReinfPlast Compos* 28(2009)15 pp.1857–1868.

[69] Safia Safari, «Etude du comportement mécanique d'un matériau composite thermoplastique (PP) / Verre : effet de différents milieux », Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, 2012.

[70] Elodie Mourglia Seignobos, «Compréhension de mécanismes physiques de fatigue dans le polyamide Vierge et renforcé de fibre de verre», thèse de doctorat, Ecole doctorale Matériaux de Lyon, Novembre 2009.

[71] Schutte CL. Environmental durability of glass-fiber composites. *Material Sciences Engineering: R: Rep* 13(1994)7 pp. 265–323.

[72] Imielin´ska K, Guillaumat L. The effect of water immersion ageing on low velocity Impact behaviour of woven aramid–glass fibre/epoxy composites. *Composites Sciences Technologies* 64(2004)13 pp. 2271–2278.

[73] Won J-P, Yoon Y-N, Hong B-T, Choi T-J, Lee S-J. Durability characteristics of nano-GFRP composite reinforcing bars for concrete structures in moist and Alkaline environments. *Composites Structures* 94(2012)3 pp. 1236–1342.

[74] Antoon MK, Koenig JL. The structure and moisture stability of the matrix phase in glass-reinforced epoxy composites. *Journal of Macromolecular Sciences Part C* 19(1980)1 pp.135–173.

[75] B. Chandra Ray, D. Rathore «Durability and integrity studies of environmentally conditioned interfaces in fibrous polymeric composites: interfaces in fibrous polymeric

composites: critical concepts and comments» *Journal of advances in colloids and interface Science* 209 (2014) pp. 68-83.

[76] Myer MW, Herakovich CT, Milkovich SM, Short JS. *Journal of Composites* (1983)14 pp. 276.

[77] Hiemstra DL, Sottos NR. *Journal of Composites Materials* (1993)27 pp.1030.

[78] Aglan H, Qian Z, Mitra-Majumdar D. *Polymers Testing* (1992)11 pp.169.

[79] Schutz JB. *Cryogenics* (1998)38 pp. 3.

[80] Aoki T, Ishkawa T, Kumazawa H, Morino Y. *Advanced Composites Materials* (1976)10 pp. 349.

[81] Timmerman JF, Tillman MS, Hayes BS, Seferis JC. *Composites Part A* (2002)33 pp. 323.

[82] Bechel VT, Camping JD, Kim RY. *Composites Part B* (2005)36 pp.171.

[83] Dutta PK, Hui D. *Composites Part B* (1996)27 pp. 371.

[84] Ray BC, Sethi S. Mechanical behavior of polymer composites at cryogenic temperatures. In: ShusheelKalia, Fu Shao-Yun, editors. *Polymers at Cryogenic Temperature*. Germany: Springer Berlin Heidelberg; 2013.

[85] Davies GC, Bruce DM. Effect of Environmental Relative Humidity and Damage on the Tensile Properties of Flax and Nettle Fibers. *T. Research Journal* 68(1998)9 pp. 623-629.

[86] Vincent Placet, «Influence de traitements hygrothermiques sur les propriétés mécaniques de composites à fibres végétalesEffect of hygrothermaltreatment on the mechanicalproperties ofnatural fibres composites», Manuscrit auteur, publié dans "JNC 16, Toulouse : France (2009).

[87] Placet V. Characterization of the thermo-mechanical behaviour of Hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites. *Composites Part A*, In Press.

[88] Gassan J, Bledzki AK. Thermal degradation of flax and jute fibers. *Journal of Applied Polymers Sciences* 82(2001)6 pp. 1417-1422.

[89] Xue Y, Du Y, Elder S, Wang K, Zhang J. Temperature and Loading Rate Effects on Tensile Properties of Kenaf Bast Fiber Bundles and Composites. *Composites Part B* 2008; doi: 10.1016/j.compositesb.2008.10.005.

[90] Mieck KP, Nechwatal A and Knobelsdorf C. Anwendung smöglichkeiten von Naturfaserst offen bei Verbund material. *Meiland Text-ilberichte* (1994)11 pp. 892-898.

[91] Akkapeddi MK. Glass fiber reinforced polyamide-6 nanocomposites. *Polymers Composites* 21(2000)4 pp. 576–585.

[92] Fu S-Y, Feng X-Q, Lauke B, Mai Y-W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Composites B Engineering* 39(2008)6 pp.933–961.

[93] Choudalakis G, Gotsis A. Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review. *European Polymer Journal* 45(2009)4 pp. 967–84.

[94] Mohan TP, Kanny K. Water barrier properties of nanoclay filled sisal fibre reinforced epoxy composites. *Compos A Applied Sciences Manufacturing* 42(2011)4 pp.385–93.

[95] M.Esaee, A.Shojaei « Effect of nanoclays on the mechanical properties and durability of novolac phenolic resin/woven glass fiber composite at various environments » *Journal of Composites: Part A* 63(2014) pp. 149-158.

[96] <https://fr.wikipedia.org/wiki/S%C3%A9diment>

[97] <http://www.taparura.com/taparura/uploads/pdf/ce65463b98364ee17384180bff6d03f607785d4c.pdf>

- [98] Ayed Added, A. Ben Mammou, S. Abdeljaoued, N.Essoni et F. Fernex, «Caractérisation Géochimique des sedimentsde surface du Golfe de Tunis », Bull. Inst. Natn. Scien. Tech. Mer de Salammbô, Vol. 30, 2003.
- [99] Tran Ngoc Thanh, « Valorisation de sédiments marins et fluviaux en technique routière », thèse de doctorat, Université d'Artois, 2009.
- [100]Jérôme Foucher, « Valorisation des déblais sableux de dragage portuaire en France métropolitaine », TFE, 2005.
- [101] Daniel Levacher, Philippe Dhervilly, « Désydratation mécanisée in situ de sédiments fraîchement dragués ou mis en dépôt : projet SEDIGATE I », XIème journée nationales Génie Côtier- Génie Civil, les sables d'olonne, 22-25 juin 2010.
- [102] H.Moussady, M.lévesque, D.Therriault. « Evaluation des performances des modèles d'homogénéisation pour des fibres aléatoirement dispersé ayant des rapports de forme élevés » Comptes Rendus des JNC 17-Portiers 2011.
- [103] HG. Nguyen, S. Ortala, E. Ghorbel. « Une application des méthodes d'homogénéisation pour le comportement élastique de Bétons à Matrice Organique ».
- [104] Abir Al –Maghribi. « Comportement des matériaux composites à fibres courtes : Applications à l'impact basse vitesse ».Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [105] ThiTuyetNhung LE. « Prévision de la loi de comportement des composites BMC ». Thèse de Doctorat, Institut des sciences et technologies Paris Tech, 2011.
- [106] Cailletaud G, Sai K. « Study of plastic/viscoplastic models with various inelastic mechanisms ».International Journal of Plasticity 11 pp. 991-1005.
- [107] P. Germain, Q. Nguyen, P. Suquet. « Continuum thermodynamics ». Journal of Applied Mechanics 50 (1983) pp. 1010-1020.

- [108] Gautier E, Cailletaud G. « N-phase modeling applied to phase transformations in steels : a coupled kinetics-mechanics approach ». In :ICHMM-2004 international conférence on heterogeneous material mechanics, Chongqing, China.
- [109] K.Sai, V.Aubourg, G.Cailletaud, J.Strudel. « Physical basis for model with various inelastic mechanisms for nickel base superalloy ». *Materials Science Technology* 20(2004) pp. 747-755.
- [110] L. Taleb, G. Cailletaud, L. Blaj. « Numerical simulation of complex ratcheting tests with a multi-mechanism model type ». *International Journal of plasticity* ».22 (2006) pp. 724-753.
- [111] K.Sai, G. Cailletaud. « Multi-mechanism models or the description of ratcheting: Effect of the scale transition rule and of the coupling between hardening variables ». *International Journal of plasticity* 23 (2007) pp. 1589-1617.
- [112] M.Wolff.L.Taleb. « Consistency for two multi-mechanism models in isothermal plasticity ». *International Journal of plasticity* 24 (2008) pp. 2059-2083.
- [113] L. Taleb, G.gailletaud. « An updated version of the multimechanism model for cyclic plasticity. » *International journal of plasticity* 26 (2010) pp. 859-874.
- [114] K.Sai . « Multimechanismmodels : Present state and future trends » *International Journal of plasticity* 27 (2011) pp. 250-281.
- [115] K.Sai, L.Taleb, G. Cailletaud « Numerical simulation of the anisotropic behavior of 2017 aluminium alloy. » *Computational Materials Science* 65 (2012) pp. 48-57.
- [116] M.Turki, I. Ben Naceur, M. Makni, J.Rouis, K. Sai. « Mechanical and damage behaviour of mortar-rubber aggregate mixtures : experiments and simulations ». *Journal of materials and structures* 42 (2009) pp1313-1324.
- [117] K.Sai, L.Laiarinandrasana, I. ben Naceur, J.Besson, M.Jeridi, G.Gailletaud . « Multi-mechanism damage-plasticity model for semi-crystalline polymer : Creep damage of notched specimen of PA6 ». *Journal of Materials Science and engineering A* 528 (2011) pp.1087-1093.

[118] KacemSai. « Modèles à grand nombre de variables internes et méthodes numériques associées ». Ecole Supérieure des mines de Paris, 1993.

[119] P.Ladeveze. « Nonlinear Computational structural Mechanics- new Approaches and Non Incremental Methods of calculation ». Springer Verlag, 1999.

[120] Guillaume Sierra, «Etude métallurgique et mecanique de l'assemblage hétérogène acier/aluminium par les procédés laser et TIG», these de doctorat , université Montpellier II, 2006.

[121] Mohamed Turki, «Valorisation des granulats de caoutchouc et de fillers dans un mortier cimentaire : Etude microstructurelle et caractérisation expérimentale », Thèse de doctorat de l'université de Sfax et de l'université de Picardie, Juillet 2010.

[122] Henning H, Kausch, Heymans N, John C, Plummer, Decroly P. Matériaux polymères : Propriétés mécaniques Principes de mise en oeuvre. Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 2001.

[123] Safia Sahri « Etude du comportement mécanique d'un matériau composite thermoplastique (PP)/verre : effet de différents milieux ». Mémoire de Magister. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie (2012).

[124] Tait M, Pegoretti A, Dorigato A, Kalaitzidou K. «The effect of filler type and content and the manufacturing process en the performance of multifunctional carbon/poly-lactide composites ». Journal of Cabon 49(2011) pp4280-4290.

[125] D.Gan, S.Lu, C.Song, Z.Wang. «Mechanical properties and frictional behavior of a mica-filled poly(aryl ether Ketone) composite».European Polymer Journal 37 (2001) pp 1359-1365.

[126] Berlin AA, Volsol SA, Enikolopian NS, Negnatov SS. «Principals of polymer composites» Berlin: Springer (1986).

[127] http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/deformation/polycop/Ch_17_Cpt_Polymeres.pdf

[128] R.P. Rafaela Barros Aigueira, M. Filgueira, Characterization of composites based on the system polyester-sic for the use in the polishing of ornamental rocks, Journal of Machining and Machinability of Materials 1 (2000) pp. 62 – 75.

[129] I. Zarrad, M. Jeridi, N. Montrelay, R. M. Dheilily, J. Houesson, J. Bouaziz, M. Queneudec, K. Saï, “Valorization of Marine Sediments in a Proteinic Biopolymer: Modeling of the Mechanical Behavior”, J Polym Environ Vol 22 ; N°3 (2014) DOI 10.1007/s10924-014-0700-9 Published online : 24 September 2014

[130] Hibon Ségolène. « Elaboration de formulations Polyuréthane / Nanocharges minérales : influence des charges sur la synthèse des prépolymères et sur les propriétés des matériaux finaux » Thèse en matériaux et composites, Insa de lyon-2006.

[131] Y.Feng, BoWang, F.Wang, Y.Zhao, C.Liu, J.Chen, « Thermal degradation mechanism and kinetics of polycarbonate/silica nanocomposites» journal of Polymer Degradation and Stability 107(2014) pp.129-138.

[132] VYazovkin S, Dranca I, Fan XW, Advincula R. « Degradation and relaxation kinetics of polystyrene-clay nanocomposite prepared by surface initiated polymerization. » J Phys Chem B 108(31)(2004) pp.11672-11679.

[133] von: Darrell R. Jackson, Michael D. Richardson Springer-Verlag, 2007 ISBN: 9780387369457 , 557 Seiten.

[134] O.Duman, S.Tunk, A. Cetin Kaya, « Electrokinetic and rheological properties of kaolinite in poly(diallyldimethylammonium chloride), poly(sodium 4-styrene sulfonate) and poly(vinyl alcohol) solutions », journal of colloids and surfaces A : physicochem. Eng. Aspects 394(2012) pp 23-32.

[135] M.Rautureau, S.Caillère, S.Hénin, livre « Les argiles », Spetina (2004) pp. 95.

[136] F.Assasi, N.Benharrats, « Amélioration de la stabilité thermique de nanocomposites polypyrrole-montmorillonite », Proceedings du 5^{ème} colloque international de rhéologie et applications 22-23 novembre 2009-VSTOran, pp 19-25.

- [137] F.Boshreig, J.V.Gimenoadelantado, MCM. Moya Moreno «FTIR quantitative analysis of calcium carbonate(calcite) and silica(quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples» Journal of talenta 58(2002) pp. 811-821.
- [138] http://horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/cahiers/geologie/20094.pdf
- [139]P. Muensri, T. Kunanoppart, P. Menut, S. Siriwattanoyotin, « Effect of lignin removal on the properties of cocunut coir fiber/wheat gluten biocomposite » Journal of composites :Part A 42(2011) pp.173-179
- [140] Silver Stein, BaslerMorill, « Identification spectroscopique des composés organiques », édition boeck, 1998, 420p.
- [141] Shen C-H, Springer GS. Journal of Composites Materials (1977)11 pp. 250.
- [142] Wang H, Zhao T, Zhi L, Yan Y, Yu Y. Synthesis of novolac/layered silicate nanocomposites by reaction exfoliation using acid-modified montmorillonite. Macromol Rapid Commun 23(2002)1 pp. 44–48.
- [143] Silva RV, Aquino EMF, Rodrigues LPS, Barros ARF. Curaua/glass hybrid Composite: the effect of water aging on the mechanical properties. Journal of Reinforced Plastics Composites 28(2009)15 pp.1857–1868.
- [144] Thwe MM, Liao K. Durability of bamboo-glass fiber reinforced polymer matrix hybrid composites. Composites Sciences Technologies ;63(2003)3–4 pp. 375–387.
- [145]Marc. JM «Etude cinétique de la réticulation du polyester isophthalique insaturé par DSC» European polymers Journal 28(1998)8 pp. 873-879.
- [146] Hamadi Zeyneb «Etude du comportement d'un composite verre/polyester sous sollicitation thermiques» Magister en génie des procédés. Université M'hamed Bougara-Boumerdes, Algérie (2012).
- [147]Jeremie Aucher. Comparative study of the behavior of thermoplastic or thermoset matrix composites. Engineering Sciences. INSA de Rouen, 2009. French.<NNT : 2009ISAM0012>.

<tel-00557897>

[148] Hiemstra DL, Sottos NR. Journal of Composites Materials (1993) 27 pp.1030.

[149] Aoki T, Ishkawa T, Kumazawa H, Morino Y. Advanced Composites Materials (1976)10 pp. 349.

[150] CORMIER, Laurent «EFFETS DU FROID, DE L'HUMIDITÉ ET DES CYCLES DE GEL ET DÉGEL SUR LES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES COMPOSITES VERRE/ÉPOXY UTILISÉS POUR LA FABRICATION DE PALES D'ÉOLIENNES» Mémoire pour l'obtention de maîtrise en génie mécanique. Université de Québec, Ecole de technologie supérieure. Montréal (2009).

[151] Dutta, Piyush K. 1998. « Thermo-mechanical behavior of polymer composites. ». In Advanced multilayered and fibre-reinforced composites; Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop, (Kiev, Ukraine; 2-6 June 1997). p. 541-554. Pays-Bas.

[152] Besson J, Leriche R, Foerch R, Cailletaud G. Object-oriented programming applied to the finite element method. Part II. Application to material behaviors. Rev Eur Elem Finish (1998)7 pp. 567–588.

Valorisation des sédiments marins dans une matrice agrosourcée : Caractérisation expérimentale des biocomposites et modélisation du comportement mécanique

Ines Zarrad Turki

Résumé : Durant ces dernières décennies, de nombreuses actions de recherche au niveau international se sont intéressées aux biomatériaux présentant d'une part des caractéristiques équivalentes voire parfois supérieures à celle des produits d'origine fossile et d'autre part le caractère renouvelable des ressources est un atout environnemental. De plus, le problème des sédiments marins et fluviaux est un problème mondial. La gestion des sédiments de dragage constitue ainsi une préoccupation générale en raison des quantités produites et de leur nuisance potentielle. Dans ce travail, une étude expérimentale est menée sur la valorisation des sédiments marins à des pourcentages variant de 0% à 20% comme une charge minérale dans une matrice agrosourcée et d'apprécier leur influence sur les propriétés physicomécaniques, thermiques ainsi que sur la durabilité des composites élaborés HESM (hémoglobine/ sédiments Marins). Les résultats montrent que le module en compression, en flexion, en traction et la résistance à la compression ont été améliorés lors de l'ajout des sédiments marins, par contre la résistance à la traction et la résistance à la flexion ont été diminuées par rapport au matériau de référence. L'étude microstructurale a permis de justifier l'effet de l'ajout des sédiments dans la matrice sur les propriétés mécaniques. Quant à la caractérisation thermique des biocomposites, les résultats montrent l'amélioration de la stabilité thermique des composites par rapport au polymère pur. Concernant la durabilité, l'ajout des sédiments marins n'a pas presque influencé les propriétés de durabilité et que le matériau chargé ou non ne doit pas être exposé aux intempéries sans protection. La modélisation par éléments finis du comportement mécanique en compression a donné des résultats satisfaisants permettant de valoriser ce nouveau biocomposite comme un revêtement de sol.

Abstract: In recent decades, many research activities at the international level have focused on biomaterials with one hand equivalent characteristics and sometimes even higher than that of fossil products and secondly renewability of resources is an asset environmental. In addition, the problem of marine and river sediments is a global problem. Dredged sediment management is thus a general concern because of the quantities produced and their potential nuisance. In this work, an experimental study is conducted on the development of marine sediments to percentages ranging from 0% to 20% as a mineral filler in an agro-sourced matrix and appreciate their influence on the physical-mechanical, thermal and Sustainability elaborate composite HESM (hemoglobin / Marine sediments). The results show that the compressive modulus, flexural, tensile and compressive strength were improved when the addition of marine sediments by against the tensile strength and the flexural strength were decreased compared the reference material. The microstructural study to justify the effect of the addition of sediments in the matrix on the mechanical properties. As for the thermal characterization of biocomposites, the results show the improvement in the thermal stability of the composite relative to the pure polymer. Regarding sustainability, the addition of marine sediments has not almost influenced the durability properties and the charged material or not should not be exposed to the elements without protection. The finite element modeling of the mechanical behavior in compression has yielded satisfactory results to develop this new biocomposite as a floor covering.

Mots clés: matrice agrosourcée, sédiments marins, biocomposite, propriétés mécaniques, propriétés thermiques, modélisation, durabilité.

Key-words: agro-sourced matrix, marine sediments, biocomposite, mechanical properties, thermal properties, durability.