

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des sciences et techniques de l'environnement



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



LABORATOIRE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Thèse de doctorat en sciences

En Génie de l'Environnement

Présentée par :

Mme Yasmine MAHMOUD

**Valorisation de déchets (coquilles de noix et d'abricots)
dans l'élaboration de biocomposites biodégradables à base
d'acide poly lactique**

Soutenue publiquement le 26 / 04 / 2022 devant le jury suivant :

Mr.	Namane Abdelkader	Professeur, ENP	Président
Mme.	Belhaneche Naima	Professeur, ENP	Directrice
Mr.	Safidine Zitouni	MCA, EMP	Co-directeur
Mme.	Mokrane Hind	Professeur, ENS	Examineur
Mr.	Benaliouche Fouad	Professeur, EMP	Examineur
Mr.	Baloul Hakim	MCA, Université de Boumerdes	Examineur
Mr.	Kerchich Yacine	MCA, ENP	Examineur
Mr.	Belouadah Zoheyr	MCA, ENP	Invité

ENP 2022

الملخص REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

École Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement

Laboratoire des sciences et techniques de l'environnement



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



LABORATOIRE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Thèse de doctorat en sciences

En Génie de l'Environnement

Présentée par :

Mme Yasmine MAHMOUD

**Valorisation de déchets (coquilles de noix et d'abricots)
dans l'élaboration de biocomposites biodégradables à base
d'acide poly lactique**

Soutenue publiquement le 26 / 04 / 2022 devant le jury suivant :

Mr.	Namane Abdelkader	Professeur, ENP	Président
Mme.	Belhaneche Naima	Professeur, ENP	Directrice
Mr.	Safidine Zitouni	MCA, EMP	Co-directeur
Mme.	Mokrane Hind	Professeur, ENS	Examineur
Mr.	Benaliouche Fouad	Professeur, EMP	Examineur
Mr.	Baloul Hakim	MCA, Université de Boumerdes	Examineur
Mr.	Kerchich Yacine	MCA, ENP	Examineur
Mr.	Belouadah Zoheyr	MCA, ENP	Invité

ENP 2022

الهدف من هذا العمل هو تطوير مركبات حيوية على أساس عديد حمض اللبنيك \ النفايات الزراعية وعديد حمض اللبنيك \ السليلوز المبلورة والدقيقة المستخرجة من هذه النفايات نفسها. تم تحضير هذه المركبات الحيوية بطريقة تشتت المحلول، مع دراسة تأثير معدل التحميل على خواصها. تم استخدام نفايات زراعية متوفرة، لم يتم استعادتها في الجزائر، قشور المشمش وقشور الجوز لتحضير السليلوز المبلورة والمركبات الحيوية. تم استخراج السليلوز المبلورة والدقيقة بنجاح بعد سلسلة من المعالجات الفيزيوكيميائية مع مؤشر التبلور 86.4 و 80.3%. لقشور الجوز والمشمش، على التوالي. سمحت هذه العلاجات التي تم إجراؤها بزيادة معدل الهولوسليلوز والألفا السليلوز بحوالي 25%. والتخلص من كمية كبيرة من اللجنين. يتم تقييم خصائص هذه المركبات الحيوية وفقاً لخصائصها الفيزيائية والميكانيكية والحرارية والمورفولوجية. تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى توافق حيوي بين الحشو وعديد حمض اللبنيك، زيادة في مؤشر الذوبان، تحسين الخواص الميكانيكية والحرارية للمركبات الحيوية اعتماداً على طبيعة ومعدل الحشو السليلوزي. أظهرت اختبارات التحلل البيولوجي أن المركبات الحيوية المحملة بقشور المشمش وقشور الجوز مقاومة للتحلل في حين أن المركبات الحيوية القائمة على السليلوز المبلورة والدقيقة قابلة للتحلل. يُظهر المركب المملوء بـ 7% بالسليلوز المبلورة والدقيقة المستخلصة من قشور الجوز خسارة كتلة تقدر بـ 38% مقابل خسارة كتلة مقدرة بحوالي 12% لعديد حمض اللبنيك غير المملوء، بعد 12 شهراً من الدفن.

الكلمات المفتاحية: عديد حمض اللبنيك، نفايات زراعية، مركبات حيوية، السليلوز المبلورة والدقيقة، الخصائص الميكانيكية، الخصائص الحرارية، تحلل حيوي.

Abstract

The aim of this work is to develop biocomposites based on polylactic acid (PLA) / agricultural waste and PLA / microcrystalline cellulose extracted from this same waste. These biocomposites were prepared by the cast-solution method, while studying the effect of the loading rate on their properties. Two agricultural wastes available and not recovered in Algeria, apricot shells (AS) and walnut shells (WS) were used for the preparation of microcrystalline cellulose and biocomposites. Microcrystalline cellulose was successfully extracted after a series of physicochemical treatments with a crystallinity index of 86.4 and 80.3 % for walnut and apricot shells, respectively. These treatments carried out allowed an increase in the rate of holocellulose and α -cellulose of approximately 25 % and an elimination of a considerable quantity of lignin. The properties of the elaborated biocomposites are evaluated according to their physical, mechanical, thermal and morphological properties. The results obtained indicate a biocompatibility between the filler and the PLA, an increase in the melt index and an improvement in the mechanical and thermal properties of the biocomposites depending on the nature and rate of the cellulosic filler. Biodegradation tests show that biocomposites loaded by AS and WS are more resistant than biocomposites loaded microcrystalline cellulose. The composite filled with 7 % WC shows an estimated mass loss of 38 % against a mass loss of 12 % for the unfilled PLA, after 12 months of burial.

Keywords: polylactic acid (PLA), agricultural waste, microcrystalline cellulose, biocomposites, mechanical properties, thermal properties, biodegradation.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'élaborer des biocomposites à base d'acide polylactique (PLA) / déchets agricoles et PLA/ cellulose microcristalline extraite à partir de ces mêmes déchets. Ces biocomposites ont été préparés par la méthode de dispersion en solution, tout en étudiant l'effet du taux de charge sur leurs propriétés. Deux déchets agricoles disponibles et non valorisés en Algérie, les coquilles d'abricot (CA) et les coquilles de noix (CN) ont été utilisés pour la préparation de la cellulose microcristalline et des biocomposites. La cellulose microcristalline a été extraite avec succès après une série de traitements physicochimique avec un indice de cristallinité de 86,4 et de 80,3 % pour les coquilles de noix et d'abricot, respectivement. Ces traitements effectués ont permis une augmentation du taux d'holocellulose et d' α -cellulose d'environ 25 % et une élimination d'une quantité considérable de lignine. Les propriétés des biocomposites élaborés sont évaluées en fonction de leurs propriétés physiques, mécaniques, thermiques et morphologiques. Les résultats obtenus indiquent une biocompatibilité entre la charge et le PLA, une augmentation de l'indice de fluidité et une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des biocomposites en fonction de la nature et du taux de la charge cellulosique. Les tests de biodégradation ont montré que les biocomposites chargés par CA et CN sont résistants à la dégradation, tandis que les biocomposites à base de cellulose microcristalline sont biodégradables. Le composite chargé à 7 % CMN montre une perte de masse estimée de 38 % contre une perte de masse de 12 % pour le PLA non chargé, après 12 mois d'enfouissement.

Mots clés : acide poly lactique (PLA), déchets agricoles, cellulose microcristalline, biocomposites, propriétés mécaniques, propriétés thermique, biodégradation.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à Ceux qui me sont chers :

Mon cher époux qui m'a aidé au besoin et qui m'a beaucoup encouragé, par ses conseils avisés, pour bien achever ma thèse.

A la mémoire de ma mère, que Dieu lui réserve une place méritée en son vaste Paradis.

Mon père et son épouse qui m'ont toujours encouragé, pour aller le plus loin possible dans mes études. Que Dieu leur donne santé et longue vie.

Ma petite princesse Dania.

Mes deux frères Yacine, Sid Ali et ma petite sœur Ines.

A mes beaux-parents.

A toute ma Famille.

Yasmine

Remerciements

Au terme de ce projet, je tiens à remercier Dieu qui ma donné la force, la volanté et la détermination d'achever ce modeste travail réalisé au laboratoire des sciences et techniques de l'environnement (LSTE) de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP).

Je tiens tout d'abord à exprimer ma reconnaissance et ma profonde gratitude à Madame BELHANECHÉ-BENSEMRA Naima professeur au département de génie de l'environnement à L'ENP, pour avoir dirigé mes travaux de recherche, pour sa disponibilité, sa compréhension et son soutien qui ont été déterminant pour l'aboutissement de ce projet de thèse.


Mes remerciements s'adressent également à Monsieur SAFIDINE Zitouni, maitre de conférence classe A (MCA) à L'Ecole Militaire Polytechnique (EMP) pour avoir accepté de codiriger ce travail.

Je remercie monsieur le professeur NAMANE Abdelkader de l'ENP d'avoir accepté de présider ce jury. Je remercie également Madame MOKRANE Hind, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Kouba, Monsieur BENALIOUCHE Fouad, professeur à l'EMP, Monsieur BALOUL Hakim, maitre de conférence classe A (MCA) à l'université de Boumerdes et Monsieur KERCHICH Yacine, maitre de conférence classe A (MCA) à l'ENP qui ont bien voulu mobiliser leur temps et leurs compétences pour examiner ce travail. Je remercie également monsieur BELOUADAH Zoheyr, maitre de conférence classe A (MCA) à l'ENP d'avoir accepté l'invitation à faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont aux personnels du département de génie de l'environnement et du département classes préparatoires de l'ENP.

J'adresse mes remerciements les plus sincères au Professeur Rachid MAHMOUD pour son soutien et ses conseils. Je tiens à remercier tout particulièrement Mr BELKHIRI Samir pour les caractérisations par DRX.

Mes remerciements sont adressés également à ma collègue Mlle Z. KAHLERRAS et mon mari H. ZEGHIOUD pour leurs aides dans la caractérisation par spectroscopie IR-FT et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.



Je tiens à remercier mes collègues du laboratoire avec lesquelles j'ai passé d'agréables moments durant ces six années d'inscription en doctorat Razika, Amal, Zineb, Zineb, Soumia, Soumia, Sana, Nour El Houda, Hamida et Hassiba.

Production Scientifique

Publication Internationale

Y. Mahmoud, Z. Safidine, N. Belhaneche-Bensemra, (2021). Characterization of microcrystalline cellulose extracted from walnut and apricots shells by alkaline treatment, Journal of the Serbian Chemical Society, 86, 521-532. <https://doi.org/10.2298/JSC200806011M>

SOMMAIRE

Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE 20

CHAPITRE I: FIBRES NATURELLES LIGNO-CELLULOSIQUES

I.1.	INTRODUCTION	24
I.2.	Composition chimique des fibres ligno-cellulosiques.....	25
I.2.1.	La cellulose	26
I.2.2.	Les hémicelluloses	28
I.2.3.	La lignine	29
I.3.	Structure et morphologie des fibres ligno-cellulosiques	30
I.4.	Classification et source des fibres naturelles.....	31
I.5.	Propriétés des fibres naturelles	33
I.6.	Méthodes d'extraction des fibres cellulosiques.....	34
I.6.1.	L'extraction par rouissage microbiologique	35
I.6.2.	L'extraction par rouissage enzymatique	36
I.6.3.	L'extraction par rouissage mécanique	36
I.6.4.	L'extraction par rouissage physique	38
I.6.4.1.	L'extraction par explosion à la vapeur	38
I.6.4.2.	Le traitement par le plasma froid.....	39
I.6.4.3.	Les traitements thermiques	39
I.6.5.	L'extraction par rouissage chimique	40
I.7.	Modification de la surface des fibres cellulosiques.....	42
I.7.1.	Traitements physiques.....	42
I.7.1.1.	Traitement corona	42
I.7.1.2.	Traitement par irradiation Ultra-Violette.....	43
I.7.1.3.	Traitement aux rayons gamma.....	44
I.7.2.	Traitements chimiques des fibres	44
I.7.2.1.	Traitement alcalin	44
I.7.2.2.	Traitement aux silanes	45
I.7.2.3.	Traitement par acétylation	46
I.7.2.4.	Traitement à l'anhydride maléique.....	47
I.7.2.5.	Traitement au peroxyde	48

SOMMAIRE

I.7.2.6.	Traitement au chlorite de sodium	49
I.7.2.7.	Traitement par acrylation	50
I.7.2.8.	Traitement par benzylation	51
I.7.2.9.	Traitement à l'isocyanate	52
I.7.2.10.	Traitement au permanganate	52
I.8.	Conclusion	53

CHAPITRE II: ACIDE POLY LACTIQUE ET COMPOSITES PLA / FIBRES CELLULOSIQUES

II.1.	Introduction	56
II.2.	Synthèse de l'acide poly lactique	57
II.2.1.	La polycondensation directe	58
II.2.2.	La polymérisation par ouverture de cycles	58
II.3.	Propriétés de l'acide poly(lactique)	60
II.3.1.	Propriétés thermiques	61
II.3.2.	Propriétés mécaniques	62
II.3.3.	Solubilité du PLA	62
II.3.4.	Biodégradation du PLA	63
II.4.	Voies de modification du PLA	65
II.5.	Composites PLA/ fibres naturelles	67
II.5.1.	Méthodes de préparation des composites PLA/fibres cellulosiques	67
II.5.2.	Propriétés des composites	69
II.5.2.1.	Propriétés physiques	69
II.5.2.2.	Propriétés mécaniques	70
II.5.2.3.	Propriétés thermiques	72
II.5.3.	Biodégradation des composites PLA/fibres	73
II.6.	Conclusion	75

CHAPITRE III: PRODUITS CHIMIQUES ET PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

III.1.	Produits utilisés	78
III.2.	Traitements chimiques des coquilles de noix et d'abricot	78
III.3.	Caractérisation des fibres avant et après traitement chimique	79
III.3.1.	Caractérisation chimique	79
III.3.1.1.	Détermination du taux d'extractif selon la norme T 204 cm-97	80
III.3.1.2.	Détermination du taux de lignine selon la norme TAPPI T222 om-88	80
III.3.1.3.	Détermination du taux d'holocellulose, d'hémicellulose et de cellulose selon la norme TAPPI T203 cm-99	80

SOMMAIRE

III.3.2.	Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier	82
III.3.3.	Caractérisation par microscope optique	82
III.3.4.	Caractérisation par spectroscopie Raman.....	82
III.3.5.	Caractérisation par microscope électronique à balayage.....	83
III.3.6.	Caractérisation par diffraction aux rayons x	83
III.3.7.	Caractérisation par analyse thermogravimétrique	83
III.4.	Préparation des plaques composites à base de PLA	83
III.5.	Méthodes de caractérisations des biocomposites.....	84
III.5.1.	Analyse spectroscopique infra rouge à transformée de Fourier (IRTF).....	84
III.5.2.	Essai de traction.....	84
III.5.3.	Indice de fluidité.....	84
III.5.4.	Caractérisation par microscope optique	84
III.5.5.	Détermination du taux d'humidité des composites	85
III.5.6.	Test d'absorption d'eau des composites.....	85
III.5.7.	Analyse thermogravimétrique	85
III.5.8.	Calorimétrie différentielle à balayage	85
III.6.	Viellissement accéléré des biocomposites.....	86
III.7.	Enfouissement dans le sol des biocomposites	86

CHAPITRE IV: CARACTÉRISATION DE LA CELLULOSE DES COQUILLES DE NOIX ET D'ABRICOT AVANT ET APRÈS TRAITEMENT CHIMIQUE

IV.1.	Introduction.....	89
IV.2.	Composition chimique.....	90
IV.3.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier en mode ATR 91	
IV.4.	Caractérisation par microscopie optique.....	92
IV.5.	Caractérisation par spectroscopie Raman	94
IV.6.	Analyse par diffraction des rayons X.....	97
IV.7.	Caractérisation par microscope électronique à balayage	98
IV.8.	Analyse de la stabilité thermique	99
IV.9.	Conclusion	101

CHAPITRE V: CARACTÉRISATION DES BIOCOMPOSITES À BASE DE PLA ET DE CELLULOSE OU MICRO CELLULOSE EXTRAITES DES COQUILLES DE NOIX ET D'ABRICOT

V.1.	Introduction	104
V.2.	Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	105

SOMMAIRE

V.3. Evolution des propriétés en traction	108
V.4. Evolution de l'indice de fluidité	111
V.5. Evolution du taux d'humidité des composites.....	112
V.6. Evolution de l'absorption d'eau des composites	113
V.7. Analyse thermogravimétrique	114
V.8. Analyse calorimétrie différentielle à balayage	118
V.9. Analyse par microscopie optique	123
V.10. Etude du vieillissement accéléré dans l'enceinte climatique.....	126
V.10.1. Evolution de la perte de masse	126
V.10.2. Evolution du taux d'humidité.....	127
V.10.3. Evolution du taux d'absorption d'eau	128
V.10.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge	130
V.11. Etude de la biodégradabilité des biocomposites par enfouissement dans le sol.....	133
V.11.1. Evolution de la perte de masse	133
V.11.2. Analyse par microscopie optique	135
CONCLUSION GENERALE.....	144
PERSPECTIVES.....	147
Références	149

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Classification et sous-classification des fibres.....	24
Figure I.2: Représentation schématique de l'organisation de la matière ligno-cellulosique.	25
Figure I.3: Représentation schématique de la molécule de cellulose.	27
Figure I.4: Les zones cristallines et amorphes d'une microfibrille.....	27
Figure I.5: Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose.....	27
Figure I.6: La hiérarchie structurale d'une fibre cellulosique.	28
Figure I.7: Principaux glucides constituant les hémicelluloses.	29
Figure I.8: Motifs élémentaires de la composition de la lignine.	30
Figure I.9: Observations multi échelles de la structure des fibres de bois.....	31
Figure I.10: Techniques d'extraction des fibres cellulosiques.....	35
Figure I.11: Matériel utilisé pour l'extraction mécanique des fibres traditionnellement (a) appareil à teiller (b) peigne.	36
Figure I.12: Décorticage automatique par (a) martelage (b) broyage à rouleaux.....	37
Figure I.13: Alcalinisation des fibres cellulosiques par l'hydroxyde de sodium.....	44
Figure I.14: La réaction entre le silane et les groupements hydroxyles des fibres végétales.	45
Figure I.15: Réaction d'acétylation (a) avec et (b) sans catalyseur.	47
Figure I.16: Réaction entre l'anhydride maléique greffé au polypropylène et la fibre cellulosique	48
Figure I.17: Oxydation de la cellulose par les peroxydes.....	49
Figure I.18: Modification chimique des fibres cellulosiques par l'acide acrylique.	50
Figure I.19: Modification chimique des fibres cellulosiques par l'acrylonitrile.	51
Figure I.20: Modification chimique des fibres cellulosiques par le chlorure de benzoyle.	52
Figure I.21: Réaction des fibres cellulosiques par les radicaux d'isocyanates.....	52
Figure I.22: Réaction secondaire entre le permanganate de potassium et les fibres cellulosiques.	53
Figure II.1: Méthodes de synthèse de PLA par voie chimique.	57
Figure II.2: La production du PLA via le prépolymère et le lactide.	59
Figure II.3: Les trois formes isomériques du lactide.	59
Figure II.4: (a) Organigramme du mécanisme de biodégradation des polymères biodégradables (b) Hydrolyse catalysée par acide du PLA	64

Liste des Figures

Figure IV.1: Spectres IR-TF des coquilles de noix (1) et d'abricot (2) avant et après traitement chimique.....	91
Figure IV.2: Images obtenues avec le microscope optique pour : (a) les coquilles de noix (CN) et (b) les coquilles d'abricot (CA) avant traitement, (c) fraction soluble des coquilles de noix dans un milieu alcalin ACN et (d) fraction soluble des coquilles d'abricot dans un milieu alcalin ACA.....	93
Figure IV.3: Images obtenues avec le microscope optique pour la cellulose microcristalline (a) des coquilles de noix (CMN) et (b) des coquilles d'abricot (CMA).....	94
Figure IV.4: Spectres Raman de la cellulose microcristalline des coquilles de noix (a) et d'abricot (b).....	95
Figure IV.5: Morphologies des coquilles de noix et d'abricot obtenues par le microscope optique du Raman avant traitement (CN et CA), après traitement alcalin (CNA et CAA), après blanchiment (CMN et CMA) et fraction soluble dans le milieu alcalin récupère (ACA, ACN), Avec un grossissement de 10×.....	96
Figure IV.6: Analyse DRX des coquilles de noix (1) et d'abricot (2) avant et après traitement.....	97
Figure IV.7: Images de microscopie électronique à balayage des surfaces de fibres de noix et d'abricot avant et après traitement (CN, CMN, CA et CMA).....	98
Figure IV.8: Courbes ATG et DTG des fibres cellulosiques CA, CN, CMA et CMN.	99
Figure V.1: Spectres infrarouges du PLA et des biocomposites à base de CA.	105
Figure V.2: Spectres infrarouges du PLA et des biocomposites à base de CN.	106
Figure V.3: Spectres infrarouges du PLA et des biocomposites à base de CMA.	106
Figure V.4: Spectres infrarouges du PLA et des biocomposites à base de CMN.....	107
Figure V.5: Essai de traction des biocomposites préparés à base de PLA.....	109
Figure V.6: Variation des propriétés mécanique des biocomposites préparés à base de PLA.	110
Figure V.7: Variation de l'indice de fluidité à chaud en masse (A) et en volume (B) en fonction de la nature et du taux de charge.....	112
Figure V.8: Evolution de taux d'humidité en fonction du taux et de la nature de la charge. ...	113
Figure V.9: Cinétique d'absorption d'eau pour les composites de PLA chargés avec CA (a), CN (b), CMA (c) et CMN(d).....	114
Figure V.10: Courbes (a) TG et (b) DTG des composites PLA renforcés par CN à différents taux.....	115
Figure V.11: Courbes (a) TG et (b) DTG des composites PLA renforcés par CA à différents taux.....	115

Liste des Figures

Figure V.12: Courbes (a) TG et (b) DTG des composites PLA renforcés par CMN à différents taux.....	115
Figure V.13: Courbes TG et DTG des composites PLA renforcés par CMA à différents taux.	116
Figure V.14: Thermogrammes DSC des échantillons PLA et des composites PLA renforcés par CN obtenus lors du premier et du deuxième cycle de chauffe.	119
Figure V.15: Thermogrammes DSC des échantillons PLA et des composites PLA renforcés par CA obtenus lors du premier et du deuxième cycle de chauffe.	119
Figure V.16: Thermogrammes DSC des échantillons PLA et des composites PLA renforcés par CMN obtenus lors du premier et du deuxième cycle de chauffe.....	120
Figure V.17: Thermogrammes DSC des échantillons PLA et des composites PLA renforcés par CMA obtenus lors du premier et du deuxième cycle de chauffe.....	120
Figure V.18: Image du PLA par microscopie optique (100×).	123
Figure V.19: Images du PLA renforcé par CN et CA à différents taux de charges (2, 4 et 7%) par microscopie (100×).....	125
Figure V.20: Images du PLA renforcé par CMN et CMA à différents taux de charges (4, 7 et 10%) par microscopie optique (100×).....	126
Figure V.21: Evolution de la perte de masse après 600 h de vieillissement du PLA et des biocomposites chargés par CA, CN, CMA et CMN.....	127
Figure V.22: Comparaison du taux d'humidité du PLA et des biocomposites chargés par CA, CN, CMA et CMN avant et après 600 h de vieillissement.....	128
Figure V.23: Cinétique d'absorption d'eau pour les composites de PLA chargés avec CA, CN, CMA et CMN après un vieillissement artificiel de 600 h.	129
Figure V.24: Comparaison des taux d'absorption d'eau du PLA et des biocomposites chargés par CA, CN, CMA et CMN avant et après 600 h de vieillissement.	129
Figure V.25: Spectres infrarouges à transformée de Fourier du PLA avant et après 600 h de vieillissement.	130
Figure V.26: Spectres infrarouges à transformée de Fourier des composites PLA renforcés par CA et CN avant et après 600 h de vieillissement.....	131
Figure V.27: Spectres infrarouges à transformée de Fourier des composites PLA renforcés par CMA et CMN avant et après 600 h de vieillissement.	132
Figure V.28: Cinétiques de la perte de masse des biocomposites lors de l'enfouissement dans le sol.....	134

Liste des Figures

Figure V.29: Images du PLA par microscopie optique (100×) avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol.	136
Figure V.30: Images des composites PLA enforcés par CN à différents taux de charges (2, 4 et 7%) avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol par microscopie optique (100×).....	137
Figure V.31: Images des composites PLA renforcés par CA à différents taux de charges (2, 4 et 7%) avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol par microscopie optique (100×).....	138
Figure V.32: Images des composites PLA renforcés par CMN à différents taux de charges (4, 7 et 10%) avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol par microscopie optique (100×).....	139
Figure V.33: Images des composites PLA renforcés par CMA à différents taux de charges (4, 7 et 10%) avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol par microscopie optique (100×).....	140

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Composition chimique de quelques fibres ligno-cellulosiques.....	26
Tableau I.2: Production annuelle des fibres naturelles cellulosiques et leurs sources	32
Tableau I.3: Propriétés physiques et mécaniques de quelques fibres naturelles.	34
Tableau II.1: Quelques propriétés physico-chimique du PLA	60
Tableau II.2: Propriétés mécanique des composites PLA renforcés par des fibres naturelles... 71	
Tableau II.3: Caractérisation thermique des composites PLA/ fibres naturelles.	73
Tableau II.4: Quelques tests de biodégradabilité effectués sur les composites PLA / fibre cellulosique.....	75
Tableau III.1: Produits chimiques utilisés.....	78
Tableau III.2: Composition du sol utilisé (analyse granulométrique).....	86
Tableau III.3: Caractéristiques du sol utilisé.....	87
Tableau IV.1: Compositions chimique des coquilles de noix et d'abricot traitées et non traitées.	90
Tableau IV.2: Caractéristiques de dégradation des CA, CN, CMA et CMN.....	99
Tableau V.1: Evolution des propriétés mécaniques des biocomposites préparés à base de PLA.	111
Tableau V.2: Données thermogravimétriques du PLA et des biocomposites renforcés par CA, CN, CMA et CMN à différents taux.	117
Tableau V.3: Les résultats obtenus par l'analyse DSC pour le premier et le deuxième chauffage	121

LISTE DES ABREVIATIONS

ΔH_f^0 : Chaleur de fusion du PLA 100% cristallin (J/g).

ΔH_f : Enthalpie de fusion (J/g).

ACA : Coquilles d'abricot solubles en milieu alcalin.

ACN : Coquilles de Noix solubles en milieu alcalin.

AMD : Analyse mécanique dynamique.

ATG : Analyse Thermogravimétrique.

ATM : Analyse thermomécanique.

ATR : Réflexion Totale Atténuée.

CA : Coquilles d'abricot.

CAA : Coquilles d'abricot après traitement alcalin.

CMA : Cellulose microcristalline extraite à partir des coquilles d'abricot.

CMN : Cellulose microcristalline extraite à partir des coquilles de noix.

CN : Coquilles de noix.

CNA : Coquilles de noix après traitement alcalin.

DMF : Diméthyl formamide.

DRX : Diffraction des rayons X.

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage.

DTG : dérivée thermogravimétrique.

I_{200} : Intensité maximale du pic 200.

I_{18} : Intensité du pic à 2θ proche de 18.

ICr : Indice de Cristallinité.

IF : Indice de fluidité à chaud.

IRTF : Infra Rouge à Transformée de Fourier.

M : Masse de l'échantillon après un temps (h) d'immersion (g).

m : Masse sèche de l'échantillon (g).

m₀ : Masse initiale de l'échantillon (g).

m₁ : Fraction pondérale de PLA dans la matrice (g/g).

MAPP : Polypropylène maléaté.

m_c : Masse de la fibre cellulosique (g).

MCC : Cellulose microcristalline.

m_e : Masse de l'extrait séché au four (g).

MEB : Microscope Electronique à Balayage.

Liste des Abreviations

m_n : Masse de échantillon avant séchage (g).

M_o : Masse de l'échantillon avant l'immersion (g).

m_r : Masse sec du résidu vierge (g).

m_s : Masse sèche de l'échantillon (g).

m_t : Masse de l'échantillon prélevé au temps t après séchage (g).

N : Normalité exacte de la solution de sulfate ferreux d'ammonium.

NFC : Nano-fibres de cellulose.

OAL : Oligomères d'acide lactique.

PDLA : Acide poly(D -lactique).

PDLLA : Acide poly(D,L-lactique).

PE : Polyéthylène.

PEG : Polyéthylène glycol.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

PEHD : Polyéthylène haute densité.

PET : Poly (éthylène téréphtalate).

PLA : Acide polylactique.

PLLA : Acide poly(L-lactique).

PP : Polypropylène.

PS : Polystyrène.

ROP : Polymérisation par ouverture du cycle.

T_c : Température de cristallisation (°C).

T_f : Température de fusion (°C).

T_{fin} : Température finale de dégradation (°C).

T_g : Température de transition vitreuse (°C).

TGS : Sulfate de triglycine.

THF : Tétrahydrofurane.

T_i : Température initiale de dégradation (°C).

T_{max} : Température maximale de dégradation (°C).

UV : Ultra-Violet.

V : Volume du filtrat de pulpe utilisé dans l'oxydation (ml).

V_1 : Volume lors du titrage du filtrat (ml).

V_2 : Volume lors du titrage à blanc (ml).

V_3 : Volume du titrage de la solution après précipitation de bêta-cellulose (ml).

V_4 : Volume du titrage à blanc (ml).

Liste des Abreviations

x : Taux de perte de masse (%).

X_c : Degré de cristallinité.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

Au cours de la dernière décennie, les bioplastiques et les plastiques renforcés par des fibres naturelles sont devenus une alternative intéressante pour remplacer les plastiques d'origine fossile, vu tout les problèmes causés par leurs déchets qui se retrouve dans l'environnement. Pour cela, les recherches académiques et industrielles utilisent les déchets générés par l'agriculture afin de développer de nouveaux biocomposites, ayant une bonne stabilité thermique (Saba et al., 2017 ; Satyanarayana et al., 2009), de bonnes propriétés mécaniques (Saba et al., 2017 ; Satyanarayana et al., 2009 ; El Achabya et al., 2018) et un caractère biodégradable (Satyanarayana et al., 2009). Ces déchets agricoles sont constitués de tissu végétal fibreux, principalement composé de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine, considérés comme des bio-polymères, de pectine, de cires, de lipides, de cendres et de composés d'extraction qui peuvent être trouvés comme constituants mineurs (El Achabya et al., 2018). Les fibres de cellulose peuvent être extraites à partir de plusieurs déchets agricoles tels que le bois, le bambou, le lin, le blé (Chen et al., 2011), la coquille d'amande (Maaloul et al., 2017), la tige de maïs (Costa et al., 2015), le sisal (Morán et al., 2008), etc.

L'isolement des fibres de cellulose nécessite l'élimination d'autres composants tels que la lignine, l'hémicellulose et la pectine des fibres naturelles. Plusieurs traitements ont été développés afin de valoriser le composé principal de ces déchets qui est la cellulose sous diverses formes. Les propriétés physico-chimiques finales de la cellulose dépendent considérablement des traitements effectués, de l'origine et de la composition initiale de la matière première. Néanmoins, il existe principalement deux méthodes : la dispersion en milieu fondu et la dispersion en solution afin de préparer les biocomposites. Généralement, la bonne dispersion de la cellulose dans la matrice des polymères améliore leurs propriétés mécaniques et la stabilité thermique (Ugarte et al., 2017). Par conséquent, certains chercheurs ont utilisé la lignine comme agent de couplage pour améliorer l'adhérence entre les fibres de cellulose et la matrice polymère, et pour améliorer la stabilité thermique (Spiridon et al., 2015). Afin de préparer des biocomposites biodégradables avec des propriétés mécaniques et thermiques meilleures que le bio polymère, tout en valorisant certains déchets agricoles non valorisés (coquilles d'abricot et de noix), il est choisi de préparer des biocomposites à base d'un biopolymère, l'acide polylactique (PLA), et des coquilles de noix et d'abricot par la méthode de dispersion en solution.

Rappelons que l'abricot est l'un des fruits les plus utilisés dans l'industrie alimentaire pour la production de jus et de confitures dans le monde. L'abricot est également séché et conservé pour un usage non saisonnier. Le noyau d'abricot est valorisé dans l'industrie cosmétique, mais sa coquille ne l'est pas. D'autre part, les noix sont l'un des fruits secs les plus consommés mais leurs coquilles ne sont pas valorisées. Les coquilles d'abricot et de noix (CA et CN) sont considérées comme des sources de cellulose qui sont très peu valorisées. Il existe très peu de travaux qui ont valorisé les coquilles de noix comme source de cellulose microcristalline ou nanocristalline (Hemmati et al., 2018 ; Zheng et al., 2019 ; Harini et Mohan, 2020) et pas de travaux qui ont valorisé les coquilles d'abricot.

Dans ce présent travail, il est prévu d'extraire la cellulose microcristalline à partir des coquilles de noix et d'abricot notées CMN et CMA, respectivement. Cette cellulose microcristalline est utilisée dans la préparation de biocomposites à base de PLA, d'une part et d'autre part, il est prévu de valoriser les coquilles d'abricot et de noix non traitées (CA et CN) dans la fabrication de biocomposites. Après la préparation de ces biocomposites, leurs propriétés physicochimiques sont comparées avec celles du biopolymère (PLA) non chargé. À la fin de ce travail, l'effet de la nature et du taux de charge sur les propriétés structurales, mécaniques, thermiques, morphologiques et la capacité de biodégradabilité du bio polymère et des biocomposites élaborés est étudié.

La structure et la morphologie de cette cellulose ont été caractérisées par différentes techniques telles que : la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectrométrie Raman, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). La fraction retirée après traitement alcalin a été analysée en utilisant la microscopie optique et la spectroscopie IRTF. Les compositions chimiques des CN et CA et des fractions isolées ont été analysées selon les normes de l'Association technique de l'industrie des pâtes et papiers (TAPPI).

Les propriétés des biocomposites à base du PLA et du PLA non chargé ont été évaluées par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, par l'essai de traction, l'indice de fluidité, la variation du taux d'humidité et de la capacité d'absorption d'eau, l'analyse thermogravimétrique, l'analyse enthalpique différentielle à balayage et par microscope optique en fonction de la nature et du taux de charge.

Par ailleurs, la capacité de biodégradation des biocomposites élaborés et du PLA non chargé a été évaluée par un vieillissement artificiel (accéléré) de 600 h, dans une chambre climatique simulant les conditions environnementales réelles en contrôlant les cycles de température, d'humidité et

d'éclairage. Les échantillons ont été caractérisés par l'analyse spectroscopique infrarouge. La perte de masse et l'évolution du taux d'adsorption d'eau et d'humidité après les 600 h de vieillissement ont été étudiés.

Par ailleurs, les échantillons des biocomposites et du PLA non chargé ont été soumis à un enfouissement dans le sol pendant un an. Leur biodégradation a été suivie par la perte de masse et par la microscopie optique. Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP) avec la collaboration de l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP).

Le présent manuscrit est constitué de cinq grands chapitres :

- Le premier chapitre comporte des généralités sur les fibres naturelles ligno-cellulosiques et les méthodes d'extraction et de modification de la surface des fibres cellulosiques fréquemment utilisées.
- Le deuxième chapitre présente des généralités sur l'acide poly lactique (PLA), les biocomposites PLA / fibres cellulosiques, leurs propriétés et leurs méthodes de préparation.
- Le troisième chapitre traite la méthodologie expérimentale, les méthodes de traitement des charges cellulosique, la méthode de préparation des biocomposites, les différentes méthodes de caractérisation utilisées soit pour caractériser les charges cellulosiques ou bien les biocomposites élaborés.
- Le quatrième chapitre regroupe l'ensembles des résultats obtenus après la caractérisation des charges cellulosiques.
- Le cinquième chapitre regroupe l'ensembles des résultats expérimentaux obtenus après caractérisation des biocomposites ainsi que leurs interprétations et l'étude de leurs capacités de biodégradation.
- Enfin, une conclusion générale est donnée.

Chapitre I :

Fibres Naturelles Ligno-Cellulosiques

Chapitre I: Fibres naturelles ligno-cellulosiques

I.1. INTRODUCTION

Les fibres naturelles sont considérées comme des matériaux alternatifs ayant un potentiel pour l'industrie des composites en raison de leur flexibilité, caractère écologique, faible coût, capacité de renouvellement et leur disponibilité locale, en rapport aux fibres synthétiques. Les fibres naturelles peuvent être soit d'origine minérale comme l'amiante ou animale comme la soie et la laine ou bien des fibres cellulosiques comme le bois. Néanmoins, ces fibres peuvent être obtenues à partir de diverses sources autres que le bois (Mohanty et al., 2002). Ces fibres cellulosiques peuvent être extraites à partir de diverses sources végétales (coton, feuilles de palmier, feuilles d'ananas, le chanvre, la noix de coco, le bambou, le kénaf, le doum, les pailles de blé, ...) (Mansour et al., 2018 ; Vijay et al., 2019), d'algues marines (algues rouges, vertes, grises, ...) (Iwamoto et al., 2011), animaux marins (Tuniciers) (Chen et al., 2016) ou bien de sources bactériennes (George et al., 2011 ; Li et al., 2018). La **Figure I.1** donne une brève illustration des types de fibres disponibles en fonction de leurs sources.

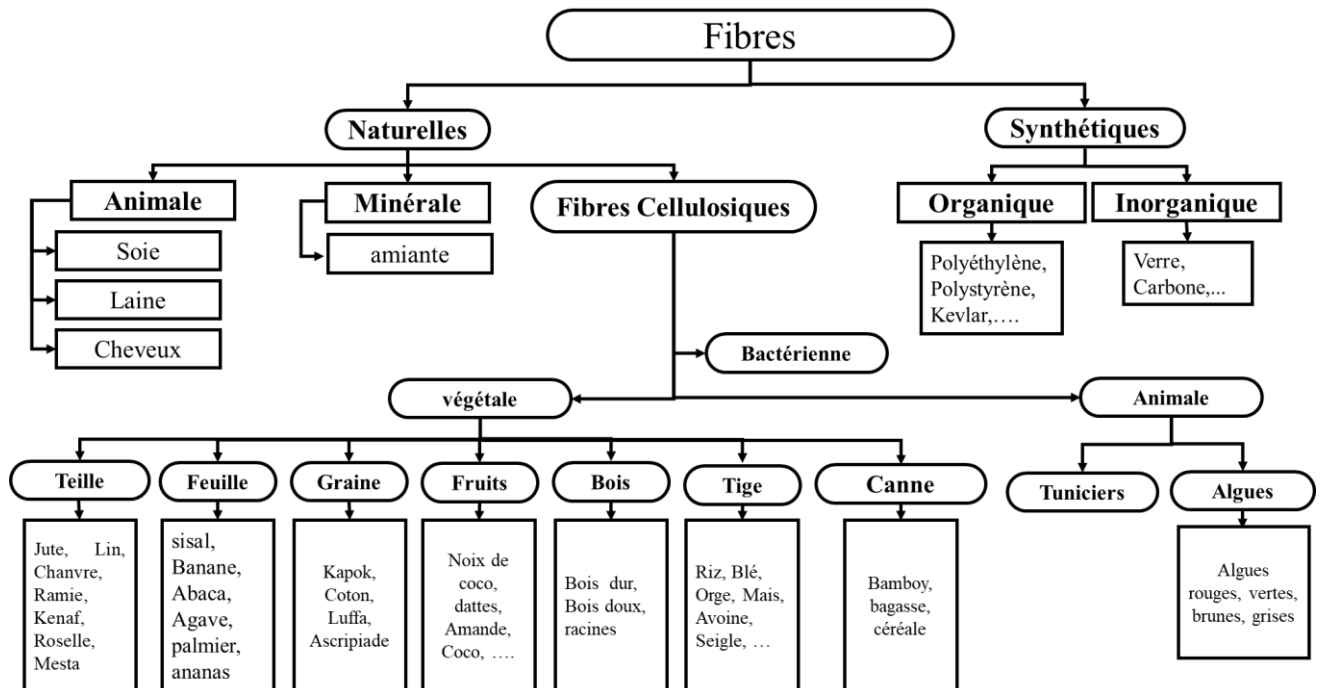


Figure I.1 : Classification et sous-classification des fibres.
(Asim et al., 2015 ; Saba et al., 2014)

En général, les fibres naturelles cellulosiques sont considérées comme renouvelables et durables (Faruk et al., 2012). Des efforts de recherche accrus ont été déployés ces dernières années pour améliorer l'utilisation des fibres naturelles à base de plantes, en raison des préoccupations environnementales et de durabilité (Faruk et al., 2013 ; Majeed et al., 2013).

I.2. Composition chimique des fibres ligno-cellulosiques

Les fibres végétales ou les matières ligno-cellulosiques peuvent être décrites comme des composites où les fibres de cellulose jouent le rôle de renfort dans une matrice. À l'exception du coton, la composition chimique, ainsi que la structure des fibres végétales, sont assez compliquées. À l'échelle microscopique, chaque couche de la paroi cellulaire de toutes les fibres cellulosiques est principalement composée de cellulose, d'hémicelluloses, de lignine, de cires et de plusieurs composés solubles dans l'eau (Summerscales et al., 2010). La **Figure I.2** résume l'organisation et la composition chimique des fibres ligno-cellulosiques. La cellulose est le composant le plus important. La lignine et d'autres substances non cellulosiques sont associées aux parois cellulaires et leur présence modifie les propriétés finales de la fibre. De plus, les composants de la lignine et de l'hémicellulose assurent une fonction structurelle et protectrice à la plante (Meshram et Palit, 2013 ; Deyholos et Potter, 2014). En outre, la présence de graisses et de revêtements de cire sert de barrière à l'eau et aux insectes. Néanmoins, la fraction mineure de la pectine constituée d'hétéropolysaccharides altère les propriétés mécaniques et la flexibilité des fibres (Kalia et al., 2013). La composition chimique des fibres dépend de leur nature, de leur origine, ainsi que des conditions environnementales et de croissance de la plante (Kabir et al., 2012). En moyenne, la matière ligno-cellulosique contient 40-60 % de cellulose, 20-40 % d'hémicelluloses et 15-30 % de lignine (Satyanarayana et al., 2009).

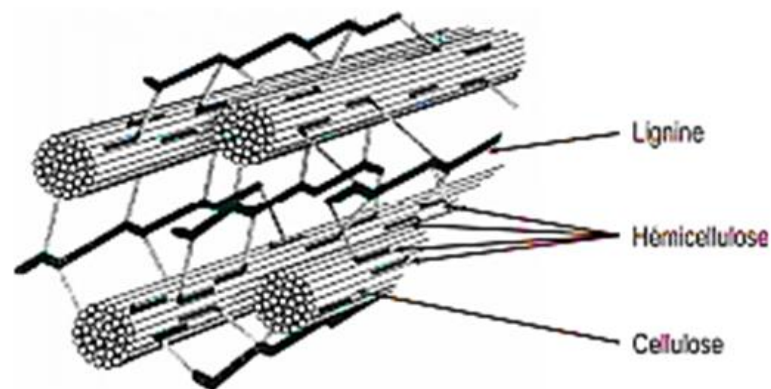


Figure I.2: Représentation schématique de l'organisation de la matière ligno-cellulosique. (Berlioz, 2007)

Généralement, les composants non cellulotiques ne peuvent pas être complètement éliminés des fibres, en raison du coût prohibitif des procédés d'extractions. La quantité de cellulose dans une fibre donnée définit sa résistance et sa rigidité, qui sont fournies par les liaisons hydrogènes et autres liaisons présentes dans la cellulose (Thakur et Singha, 2010). La structure interne complexe des fibres libérales est généralement soumise à un processus de rouissage, également appelé processus de dégomme, afin d'isoler les faisceaux de fibres en fibres élémentaires individuelles. Dans le processus de rouissage, les fibres élémentaires ainsi que les matériaux non cellulotiques sont détachées et ensuite séparées des autres tissus de la tige comprenant des hémicelluloses, de la lignine et de la pectine (Amel et al., 2013). La capacité des fibres végétales à absorber l'humidité de l'atmosphère en quantités relativement importantes est attribuée au caractère hygroscopique de la cellulose. Le **Tableau I.1** présente la composition chimique et la quantité d'humidité adsorbée de quelques fibres ligno-cellulosiques.

Tableau I.1: Composition chimique de quelques fibres ligno-cellulosiques.

Fibres	Cellulose (%)	Hémicellulose (%)	Lignine (%)	Pectine (%)	Humidité (%)	Cire (%)	Référence
Lin	71	18.6 - 20.6	2.2	2.3	8.0 - 12.0	1.7	Gurunathan et al., 2015
Chauvre	70 - 74	17.9 - 22.4	3.7 - 5.7	0.9	6.2 - 12.0	0.8	Gurunathan et al., 2015
sisal	66 - 78	10.0 - 14.0	10.0 - 14.0	10	10.0 - 22.0	2	Gurunathan et al., 2015
Kenaf	45 - 57	21.5	8.0 - 13.0	3.0 - 5.0	/	/	Gurunathan et al., 2015
Ramie	68.6 - 76.2	13.1 - 16.7	0.6 - 0.7	1.9	7.5 - 17.0	0.3	Thakur et al., 2014
Ananas	70-80	18.8	12.7	1.1-1.2	11.8	3.2-4.2	Thakur et al., 2014
Henequen	77.6	4.0 - 8.0	13.1	/	/	/	Thakur et al., 2014
Banane	63-64	10	5	/	10.0 - 12.0	/	Khalil et al., 2012
Bomboo	73.83	12.49	10.15	/	3.16	/	Khalil et al., 2012
Abaca	56.0 - 63.0	/	12.0 - 13.1	1	5.0 - 10.0	/	Asim et al., 2015
Coton	85.0 - 90.0	5.7	/	0 - 1.0	7.75 - 8.5	0.6	Asim et al., 2015
Coco	32.0 - 43.0	0.15-0,25	40.0 - 45.0	3.0 - 4.0	8	/	Faruk et al., 2012
Jute	61.0 - 71.5	13.6 - 20.4	12.0 - 13.0	0.2	12.5 - 13.7	0.5	Faruk et al., 2012,
Bagasse	55.2	16.8	25.3	/	8.8	/	Faruk et al., 2012
Curaua	73.6	9.9	7.5	/	/	/	Faruk et al., 2012
Ecale de riz	35-45	19-2.5	20	/	/	14-17	Faruk et al., 2012
Paille de riz	41-57	33	8.0-19.0	/	6.5	8-35	Faruk et al., 2012

I.2.1. La cellulose

La cellulose est le bio polymère le plus abondant dans la nature. C'est le composant majeur des fibres végétales et presque unique dans le coton et dans les fibres textiles du type lin, chanvre, jute et ramie. Elle assure la protection et le soutien dans les organismes végétaux. D'un point de vue chimique, la cellulose est une macromolécule constituée par une très longue chaîne stéréorégulière composée de maillons de glucose $C_6H_{12}O_6$. Le motif de répétition est le dimère cellobiose. Le

nombre de motifs de répétition ou le degré de polymérisation varie suivant l'origine de la cellulose. La **Figure I.3** montre la structure chimique de la cellulose.

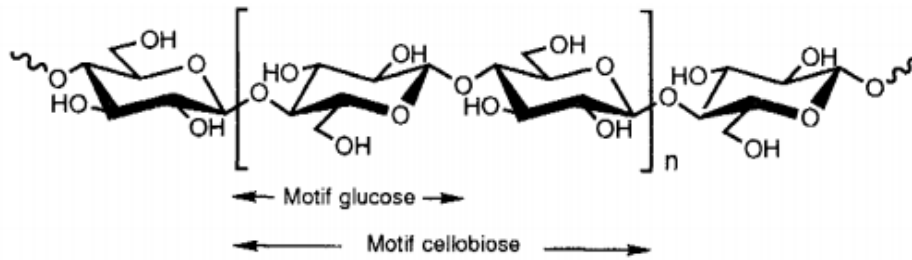


Figure I.3: Représentation schématique de la molécule de cellulose. (Siqueira et al., 2010)

Les macromolécules de cellulose sont assemblées en microfibrilles dont l'agrégation constitue la fibre. Au long des microfibrilles, on retrouve une structure partiellement cristalline, une zone cristalline ordonnée et une zone amorphe totalement désordonnée, comme schématisé dans la **Figure I.4**. Dans la zone cristalline, les chaînes cellulosiques sont disposées parallèlement les unes aux autres, liées par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires, qui développent de fortes interactions. La **Figure I.5** montre la disposition de ces liaisons au sein de la fibre de cellulose. Ces interactions assurent l'essentiel de la cohésion tout en empêchant la pénétration des réactifs.

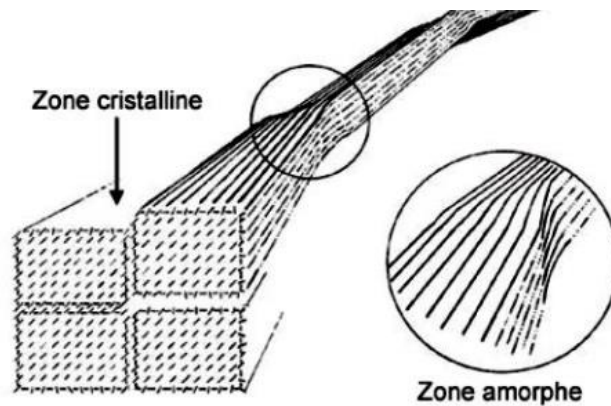


Figure I.4: Les zones cristallines et amorphes d'une microfibrille. (Rowland et Roberts, 1972)

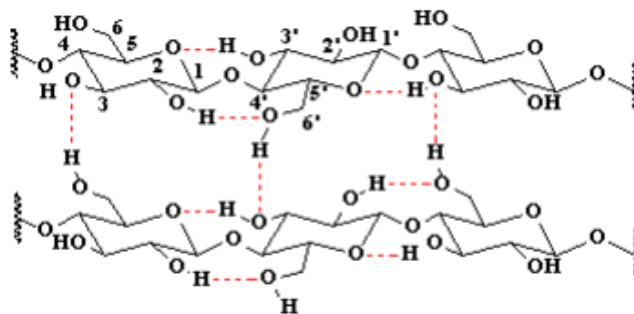


Figure I.5: Liaisons hydrogène inter et intramoléculaires au sein de la fibre de cellulose. (Reginaldo et al., 2007)

Suivant l'organisation des chaînes moléculaires, on distingue deux types de cellulose, la cellulose native type I et la cellulose régénérée de type II.

La cellulose native existe en quantité très abondante dans la nature, on la retrouve sous deux formes, à savoir la cellulose I_α et la cellulose I_β . La cellulose I_α prédomine dans la structure des algues et des bactéries et la cellulose I_β se retrouve dans les animaux et la plupart des plantes. La structure du cristal dans la cellulose I_α est triclinique et celle de la cellulose I_β est monoclinique (French, 2014). Les chaînes de polymères qui la constituent sont parallèles, toutes les extrémités alcools se retrouvent du même côté et les aldéhydes de l'autre. La cellulose régénérée provient du traitement chimique de la cellulose native par de la soude suivie d'un séchage. En fait, la structure semi-cristalline de la cellulose native évolue et forme d'autres structures allomorphes. Des traitements chimiques permettent de passer d'une structure à une autre (Figure I.6) (Preston et al., 1948).

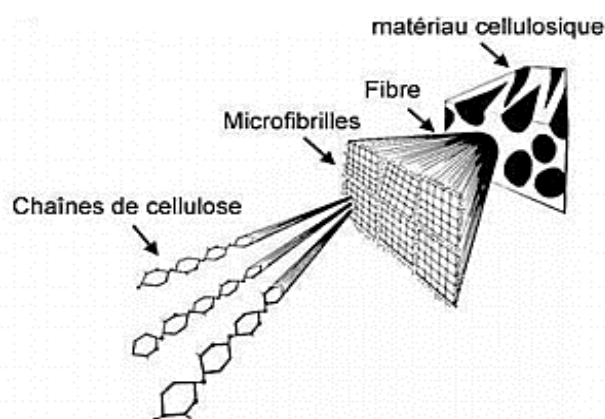


Figure I.6: La hiérarchie structurale d'une fibre cellulosique. (Marchessault et Sundararajan, 1983)

I.2.2. Les hémicelluloses

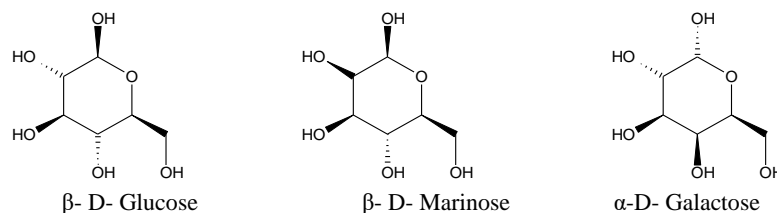
Les hémicelluloses sont des biopolymères de la famille des polysaccharides présents dans la paroi des cellules végétales. Elles représentent 25% de la composition du bois. Elles jouent un rôle fondamental dans le maintien de l'architecture pariétale organisée en liant la cellulose et la lignine entre elles (Gandini et Belgacem, 2002). Elles sont liées à la cellulose par des liaisons hydrogènes et à la lignine par des liaisons covalentes. Elles recouvrent les pores de la structure cellulosique (Scallan et Tigerström, 1992). Elles sont solubles dans l'eau et peuvent être extraites des parois végétales par une solution alcaline.

On distingue deux catégories d'hémicelluloses, leurs structures dépendent de l'espèce végétale (type cellulaire, localisation dans la paroi ou bien encore âge des tissus) (Fengel et al., 1984 ; Shimizu, 1991 ; Mazumdar, 1995). La première catégorie regroupe les hémicelluloses

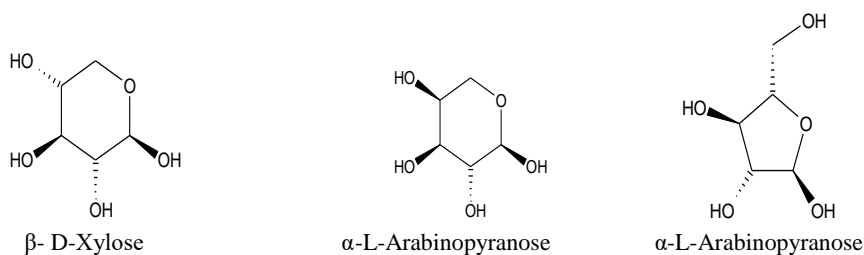
pratiquement linéaires, de masses molaires élevées et avec peu ou pas de groupements carboxyliques. Les hémicelluloses de la catégorie B, caractérisées par des structures ramifiées, de plus faible masse molaire et avec une teneur plus forte en fonctions carboxyliques, restent en solution lors de la neutralisation.

On distingue une grande variété d'hémicelluloses dont l'unité monomère est un sucre, représenté sur la **Figure I.7**. La xylose est l'ose le plus représenté, mais l'acide galacturonique est aussi souvent présent ([Bledzki et Gassan, 1999](#)).

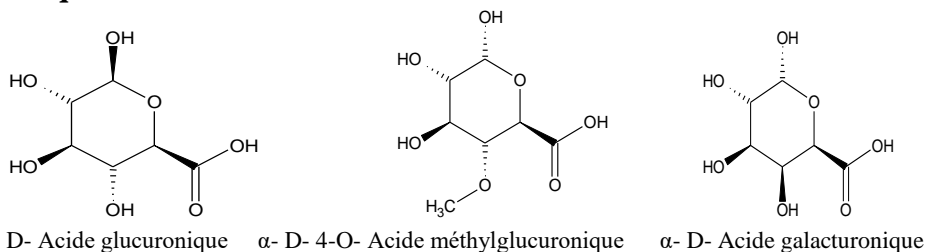
Hexoses



Pentoses



Acides hexuroniques



Deoxy-hexoses

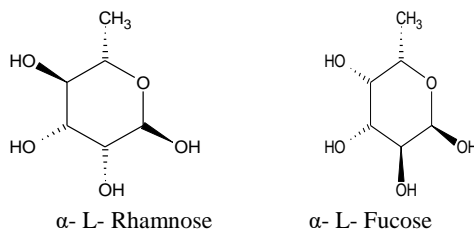


Figure I.7: Principaux glucides constituant les hémicelluloses. ([Ragoubi, 2010](#))

I.2.3. La lignine

La lignine est considérée comme la deuxième macromolécule la plus abondante dans la nature après la cellulose. Sa proportion dans le bois varie entre 15 et 30%. C'est un polymère

tridimensionnel, amorphe, non hydrolysable résultant de la polymérisation radicalaire des composés aliphatiques et aromatiques. La **Figure I.8** montre les motifs élémentaires de la lignine. On ne peut pas de ce fait leur attribuer une structure moléculaire définie car la structure dépend également de l'espèce végétale ([Chakar et Ragauskas, 2004](#)).

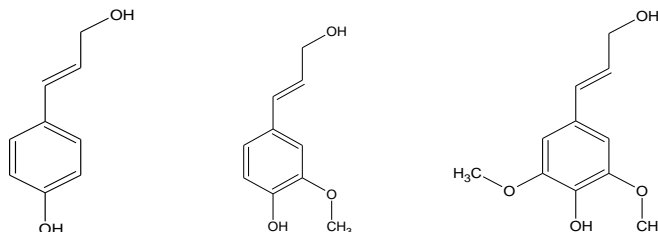


Figure I.8: Motifs élémentaires de la composition de la lignine. ([Couhert, 2007](#))

Elle est responsable de la résistance mécanique des parois cellulaires et elle sert d'agent complexant pour les minéraux et aide à la conservation de l'humidité dans les plantes. Peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires ([Couhert, 2007](#) ; [Ragoubi, 2010](#)).

Les propriétés physiques et chimiques de la lignine sont étroitement liées aux méthodes d'obtention, car elle est facilement modifiée par des composés chimiques. La lignine n'a pas de point de fusion, elle se ramollit entre 100 et 200 °C. Elle se décompose à partir de 270 °C. Comme pour tous les polymères, la température de transition vitreuse de la lignine est affectée par la présence de petites molécules d'eau et par sa structure ([Babacar, 2008](#)).

La lignine trouve des applications dans les adhésifs, la production d'énergie et elle trouve une valorisation dans la production de vanilline, des arômes et de l'acide vanillique par oxydation à l'ozone...etc.

I.3. Structure et morphologie des fibres ligno-cellulosiques

D'un point de vue structurel, les fibres ligno-cellulosiques ont des parois cellulaires organisées en forme de faisceaux stratifiés et de tube. La paroi cellulaire est classée en parois primaire et secondaire, tandis que la paroi secondaire est en outre classée en couches S1, S2 et S3 ([Hughes, 2012](#) ; [George et al., 2014](#)). La cellulose est une biomasse naturelle organisée en fibres élémentaires constituées d'unités de glucose. Les groupes hydroxyles que constituent les unités de glucose forment des liaisons hydrogènes avec l'oxygène des molécules adjacentes. Ce réseau de liaisons hydrogènes stabilise latéralement les molécules de cellulose et s'auto-assemble en un long faisceau filaire de domaines de tassement cristallin agrégés et ordonnés, reliés par des

domaines amorphes désordonnés à une échelle nanométrique (Fernandes et al., 2011 ; Qu et al., 2010). En outre, chaque unité de fibre élémentaire est composée d'environ 36 molécules de cellulose. Environ 10 à 50 fibres élémentaires agrégées sont réunies avec l'hémicellulose dans une biomasse plus grande appelée microfibre de cellulose. Les microfibrilles de cellulose ont un diamètre compris entre 10 et 100 nm et une longueur en microns (Habibi et al., 2010 ; Siro et Plackett, 2010). Les microfibrilles de celluloses assemblées dans une structure de matrice, composée de lignine, d'hémicellulose, de pectine et de pigments pour former les fibres cellulosiques (Siqueira et al., 2010). Le schéma de l'organisation des fibres cellulosiques est présenté à la **Figure I.9**.

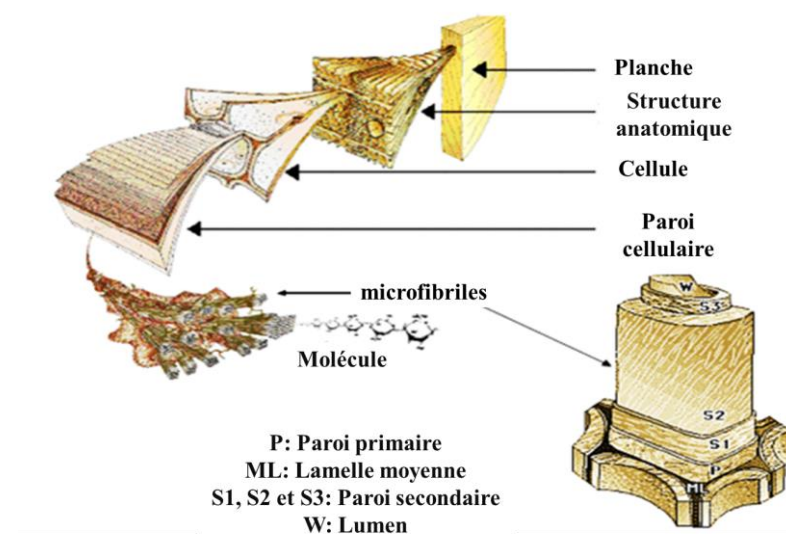


Figure I.9: Observations multi échelles de la structure des fibres de bois. (Thi, 2017)

I.4. Classification et source des fibres naturelles

Les plantes utilisées pour produire des fibres naturelles sont divisées en primaires et secondaires, en fonction de leur utilisation. Les plantes primaires sont celles qui sont cultivées spécialement pour leurs fibres, telles que le coton, le jute, le java-kapok, le chanvre, le kénaf et le sisal, tandis que les plantes secondaires sont celles dans lesquelles les fibres sont produites en tant que sous-produits, telles que la banane, la noix de coco, l'ananas et le palmier à huile (Jawaid et Khalil, 2011). Les fibres végétales non ligneuses ont été classées pour avoir sept types de fibres cellulosiques (**Figure I.1**) : on distingue les fibres libériennes, les fibres de pailles, de feuilles, de graines, de fruits, d'herbes et de roseaux. Les fibres de pailles proviennent de ressources telles que le maïs, le blé et la coque de riz. Elles se caractérisent par une résistance et une rigidité relativement élevée, une faible densité et une capacité de renouvellement (Pervaiz et Sain, 2003). Les matériaux composites issus de ces fibres sont utilisés dans les matériaux de construction résidentiels,

notamment les panneaux de terrasse. Les fibres libériennes sont des fibres dérivées des cellules extérieures des tiges de diverses plantes. Elles ont des propriétés spécifiques en termes de poids, supérieures aux propriétés correspondantes des renforcements en fibres de verre et perçues comme une option respectueuse de l'environnement (Summerscales et al., 2010). L'abaca (Shibata et al., 2003), le lin (Bledzki et al., 2010 ; Oksman et al., 2003), le chanvre (Mohanty et al., 2002), le jute (Plackett et al., 2003) et le kénaf (Wong et al., 2002 ; Nishino et al., 2003) sont des exemples de fibres libériennes. Ce type de fibres joue un rôle important dans l'adhérence à la matrice et améliore ainsi les paramètres mécaniques (Bledzki et al., 2010). Le lin, le jute et le chanvre sont utilisés dans les panneaux composites à matrice thermoplastique pour les structures internes de l'industrie automobile (Brahim et Cheikh, 2007). Le chanvre est utilisé pour préparer des composés de moulage en feuille destinés à la construction. Les sources principales identifiées de fibres à base de feuilles sont le sisal (Li et al., 2000), la feuille d'ananas (Arib et al., 2004), de l'henequen (Herrera-Franco et Valadez-González, 2005), du Vakka (Rao et al., 2010), des palmiers (Abu-Sharkh et Hamid, 2004). Le principal inconvénient de l'utilisation des fibres cellulosiques est leur caractère hydrophile, ce qui entraîne des difficultés d'adhésion avec les matrices polymériques hydrophobes (Arib et al., 2004 ; Mohanty et al., 2006 ; Wang et al., 2005). Divers exemples de fibres de fruits sont disponibles tels que la fibre de coco (Barbosa et al., 2010), de la noix de coco (Brahmakumar et al., 2005), des dattes (Alsewailam et Binkhder, 2010), du palmier à huile (Jawaid et Khalil, 2011), amandes ..., et de graines telles que le coton, la luffa et le kapok. Ce type de fibres sont principalement utilisées dans des applications non structurelles. Les fibres extraites à partir des roseaux tels que le bambou (Chattopadhyay et al., 2010 ; Jiang et al., 2010), la bagasse de canne à sucre sont de ressources similaires. Le **Tableau I.2** montre la production annuelle de quelques fibres cellulosiques et de leurs types (Asim et al., 2015).

Tableau I.2: Production mondiale annuelle des fibres naturelles cellulosiques et leurs sources. (Thakur et al., 2014)

Fibres	Production mondiale (10 ³ Tonnes)	Type	Fibres	Production mondiale (10 ³ Tonnes)	Type
Abaca	70	Feuille	Chanvre	215	Libérienne
Bomboo	10000	Roseau	Jute	2500	Libérienne
Banane	200	Feuille	Kenaf	770	Libérienne
Noix de coco	100	Fruit	Ananas	Abondant	Feuille
Cotton	18500	Graine	Carua	/	Feuille
Lin	810	Libérienne	Palmier à l'huile	Abondant	Fruit
Palmier	Abondant	Feuille/fruit	Paille de riz	Abondant	paille
Ramie	100	Libérienne	Sisal	380	Feuille
Roselle	250	Libérienne	Chanvre du soleil	70	Libérienne

Ecalle de riz	Abondant	Fruit/ grain	Paille de blé	Abondant	Paille
Canne à sucre	75000	Roseau	Bois	1750000	Ligneuse

I.5. Propriétés des fibres naturelles

Le choix de la fibre dépendra principalement de sa résistance, conformément aux exigences apportées par son application industrielle, vu que le type de fibre influe sur les propriétés mécaniques de la fibre elle-même, ainsi que sur les propriétés du composite. Le degré de polymérisation de la cellulose, la teneur de cellulose dans les fibres et les angles des microfibrilles influent aussi sur les propriétés mécaniques des fibres naturelles (Thakur et al., 2011 ; Akil et al., 2011 ; Thakur et al., 2014). En outre, les propriétés des fibres naturelles dépendent de l'écotype, de la maturité et de l'emplacement de la plante, ainsi que du processus d'extraction des fibres. Les fibres naturelles, telles que la fibre de coco, le kénaf, le chanvre, les fibres de feuilles d'*ananas* et le *lin* sont incorporées aux composites et sont devenues des alternatives prometteuses aux fibres synthétiques dans de nombreuses applications. Néanmoins, la plupart des fibres gonflent en raison de l'absorption d'humidité. Cette absorption entraîne des modifications de poids, de dimensions et de la rigidité. De plus, les fibres végétales sont exposées à la dégradation biologique. La plupart des fibres végétales s'assombrissent et s'affaiblissent avec l'âge et l'exposition à la lumière. Les fibres végétales ne sont pas aussi durables que les fibres polymères synthétiques. Elles sont toutes facilement attaquées par divers organismes, à une température et un taux d'humidité élevés, entraînant la pourriture et la moisissure. Par conséquent, les fibres végétales sont considérées comme des ressources renouvelables et n'aggravent pas le problème des émissions de CO₂ (Akil et al., 2011). Le **Tableau I.3** énumère les propriétés physiques et mécaniques de diverses fibres naturelles (Asim et al., 2015).

De nombreux facteurs ont une incidence sur les propriétés globales des fibres, depuis les différentes étapes de production jusqu'au traitement final. Néanmoins, ces fibres restent une alternative pour le renforcement des matériaux polymères et développent des composites à hautes performances, lorsque les traitements effectués sur la fibre sont bien choisis (Nishino, 2003). Les fibres cellulosiques contiennent généralement beaucoup de groupements hydroxyles, ce qui les rend polaires et de nature hydrophile. Cependant, la plupart des plastiques sont de nature hydrophobe. L'ajout des fibres hydrophiles à une matière plastique hydrophobe donnera un composite aux propriétés mécaniques médiocres en raison de la dispersion non uniforme des fibres dans la matrice et d'une interphase inférieure de la matrice de fibres (Mehta et al., 2004). Cette nature polaire entraîne également une forte absorption d'humidité dans les composites à base de fibres, conduisant ainsi à un gonflement des fibres et à des vides dans l'interphase de matrice. Si

l'humidité n'est pas retirée des fibres cellulosiques avant la préparation du composite, elle donnera un matériau poreux. Une absorption élevée d'humidité pourrait également entraîner une détérioration des propriétés mécaniques et une perte de stabilité dimensionnelle (Alvarez et al., 2004). Ces problèmes sont généralement résolus par un traitement de surface des fibres ou des modifications de matrice (Alvarez et al., 2004 ; Masirek et al., 2007). Une autre limite majeure à l'exploitation des fibres cellulosiques réside dans leurs stabilités thermiques limitées. Elles subissent une dégradation lorsqu'elles sont traitées au-delà de 200 °C ; ceci limite encore le choix des matériaux plastiques à utiliser comme matrice (Glasser et al., 1999).

Tableau I.3: Propriétés physiques et mécaniques de quelques fibres naturelles.

Fibres	Densité (g. cm ³)	Diamètre (µm)	Résistance à la traction (MPa)	Module de Young (GPa)	Elongation à la rupture (%)
Lin	1.5	40-600	345-1500	27.6	2.7-3.2
Chauvre	1.47	25-500	690	70	1.6
Jute	1.3-1.49	25-200	393-800	13-26.5	1.16-1.5
Kenaf	/	/	930	53	1.6
Rramie	1.55	/	400-938	61.4-128	1.2-3.8
Ortie	/	/	650	38	1.7
Sisal	1.45	50-200	468-700	9.4-22	3-7.0
Palf	/	20-80	413-1627	34.5-82.5	1.6
Abaca		/	430-760	/	/
Palmier à l'huile EFB	0.7-1.55	150-500	248	3.2	25
Palmier à l'huile	/	/	80	0.5	17
Cotton	1.5-1.6	12.0-38.0	287-800	5.5-12.6	7.0-8.0
Bois tendre	1.5	/	1000	40	
Noix de coco	1.15-1.46	100-460	131-220	4.0-6.0	15-40

I.6. Méthodes d'extraction des fibres cellulosiques

L'utilisation traditionnelle des fibres végétales était limitée à leur utilisation sous forme pure ou bien sous forme de pâte à papier. Aujourd'hui les fibres cellulosiques trouvent un intérêt important dans plusieurs domaines, notamment la fabrication des composites. L'extraction des fibres cellulosiques appelée également le rouissage ou bien dégomme, est un procédé qui consiste à extraire les faisceaux de fibres cellulosiques à partir des tiges récoltées. Il existe plusieurs méthodes d'extractions, impliquant l'extraction par rouissage microbologique, mécanique, physique, chimique et enzymatique. Ce dernier est très prometteur, mais pas encore pratiqué à l'échelle industrielle. La **Figure I.10** illustre toutes les méthodes d'extraction et de rouissage.

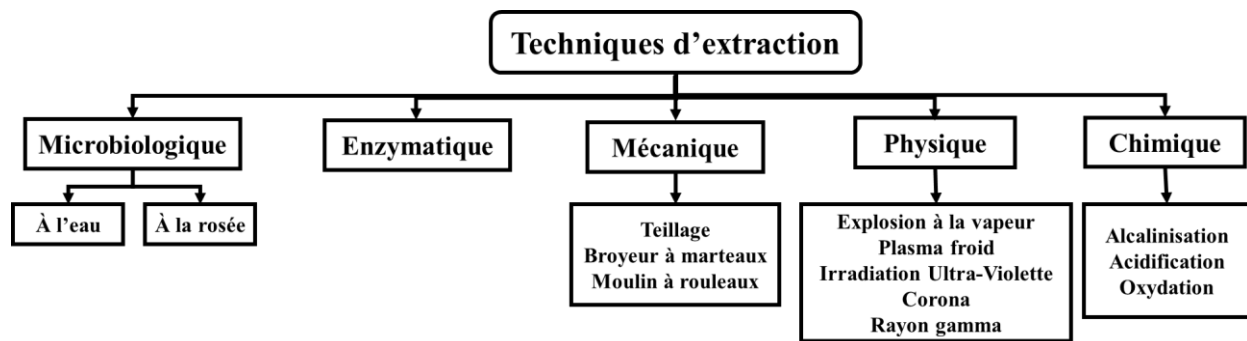


Figure I.10: Techniques d'extraction des fibres cellulosiques.

I.6.1. L'extraction par rouissage microbiologique

Le rouissage microbiologique est un procédé d'extraction traditionnel qui consiste à extraire les fibres à partir des tiges récoltées. Ce procédé permet d'utiliser des bactéries et des champignons présents dans l'environnement et dans les plantes pour décomposer les grandes parties des tissus cellulaires et des substances adhésives tels que la lignine et la pectine pour séparer les fibres en fibres individuelles. La qualité de la fibre extraite par le procédé du rouissage dépend des conditions et de la durée de rouissage. Il existe deux types d'extraction par rouissage microbiologique, à savoir, le rouissage à la rosée et le rouissage à l'eau (Tahir et al., 2011).

L'extraction des fibres cellulosiques en utilisant le rouissage à la rosée se base sur la répartition des tiges des plantes coupées uniformément sur les champs, en présence de bactéries, de la lumière du soleil, de l'air atmosphérique et de l'humidité. La combinaison de ces conditions environnementales provoque la dégradation des tissus cellulaires et des substances adhésives qui entourent les fibres (Ahmed et Akhter, 2001 ; Antonov et al., 2007). Ce procédé économique est largement utilisé dans les régions humides et chaudes. Néanmoins, le rouissage à l'eau reste la méthode la plus utilisée. Elle consiste à immerger les tiges des plantes dans l'eau présente dans l'environnement comme les ruisseaux et les rivières (Bacci et al., 2011). L'eau pénètre dans la tige et entraîne l'éclatement de la couche externe et génère des fibres cellulosiques individuelles (Jankauskienė et al., 2015 ; Kalia, 2018). Cependant, le rouissage à l'eau génère des fibres de mauvaise qualité et entraîne la contamination de l'eau (Manimaran et al., 2018).

Ces deux procédés d'extraction nécessitent une longue durée de traitement qui est entre 14 à 28 jours, ce temps de réaction doit être soigneusement évalué, car un rouissage excessif peut entraîner des difficultés pour la séparation des fibres individuelles et peut affaiblir la résistance des fibres (Henriksson et al., 1997 ; Joshi et al., 2004).

I.6.2. L'extraction par rouissage enzymatique

Le rouissage enzymatique n'est pas un nouveau procédé, il est généralement effectué sous des conditions opératoires connues et maîtrisables. Il est considéré comme l'une des meilleures méthodes d'extraction, car elle donne des fibres de bonne qualité, avec un temps de traitement moindre (8 à 24 h), en générant des déchets moins coûteux et moins polluants.

Les pectinases sont les principales enzymes utilisées pour le rouissage, afin de libérer ces fibres cellulosiques à partir de la matière première. Aujourd'hui, il existe diverses enzymes qui peuvent être utilisées lors de ce type de rouissage. Ces enzymes se multiplient et permettent la libération des fibres cellulosiques. Néanmoins, L'apport énergétique élevé et la non-réutilisation des enzymes sont les principales préoccupations, qui affectent la rentabilité du processus (Tahir et al. 2011). D'après Song et Obendorf, (2006) le rouissage enzymatique est l'une des méthodes les plus appropriées pour réduire la quantité de lignine dans les fibres libériennes de kénaf, elle permet la réduction de sa teneur initiale de moitié (Song et Obendorf, 2006).

I.6.3. L'extraction par rouissage mécanique

L'extraction mécanique des fibres est l'une des méthodes d'extraction développée depuis l'Antiquité qui consiste en la séparation des fibres ligno-cellulosiques par la combinaison de deux actions mécaniques : broyage, battage et peignage. Cette technique a été plutôt utilisée pour extraire des fibres courtes et longues à partir des tiges de lin ou de chanvre. Les tiges sont battues jusqu'à ce que les fibres soient le plus souples possible. Les morceaux de bois récupérés sont appelés les « anas ». Les fibres récupérées après battage subissent ensuite un teillage manuel suivi d'une série de peignages. Ce procédé de séparation était entièrement manuel (Figure I.11), néanmoins, aujourd'hui, ce traitement est devenu un procédé automatique.

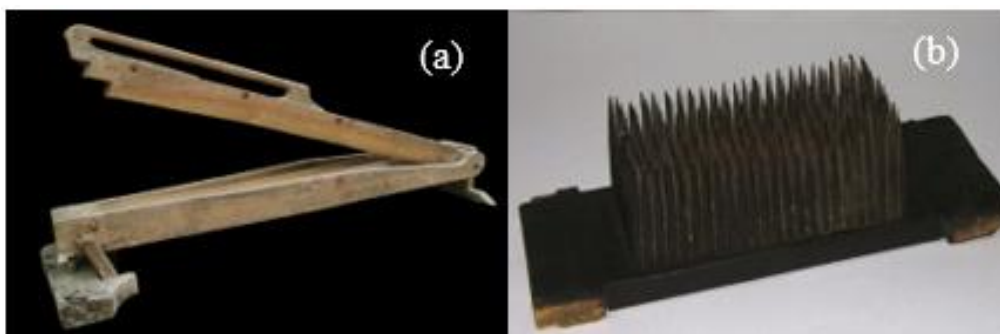


Figure I.11: Matériel utilisé pour l'extraction mécanique des fibres traditionnellement (a) appareil à teiller (Lagardère, 2007) (b) peigne (Le Journal de Saône et Loire, 2012).

La première étape de séparation est réalisée par cassage, où les tiges sont passées entre des rouleaux cannelés pour écraser et casser le noyau ligneux (anas) en petits morceaux. Les fibres restantes sont soumises à un teillage, où les faisceaux de fibres sont transportés vers les tambours rotatifs qui battent les faisceaux de fibres en saillie avec des barres, séparant les fibres courtes et les fibres longues restantes. Enfin, les fibres longues subissent une série de peignages de finesse croissante pour nettoyer et aligner les fibres longues et séparer les débris restants (Sisti et al., 2018).

Il existe d'autres méthodes pour extraire mécaniquement les fibres et parmi celles-ci, on retrouve le décortiquage soit par broyage à marteaux (Figure I.12 (a)) ou bien par broyage à rouleaux (Figure I.12 (b)).

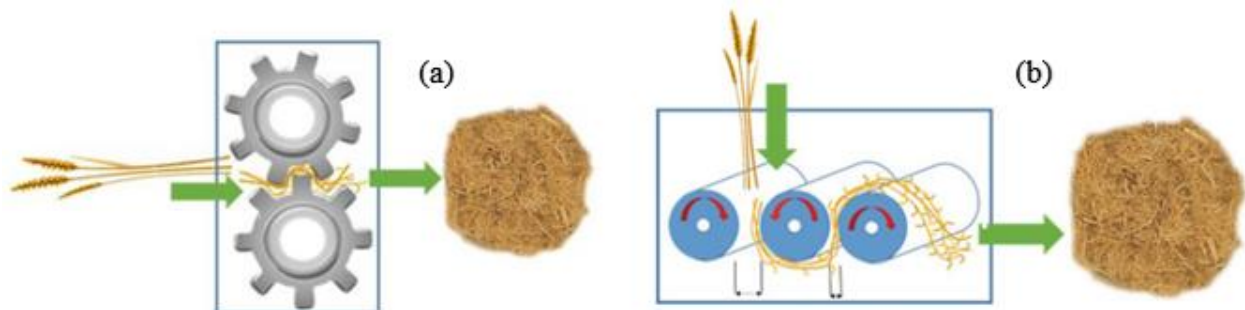


Figure I.12: Décortiquage automatique par (a) martelage (b) broyage à rouleaux. (Sisti et al., 2018)

Dans le broyage à marteaux, les marteaux battent la paille ou les tiges jusqu'à ce que les anas et les fibres soient séparées et puissent passer librement à travers des mailles placées à l'intérieur de la machine. Cette méthode se caractérise par sa grande capacité de traitement. Par contre, dans le broyage à rouleaux, les tiges passent entre les rouleaux cylindriques et sont cassées de telle sorte à séparer les fibres avec un minimum de dommages. Ce dernier procédé permet l'obtention de fibres avec une longueur beaucoup plus importante et plus contrôlée (Deyholos et Potter, 2014).

Le choix de l'extraction mécanique dépend du type de fibres, de leurs applications finales et du type de traitements qui en découlent. Cependant, il est bien connu que l'extraction mécanique a tendance à perturber les structures de la paroi cellulaire des fibres qui affectent négativement les propriétés mécaniques de traction (Baley, 2002). Néanmoins, d'autres chercheurs trouvent que les fibres peuvent être décortiquées sans dommages importants (Bacci et al., 2011 ; Kengkhetkit et Amornsakchai, 2012).

I.6.4. L'extraction par rouissage physique

L'extraction par rouissage physique est un procédé simple et non polluant qui peut être considéré comme un procédé propre. Ce type d'extraction permet l'obtention de fibres cellulosiques sans utilisation de produits chimiques. On distingue plusieurs techniques d'extraction qui se basent sur la variation des conditions physiques telles que la température, la pression et l'utilisation de rayonnement électromagnétique. Parmi ces procédés on peut citer l'extraction par explosion à la vapeur ou bien par décharges diélectriques telles que le plasma froid (Bataille et al., 1994). La plupart des traitements par rayonnement électromagnétique sont aussi des voies de greffage et de copolymérisation. Ce type de traitement est aussi utilisé lors de la fabrication des composites. Il affecte les liaisons entre la fibre et le polymère lors de la fabrication du composite (Zaman et al., 2010 ; Li et al., 2015).

I.6.4.1. L'extraction par explosion à la vapeur

L'explosion de vapeur est un processus d'auto-hydrolyse impliquant l'utilisation de vapeur saturée à haute pression suivie d'une décompression soudaine, ce qui provoque la rupture substantielle de la structure ligno-cellulosique, l'hydrolyse de la fraction d'hémicellulose, la dépolymérisation des composants de la lignine et la défibrillation de la cellulose en fibre individuelle. Au cours de ce processus, la haute température ramollit le matériau et la décompression soudaine entraîne la séparation des fibres : la lignine partiellement dépolymérisée devient plus ou moins soluble dans divers solvants organiques comme les alcools, l'acétone, et dans les solutions alcalines, alors que la cellulose, beaucoup plus résistante à l'hydrolyse que les polysaccharides (la pectine et l'hémicellulose) conserve sa structure. Habituellement, l'explosion à la vapeur est associée à un pré-trempe alcalin pour favoriser la séparation de l'hémicellulose et de la lignine. La réaction entraîne une augmentation de la solubilité du solvant alcalin de la lignine et une amélioration de la solubilisation de l'hémicellulose dans l'eau (Sheng et al., 2014). Le traitement par explosion à la vapeur est un procédé rapide, non coûteux et bien contrôlé, où les paramètres de traitement sont très flexibles et bien adaptés pour le traitement de diverses fibres (Zhang et al., 2008). Le traitement par explosion à la vapeur permet l'amélioration des propriétés des fibres, l'obtention d'une surface plus lisse, une rigidité réduite, des propriétés de flexion améliorées, ce qui génère une bonne dispersion des fibres dans les matrices lors de la fabrication de composite (Abraham et al., 2011 ; Cordeiro et al., 2012 ; Gurunathan et al., 2015).

I.6.4.2. Le traitement par le plasma froid

Le traitement au plasma froid est l'une des méthodes utilisées dans l'extraction des fibres cellulosiques se basant par les conditions physiques. Cette technique d'extraction peut être réalisée à pression atmosphérique comme elle peut être réalisée à haute pression sous un flux de différents types de gaz (généralement de l'oxygène ou de l'argon). Bien que dans ce type de plasma la température des électrons est 10-100 fois plus élevée que la température du gaz, néanmoins, le plasma n'est pas chaud et le degré d'ionisation est faible. Ceci est dû à la faible densité et à la faible capacité calorifique des électrons. Le plasma est généré par une décharge électrique de haute fréquence sur un gaz ionisé, à l'intérieur de l'enceinte. Un agrégat d'ions, de radicaux, d'électrons et de photons se créent. Ces entités actives interagissent avec les surfaces mises en jeu et selon le matériau à traiter, le flux de plasma peut provoquer une ablation, une réticulation ou une activation de surface (Kafi et al., 2011 ; Vladkova et al., 2006).

L'ablation consiste à éliminer les résidus organiques ainsi que les couches superficielles au niveau moléculaire. La réticulation se produit à la suite des interactions entre deux ou plusieurs radicaux conduisant à la formation de liaisons covalentes (Kafi et al., 2011). Par ailleurs, le traitement par le plasma sur les fibres cellulosiques permet aussi la modification de la surface par greffage de liaisons chimiques qui favorise la mouillabilité et la formation d'interaction à l'interface, voire la création de nouvelles liaisons chimiques par rupture des chaînes moléculaires (Vladkova et al., 2003). Ces traitements ont un impact sur l'amélioration de l'adhésion entre les fibres et la matrice polymérique, ce qui permis l'amélioration des propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction et à la flexion (Morales et al., 2006 ; Oporto et al., 2009). Le plasma est considéré comme une méthode propre et sèche pour le traitement des fibres et il entraîne une rugosité de surface accrue, ce qui facilite une meilleure dispersion dans les matrices (Gurunathan et al., 2015 ; Bozaci et al., 2013).

I.6.4.3. Les traitements thermiques

On retrouve très peu de travaux qui ont abordé le traitement thermique des fibres de celluloses. Ce traitement a été utilisé pour améliorer la stabilité dimensionnelle et pour diminuer l'utilisation des produits chimiques et le cout du traitement. En revanche, malgré ces effets positifs, il s'est avéré que ce type de traitement affecte les propriétés mécaniques (Rousset et al., 2004). L'étude de l'effet des traitements thermiques sur la résistance à la traction et sur le module d'Young des fibres de bambou et de chanvre montre que le traitement thermique à 140 °C et 160 °C ne modifie

pas la résistance à la traction de la fibre, tandis qu'une température supérieure à 160 °C diminue la résistance à la traction. Néanmoins, le module d'Young reste indépendant de la température de chauffage (Ochi et al., 2002). Cao et al. (2007) ont montré que la température maximale d'un traitement thermique à utiliser pour ne pas affecter les propriétés des fibres de Kéna est de 140 °C (Cao et al., 2007).

Carada et al. (2016) ont évalué les effets d'un traitement thermique à différentes températures 140, 160, 180, et 200°C pour une durée de traitement d'une heure sur les propriétés des fibres de *kéna*. Les résultats ont montré que la résistance à la traction et l'indice de cristallinité atteignent leurs valeurs maximales pour une température de traitement de 140 °C. D'autre part, certains types de dommages du traitement thermique commencent à apparaître pour une température de 160 °C, ce qui entraîne une diminution substantielle de la résistance à la traction lors d'une exposition dans un environnement très humide (Carada et al., 2016).

1.6.5. L'extraction par rouissage chimique

Le rouissage chimique offre beaucoup plus de contrôle sur les conditions opératoires, en utilisant certains produits chimiques pour dissoudre la pectine, la lignine et l'hemicellulose dans le but de séparer individuellement les fibres de cellulose. Cette méthode est un processus rapide, coûteux et produit des fibres de bonne qualité (Mahjoub et al., 2014). Généralement, ce traitement est réalisé en utilisant une solution d'hydroxyde de sodium à une concentration comprise entre 1 et 25 % en poids (Silva et al. 2000).

Saravanakumar et al. (2014), Senthamarai kannan et Kathiresan, (2018) et Rokbi et al. (2018), ont préparé des fibres cellulosiques à partir de *Prosopis juliflora*, *Coccinia grandis. L* et l'Alfa, successivement, uniquement par un traitement à la soude NaOH, à différentes conditions. Les traitements alcalins effectués entraînent l'amélioration de la résistance à la traction due à l'augmentation de la teneur en cellulose, de la stabilité thermique et une augmentation de la cristallinité des fibres due à la diminution de la phase amorphe dans les fibres végétales (Saravanakumar et al., 2014 ; Senthamarai kannan et Kathiresan, 2018 ; Rokbi et al., 2018). Néanmoins, un traitement alcalin excessif et à de grande concentration entraîne une délignification de la fibre de cellulose végétale qui endommage ou affaiblit la structure de la fibre (Wang et al., 2007 ; Li et al., 2007). La résistance à la traction semble diminuer avec l'augmentation de la concentration en NaOH (Gu, 2009).

La sélection des traitements alcalins même pour de faibles concentrations et pour de faibles durées de temps permet d'améliorer l'adhésion entre les fibres et la matrice polymérique (Van de

Weyenberg et al., 2006). La combinaison de ces deux traitements mécanique et chimique a permis d'améliorer les propriétés mécaniques, cristallines et thermiques des fibres par rapport aux fibres non traitées chimiquement. L'extraction mécanique permet la possibilité d'effectuer un traitement chimique dans des conditions moins sévères, avec un rendement meilleur.

Mansour et al. (2018) et Vijay et al. (2019) ont traité des fibres cellulosiques après extraction mécanique avec un traitement alcalin pour les deux plantes doum et *Tridax procumbens* successivement (Mansour et al., 2018) et (Vijay et al., 2019). Mansour et al. (2018) ont immergé les tiges de doum dans l'eau durant 6 jours, suivis d'une extraction mécanique et manuelle. Ce procédé d'extraction consiste à extraire les tiges par un grattoir de sorte qu'il ne reste que des fibres. Ces fibres extraites ont subi un traitement avec une solution de NaOH de 1% durant 24 h à température ambiante (Mansour et al., 2018).

Par ailleurs, un traitement à l'ammoniaque après le rouissage alcalin est une alternative intéressante pour éliminer la plupart des hémicelluloses et des lignines. Cette méthode de délignification est autant efficace à de hautes températures (170 °C) (Kim et al., 2003) qu'à de faibles températures (75 °C) (Kim et al., 2008), néanmoins il faudra augmenter le temps de réaction. La technique de délignification par traitement alcalin peut être complétée par la délignification oxydative par usage d'un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ ou bien un traitement à l'hypochlorite de sodium NaClO (Brígida et al., 2010).

Il existe une autre méthode d'extraction de fibres cellulosiques, néanmoins cette méthode reste très peu utilisée, elle se base sur l'hydrolyse acide. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un acide fort concentré, tel que l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique pour traiter les matériaux lignocellulosiques. Cette méthode est effectuée lorsque la cible principale qui est la cellulose devrait être complètement hydrolysée (Sun et Cheng, 2002). L'utilisation de ces acides forts en solution diluée et dans des conditions moins sévères conduit à la récupération de la cellulose dégradée sous forme de sucre (Chen et al., 2007). Une alternative fascinante à l'usage de traitements par acides organiques, comme l'acide maléique. Ce traitement conduit aussi à la formation de sucre (Kootstra et al., 2009).

L'extraction par rouissage chimique peut engendrer des réactions entre la surface de la fibre cellulosique et les produits chimiques utilisés lors du traitement. Ainsi, il peut améliorer la mouillabilité de la fibre et modifier sa microstructure, sa surface topographie et les groupements chimiques de la surface de la fibre.

I.7. Modification de la surface des fibres cellulósiques

De nombreux traitements ont été développés ces dernières années pour améliorer les liaisons inter-faciales et obtenir de meilleures valeurs pour les propriétés mécaniques et de résistance à l'eau des fibres naturelles (Kabir et al., 2012 ; Essabir et al., 2015). L'inconvénient majeur de ces fibres naturelles est leur nature hydrophile, qui provoque une liaison fragile entre la fibre et la matrice lors de la fabrication des composites polymères (Ku et al., 2011). Diverses impuretés physiques et les groupes hydroxyle présents à la surface des fibres déterminent le devenir des fibres naturelles en tant que matériaux de renforcement (Terpakova et al., 2012). Plusieurs travaux de recherche ont été menés sur la modification de surface et les traitements de fibres naturelles pour atteindre les qualités recherchées (Meon et al., 2012 ; Puglia et al., 2013). Cependant, les performances mécaniques d'un matériau composite dépendent également de l'orientation, de la granulométrie, de la nature des fibres et de la matrice, tandis que les liaisons fibre-matrice jouent également un rôle très important (Huo et al., 2013). La faible liaison entre les fibres affecte négativement la résistance mécanique des panneaux de fibres (Terpakova et al., 2012 ; Asim et al., 2016). Le principal inconvénient des composites à fibres naturelles réside dans la nature hydrophile de la fibre naturelle et dans la nature hydrophobe de la matrice polymère (Asim et al., 2016). L'incompatibilité entre ces deux phases entraîne une faible liaison à l'interface du composite. La modification des groupements chimiques présents à la surface de la fibre peut réduire le caractère hydrophile des fibres et augmenter la compatibilité fibre / matrice (Lee et al., 2011 ; Kabir et al., 2012 ; Gurunathan et al., 2015). Ce processus de modification peut être effectué soit par traitement physique ou par traitement chimique.

I.7.1. Traitements physiques

I.7.1.1. Traitement corona

Le traitement Corona est l'une des méthodes de traitement physique les plus intéressantes pour l'oxydation et l'activation de la surface des fibres. Elle consiste à appliquer un champ électrique très puissant (haute tension 1300 à 1500 Volts) et à haute fréquence à travers un espace d'air situé entre deux électrodes (Babacar, 2008). Le support à traiter défile et ses particules en surface sont ionisées par l'accélération des électrons présents naturellement dans l'espace. Cette technique modifie l'énergie de surface des fibres cellulósiques, d'où la modification de leurs propriétés physiques et chimiques (Belgacem et al., 1994). Lors du traitement, des radicaux libres tel que les peroxydes, les carbonyles et les hydroxyles se créent sur la surface du support. Dans le cas du bois, l'activation accroît le nombre de groupements aldéhydes (Sakata et al., 1993). L'importance

de ce type de traitement sur le comportement mécanique de la fibre se manifeste aussi par l'augmentation de la valeur de la résistance à la traction par rapport à la fibre non traitée. Ce cas d'exemple est illustré par Ragoubi et al. (2010) dans l'étude du composite PP/chanvre avec des fibres ayant subi un traitement corona (Ragoubi et al., 2010). En général la décharge corona est une technique écologique pour la modification des fibres et le renforcement ultérieur des composites qui ont tendance à montrer des améliorations significatives des propriétés mécaniques (Ragoubi et al., 2012 ; Gurunathan et al., 2015).

I.7.1.2. Traitement par irradiation Ultra-Violette

Le traitement sous rayonnement Ultra-violette (UV) est une technique qui s'est avérée efficace pour oxyder les surfaces des fibres cellulosiques (Kato et al., 1999). Néanmoins, de nombreux scientifiques commencent à s'intéresser à ce type de traitement en vue de l'utiliser dans les matériaux composites.

Gassan et Gutowski, (2000) ont appliqué le traitement UV sur des fibres de jute pour fabriquer des composites à base d'époxy. L'étude a montré que le traitement UV augmente la polarité des fibres et améliore les propriétés mécaniques des matériaux. Néanmoins, une durée de traitement par rayonnement UV excessive peut conduire à la dégradation de la surface des fibres. Il est donc nécessaire de trouver un équilibre entre l'accroissement de la polarité et la diminution de la résistance. Dans les conditions optimales de traitement, une augmentation de la résistance à la flexion d'environ 30% a été atteinte (Gassan et Gutowski., 2000).

Torres-Giner et al. (2016) ont étudié l'effet du rayonnement UV sur l'adhérence interfaciale des composites farine de bois / plastisol de vinyle. Le plastisol de vinyle est le polychlorure de vinyle plastifié par de l'huile de lin époxydée. Pour cela, la farine de bois a été exposée aux rayons UV. Ensuite, ces fibres ont été incorporées dans la matrice plastisol de vinyle à des taux variant entre 10 et 30 %. Les résultats ont montré que le rayonnement UV a favorisé l'adhérence des fibres à la matrice. Les auteurs ont suggéré que l'oxydation UV pourrait favoriser la génération de groupes hydroxyles (-OH) à la surface de la cellulose de la farine de bois, ce qui pourrait créer des sites actifs capables de former de fortes interactions covalentes avec les groupements époxy réactifs de l'huile de lin utilisée. Les essais mécaniques ont indiqué que la résistance à la traction et la déformation à la rupture ont augmenté pour les composites contenant 30 % en masse de la farine de bois exposée au rayonnement UV pendant 4 min par rapport aux composites chargés avec la farine de bois non traitée (Torres-Giner et al., 2016).

I.7.1.3. Traitement aux rayons gamma

L'irradiation γ à haute énergie sur les surfaces des fibres cellulosiques est un moyen qui permet l'activation de leurs surfaces en favorisant la production de sites très réactifs de courte durée de vie (radicaux libres, ions et états excités) et la formation des groupes carbonyles et carboxyles très réactifs. Ce traitement affecte considérablement la structure, la réactivité et les propriétés physico-chimiques de la cellulose. La structure cristalline de la cellulose n'est pas affectée lors de l'utilisation de doses importantes des irradiations (Ragoubi, 2010).

D'autre part, Haydaruzzaman et al. (2009) ont étudié l'influence du traitement γ sur les propriétés mécaniques d'un composite sandwich. L'auteur a observé que l'augmentation de l'énergie des rayons γ permet d'améliorer la résistance à la traction et à la flexion du matériau par rapport à la matrice pure (Haydaruzzaman et al., 2009).

I.7.2. Traitements chimiques des fibres

I.7.2.1. Traitement alcalin

Le traitement alcalin est l'une des méthodes les plus utilisés pour le traitement des fibres cellulosiques avant de les utiliser comme renfort dans les polymères thermodurcissables ou thermoplastiques. Cette méthode de traitement est généralement effectuée dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH). Elle permet d'éliminer une partie de la lignine, d'hémicellulose, des huiles et des cires qui enveloppent la surface externe des fibres. Ceci permet d'augmenter la teneur en cellulose dans la fibre (Li et al., 2007 ; Mohanty et al., 2000).

Ce type de traitement permet aussi de réduire les groupements hydroxyles instables ainsi que les liaisons hydrogènes qui peuvent se former à la surface de la fibre (Figure I.13). Par conséquent, la rugosité de la surface de la fibre de cellulose est améliorée et les groupes hydrophiles sont diminués. D'autre part, ce traitement permet de réduire le diamètre de la fibre en cassant les faisceaux de fibres, ce qui augmente la surface de la fibre et permet une bonne adhésion à la matrice tout en améliorant les comportements mécanique et thermique du composite (Goud et Rao, 2011 ; El Mechtali et al., 2015 ; Asim et al., 2016).



Figure I.13: Alcalinisation des fibres cellulosiques par l'hydroxyde de sodium. (Li et al., 2007)

I.7.2.2. Traitement aux silanes

Le silane est un composé synthétique (inorganique, SiH_4), appliqué comme agent de couplage. Il est considéré comme l'un des agents de couplage les plus efficaces pour la modification de la surface des fibres naturelles. Les agents de couplage silane possèdent des groupements alcoxy qui réagissent avec les groupements fonctionnels du polymère et les groupements organofonctionnels qui entrent en réaction avec le groupement OH de la fibre cellulosique. Cette co-réactivité fournit une continuité moléculaire à travers l'interface du composite (Zhou et al., 2015 ; John et Anandjiwala, 2008). Cette réaction subit plusieurs étapes d'hydrolyse, de condensation et de formation de liaisons au cours du processus de traitement de la fibre. Le silane est mélangé à l'eau pour produire du silanol, qui réagit avec les groupements hydroxyles de l'hémicellulose, de la cellulose et de la lignine comme charge par le biais de la liaison de l'éther en éliminant l'eau (Figure I.14) (Zhou et al., 2015). Il améliore l'adhésion de la matrice de fibres et stabilise les propriétés du composite (Azwa et al., 2013 ; Gurunathan et al., 2015 ; Asim et al., 2016).

En 1999, Valadez-Gonzalez et al. (1999) ont étudié l'influence du traitement silane réalisé sur les fibres d'henequen à différentes compositions sur les propriétés mécaniques du composite. Ils ont montré que l'élimination partielle de la lignine et d'autres composés solubles en solution alcaline augmente la réactivité de la fibre vis-à-vis de l'agent de couplage. D'autre part, la modification chimique de la surface de la fibre avec l'agent de couplage silane augmente les interactions entre la fibre et la matrice (Valadez-Gonzalez et al., 1999).

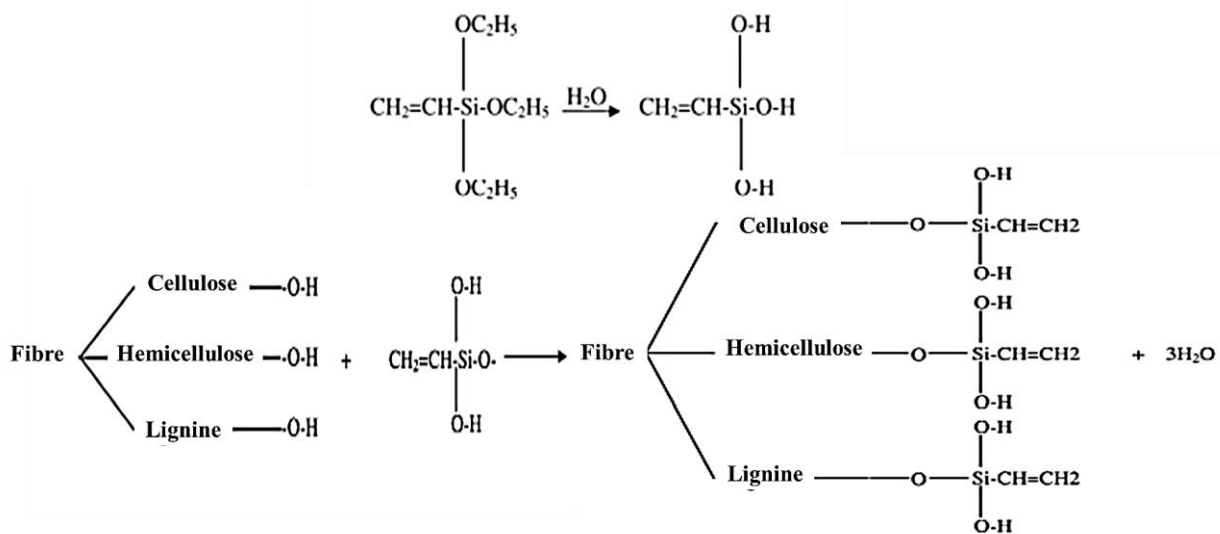


Figure I.14: La réaction entre le silane et les groupements hydroxyles des fibres végétales.

(Kabir et al., 2012)

Atiqah et al. (2017) ont comparé l'effet d'un traitement alcalin, d'un traitement au silane et la combinaison des deux traitements sur les propriétés physiques et mécaniques des fibres. Les résultats obtenus ont montré que les fibres traitées au silane présentent une meilleure résistance à la traction. Néanmoins, la combinaison des deux traitements donne des fibres avec une meilleure résistance aux contraintes interfaciales (Atiqah et al., 2017).

Sur la base de diverses études de la littérature, la quantité d'agents de silane ajoutés variait entre 1 et 5 %, tandis que la période d'hydrolyse, la concentration, la température et le pH sont les principaux aspects influençant l'efficacité du traitement au silane (Valadez-Gonzalez et al., 1999 ; John et Anandjiwala, 2008 ; Atiqah et al., 2017).

I.7.2.3. Traitement par acétylation

Ce traitement d'acétylation est connu comme une méthode d'estérification pour la plastification des fibres naturelles. Cette méthode consiste à remplacer les groupements hydroxyles (hydrophile) de la cellule fibreuse par des groupements acétyles provenant des réactions d'anhydride acétique. La réaction du groupement acétyle (CH_3CO) avec le groupement hydroxyle ($-\text{OH}$) réduit le caractère hydrophile de la fibre naturelle (Kabir et al., 2012 ; Gurunathan et al, 2015).

Pour le greffage des groupements acétyles sur la structure de la fibre cellulosique, la réaction peut être effectuée avec ou sans réaction catalytique. Néanmoins, la réaction de l'acide acétique et de l'anhydride acétique avec les fibres cellulosiques sans usage d'un catalyseur est très faible. Pour accélérer la réaction, les fibres sont d'abord trempées dans l'acide acétique et par conséquent traitées avec de l'anhydride acétique entre les périodes de temps de 1 à 3 h. Les réactions d'acétylation avec et sans catalyseur acide sur la fibre sont présentées dans sur la **Figure I.15** (Kabir et al., 2012).

Mishra et al. (2003) ont traité les fibres de sisal déparaffiné et prétraité par une solution alcaline (NaOH 5% et 10% pendant 1 h à 30 °C) en utilisant une solution d'anhydride acétique, en présence de catalyseur (acide acétique glacial et acide sulfurique), durant 1h, pour les appliquer à la fabrication des composites biofibre/fibre de verre et polyester (Mishra et al., 2003).

Bledzki et al. (2008) ont aussi étudié l'influence de l'acétylation sur la structure et les propriétés de la fibre de lin. Ils ont montré qu'une petite quantité de catalyseur influe significativement sur la vitesse de réaction et le degré d'acétylation. Les résultats obtenus montrent que l'acétylation influe sur la morphologie et la composition de la fibre, augmente la résistance d'absorption d'humidité et la stabilité thermique de la fibre. Néanmoins, le composite polypropylène/ fibre de

lin acétylée montre une amélioration de la résistance à la traction et à la flexion (Bledzki et al., 2008).

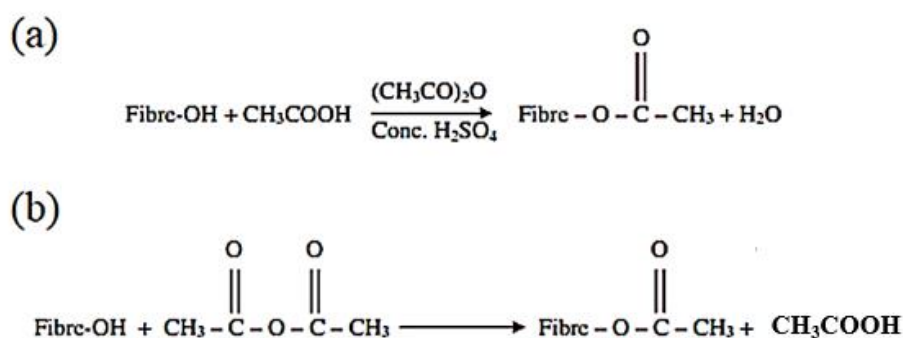


Figure I.15: Réaction d'acétylation (a) avec et (b) sans catalyseur. (Kabir et al., 2012)

Le traitement des fibres de paille par une solution de 5% d'anhydride acétique (à 70 °C durant 2 h) dans une solution de toluène, après la pré-alcalinisation a montré une amélioration de la stabilité thermique de la fibre et une amélioration de l'adhérence entre les particules du caoutchouc naturel et la fibre traitée (Masłowski et al., 2018).

I.7.2.4. Traitement à l'anhydride maléique

C'est l'un des agents de couplage les plus utilisés pour renforcer les composés à base de fibre naturelle et de polymère non polaire. Cet agent de couplage est utilisé pour surmonter les problèmes d'incompatibilité entre la fibre hydrophile et le polymère hydrophobe. Il permet d'assurer des interactions efficaces entre la surface fonctionnelle de la fibre et de la matrice polymérique. Lors du greffage, l'anhydride maléique réagit avec les groupements hydroxyles (OH) de la structure cellulosique, ce qui permet de réduire leur caractère hydrophile (Keener et al., 2004). Aussi, des études suggèrent que le greffage utilise l'insaturation carbone-carbone du groupe anhydride maléique pour former la liaison avec la chaîne polymère, laissant ainsi le groupe anhydride libre de réagir comme un anhydride (Ranganathan et al., 1999 ; Keener et al., 2004). Le principe de réaction de l'agent de couplage avec la matrice polymère et la fibre de cellulose végétale peut être décrit comme une activation du copolymère par le processus de chauffage et il se traduit par l'estérification de la fibre cellulosique (Zhou et al., 2016). La **Figure I.16** résume la réaction entre le polymère greffé avec l'anhydride maléique et la fibre cellulosique. Cet agent de couplage permet l'amélioration de l'adhérence de la charge aux polymères non polaires, ce qui permet l'amélioration des propriétés mécaniques (résistance à la traction, à la compression et à la flexion) du composite par rapport au polymère non chargé.

Mohanty et al. (2004) ont utilisé la fibre de cellulose de jute comprenant du MAPP (0,5%) en solution de toluène pendant 300 s et incorporée à une matrice de polypropylène (Mohanty et al., 2004). Néanmoins, il a été constaté que les fibres de cellulose traitées ont une tendance à absorber moins d'eau. Les fibres de sisal traitées avec MAPP ont permis d'améliorer, l'adhérence entre la matrice fibreuse et le PP (Joseph et al., 2003).

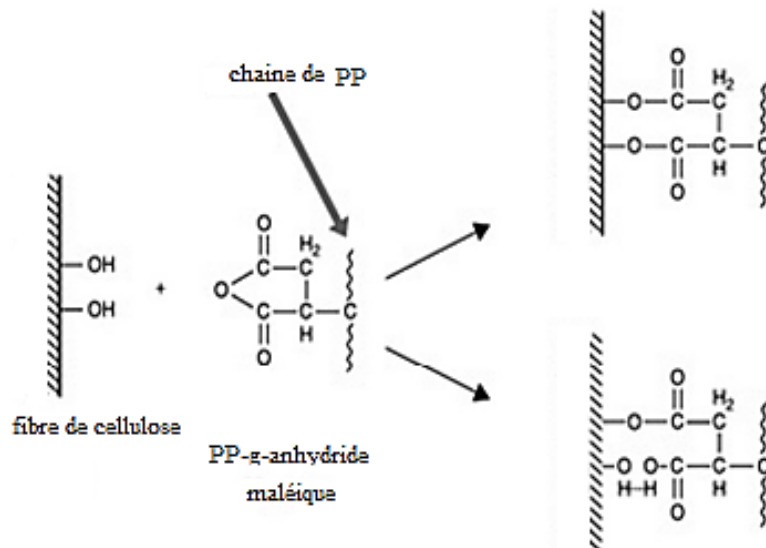


Figure I.16: Réaction entre l'anhydride maléique greffé au polypropylène et la fibre cellulosique. (Mishra et al., 2004 ; Bledzki et Gassan,1999)

D'après, Masłowski et al. (2018), le traitement des fibres de paille par l'anhydride maléique après alcalinisation a permis l'augmentation de la résistance thermique et de la résistance à l'absorption de l'humidité des fibres (Masłowski et al., 2018).

I.7.2.5. Traitement au peroxyde

L'interface des fibres cellulosiques peut être modifiée par le processus de modification au peroxyde. Le peroxyde de dicumyle et le peroxyde de benzoyle sont parmi les composés chimiques les plus couramment utilisés pour la modification de la surface des fibres cellulosiques (Wang et al., 2007 ; Joseph et al., 1996 ; Kalaprasad et al., 2004). Ces peroxydes sont très réactifs et se détériorent en radicaux indépendants pour produire des groupements éthers qui peuvent être implantés sur la fibre cellulosique ou réagir avec les hydrogènes de cette dernière afin de l'activer (Figure I.17). Le traitement au peroxyde permet d'améliorer l'adhésion interfaciale entre la fibre et la matrice tout au long de l'interface de la fibre (Sreekala et al., 2002 ; Sreekala et al., 2000), d'augmenter la stabilité thermique et de réduire l'absorption d'humidité de la fibre et du composite (Sawpan et al., 2011 ; Goriparthi et al., 2012).

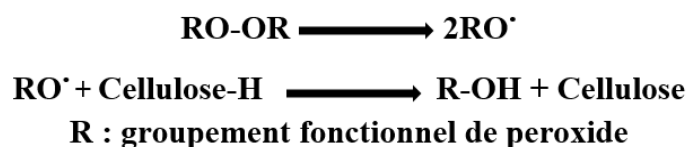


Figure I.17: Oxydation de la cellulose par les peroxydes. (Li et al., 2007)

L'étude de Kaushik et al. (2012) a montré que le traitement des fibres de sisal par le peroxyde de benzoyle après traitement alcalin permet l'amélioration de la stabilité thermique et de l'indice de cristallinité (Kaushik et al., 2012).

Par ailleurs, le traitement au peroxyde d'hydrogène des fibres de kéraf en milieu alcalin montre une amélioration de l'indice de cristallinité et un blanchissement de ces fibres. Ces résultats sont dus à l'élimination de la lignine et de l'hémicellulose. Ce traitement a montré une amélioration de l'adhérence entre ces fibres et la matrice polymérique (PLA), après la fabrication du composite (Razak et al., 2014).

D'après sun et al., (2000) et Mussatto et al., (2008), dans les milieux alcalins, le peroxyde d'hydrogène forme des anions hydroperoxydes ($-\text{OOH}$) qui réagit fortement avec les chromophores et les groupements éthyléniques ou carbonyles conjugués au cycle phénolique présents dans la lignine et les élimine définitivement (Sun et al., 2000 ; Mussatto et al., 2008).

I.7.2.6. Traitement au chlorite de sodium

Le traitement par le chlorite de sodium (NaClO_2) en solution acide est utilisé pour le blanchiment et le nettoyage des fibres de cellulose. Le NaClO_2 réagit et fournit une teneur en acide cholérique (HClO_2), supporte la réaction des niveaux d'oxydation et produit une molécule de dioxyde de chlore (ClO_2) (Muensri et al., 2011 ; Liu et al., 2012). Le ClO_2 réagit avec les molécules de lignine. Il permet l'élimination de la lignine et de l'hémicellulose. Ainsi, ce procédé améliore les propriétés adhésives de la fibre (Kabir et al., 2012). Ces effets combinés permettent la réduction de la teneur d'humidité adsorbée des fibres et améliorent la nature hydrophobe des fibres de cellulose. Après le processus de délignification, les fibres de cellulose sont plus flexibles et moins rigides (Li et al., 2007). L'étude de l'effet de la modification de NaClO_2 sur la fibre de sisal après traitement alcalin a permis d'obtenir des fibres avec des propriétés d'absorption d'humidité plus faible et des propriétés de traction plus élevées. Des résultats similaires ont également été notés par Huda et al. (2006) sur des biocomposites polyester renforcé de fibre de sisal (Huda et al., 2006 ; Liu et al., 2012 ; Kabir et al., 2012). D'autre part, Akpa et al. (2016) ont isolé des microfibrilles de cellulose à partir de la canne à sucre avec un traitement à l'acide nitrique suivie d'un traitement à la soude à

100 °C afin d'éliminer les traces de lignine. Après neutralisation du pH, le filtrat est traité en excès avec une solution d'hypochlorite de sodium pendant 45 mn, dans le but d'éliminer les pectines, protéines, hémicelluloses, et quelques composés minéraux (Akpa et al., 2016). Avant cela, Dufresne a préparé des microfibrilles individualisées par la combinaison de différents traitements physico-chimiques. Il a éliminé les pectines et les hémicelluloses présentes dans la betterave sucrée par une hydrolyse basique suivie d'un blanchissement à base d'hypochlorite de sodium. Après ces traitements chimiques, les micro-fibrilles de cellulose ont été individualisées par la combinaison de deux techniques : Le cryobroyage et l'homogénéisation. Le cryobroyage qui consiste en la congélation de la pulpe suivie d'un broyage humide, dans le but d'éliminer les cristaux d'oxalate de calcium et l'homogénéisation, est effectué sous une pression de 500 bars pendant 2 h (Dufresne et al., 1997).

I.7.2.7. Traitement par acrylation

Dans ce processus de traitement, l'acide acrylique ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) est principalement appliqué pour améliorer la liaison interfaciale entre le polypropylène et la fibre cellulosique. $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ réagit avec les groupements hydroxyles de la fibre de cellulose qui permet l'approche des radicaux cellulosiques à la polymérisation (Figure I.18). L'acide carboxylique (agent de couplage) produit des chaînes de réseau ester avec des groupes hydroxyles de cellulose. Ce traitement améliore également la résistance à l'humidité et diminue le caractère hydrophile de la fibre (Kabir et al., 2012). Ainsi, le processus de greffage à l'aide de l'acide acryliques sur la surface de la matrice est commencé avec des radicaux de divers peroxydes. Le peroxyde contribue aux liaisons oxygène-oxygène pour former des atomes d'hydrogène à partir de chaînes de carbone de polymère tertiaire. Le coupleur à l'intérieur de la matrice / fibre utilisant de l'acide acrylique améliore la capacité de mouvement de contrainte au niveau de la structure, ce qui augmente les propriétés des composites (Li et al., 2007 ; Kabir et al., 2012 ; Bogoeva-Gaceva et al., 2007 ; Zahran et Rehan, 2006).

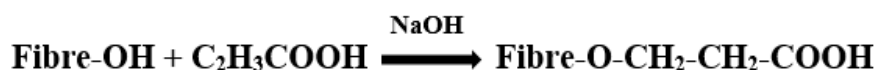


Figure I.18: Modification chimique des fibres cellulosiques par l'acide acrylique. (Li et al., 2008)

Le processus de traitement associe également des fibres alcalines prétraitées trempées avec des combinaisons distinctes d'acryliques à une température plus élevée pendant une période de 1 h, poursuivies par un lavage avec une solution d'alcool puis séchées au four. Les composites à

base de polyéthylène haute densité (PEHD) renforcée par une fibre traitée à l'acide acrylique a montré des propriétés de traction plus élevées et une diminution de la tendance hydrophile dans la fibre de cellulose (Li et al., 2008). Le composite à base d'époxy-phénoliques renforcés par la fibre de jute traitée par acrylation après traitement alcalin a révélé une amélioration de la résistance à la flexion et à la traction respectivement de 13,9 et 42,2% (Patel et Parsania, 2010).

Le greffage d'un composé chimique acrylonitrile ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$) sur la fibre cellulosique est une technique adéquate pour la modification de surface. Les radicaux libres des composés acrylonitriles réagissent avec les molécules de cellulose par oxydation et déshydrogénation (**figure I. 19**) et fusionnent avec le monomère de la matrice polymérique. Le copolymère obtenu agit entre la matrice et la fibre, ce qui améliore l'efficacité de l'emboîtement à l'interface (Kalia et al., 2009). La fibre de sisal traitée par une réaction d'acrylonitrile a montré des propriétés de traction plus élevées et une capacité d'absorption d'eau moindre pour les composites (Kabir et al., 2012). D'autre part, les propriétés de flexion et de traction des composites à base de polyesteramide renforcé avec les fibres de sisal traité avec l'acrylonitrile ont été amélioré (Mishra et al., 2002).



Figure I.19: Modification chimique des fibres cellulosiques par l'acrylonitrile. (Li et al., 2007)

I.7.2.8. Traitement par benzylation

La modification des fibres par benzylation est un processus de modification qui vise à réduire le caractère hydrophile des fibres, dans le but d'améliorer sa compatibilité avec la matrice polymérique, ce qui améliore la stabilité thermique et la résistance du composite (Kabir et al., 2012). Afin d'effectuer la réaction entre les groupes benzoyle et les fibres, la fibre de cellulose végétale doit être traitée avec une solution aqueuse de NaOH, qui peut initier des groupes hydroxyles à la surface de la fibre cellulosique. Ensuite, les fibres cellulosiques peuvent également être traitées avec du chlorure de benzoyle et remplacées par un groupe benzoyle (**Figure I.20**) (Wang et al., 2007 ; Joseph et al., 1996 ; Joseph et al., 2003). De ce fait, il améliore l'adhésion matrice / fibre et le caractère hydrophobe de la fibre, ce qui augmente la stabilité thermique et la résistance des composites (Zhou et al., 2016 ; Kalaprasad et al., 2004).

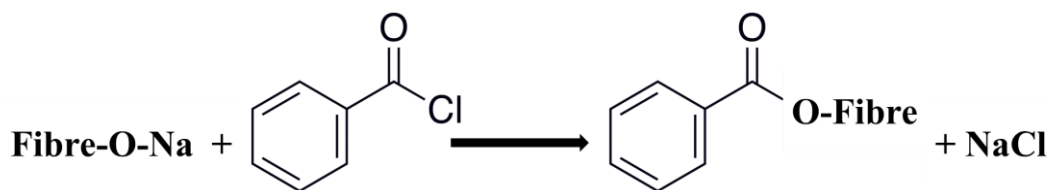


Figure I.20: Modification chimique des fibres cellulosiques par le chlorure de benzoyle. (Li et al., 2007)

I.7.2.9. Traitement à l'isocyanate

L'isocyanate agit en tant qu'agent de couplage et agent de modification de surface des fibres cellulosiques. Le groupe fonctionnel isocyanate ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) réagit avec la lignine et les groupements hydroxyles de la fibre cellulosique, une chaîne de réseau d'uréthane est produite. Cette chaîne produite offre également des liaisons covalentes plus fortes au sein du composite. De plus, l'isocyanate peut également réagir avec l'humidité absorbée à la surface des fibres et produire des composés urées qui peuvent être combinés avec de la cellulose (**Figure I.21**) (George et al., 2001 ; Kabir et al., 2012). Ces traitements permettent l'obtention de fibres avec des propriétés de résistance à l'humidité, ce qui renforce les liaisons entre la fibre et le polymère, il permet d'améliorer les performances des composites (Kalia et al., 2009). Le diméthyl formamide (DMF) et l'isocyanate sont combinés ensemble pour traiter et extraire les fibres de lin. Le traitement à l'isocyanate peut améliorer la résistance à l'humidité et la stabilité thermique des fibres de cellulose. Il permet d'avoir de meilleure liaison avec la matrice pour améliorer les propriétés du composite (Sawpan et al., 2011 ; La Mantia et Morreale, 2011 ; Lee et al., 2011). Le traitement des fibres de lin à l'isocyanate pour la fabrication de composite époxy, augmente respectivement le module de Young et la résistance à la traction par rapport aux composites à base de fibres non traitées de 17,7 et 12,5% (Kabir et al., 2012 ; George et al., 1999).



Figure I.21: Réaction des fibres cellulosiques par les radicaux d'isocyanates. (Li et al., 2007)

I.7.2.10. Traitement au permanganate

La modification de la surface des fibres végétale par le permanganate de potassium (KMnO_4) peut être effectuée dans une solution d'acétone. À partir de ce traitement, des ions permanganates très réactifs (Mn^{3+}) sont produits. Lorsqu'ils sont combinés avec les groupements hydroxyles de la cellulose, ils tendent à former la cellulose-manganate afin de démarrer le processus de copolymérisation. Ce processus de modification améliore l'interconnexion chimique et offre une

meilleure adhérence au sein de la fibre / matrice (Rahman et al., 2007). Néanmoins, si la concentration de KMnO_4 est supérieure à 1%, une délignification plus élevée au sein de la structure de la cellulose se produira et endommagera les propriétés des fibres (Figure I.22) (Li et al., 2007 ; Paul et al., 2010).

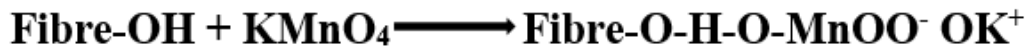


Figure I.22: Réaction secondaire entre le permanganate de potassium et les fibres cellulosiques. (Li et al., 2007)

La stabilité thermique de ces fibres est améliorée grâce à la formation de la cellulose-manganate. La réaction de ces permanganates avec les groupements hydroxyles de la lignine permet leur élimination de la paroi cellulaire de la fibre (Kabir et al., 2012). Ce traitement permet d'améliorer l'adhésion interfaciale entre les fibres naturelles et la matrice, en réduisant le caractère hydrophile et en augmentant la stabilité thermique de la fibre (Kabir et al., 2012 ; Sreenivasan et al., 2012 ; De Rosa et al., 2011 ; Alsaed et al., 2013). Les propriétés de flexion telles que le module et la résistance ont également été améliorées de 10% pour les composites PP/fibre de banane modifiée par le permanganate (Paul et al., 2010).

I.8. Conclusion

La première partie de cette synthèse bibliographique a permis de se familiariser avec les différents types des fibres végétales et des fibres cellulosiques, leurs compositions, leurs propriétés, les différentes méthodes d'extraction des fibres cellulosiques et les différentes méthodes de modification de la surface des fibres. Cette partie bibliographique nous a permis de conclure que :

- Les fibres cellulosiques sont principalement composées de fibrilles de cellulose maintenues ensemble par une matrice constituée principalement d'hémicelluloses, la lignine et les pectines. La cellulose est le composant majoritaire de la plupart des fibres végétales. Les fibrilles de cellulose sont orientées en hélice suivant un angle nommé angle microfibrillaire conditionnant en partie les propriétés mécaniques des fibres.
- Les fibres naturelles peuvent être classées en deux types selon l'intérêt de leurs cultivation, primaires et secondaires et elles peuvent être classées en sept types selon leurs sources végétales. On retrouve les fibres libériennes, les fibres de pailles, de feuilles, de graines, de fruits, d'herbes et de roseaux.

- Les propriétés des fibres cellulosiques sont influencées par plusieurs paramètres tels que l'écotype, l'origine de la fibre, la maturité et l'emplacement de la plante, ainsi que le processus d'extraction utilisé lors du traitement.
- Les fibres cellulosiques gonflent en raison de l'absorption d'humidité. Cette absorption entraîne des modifications du poids, des dimensions et de la rigidité. De plus, les fibres végétales sont exposées à la dégradation biologique.
- Les propriétés mécaniques de ces fibres sont influencées par la structure complexe et variée des fibres, ainsi que par la méthode d'extraction. Les fibres cellulosiques peuvent être extraites soit par rouissage microbologique, enzymatique, mécanique, physique ou chimique.
- Certains traitements entraînent une augmentation du taux de cristallinité par dissolution des composés amorphes. L'augmentation du taux de cristallinité s'accompagne par une augmentation des propriétés mécaniques intrinsèques des fibres comme le module et la résistance.
- L'extraction de certaines fibres cellulosiques exige la combinaison de plusieurs méthodes d'extraction.
- Il existe plusieurs méthodes de modification de surface des fibres cellulosiques et le choix de la méthode dépend de la matrice polymérique dans laquelle on veut l'insérer.

Chapitre II :

Acide Poly Lactique et Composites PLA /
Fibres Cellulosiques

Chapitre II: Acide poly lactique et composites PLA / Fibres cellulosiques

II.1. Introduction

La prise de conscience croissante et les préoccupations du public sur les problèmes environnementaux causés par les polymères conventionnels, a conduit les chercheurs à se pencher pour trouver de nouvelles alternatives pour les remplacer. Parmi les alternatives les plus adéquates on retrouve l'orientation vers l'utilisation des polymères biodégradables à la place des polymères conventionnels (Krueger et al., 2015 ; Tang et Alavi, 2011). Il existe diverse type de polymères biodégradables qui peuvent être classé selon leurs méthodes de productions ou de leurs origines. Les plastiques biodégradables, tels que le PLA, les esters de cellulose, les plastiques d'amidon, les polyesters /copolyesters aliphatiques et le polycaprolactone, sont maintenant disponibles et émergent comme remplaçants potentiels des plastiques conventionnels non biodégradables dans diverses applications (Iwata, 2015). L'acide polylactique (PLA) a suscité beaucoup d'attentions dans la recherche des polymères biodégradables, notamment parce que ses propriétés mécaniques sont équivalentes, voire supérieures à certains polymères conventionnels. Le PLA est un polyester aliphatique linéaire composé d'éléments constitutifs d'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque). Il a été synthétisé pour la première fois en 1845, mais il n'a pas été commercialisé qu'au début des années 90. Il s'agit d'un thermoplastique biodégradable et compostable dérivé des ressources renouvelables, telles que l'amidon ou le sucre. Les travaux ont montré qu'il est susceptible de remplacer certains polymères conventionnels (Saba et al., 2017 ; Lasprilla et al., 2012). Ce polymère est considéré comme étant un polymère renouvelable, biodégradable, recyclable et compostable qui présente une capacité de production exceptionnelle (Saeidlou et al., 2012). Sa biocompatibilité et sa biorésorbabilité lui ont permis d'accéder à des marchés à forte valeur ajoutée, tel que le biomédical (Lasprilla et al., 2012). De nos jours, son prix relativement faible et sa capacité de production élevée offre de nouvelles alternatives non seulement dans le domaine de l'emballage et du textile (Gonzalez et Igarzabal, 2013), mais aussi dans le domaine du bâtiment (Kumar et al., 2012 ; Song et al., 2012), ainsi que dans l'industrie de la construction automobile en raison de ses propriétés distinctives.

II.2. Synthèse de l'acide poly lactique

L'acide polylactique (PLA) est un polyester thermoplastique aliphatique, biodégradable, synthétisé avec des biomasses riches en amidon comme le blé, le maïs, la pomme de terre, la canne à sucre et le sucre de betterave. Il est considéré comme étant un biomatériau qui respecte l'environnement en termes de consommation d'énergie en le comparant aux polymères conventionnels d'origine pétrolière. C'est l'un des biopolymères les plus couramment synthétisés, il est renouvelable et recyclable. Ce polymère a reçu une grande attention dans le but de remplacer les polymères conventionnels, notamment dans l'industrie de l'emballage alimentaire. Bien que, ce polymère est facilement mis en œuvre avec de bonnes propriétés barrières aux arômes, une résistance à la graisse, une grande transparence et une bonne rigidité, son utilisation est limitée, ceci est dû à son coût de revient élevé, à sa fragilité et ses faibles propriétés thermiques et barrières à l'eau et à l'oxygène. Afin que ce produit soit industriellement applicable, ces imperfections doivent être résolues (Chung et al., 2018 ; Di Maio et al., 2014).

Le PLA peut exister sous trois formes stéréochimiques : L'acide poly (L-lactide) (PLLA), l'acide poly (D-lactide) (PDLA), et l'acide poly (DL-lactide) (PDLLA), (Nampoothiri et al., 2010). Aujourd'hui, le PLA est principalement produit par la voie biologique suivie de la voie chimique. La première étape de la production du PLA consiste à la production par la voie biologique. Elle permet l'obtention de grandes quantités d'acide lactique par fermentation bactérienne. Initialement l'amidon est transformé en sucre sous haute température, ensuite soumis à une fermentation bactérienne sous des conditions hermétiquement contrôlées comme le pH, la température, la pression et l'agitation dans le but d'avoir un rendement maximum en produit pur (Azouz, 2011). Enfin, l'acide polylactique peut être synthétisé par usage de deux méthodes chimiques, soit par la polycondensation directe de l'acide lactique ou bien par la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), comme illustrée dans la **Figure II.1**.

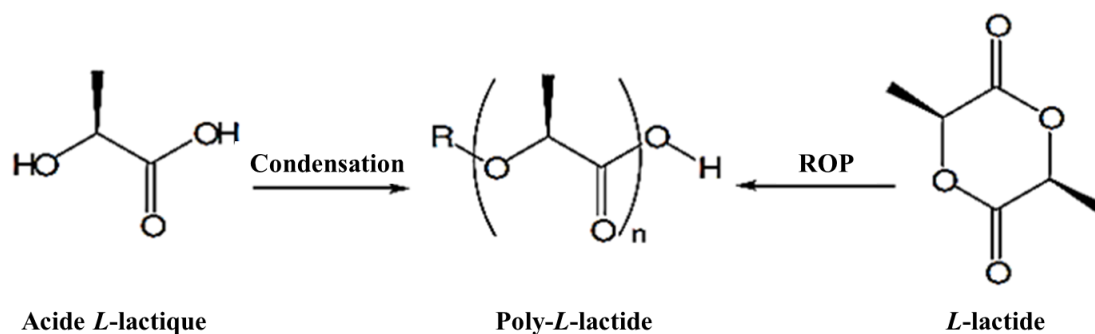


Figure II.1: Méthodes de synthèse de PLA par voie chimique. (Drumright et al., 2000)

II.2.1. La polycondensation directe

Cette première méthode de synthèse de PLA consiste en une polycondensation directe de l'acide lactique en une seule étape, en présence d'un catalyseur à pression réduite. Cependant, cette méthode nécessite un temps de réaction relativement long et permet l'obtention d'un polymère de faible masse molaire (oligomère). La difficulté intrinsèque de ce procédé réside dans le fait que chaque réaction de condensation de l'acide lactique génère une molécule d'eau dont la présence dégrade le polymère en cours de formation (Gunti et al., 2016). L'eau peut être éliminée par distillation azéotropique à l'aide d'un solvant organique, pendant un temps relativement long à 130 °C. La génération de l'éthanol ou l'acide acétique lors de la fermentation et la stéréorégularité, qui ne peuvent pas être contrôlées pendant la polymérisation, conduisent à l'obtention de polymères de faibles propriétés mécaniques.

Différentes méthodes peuvent être utilisées pour remédier à ces problèmes. On retrouve parmi ces méthodes l'utilisation d'un agent de couplage. Cette méthode permet d'augmenter la longueur des chaînes du polymère par réaction entre les groupements hydroxyles et les extrémités du groupe carboxylique du PLA. Mais l'inconvénient de ce procédé est la toxicité provenant des catalyseurs résiduels ainsi que la dégradation et l'hydrolyse du PLA par ses résidus (Julien, 2011).

Néanmoins, l'ajout d'un solvant de type aromatique est nécessaire pour l'obtention d'un PLA de masse molaire élevée avec des propriétés mécaniques intéressantes. L'élimination du solvant du produit final est souvent compliquée ce qui est non conforme au niveau environnemental (Sodergard et Stolt, 2010).

II.2.2. La polymérisation par ouverture de cycles

La deuxième méthode consiste en une polymérisation par ouverture du cycle ou ring-opening polymerization en anglais (ROP). Cette méthode de synthèse est la voie la plus utilisée industriellement. Elle permet d'accéder directement à des masses molaires élevées. La voie ROP comprend la polycondensation de l'acide lactique suivie d'une dépolymérisation du dimère cyclique déshydraté qui subit, par la suite, une ROP pour élaborer un PLA de masse molaire élevée. Cette méthode de synthèse est schématisée sur la **Figure II.2**. Le produit obtenu par cette méthode de synthèse est appelé polylactide, cependant, il est aussi appelé PLA.

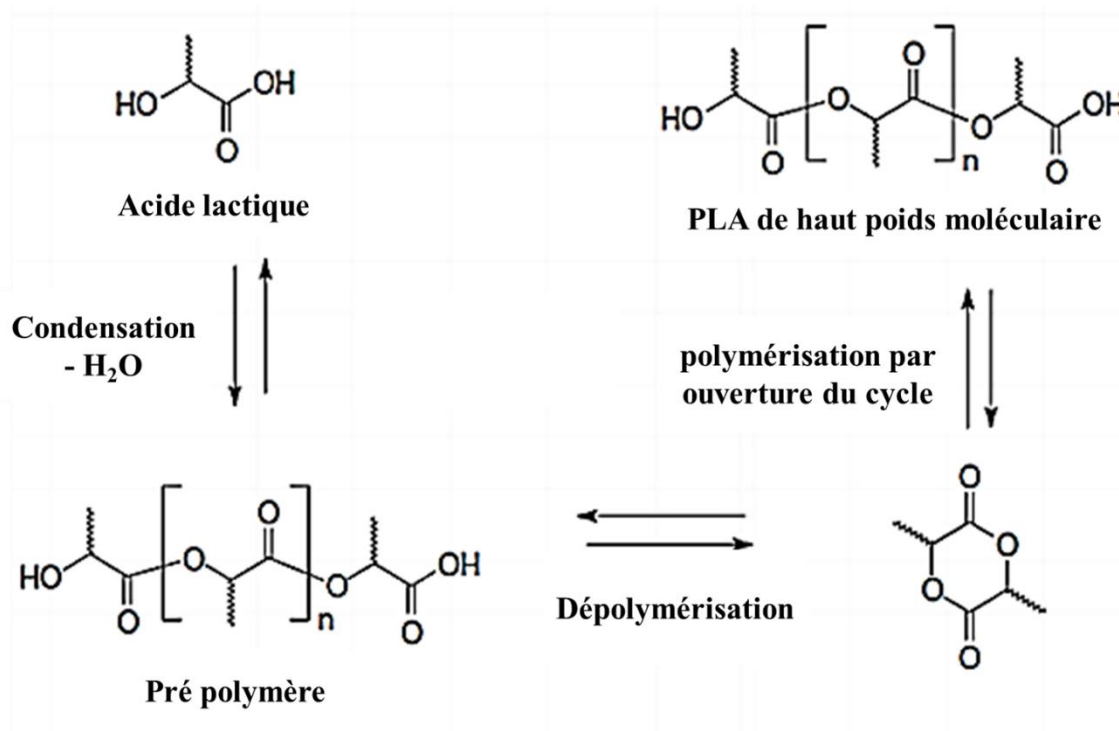


Figure II.2: La production du PLA via le prépolymère et le lactide. (Drumright et al., 2000)

Le dimère lactide peut être trouvé sous trois formes différentes comme le montre la **Figure II.3** (Kricheldorf et al., 1992). La composition du polymère en L-lactide et D-lactide affecte les propriétés du polymère (Tsuji et Ikada, 1996 ; Huang et al., 1998).

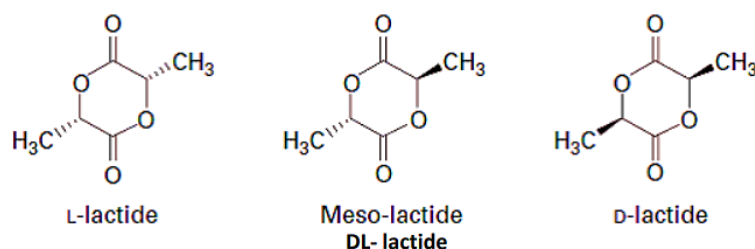


Figure II.3: Les trois formes isomériques du lactide.

Cette méthode de synthèse est destinée aux applications à forte valeur ajoutée (biomédicales, électroniques...) qui nécessitent un meilleur contrôle pendant la production. L'utilisation de catalyseurs organiques ou organométalliques bien choisis, a considérablement amélioré le rendement de cette méthode de synthèse. Néanmoins, dans un intérêt médical, de nouveaux catalyseurs, ont permis d'obtenir une synthèse plus efficace de l'acide polylactique par polymérisation du lactide. On retrouve des catalyseurs nucléophiles (Zhang et al., 2007), cationiques (Bourissou et al., 2005), bifonctionnels (Pratt et al., 2006) et même enzymatiques (Varma et al., 2005).

II.3. Propriétés de l'acide poly(lactique)

Le PLA est un biopolymère attrayant du point de vue commercial et environnemental, car il présente de nombreuses caractéristiques distinctives, telles qu'une bonne transparence, une rigidité élevée, une biocompatibilité, une apparence brillante et une bonne aptitude au traitement, malgré certaines de ses limitations, en particulier, sa fragilité inhérente et sa faible ténacité (allongement à la rupture <10%), son taux de dégradation prenant beaucoup de temps (hydrolyse des groupes esters du squelette), ce qui nuit à son application généralisée (Qin et al., 2011 ; Zhao et al., 2011).

Le PLA est un polymère thermoplastique qui peut être de structure amorphe, semi-cristalline ou cristalline. Selon sa structure stéréochimique et ses propriétés thermiques, il peut être utilisé pour remplacer certains polymères traditionnels tels que le polyéthylène téréphtalate, le polystyrène (PS) ou le polycarbonate dans quelques applications (Saeidlou et al., 2012). Le **Tableau II.1** présente certaines propriétés physico-chimiques du PLA.

Tableau II.1: Quelques propriétés physico-chimique du PLA. (Lasprilla et al., 2012 ; Xiao et al., 2012)

Propriétés	PDLLA L'acide poly(D,L-lactique)	PDLA L'acide poly(D -lactique)	PLLA L'acide poly(L-lactique)
Structure	Amorphe	Cristallin	Semi-cristallin
Température de fusion (T _f)/ °C	120-170	120-150	173-178
Temperature de transition vitreuse (T _g)/ °C	43-53	40-60	55-80
Densité (g/cm ³)	1,25	1,248	1,290
Température de décomposition/ (°C)	185-200	≈200	≈200
Elongation à la rupture / (%)	Variable	20-30	20-30
Force à la rupture/ (g/d)	variable	4-5	5-6
Demi-vie à 37 °C sel normale	2 - 3 mois	4 - 6 mois	4 - 6 mois
Solubilité	Acétone, acétate d'éthyle, tétrahydrofurane, acétate d'éthyle, diméthylsulfoxyde, N, N xylène et diméthylformamide.		Chloroforme, Furane, Dioxane et dioxolane

L'homopolymère de l'acide lactique est une poudre blanche à température ambiante présentant un point de fusion (T_f) d'environ 175 °C et une transition vitreuse (T_g) d'environ 55 °C. Le PLA est un polymère thermoplastique incolore, brillant, à module élevé, aux propriétés très similaires à celles du polystyrène (PS) (Xiao et al., 2012). Cependant, la rhéologie à l'état fondu du PLA est différente de celle des autres plastiques, en raison de sa stabilité chimique.

II.3.1. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques de l'acide polylactique dépendent du taux de présence des stéréoisomères L et D dans la matrice polymérique qui affecte aussi sa structure moléculaire (amorphe, semi-cristallin ou cristallin). Le degré de cristallinité du PLA dépend de plusieurs facteurs comme la masse molaire, l'histoire thermique, le procédé de mise en œuvre ainsi que la température et le temps de recuit ([Gupta et Kumar, 2007](#)).

L'acide polylactique possède une température de transition vitreuse (T_g) et une température de fusion (T_f) qui peuvent varier entre 40 °C et 80 °C et entre 120 °C et 180 °C, respectivement. La T_g du PLA dépend de la masse molaire, de la pureté de l'énantiomère ainsi que de l'histoire thermique du polymère. En effet, la T_g augmente avec l'augmentation de la masse molaire ainsi qu'avec l'augmentation du taux d'isomère L-lactide. Un PLA avec une quantité élevée de motif L-lactide a une valeur de T_g plus élevée comparé à un PLA du même taux de D-lactide. Par ailleurs, un refroidissement rapide du PLA comme dans le cas du moulage par injection aura comme conséquence l'obtention d'un polymère complètement amorphe ([Lim et al., 2008](#) ; [Dorgan et al., 2005](#)).

Par contre, la température de fusion T_f du PLA est influencée par le taux de D-lactide. Elle peut augmenter ou diminuer en fonction du pourcentage de D-lactide incorporé dans le polymère. En effet, les molécules du PLA semi-cristallin présentent un certain arrangement ce qui réduit leur flexibilité et augmente les forces intermoléculaires : Ceci a comme conséquence une transition vitreuse et une température de fusion plus élevée, comparées au PLA amorphe, dont la structure moléculaire est relativement faible ([Lim et al., 2008](#)).

Des chercheurs ont montré que l'ajout d'additifs dans le polymère durant l'extrusion, comme des peroxydes, des plastifiants ou des stabilisants peut ajuster la cristallinité du PLA. Ainsi, Pluta a trouvé que l'ajout d'un plastifiant PEG augmente la cristallinité du PLA amorphe. Suite à cet ajout la structure moléculaire est plus stable en fonction du temps. En effet, un vieillissement impliquerait un certain changement local de la densité de la phase amorphe qui facilite la cristallisation du PLA. Les valeurs de T_g pour les échantillons plastifiés semi-cristallins et amorphes vieillis sont comparables et sont en même temps inférieures par rapport à ceux non plastifiés ([Pluta, 2004](#)).

Le PLA se décompose à une température comprise entre 230 °C et 260 °C. Les réactions impliquées dans la dégradation thermique peuvent être attribuées à différents mécanismes comme : L'hydrolyse en présence d'eau, la dépolymérisation en présence de résidus de catalyseur, la

dégradation thermo-oxydative (scission des chaînes principales) ainsi que les transestérifications intermoléculaire et intramoléculaire ayant pour résultat la formation de monomère et d'oligomère (scissions et formations de liaisons simultanément) lactides de faible masse molaire (Lim et al., 2008).

II.3.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du PLA peuvent varier amplement, allant d'un plastique souple et élastique à un plastique rigide très résistant, suivant la cristallinité, la structure, la masse molaire et le procédé de mise en œuvre. La résistance à la flexion du PLLA augmente avec l'augmentation du poids moléculaire, quant à sa résistance à la traction elle reste constante. La résistance à la traction et à la flexion de l'acide poly(DL-lactide), augmentent avec l'augmentation du poids moléculaire (Gupta et Kumar, 2007). Les propriétés mécaniques (la contrainte, le module en traction et en flexion) du P(L-LA) sont meilleures que celles du P(D, L-LA) ayant la même masse molaire, en raison de la différence de cristallinité (Gabriele et al., 1996).

Malheureusement, les propriétés mécaniques du PLA sont caractérisées par une faible résistance au choc, ainsi qu'une faible élongation et un comportement fragile. Néanmoins, comparé aux thermoplastiques traditionnels, le PLA possède de bonnes propriétés mécaniques. Sa faible résistance aux chocs est comparable à celle du PVC non plastifié. Ces propriétés sont très importantes dans beaucoup d'applications et elles peuvent être améliorées lors de la mise en œuvre (Lim et al., 2008). La dureté et la rigidité du PLA sont assez importantes pour des applications telles que les emballages plastiques jusque-là réalisés en polypropylène (PP), polystyrène (PS), ou polyéthylène téréphtalate (PET).

II.3.3. Solubilité du PLA

La solubilité du polymère à base d'acide lactique dépend fortement de la masse molaire, du degré de cristallinité et des autres comonomères présents dans le polymère. En général, les polylactides sont solubles dans l'acide dichloroacétique, le 1,1,2-trichloroéthane, le chloroforme, le dioxane, le chlorure de méthylène et l'acétonitrile. Le tétra hydrofuranne, l'acétone, le toluène et l'éthylbenzène dissolvent partiellement les polylactides à froid, et complètement une fois chauffés à ébullition. La solubilité dans différents solvants est directement liée à la composition optique. Ainsi le PLA cristallin étant plus difficile à dissoudre que celui amorphe, sauf dans les solvants chlorés, n'est pas soluble dans l'acétone et l'acétate d'éthyle (Gupta et Kumar, 2007 ; Nampootheri et al., 2010).

Tous les polylactides sont insolubles dans l'eau, ainsi que certains alcools et alcanes (Gupta et Kumar, 2007). La solubilité dans l'eau est une propriété importante qui gouverne la majorité des applications des biomatériaux pour la préservation des aliments. La solubilité dans l'eau de nombreux polymères naturels, comme la cellulose et l'amidon, déclenche leur dégradation et limite leurs applications (Garlotta, 2001). En revanche, le PLA est hydrophobe, biodégradable et résistant à l'eau (Siracusa et al., 2008). Ainsi dans le cas des composites PLLA/fécules d'amidon (Garlotta, 2001), après 50 jours d'immersion dans l'eau, le PLLA a absorbé 1% d'humidité contrairement à 6 et 8% en poids pour les composites. L'absorption de l'humidité était proportionnelle à la teneur en amidon du composite. Sébastien et al., (2006) ont montré que l'hydratation du PLLA amorphe a comme conséquence un changement dramatique du développement de la structure en déformation, mais avec peu d'effet sur les propriétés mécaniques en général (Sébastien et al., 2006). Dans un PLLA recuit cristallin, l'eau de rétention a plastifié le mouvement des cristallites ayant pour résultat un changement considérable des propriétés mécaniques. De même, Il a été démontré que l'hydrolyse dans des films de PLA est un processus très lent par rapport à la diffusion de la vapeur d'eau (Siparsky et al., 1997).

II.3.4. Biodégradation du PLA

La biodégradation des polymères est un processus complexe comportant de nombreuses étapes (Leejarkpai et al., 2011). Le PLA se dégrade facilement dans l'environnement dans six mois, voire deux ans au maximum pour les conditions de compost ($T > 60\text{ °C}$), contrairement aux plastiques conventionnels tels que le PE et le PS (entre 500 et 1000 ans) (Garlotta, 2001). Néanmoins, au-dessous de cette température, la dégradation du PLA est difficile. La dégradation se produit principalement par scission des chaînes principales ou des chaînes latérales des macromolécules. Elle est généralement induite par activation thermique, hydrolyse, activité biologique (enzymes), oxydation, photolyse ou radiolyse. La dégradation du PLA se produit par hydrolyse en acide lactique qui est converti en eau et en monoxyde de carbone par les microorganismes. La biodégradation se produit dans les deux semaines en compostant avec une autre biomasse, telle que le sol de compost, le matériau peut totalement disparaître en 3 à 4 semaines. Au début de la phase de dégradation, le PLA est décomposé en monomères d'acide lactique, où les liaisons ester sont clivées par hydrolyse (Stloukal et al., 2015). Cette étape de dégradation en fragments plus petits est une étape limitante du processus. Lorsque le poids moléculaire est inférieur à $20\ 000\text{ g.mol}^{-1}$, le PLA devient soluble dans l'eau (Gorrasi et Pantani, 2013). L'activité métabolique subséquente après absorption, par des microorganismes qui décomposent les polymères en produits finaux métaboliques, tels que l'eau et le dioxyde de carbone, et une partie du carbone est

convertie en biomasse (Husarova et al., 2014). La dégradation écologique pourrait être un nom tout aussi approprié pour le mécanisme global de la biodégradation du PLA. Le compostage du PLA fonctionne efficacement dans des conditions adéquates en raison des effets réciproques de l'hydrolyse et de l'activité microbienne (Nampoothiri et al., 2010).

Ces microorganismes libèrent des enzymes extracellulaires qui peuvent provoquer le clivage des chaînes de PLA, ce qui contribue au processus de dégradation (Gorrasi et Pantani, 2013). Le mécanisme de biodégradation du PLA est illustré aux **Figure II.4 a et b**. La biodégradation du PLA a fait l'objet de nombreuses études qui ont montré que la biodegradation dépend de divers facteurs, tels que la température, la durée, les impuretés et la concentration de catalyseur résiduel et principalement de son poids moléculaire. Les catalyseurs utilisés dans le processus réduisent la température de dégradation et augmentent le taux de biodégradation du PLA (Xiao et al., 2012 ; Luckachan et Pillai, 2011).

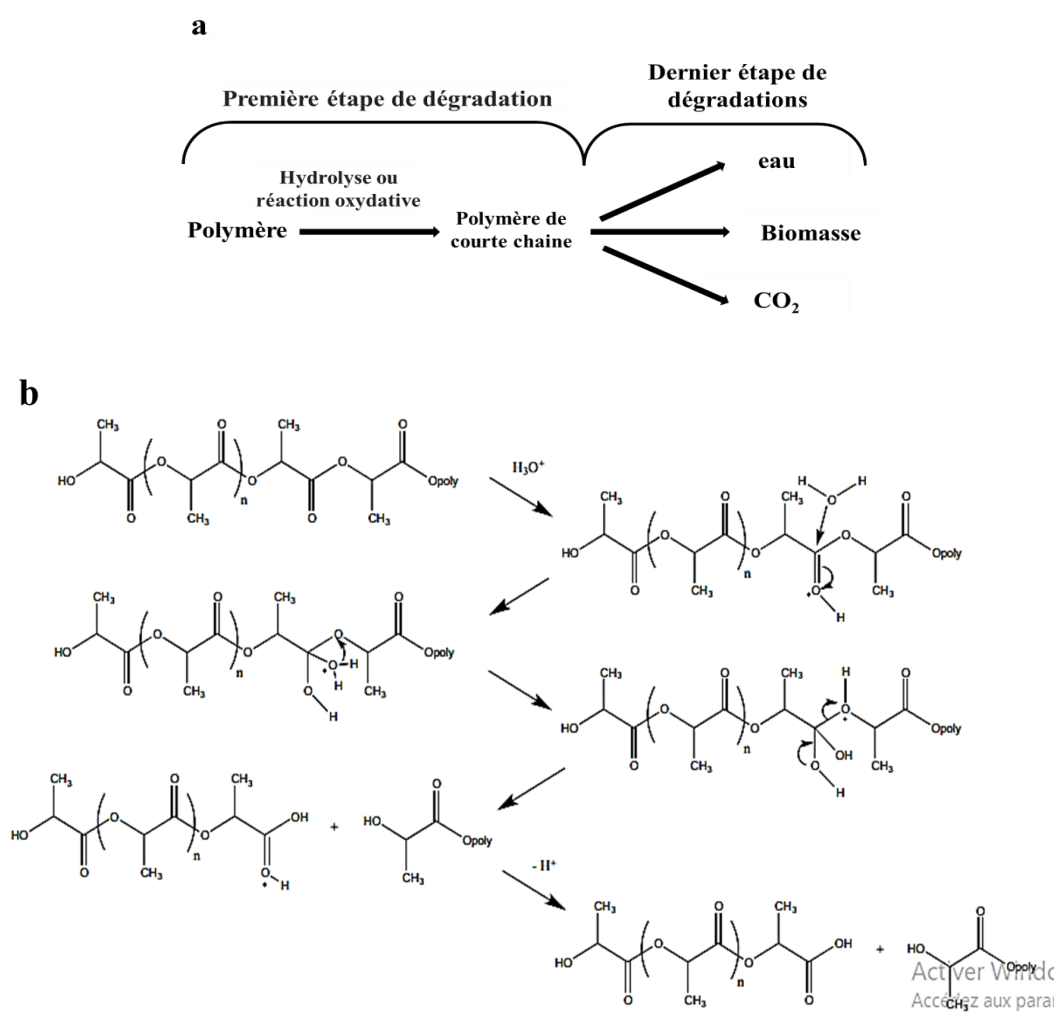


Figure II.4: (a) Organigramme du mécanisme de biodégradation des polymères biodégradables (Leejarkpai et al., 2011) (b) Hydrolyse catalysée par acide du PLA (Garrison et al., 2016).

II.4. Voies de modification du PLA

Du point de vue mécanique, le PLA a une faible résistance aux chocs et une faible élongation à la rupture ce qui fait de lui un matériau fragile. Cependant, il possède une dureté et une rigidité assez importantes lui permettant d'être utilisé comme emballage et d'entrevoir de nombreuses perspectives d'applications (Ding et al., 2015). Le désir de diminuer les coûts de production et d'élargir le champ d'applications du PLA, ont poussé les scientifiques à chercher dans plusieurs voies possibles pour adapter les propriétés du PLA en fonction d'une application donnée. Il est possible par exemple de le plastifier, de l'irradier ou de le mélanger avec des allongeurs de chaînes. Il est également possible d'ajouter des charges minérales, des fibres synthétiques ou naturelles pour préparer des composites ou des biocomposites dans le but d'améliorer les propriétés et d'élargir le champ d'applications de ce biopolymère (Babacar, 2008).

Le PLA peut être plastifié en utilisant divers plastifiants biocompatibles comme des oligomères d'acide lactique (OAL) ou le polyéthylène glycol (PEG) de faible poids molaire. L'efficacité de l'ajout de ces plastifiants a été démontrée en termes de diminution de la température de transition vitreuse (T_g), d'élévation de la déformation à la rupture, d'augmentation de la mobilité des chaînes et d'augmentation du taux de cristallinité (20 % à 30 %). Par ailleurs, la réticulation de la chaîne macromoléculaire d'un polymère affecte les propriétés physiques comme la cristallinité, la température de fusion et la température de transition vitreuse, permettant ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du polymère (Jin et al., 2002). La réticulation du PLA peut également résulter des réactions avec des agents chimiques. La réticulation du PLA par des peroxydes (Nijenhuis et al., 1996) ou par des isocyanates (Di et al., 2005) permet d'améliorer la stabilité thermique et les propriétés mécaniques du PLA.

L'irradiation est aussi utilisée pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du PLA. Le PLA seul sans agent réticulant est très sensible à la dégradation lors de l'utilisation des irradiations par des faisceaux d'électrons ainsi que par des rayons gamma (Nugroho et al., 2001 ; Nijenhuis et al., 1996). Une irradiation du PLA par des rayons-gamma conduit à une diminution de la T_f , de la T_g et de la masse molaire ainsi que des propriétés mécaniques, en augmentant la dose d'irradiation (Nugroho et al., 2001). Cependant, l'irradiation du PLA en présence de monomères multifonctionnels comme agent réticulant améliore significativement la stabilité thermique et les propriétés mécaniques du PLA. L'augmentation des propriétés est d'autant meilleure que la dose d'irradiation est élevée (jusqu'à une certaine limite) (Jin et al., 2002).

Par ailleurs, la préparation des composites a aussi suscité un grand intérêt. Le PLA peut être mélangé avec des particules minérales, des fibres synthétiques ou des fibres naturelles, telles que les fibres de carbone, les fibres de verre et les fibres de cellulose. Généralement, ceci permet d'améliorer les propriétés initiales et permet aussi de réduire le coût de production. Néanmoins, ceci dépend de plusieurs paramètres tels que le taux de charge, les interactions intermoléculaires qui peuvent se former entre la charge et la matrice, les conditions et la méthode de préparation du composite. D'après Liu et al., (2019) l'ajout des fibres de carbone dans du PLA non chargé diminue considérablement les propriétés mécaniques. Ces faibles propriétés mécaniques sont attribuées à des défauts formés lors de la préparation tels qu'une porosité élevée et l'adhérence médiocre entre les couches de filaments, par rapport au PLA non chargé (Liu et al., 2019). Par ailleurs, d'après un certain nombre d'auteurs cités par Li et al., (2016) les composites renforcés avec des fibres de carbone présentent de meilleures propriétés mécaniques que celles du PLA, même avec des liaisons interfaciales faibles entre la fibre de carbone et le PLA. Ils montrent que les composites PLA/ fibres de carbone où les fibres de carbone ont été prétraitées dans une solution de PLA et de dichlorure de méthylène ont de meilleures propriétés mécaniques que les composites PLA/ fibres de carbone non traitées (Li et al., 2016).

Parmi tous ces agents de nucléation, de réticulation et les particules inorganiques utilisées pour renforcer le PLA, il existe ceux qui présentent des risques sanitaires considérables depuis le processus de fabrication jusqu'à leur élimination finale. Actuellement, l'enjeu consiste à remplacer les fibres synthétiques par des fibres naturelles d'origine végétale. En revanche, les fibres cellulosiques naturelles organiques ont suscité un grand intérêt ces dernières années en raison de leur durabilité et de leur abondance naturelle. Les fibres cellulosiques naturelles, produites à partir de ressources annuellement renouvelables, sont légères, biodégradables et compostables. En plus de la cristallisation, les fibres naturelles ont également amélioré les propriétés mécaniques et thermiques du PLA. La combinaison de fibres cellulosiques naturelles et de PLA offre la possibilité de générer une nouvelle classe de composites entièrement renouvelables et biodégradables (Ding et al., 2015).

Les composites PLA/Fibre de bois greffée à l'anhydride maléique préparés par mélange à l'état fondu et moulage par injection montre une augmentation de la cristallinité, de la résistance à la traction et de la résistance à la flexion. Cette augmentation est due à la compatibilité interrassiale des composites PLA/fibre de bois (Zhang et al., 2017). De même, les composites PLA/fibre de banane préparés par la méthode de mélange à l'état fondu ont montré une amélioration considérable dans les propriétés mécaniques et dans la stabilité thermique (Shih et Huang, 2011).

II.5. Composites PLA/ fibres naturelles

L'utilisation accrue des composites polymères d'origine pétrolière a amplifié le « fardeau » sur l'environnement. La prise de conscience environnementale croissante du public a obligé les fabricants et les industries à rechercher des matériaux plus écologiques pour leurs produits. De nos jours, les composites à base de fibres naturelles et du polypropylène sont devenus très courants dans les applications automobiles (Akil et al., 2011). Ces dernières années, les recherches ont été consacrées à l'étude de composites à matrices polymères renouvelables, produits à partir de plantes telles que le PLA, les esters de cellulose, les polyhydroxyalcoates, etc. Pour ces raisons, la recherche et le développement de composites à base de fibres naturelles et de biopolymères suscitent un vif intérêt pour les études scientifiques et techniques sur les matériaux, tant du point de vue technique qu'environnemental (Bajpai et al., 2012).

Les polymères biodégradables tels que le PLA, l'amidon et les polyhydroxyalcoates, peuvent être renforcés avec des fibres naturelles pour fabriquer des composites biodégradables et écologiques (Pandey et al., 2010). Les biocomposites sont biodégradables, durables et renouvelables, ce qui contribue à réduire la dépendance à l'égard des ressources pétrolières (Faruk et al., 2013). Les bonnes propriétés mécaniques et barrière du PLA peuvent être exploitées pour produire des biomatériaux adaptés à une variété d'applications (Mukherjee et al., 2011). Les inconvénients du PLA tels que sa fragilité inhérente (Lee et al., 2010), sa sensibilité à l'eau et sa faible résistance au choc (Bajpai et al., 2012) peuvent être dûment amplifiés par l'ajout de fibres ou d'autres charges, ce qui constitue un moyen pratique pour modifier ces propriétés globales (Thakur et al., 2015 ; Bajpai et al., 2013).

La fabrication des composites PLA/fibres cellulosiques offre l'opportunité d'améliorer plusieurs propriétés telles que les propriétés barrières, la rigidité et la résistance des matériaux. Les recherches portées sur les composites de PLA/fibres cellulosiques ont révélé qu'ils présentaient certains nombres d'avantages tels qu'une bonne aptitude au traitement, une résistance spécifique et une ténacité élevée. Ces composites sont considérés comme des matériaux renouvelables, recyclables et biodégradables (Lasprilla et al., 2012).

II.5.1. Méthodes de préparation des composites PLA/fibres cellulosiques

Ces dernières décennies, les fibres naturelles sont devenues une alternative prometteuse aux composites traditionnels. La réalisation de biocomposites, matériaux entièrement biodégradables, est possible en combinant une matrice biodégradable avec un renforcement en fibres naturelles (Akil et al., 2011). Cependant, leur utilisation dépendra du développement et de

la compréhension des interactions fibre/matrice et de leur contrôle au cours du processus à l'échelle industrielle. Nous présentons ici une synthèse des avancées scientifiques dans les méthodes de préparation des composites PLA/ fibres cellulosique. Les travaux de recherche publiés explorent principalement des méthodes de laboratoire telles que la dispersion en milieu fondu et la dispersion en solution. Il est bien connu que les composites PLA renforcés de fibres naturelles peuvent être préparés par un procédé de moulage en solution, moulage par compression ou de moulage par injection. Les techniques classées sur la dispersion en milieu fondu peuvent être qualifiées de «techniques plasturgistes» et ont pour point commun la réalisation du mélange des matières premières à une température correspondant à une phase liquéfiée des plastiques. L'utilisation d'un dispositif de mélange thermocinétique permet de réaliser un mélange homogène à haute température. Une fois celui-ci réalisé, il est possible de fabriquer le produit par thermoformage (moulage sous compression/injection/extrusion). Il est important de noter que les paramètres de fabrication comme la vitesse de rotation du mélangeur, la température, le temps et l'humidité influencent les propriétés du composite produit.

Bledzki et al., (2009) ont mis en œuvre des biocomposites PLA / fibres d'abaca et PLA /cellulose artificielle par la technique de moulage combinée : un processus de revêtement par extrusion en deux étapes et un moulage par injection consécutif. Le renforcement du PLA avec des fibres d'abaca (30 % en poids) a amélioré à la fois le module E et la résistance à la traction d'un facteur 2,40 et 1,20, respectivement (Bledzki et al., 2009).

D'autre part, des composites PLA renforcé avec 40% de fibres naturelles de sources différentes telles que le coton, le chanvre, le kénaf et les fibres de cellulose artificielle préparés par le moulage par compression ont montré que les caractéristiques variaient fortement en fonction des propriétés des fibres utilisées. Ainsi, les composites pourraient être appliqués dans divers domaines, chacun répondant à des exigences différentes (Graupner et al., 2009). Des composites PLA fibres de lin ont été fabriqués par des procédés d'extrusion et de moulage par injection où la surface des fibres de lin a été modifiée par une solution d'anhydride maléique. Les résultats des tests mécaniques ont montré que la résistance aux chocs et l'allongement à la rupture de ces composites étaient remarquablement supérieurs à ceux du PLA. Les résultats ont montré une dispersion uniforme des fibres dans la matrice PLA et une bonne compatibilité entre les fibres traitées et la matrice PLA (Xia et al., 2015).

D'autre part, on trouve aussi la méthode de la dispersion et le moulage en solution. Cette méthode est considérée comme étant une méthode de laboratoire. Elle se base sur la solubilité du polymère et quelques fois même sur la solubilité de la charge, si possible. Elle est notamment utilisée pour la préparation des nano et micro composites. La préparation des composites à base

de PLA et de fibre de cellulose par cette méthode a connu l'utilisation de plusieurs solvants tels que le chloroforme et le tétrahydrofurane (THF).

Song et al., (2014) ont préparé par cette méthode de nouveaux nanocomposites biodégradables à base de nano-fibres de cellulose modifiées (NFC) et de PLA en utilisant le THF comme solvant. Le principal objectif de ce travail a été d'améliorer la compatibilité entre le PLA et les NFC via une modification hydrophobe. Cette modification a facilité la dispersion des NFC dans le THF. Cette amélioration de compatibilité a permis d'améliorer les propriétés barrière du composite (Song et al., 2014).

Sanchez-Garcia et al., (2008) ont préparé des nanocomposites PLA/ microfibrilles de cellulose d'alfa par la méthode du mélange en solution, en utilisant le chloroforme comme solvant. Les résultats ont montré l'obtention de composites avec une bonne dispersion des microfibrilles dans la matrice pour une teneur en charge inférieure à 5 % en poids. Cependant, au-delà de cette teneur une agglomération des fibres est préjudiciable (Sanchez-Garcia et al., 2008).

II.5.2. Propriétés des composites

II.5.2.1. Propriétés physiques

Les propriétés physiques couramment effectuées à des fins de contrôle de qualité et de mesure du taux de dégradation des composites comprennent la densité, l'absorption de l'humidité et de l'eau, le gonflement de l'épaisseur et le vieillissement. La plupart des études sont généralement axées sur la fabrication de composites et l'amélioration de leurs propriétés mécaniques (Hu et al., 2010). Néanmoins, la durabilité de tels composites devient une nouvelle préoccupation majeure en raison de la propriété d'absorption d'humidité intrinsèque des fibres naturelles et de la biodégradabilité du PLA dans l'environnement.

L'effet de la teneur en humidité dans les fibres naturelles sur la dégradation du PLA semi-cristallin et sur les performances physiques du composite a été étudié pour quelques fibres telles que le coton, le lin et la ramie. Ces fibres contiennent un taux d'humidité variant entre 6–9% en masse avant séchage et 0,2–0,4% en masse après séchage. La viscosité intrinsèque et l'indice de fluidité, révèlent que l'humidité des fibres a un faible effet sur la dégradation du PLA (Van den Oever et al., 2010). Tawakkal et al. (2012) ont préparé des composites de PLA renforcés par des fibres de cellulose de kénaf. Les composites renforcés avec 60% en poids étaient plus denses que le PLA pur et avaient une absorption d'eau de 12%, qui est remarquablement basse pour un système biocomposite (Tawakkal et al., 2012).

Sawpan et al. (2011) ont étudié l'effet de la modification de surface des fibres de chanvre sur l'amélioration de la résistance au cisaillement des composites de PLA /fibres de chanvre. Les fibres de chanvre ont été traitées avec de l'hydroxyde de sodium, de l'anhydride acétique, de l'anhydride maléique et du silane. Il a été constaté que la résistance au cisaillement des composites PLA / fibres de chanvre augmentait après le traitement des fibres. Cette résistance qui est plus élevée pourrait s'expliquer par la formation de liaisons plus fortes entre la matrice de PLA et les fibres traitées (Sawpan et al., 2011).

II.5.2.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des composites sont l'une des parties les plus importantes de la caractérisation des composites. Généralement, les fibres utilisées comme charges dans les composites à base du PLA fournissent des matériaux avec des propriétés mécaniques améliorées (Yussuf et al., 2010). L'effet de l'origine et du type de fibre sur le comportement du matériau composite obtenu a été étudié à l'aide de diverses techniques de caractérisation. Les facteurs pris en compte dans la caractérisation mécanique sont le taux de fibre dans le composite, la séquence d'empilement des couches de fibres, les méthodes de traitement de la fibre et l'effet des conditions environnementales (Nunna et al., 2012). Pour améliorer les propriétés mécaniques, des fibres naturelles, telles que le chanvre (Sawpan et al., 2011), la ramie (Yu et al., 2010), la paille de riz (Qin et al., 2011), l'abaca, le bois, le jute, le sisal (Thakur et al., 2015), le bambou (Kang et Kim, 2011), l'écale de riz (Sawpan et al., 2011), le palmier à huile (Wahit et al., 2012) et le lin (Thakur et al., 2015) ont été utilisées pour renforcer le PLA. L'investigation des propriétés mécaniques a principalement porté sur la résistance à la traction, le module de traction et l'allongement à la rupture des composites à base de PLA/fibres naturelles.

Shih et al. (2010) ont fabriqué des biocomposites à partir de baguettes jetables recyclées et d'une matrice de PLA par mélange en fusion. Les résultats des tests mécaniques ont montré que la résistance à la traction des composites augmentait sensiblement avec la teneur en fibres, atteignant 115 MPa dans les composites renforcés de 40% de fibres, soit environ trois fois la valeur du PLA pur (Shih et al., 2010). Islam et al. (2010) ont effectué des tests sur des composites de PLA renforcés de fibres de chanvre industriel traitées (30% en poids) et ont trouvé un module d'Young de 10,9 GPa et une résistance à la traction de 82,9 MPa (Islam et al., 2010). Une augmentation du module d'Young et une diminution de la résistance à la traction ont également été observées par Gregorova et al., (2010) pour les biocomposites de PLA chargé à 40% en poids de farine de bois où la surface a été traitée par divers traitements. Néanmoins, le traitement au

silane s'est révélé le plus efficace pour améliorer l'adhésion interfaciale entre la matrice de PLA et la farine de bois d'épicéa (Gregorova et al., 2010).

Qin et al. (2011) ont étudié les propriétés morphologiques et mécaniques des biocomposites PLA renforcés par des fibres de paille de riz modifiées par le poly (acrylate de butyle). Ils ont mis en évidence une bonne dispersion et une bonne adhésion interfaciale entre le PLA et les fibres de paille de riz par microscopie électronique à balayage. Cependant, cette adhérence a tendance à diminuer lorsque la teneur en poly (acrylate de butyle) augmente. Cela a été confirmé par les tests de traction qui ont montré que la résistance à la traction des biocomposites PLA / fibre de paille de riz augmentait notablement jusqu'à 6 MPa, puis diminuait rapidement lorsque la teneur en poly (acrylate de butyle) dépassait 7,98% en poids dans les biocomposites. Ils ont conclu que l'ajout de poly (acrylate de butyle) au PLA entraînait une diminution de la résistance à la traction des biocomposites, tandis que l'allongement à la rupture était légèrement accru (Qin et al., 2011).

Yu et al. (2010) ont mis au point des biocomposites de PLA renforcés par des fibres de ramie traitées en surface et ont constaté que les composites à base de PLA présentaient une meilleure résistance à la traction que le PLA pur. La mercerisation de fibres (alcali et silane) améliorait la résistance à la traction et la déformation des composites ; la résistance maximale était de 64,24 MPa (pour le traitement alcalin) en raison de la bonne adhérence interfaciale entre les fibres de ramie et la matrice de PLA (Yu et al., 2010). Les propriétés mécaniques des biocomposites étudiés sont données dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2: Propriétés mécanique des composites PLA renforcés par des fibres naturelles.

Fibres	Fibre %	Processus	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (GPa)	Référence
Fibres de cellulose à partir du papier à journal	30	Moulage par injection	67.9 ± 0.5	5.3 ± 0.4	Huda et al., 2006
Noix de coco	0.5	Extrusion + moulage par compression	67.99 ± 3.75	2.37 ± 0.15	Tayommaï and Aht-Ong., 2010
Cellulose	30	Moulage par injection	92	8.032	Bledzki et al., 2009
Nano-moustache de cellulose lyophilisé	5	Solvation par chloroforme	37.23 ± 3.2	1.23 ± 0.2	Maria et al., 2010
Paille de maïs + paille de blé + tige de soja (10% + 10% +10%)	30	Extrusion + moulage par compression	58	5.55	Nyambo et al., 2010
Pilpe de betterave sucrière et diisocyanate de diphénylméthane polymère	30	Extrusion + moulage par injection	61.1	5	Chen et al., 2008
Poudre de bois	30	Moulage par injection	58.28 ± 1.83	6.22 ± 0.54	Petinakis et al., 2009
Lin (orientation aléatoire)	30	Moulage par injection	54.15	6.31	Bax and Mussig., 2008

II.5.2.3. Propriétés thermiques

Les composites à base de fibres naturelles sont reconnus par leurs bonnes propriétés thermiques, leurs faibles densités, leurs faibles coûts et par leurs procédés de fabrication non abrasifs. La connaissance du comportement thermique des composites PLA / fibres cellulosiques est très importante du point de vue de la transformation (Fortunati et al., 2010). Il a été rapporté dans la littérature que les fibres naturelles sont moins stables thermiquement que les fibres synthétiques. Néanmoins, l'ajout de la cellulose microcristalline permet l'obtention de composites plus stables thermiquement que le PLA pur (Haafiz et al., 2013). Mohammed et al. (2015), confirment une amélioration de la température de décomposition des composites PLA / cellulose microcristalline (MCC) extraite à partir du palmier à huile par l'analyse thermo gravimétrique (ATG) (Mohammed et al., 2015). D'autre part, Yussuf et al. (2010), dans leur étude comparative entre les composites PLA / kénaf et PLA / écale de riz, ont mis en évidence une stabilité thermique réduite avec l'ajout de fibres de kénaf et de l'écale de riz dans les composites, par rapport au PLA pur. La diminution était plus marquée dans le composite PLA /écale de riz (Yussuf et al., 2010). La même observation a été effectuée par Fortunati et al. (2010), lors de la préparation des composites à base de PLA/ MCC (Fortunati et al., 2010). La caractérisation ATG des composites PLA/fibre de coco montre le décalage du pic de dégradation vers les températures inférieures pour les fibres traitées et non traitées par rapport à celui du PLA pur. Néanmoins, ce décalage est beaucoup plus faible pour les composites PLA / fibre de coco traitée. De toute évidence, l'ajout des fibres cellulosique permet de diminuer la stabilité thermique du composite en raison de la température de dégradation inférieure. D'autre part, la caractérisation ATG montre que l'ajout des fibres de coco traitées et non traitées n'affecte pas significativement les valeurs de la température de transition vitreuse et la température de fusion malgré les diminutions modestes de ces deux températures critiques. La diminution de la température de transition vitreuse révèle que les interactions entre les fibres de coco et les matrices PLA ne sont pas assez fortes pour ralentir la mobilité de la chaîne (Dong et al., 2014). Les propriétés thermiques de ces composites PLA/ fibre de paille de riz traitée et non traitée ont été étudiées par analyse ATG et calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Les résultats de l'ATG ont confirmé que les composites PLA/ fibres de paille de riz sont plus stables thermiquement. Les données DSC ont montré que l'ajout des fibres de la paille de riz non traitée améliore la cristallinité des composites par rapport à celle du PLA pur

Chapitre II

contrairement aux composites chargés avec des fibres de la paille de riz. Par ailleurs, la température de transition vitreuse et la température de fusion des composites ne sont pas significativement différentes de celles du PLA pur (Qin et al., 2011).

Les propriétés thermiques des composites peuvent être étudiées par la DSC, l'analyse mécanique dynamique (AMD), l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) et l'analyse thermomécanique (ATM). Des travaux récents sur les propriétés thermiques des composites de PLA / fibres naturelles par différents chercheurs sont décrits dans le

Tableau II.3.

Tableau II.3: Caractérisation thermique des composites PLA/ fibres naturelles.

Composites	Fibre, %	Caractérisation	Référence
PLA/palmier à l'huile (MCC)	1, 3, 5	ATG	Haafiz et al., 2013
PLA/Kénaf	20	ATG	Yussuf et al., 2010
PLA/écale de riz	20	ATG	Yu et al., 2010
PLA/ramie	30	AMD, DSC, ATG	Yu et al., 2010
PLA/ramie/poly éthylène glycol	20	AMD, DSC	Zhang et al., 2012
PLA/fibre de la paille de riz	7, 8, 9	DSC, ATG	Qin et al., 2011
PLA/MCC	5	DSC, ATG	Fortunati et al., 2010
PLA/bamboo	51	ATG	Porras et Maranon, 2012
PLA/coco	5-30	DSC, ATG	Dong et al., 2014
PLA/kénaf/thymol	40, 10	ATG	Tawakkal et al., 2014
PLA/fibre de banane	10, 20, 30, 40	DSC, ATG	Jandas et al., 2011

II.5.3. Biodégradation des composites PLA/fibres

Les produits biocomposites qui seront jetés par le consommateur après usage deviendront des déchets biocomposites et ces produits se décomposeront naturellement par l'air, l'humidité, le climat ou le sol et se désintègre dans les terres environnantes. La biodégradabilité des composites polymères à base de fibres naturelles a été étudiée selon différentes méthodes, telles que l'altération naturelle, l'altération accélérée et l'enfouissement dans le sol (Batista et al., 2010).

Les conditions climatiques naturelles ou environnementales dans lesquelles le matériau est utilisé influencent le vieillissement naturel ou le processus de dégradation. La performance à long terme des composites soumis à une exposition environnementale est évaluée par des observations en temps réel sur une période de plusieurs années (Beninia et al., 2011).

Des études sur l'altération naturelle des biocomposites par exposition au vieillissement naturel en présence d'humidité montre l'apparition de fissures, de taches blanches et de taches noires, d'une fibrillation et d'une perte de résistance à la traction (Dittenber et GangaRao, 2012). Dong et al., (2014) ont étudié le comportement de dégradation des biocomposites de PLA renforcés de fibres de coco. Ils ont noté que les biocomposites se dégradaient beaucoup plus rapidement que le PLA pur, enregistrant une perte de poids maximale de 34,9% dans les biocomposites renforcés de fibres de coco traités, contre 18% dans le PLA après un enfouissement de 18 jours, en raison de la nature hydrophile des fibres de coco (Dong et al., 2014).

Par ailleurs, Ochi (2008) a étudié la biodégradation des composites PLA/ kénaf en fonction du temps de compostage. Les deux premières semaines du compostage, aucune perte de poids n'a été observé. Néanmoins, après quatre semaines une diminution de 38 % en poids pour les composites PLA/ kénaf a été observée (Ochi, 2008). Mathew et al., (2005) ont montré qu'après un compostage de 60 jours dans un sol de compost, les composites PLA/ farine de bois, PLA/ pâte de bois et PLA/ MCC, n'ont présente aucune dégradation marquée. Après 75 jours, tous les échantillons ont montré une augmentation rapide dans la perte de masse, en particulier, les composites PLA/ farine de bois. Cela peut être expliqué par une plus grande sensibilité à l'eau pour les composites chargés avec de la farine de bois par rapport aux composites chargés par la pâte de bois ou par la cellulose microcristalline MCC (Mathew et al., 2005). Le test d'enfouissement a été effectué dans un sol de jardin normal sans activité enzymatique à une température de 30 °C et un taux d'humidité de 80% pour les composites PLA/ Kénaf et PLA/ coque de riz. Après une période de 90 jours, une légère augmentation de la perte de masse à été observée. Elle atteint des valeurs de 1,2 et 0,8% pour les composites PLA/ Kénaf et PLA/ coque de riz, respectivement, contre une perte de masse de 0,3% pour le PLA pur (Yussuf et al., 2010).

Des travaux similaires ont été effectués sur la ramie, le lin et le coton (Van den Oever et al., 2010), le chanvre (Islam et al., 2010) et d'autres fibres, révélant que la biodégradabilité est améliorée en augmentant la teneur en fibres des composites. Le PLA est facilement traitable, biocompatible et biodégradable dans un environnement naturel comme un sol de jardin, un compost et une solution aqueuse (Wang et al., 2010 ; Hamad et al., 2011). Les qualités les plus

Chapitre II

importantes des composites à base du PLA / fibres naturelles sont la biocompatibilité et la biodégradabilité. Des tests de biodégradabilité des composites PLA / fibres naturelles ont été effectués par plusieurs chercheurs. Certains de ces travaux sont répertoriés dans le **Tableau II.4**.

Tableau II.4: Quelques tests de biodégradabilité effectués sur les composites PLA / fibre cellulosique.

Composites	Tests de biodégradation	Duré (jours)	Références
PLA/ Flax	Test d'enfouissement du sol dans un pot de fleurs contenant du sol de terres agricoles ayant un pH de 7,5 à 7,7. L'humidité est maintenue à (98%) par ajout d'eau quotidienne.	20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90.	Kumar et al., 2010
PLA/ Ramie/ Polyéthylène glucosé	Dégradation hydrolytique: dans une solution Alcaline à 37 °C dans un incubateur humidifié.	50, 100 .	Zhang et al., 2012
PLA/Kénaf (20%)	Test d'enfouissement dans un sol de jardin, sans activité enzymatique. Température 30 °C, humidité 80%.	10, 30, 90.	Yussuf et al., 2010
PLA/Kénaf	Test de dégradation enzymatique par <i>Pleurotus ostreatus</i> à 25 °C.	30, 60, 90, 180.	Hidayat et Tachibana, 2012
PLA/Coque de riz (20%)	Test d'enfouissement du sol dans un sol de jardin normal sans activité enzymatique. Température 30 °C, humidité 80%.	10, 30, 90.	Yussuf et al., 2010
PLA/Fibre de banane	Dégradation bactérienne par incubation sur milieu <i>Burkholderiacepacia</i> à (25 ± 2) °C et (50 ± 5) % d'humidité relative.	-	Jandas et al., 2011
PLA/Coco (5-30%)	Test d'enfouissement du sol dans un sol de compost à forte humidité et activité microbienne.	18	Dong et al., 2014

II.6. Conclusion

Les bioplastiques sont considérés comme solution pour atténuer les problèmes générés par l'accumulation des déchets plastiques. L'acide poly (lactique) est considéré comme un polymère à la fois à usage commun et technique. Comme ce polymère est de source renouvelable et grâce à sa biocompatibilité, sa biodégradation, ses bonnes performances mécaniques et sa transparence, ce polymère a reçu beaucoup d'attention. Néanmoins, la faible stabilité thermique de ce polymère ainsi que sa faible résilience limitent son utilisation. Afin d'améliorer les propriétés de ce bio polymère et d'élargir son champ d'applications, des additifs peuvent être ajoutés. Les fibres cellulosiques se sont avérées comme une bonne alternative pour renforcer le PLA. Elles sont considérées comme des bio polymères très abondants dans la nature qui peuvent être extraits à partir de diverses sources et peuvent être utilisés sous différentes échelles (macro, micro ou nano). Leurs surfaces peuvent être modifiées en utilisant diverses techniques et produits chimiques. Les propriétés finales des composites dépendent en général des propriétés de la charge ainsi que de la méthode de synthèse. Cette étude bibliographique montre qu'il est possible d'optimiser les

Chapitre II

propriétés finales du matériau par La caractérisation des propriétés physiques et l'étude du comportement mécanique et thermique du biocomposite préparé à base du PLA.

Chapitre III:

Produits Chimiques Et Protocoles Expérimentaux.

Chapitre III: Produits chimiques et protocoles expérimentaux.

III.1. Produits utilisés

Les produits chimiques utilisés dans la présente étude sont donnés dans le **Tableau III.1**. Les déchets agricoles utilisés (coquilles d'abricot et de noix) proviennent d'un fruit charnu (*Early Blush*) et d'un fruit à coque du noyer commun (*Juglans regia*), respectivement. L'acide polylactique est un biopolymère commercialisé par la société américaine Nature Works.

Tableau III.1: Produits chimiques utilisés

Produit	Formule chimique	Fournisseur
Peroxyde de dihydrogène (50%)	H ₂ O ₂	Distrim
Ethanol (96% v/v)	CH ₃ CH ₂ OH	Sigma-Aldrich
Sodium Meta silicate penta hydrate (≥ 97%)	Na ₂ SiO ₃	Sigma-Aldrich
Benzène (99.5 %)	C ₆ H ₆	Riedel de Haen
Méthanol	CH ₃ OH	Sigma-Aldrich
Chloroforme (99,9%)	CHCl ₃	Biochem
Acide acétique (99,8%)	CH ₃ COOH	Chemopharma
Soude caustique	NaOH	Scharlab
Acide hydrochlorique (37%)	HCl	Scharlab
Acide sulfurique (96%)	H ₂ SO ₄	Carlo Erba
Dichlorométhane (99.8 %)	CH ₂ Cl ₂	Carlo Erba
Dichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	VWR prolabo
Sulfate d'ammonium ferreux (II)	FeH ₈ N ₂ O ₈ S ₂ , 6 H ₂ O	LABOSI
Ferroïne (sulfate de tris(1,10-phenanthroline) fer (II))	C ₃₆ H ₂₄ FeN ₆ O ₄ S	Biochem

III.2. Traitements chimiques des coquilles de noix et d'abricot

Les coquilles de noix et d'abricot concassé ont été lavées avec de l'eau distillée à 80 °C durant 2 h, le lavage est répété cinq fois (05), dans le but de fragiliser les liaisons pour effectuer un broyage fragile et efficace. Après filtration, ces coquilles sont réduites en poudre très fine en utilisant un broyeur à couteaux. Le produit a été séché, tamisé et purifié chimiquement selon les étapes suivantes :

Les poudres de coquilles de noix (CN) et d'abricots (CA) de granulométrie variant de 40 à 100 µm ont été traitées avec du NaOH à 5% pendant 4 h à 80 °C afin d'éliminer les composants solubles dans le milieu alcalin comme les fractions de lignine, d'hémicelluloses et de pectine. Ce protocole a été inspiré par la méthode utilisée par Garcia et al., (2012) avec quelques modifications (Garcia et al., 2012). Après ce traitement, les fibres ont été centrifugées et lavées à l'eau distillée. Les fibres résiduelles ont ensuite été séchées à 80 °C et broyées avec un broyeur à couteaux.

Les fractions solubles après le traitement alcalin des coquilles de noix (ACN) et d'abricot (ACA) ont été précipitées à un pH de 1,5 ajusté par une solution de HCl. La solution a été centrifugée et lavée avec de l'eau distillée et la fraction résiduelle a été récupérée et séchée à 60 °C (Frigerio et al., 2014).

La poudre séchée traitée avec une solution alcaline a été blanchie en utilisant le traitement au peroxyde d'hydrogène 5% dans un milieu alcalin. Le peroxyde d'hydrogène réagit avec diverses structures colorées contenant des groupes carbonyles et des doubles liaisons présents dans la lignine et permet leur élimination. Le traitement est effectué en présence de 1% de métasilicate de sodium penta hydraté, le pH de cette solution a été ajusté à 9,7 à l'aide d'une solution à 10% de NaOH. Pendant la première heure, les fibres ont été traitées sans chauffage (réaction exothermique) ; les trois heures suivantes, la réaction est stabilisée à une température de 80 °C (Sun et al., 2000).

Les fibres ont été traitées avec H₂O₂ à pH 9,7 quatre fois successives afin d'éliminer la plus grande quantité de lignine de la fibre et d'obtenir des fibres de couleur blanche. Les fibres traitées sont isolées par centrifugation et lavées 3 fois, après chaque traitement. Lors du dernier traitement, les fibres ont été lavées à un pH constant. Ensuite, elles ont été séchées à 60 °C, broyées avec un broyeur à couteaux et tamisées pour produire des fibres inférieures à 40 µm.

III.3. Caractérisation des fibres avant et après traitement chimique

III.3.1. Caractérisation chimique

La composition chimique des fibres non traitées et des fibres de cellulose après traitement a été déterminée conformément aux normes de l'association technique de l'industrie des pâtes et papiers (TAPPI). Les extractifs ont été éliminés avec un mélange éthanol-méthanol selon la norme T 204 cm-97. La teneur en holocellulose a été déterminée comme décrit par Yokoyama (Yokoyama et al., 2002) par la dégradation sélective du polymère de lignine par l'hypochlorite de sodium à 70 °C en présence d'acide acétique. La teneur en α -cellulose a été déterminée par élimination de l'hémicellulose de l'holocellulose par extraction alcaline selon la norme TAPPI T203 om-88. La teneur en lignine soluble dans l'acide a été analysée par réaction avec de l'acide sulfurique, en utilisant une méthode standard recommandée dans la norme TAPPI-T222 om-88.

III.3.1.1. Détermination du taux d'extractif selon la norme T 204 cm-97

Les fibres de cellulose traitées et non traitées et la lignine extraite ont subi une extraction au soxhlet à l'aide d'un mélange de solvant entre l'éthanol et le méthanol selon la norme T 204 cm-97.

Un mélange de 150 mL de solvant qui contient environ 95 % d'éthanol en volume et 5 % de méthanol est placé dans un ballon de 250 mL. 4g de fibres de cellulose de dimension inférieure à 0,40 mm, sur laquelle on va effectuer l'extraction, sont placés dans les cartouches du soxhlet. Le chauffage est ajusté pour effectuer au moins 24 extractions sur une période de 4 à 5 h. Après extraction, le solvant est évaporé partiellement à 20-25 mL puis transféré dans un plateau, le contenu est séché à l'étuve durant 1 h à 105 °C. 150 ml du mélange de solvant sont séchés dans le but de corriger le poids de l'extrait séché par le poids du résidu trouvé.

Le taux du contenu extractif est calculé selon l'équation (1).

$$\text{Extractif, \%} = \frac{m_e - m_r}{m_c} \times 100 \quad (1)$$

où

m_e = la masse de l'extrait séché au four, g.

m_c = la masse de la fibre cellulosique, g.

m_r = la masse sèche du résidu vierge, g.

III.3.1.2. Détermination du taux de lignine selon la norme TAPPI T222 om-88

Les glucides du bois et de la pâte sont hydrolysés et solubilisés par l'acide sulfurique ; la lignine insoluble dans l'acide est filtrée, séchée et pesée. La détermination de la teneur en lignine dans le bois et les pâtes fournit des informations pour l'évaluation et l'application du processus.

III.3.1.3. Détermination du taux d'holocellulose, d'hémicellulose et de cellulose selon la norme TAPPI T203 cm-99

Les taux d'alpha, de beta et de gamma cellulose présents dans les fibres cellulosiques traitées et non traitées sont déterminées par la norme **TAPPI T203 cm-99**, cette méthode de détermination peut être appliquée seulement sur des produits blanchis ou délignifiés. En général, l'alpha-cellulose représente la teneur de cellulose non dégradée, cette partie de la cellulose est la partie résistante à la solution d'hydroxyde de sodium de 17,5 % ; la bêta-cellulose représente la partie de cellulose dégradée, c'est la partie soluble dans une solution d'hydroxyde de sodium qui précipite après acidification de la solution. La gamma-cellulose est principalement composée d'hémicellulose et c'est la fraction restante dans la solution après acidification.

Chapitre III

Dans le but de préparer la solution à titrer pour déterminer le taux d'alpha, bêta et gamma cellulose, on dissout 5g de cellulose délignifiée et sèche dans 75,0 ml de NaOH à 17,5 %, à une température de 25 °C. Lorsque la cellulose est bien homogène, on ajoute 25,0 ml de NaOH. Après 30 min d'agitation, on ajoute 100,0 mL d'eau distillée à 25 °C, la suspension de pulpe reste sous agitation durant 30 min. Après 60 min, la solution est filtrée, les 20 premiers mL du filtrat sont jetés, puis on récupère environ 100 mL du filtrat. Ce filtrat est utilisé pour déterminer le taux d'alpha, de gamma et de bêta cellulose.

- **Taux d'alpha cellulose.**

25,0 ml du filtrat et 10,0 mL de solution de dichromate de potassium 0,5 N sont mélangés dans un erlenmeyer de 250 mL, puis 50 ml de H₂SO₄ concentré sont ajoutés avec précaution. La solution est laissée chaude pendant 15 min, puis on ajoute 50 ml d'eau et on refroidit la solution à température ambiante. On ajoute 2 à 4 gouttes d'indicateur coloré (la Ferroïne) et on titre avec une solution de sulfate d'ammonium ferreux 0,1 N jusqu'à avoir une couleur violette. Un titrage à blanc est effectué, et pour cela le filtrat est remplacé par 12,5 mL de NaOH à 17,5 % et 12,5 mL d'eau. Le taux d'alpha-cellulose est calculé selon l'équation (2).

$$\text{Alpha-cellulose, \%} = 100 - \frac{6,85 (V_2 - V_1) N \times 20}{V \times m} \quad (2)$$

Où

V_1 = volume lors du titrage du filtrat, mL.

V_2 = volume lors du titrage à blanc, mL.

N = normalité exacte de la solution de sulfate ferreux d'ammonium.

V = volume du filtrat de pulpe utilisé dans l'oxydation, mL.

m = masse sèche de l'échantillon, g.

- **Taux de bêta et de gamma cellulose.**

Afin de déterminer le taux de bêta et de gamma cellulose dans la poudre de cellulose extraite, on pipete 50,0 mL du filtrat et on le mélange avec 50 mL d'acide sulfurique 3 N. Le mélange est porté à une température entre 70-90 °C durant quelques minutes, dans le but de coaguler la bêta cellulose. La solution est centrifugée pour une séparation rapide de la bêta-cellulose. On pipete 50,0 mL de la solution claire, 10,0 mL de K₂Cr₂O₇ 0,5 N et on les met dans un erlenmeyer. On ajoute 90 mL de H₂SO₄ concentré. La solution est laissée chaude pendant 15 min, puis on ajoute 50 mL d'eau et on refroidit la solution à température ambiante. On ajoute 2 à 4 gouttes d'indicateur coloré (la Ferroïne) et on titre avec une solution de sulfate d'ammonium ferreux 0,1 N jusqu'à

avoir une couleur violette. Un titrage à blanc est effectué, en remplaçant la solution par 12,5 ml de NaOH à 17,5 %, 12,5 mL d'eau et 25 mL de H₂SO₄ (3N). La teneur en gamma-cellulose est déterminée par l'équation (3) et la teneur de beta cellulose est déterminée par l'équation (4).

$$\text{Gamma cellulose, \%} = \frac{6,85 (V_4 - V_3) N \times 20}{25 \times m} \quad (3)$$

Où :

V₃ = volume du titrage de la solution après précipitation de bêta-cellulose, mL.

V₄ = volume du titrage à blanc, mL.

Teneur en bêta-cellulose

$$\text{Bêta-cellulose, \%} = 100 - (\text{alpha-cellulose\%} + \text{gamma-cellulose\%}) \quad (4)$$

III.3.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier

Cette technique est utilisée en routine comme moyen de vérification rapide pour valider les réactions chimiques ou l'élimination de certains éléments. Les caractérisations par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF) ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Spectrum Two Perkin Elmer, en mode réflexion totale atténuée (ATR) sur un dispositif avec deux cristaux (diamant/ZnSe) et un détecteur thermique avec sulfate de triglycine deutéré (TGS) très sensible. Les échantillons ont été balayés entre 650 à 4000 cm⁻¹, avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹.

III.3.3. Caractérisation par microscope optique

Les coquilles de noix (CN) et les coquilles d'abricot (CA) non traitées, ainsi que la cellulose microcristalline extraite à partir de ces coquilles (CMN et CMA), les fractions solubles dans le milieu alcalin récupérées (ACN et ACA) ont été examinées en utilisant un microscope Zeiss Axioskop couplé à un système d'analyse d'image Optimas 1.5. Le grossissement a été capturé de 100 × et 1000 ×. Des photographies microscopiques avec les mêmes grossissements ont été aussi enregistrées.

III.3.4. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés en utilisant un microscope Raman Thermo Scientific DXR contrôlé par Thermo Scientific Omnic pour le logiciel Raman dispersif 9.6.249. Le microscope a

été réglé sur un grossissement de 10× et plusieurs longueurs d'onde d'excitation ont été testées à 785 nm, la puissance du laser était d'environ 90 mW. Le spectre de la cellulose microcristalline était la moyenne de 10 balayages effectués durant 10 s sur une plage de 350 à 1 200 cm⁻¹.

III.3.5. Caractérisation par microscope électronique à balayage

Les morphologies de surface des échantillons ont été étudiées par la technique de microscopie électronique à balayage (MEB). L'observation a été réalisée à l'aide d'un modèle JEOL® JSM-6360 avec des tensions diverses (5, 10, 15 kV) afin d'observer la structure des coquilles de noix et d'abricot et la cellulose microcristalline extraite à partir de ces coquilles.

III.3.6. Caractérisation par diffraction aux rayons x

La cristallinité des CN, CMN, CA et CMA a été analysée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical XPERT-PRO équipé d'une anode en cuivre sous des longueurs d'onde ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) et à des réglages de générateur de 40 kV et 45 mA. L'analyse a été effectuée dans la région de 2θ qui varie entre 3–55°. L'indice de cristallinité (ICr) a été calculé par la méthode empirique proposée par la formule de Segal (Segal et al., 1959) pour la cellulose native (équation 5) :

$$\text{ICr (\%)} = \left(1 - \frac{I_{am}}{I_{200}} \right) * 100 \quad (5)$$

où I_{200} désigne l'intensité maximale du pic 200 proche de $2\theta = 22,5^\circ$ et I_{am} est l'intensité des mesures de dispersion de fond à une valeur de 2θ proche de 18° .

III.3.7. Caractérisation par analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique des échantillons cellulosiques CN, CMN, CA et CMA a été analysée à l'aide d'un instrument ATG Q50 V6.1 Build 181. Un balayage de gaz inerte est assuré. Les mesures ont été réalisées selon un balayage en température allant de 30 à 600 °C, à une vitesse de 10 °C/min, sous atmosphère azote avec un débit de gaz 40 mL/min.

III.4. Préparation des plaques composites à base de PLA

Les biocomposites à base de PLA ont été préparés en solution par la méthode de dispersion en solution (solution-cast). Cette méthode est l'une des procédures les plus classiques pour la préparation des biocomposites. Elle consiste à disperser les charges CA, CN, CMA et CMN seches dans une solution de 50 mL de chloroforme durant 30 min à température ambiante à différents pourcentages (2, 4, 7 et 10%). Après 30 min, on ajoute le PLA.

Le mélange est agité sous température ambiante durant 2 h afin d'obtenir une solution homogène. Enfin, la solution est versée dans un moule en verre de dimensions de $64 \times 96 \times 1\text{mm}^3$, puis le solvant est évaporé à température ambiante. Des plaques de 5g sont obtenues.

Les biocomposites sont préparés avec des taux de charge de 2, 4, 7 et 10% de CA, CN, CMA et CMN.

III.5. Méthodes de caractérisations des biocomposites

III.5.1. Analyse spectroscopique infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse spectroscopique des biocomposites et du PLA a été effectuée en mode ATR à l'aide d'un spectromètre type IRTracer-100_NIS-PC-Instrument SHIMADZU entre $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} .

III.5.2. Essai de traction

L'essai de traction est effectué à l'aide d'un dispositif de marque Lloyd. Les éprouvettes sous forme d'haltères sont découpées selon la norme DIN EN ISO 527-2 Type 5A. L'essai est effectué sur 5 éprouvettes avec une vitesse de traction fixée à 20 mm/min . L'appareil enregistre le module d'Young, ainsi que la force et la contrainte à la rupture.

III.5.3. Indice de fluidité

L'indice de fluidité (melt flow index ou MFI) a été mesuré pour caractériser l'évolution du poids moléculaire des échantillons après la préparation des biocomposites et le comparer à celui du PLA à l'aide d'un appareil ZWICK® / ROELL MFLOW sous la température de 170 °C et une charge de $2,16\text{ kg}$.

III.5.4. Caractérisation par microscope optique

Le caractère morphologique des composites préparés a été étudié et évalué en utilisant un microscope optique (Zeiss Axioskop) couplé à un système d'analyse d'image Optimas 1.5. La surface des composites, la distribution des fibres dans la matrice polymérique (PLA) et les fissures après vieillissement et enfouissement ont été analysés avec un oculaire calibré à des grossissements de 400 et de 1000, respectivement.

III.5.5. Détermination du taux d'humidité des composites

Le taux d'humidité des composites a été déterminé en séchant les échantillons de dimensions de $19 \times 12 \times 1$ mm à 60 °C jusqu'à l'obtention de masses constantes. Cette méthode est inspirée de celle utilisée par Moo-Tun et al., (Moo-Tun et al., 2020). La teneur en eau a été calculée en utilisant l'équation (6) :

$$\text{Taux d'humidité (\%)} = \frac{m_h - m_s}{m_s} * 100 \quad (6)$$

m_s : la masse sèche de l'échantillon (g).

m_h : la masse de échantillon avant séchage (g).

III.5.6. Test d'absorption d'eau des composites

Les échantillons de dimensions $19 \times 12 \times 1$ mm³ découpés à partir des composites préparés ont été séchés durant 24 h dans une étuve à 60 °C et pesés pour avoir la masse initiale (m_0) sur une balance analytique de précision de 0,0001g. Selon la norme « **ASTM D 570** », les échantillons ont été immergés dans un récipient d'eau distillée à température ambiante. Puis, ils ont été retirés de l'eau, à différents intervalles de temps, essuyés soigneusement avec du papier, ensuite la masse des échantillons a été mesurée. Le taux d'absorption d'eau a été calculé selon l'équation (7).

$$\text{Taux d'absorption d'eau (\%)} = \frac{M - M_0}{M_0} * 100 \quad (7)$$

M_0 : La masse de l'échantillon avant l'immersion (g).

M : La masse de l'échantillon après un temps (h) d'immersion (g).

III.5.7. Analyse thermogravimétrique

Un analyseur thermogravimétrique SETARAM Labsys Evo - gas option a été utilisé pour analyser la stabilité thermique et la dégradation du PLA et des composites associés. Des échantillons d'environ 25 mg ont été chauffés de 40 à 600 °C à une vitesse de chauffage de 10 °C. min⁻¹ sous une atmosphère d'azote.

III.5.8. Calorimétrie différentielle à balayage

La calorimétrie différentielle à balayage DSC a été réalisée à l'aide d'un appareil DSC131 Evo sous une atmosphère d'azote avec une vitesse de chauffage de 10 °C /min. Des échantillons d'environ 10 mg ont été analysés sur une plage de températures de 30 à 200 °C, sous un flux d'azote de 50 ml/min. La température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f), la

Chapitre III

température de cristallisation à froid (T_c) et la chaleur de fusion (ΔH_f) ont été déterminées pour le PLA pur et les différents composites chargés par CA, CMA, CN et CMN. Le pourcentage de cristallinité de chaque échantillon a été calculé en utilisant l'équation (8) (Dong et al., 2014) :

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times \frac{100\%}{m_1} \quad (8)$$

Où

ΔH_f : la chaleur de fusion,

ΔH_f^0 : la chaleur de fusion du PLA 100% cristallin ($\Delta H_f^0 = 93,7 \text{ J/g}$),

m_1 : la fraction pondérale de PLA dans la matrice.

III.6. Vieillessement accéléré des biocomposites

Des éprouvettes de PLA et des biocomposites préparés avec 2, 4 et 7 %, en CA et CN et 4, 7 et 10 % en CMA et CMN ont été suspendues dans une chambre climatique de marque NUVE® (TK 120) simulant les conditions environnementales en contrôlant les cycles de température, d'humidité et d'éclairage. Nous avons choisi de fixer les paramètres suivants : 40 °C, 60 % d'humidité relative et sous UV-visible. La perte de masse a été aussi évaluée après 600 heures de vieillissement dans l'enceinte climatique.

III.7. Enfouissement dans le sol des biocomposites

Cette partie du travail portera sur l'étude du vieillissement dans le sol de quelques composites (les mêmes formulations utilisées dans la partie du vieillissement accéléré) dans le but de voir l'effet de la nature et du taux de charge sur la biodégradation. Pour chaque formulation choisie on a pris 3 échantillons de dimensions $19 \times 12 \times 1 \text{ mm}^3$ enfouis dans 100 g de sol pendant une année à une profondeur de 2 cm. Le sol a été prélevé d'un sol agricole de la région de Boumerdes. Le même sol utilisé et caractérisé par Khelassi pour l'enfouissement des sacs du polypropylène contenant des pro-oxydants (Khelassi, 2020). Les résultats de l'analyse du sol sont regroupés dans les **Tableau III.2** et **Tableau III.3**.

Tableau III.2: Composition du sol utilisé (analyse granulométrique).

Composant	Pourcentage (%)
Argile	27,10
Limon fin	19,10
Limon grossier	7,48
Sable fin	17,33
Sable grossier	28,99
Texture	Limoneux argileux sableux

Tableau III.3: Caractéristiques du sol utilisé.

Caractéristiques	Teneur
pH eau (pH sol)	8,25
Capacité de rétention en eau (%)	23,22
Phosphore assimilable P₂O₅ (ppm)	162,59
Carbone organique (%)	1,23
Matière organique (%)	2,116
Azote totale (%)	0,046
Rapport : carbone / azote (C/N)	15,43
Biomasse initiale (N₀) (UFC/g du sol)	7 . 10 ²

Les échantillons ont subi l'action du climat naturel à une température intérieure voisinant 25 °C. Le sol a été arrosé périodiquement afin de reconstituer toute perte en raison de l'évaporation. Les échantillons ont été soigneusement retirés du sol, lavés avec l'eau distillée et séchés pendant 24 h à 40 °C. L'évolution de la perte de masse des échantillons a été suivie en fonction du temps d'enfouissement en utilisant l'équation (9).

$$x = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \quad (9)$$

m_t : masse de l'échantillon prélevé au temps t après séchage (g) ; m_0 : masse initiale de l'échantillon (g) ; La balance utilisée est de marque KERN® avec une précision de 10^{-4}

Chapitre IV :

Caractérisation De La Cellulose Des Coquilles

De Noix Et D'abricot Avant Et Après

Traitement Chimique

Chapitre IV: Caractérisation de la cellulose des coquilles de noix et d'abricot avant et après traitement chimique

IV.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de confirmer l'extraction de la cellulose microcristalline à partir des deux déchets agricoles (coquilles de noix CN et coquilles d'abricot CA) par un traitement alcalin et un blanchiment au peroxyde d'hydrogène et d'évaluer les différentes caractéristiques physicochimiques de ces déchets agricoles et celle des celluloses microcristallines extraites. Pour cela, nous avons eu recours à différentes techniques :

L'analyse de la composition chimique a été réalisée selon les normes TAPPI. Elle a été effectuée pour déterminer la composition chimique des coquilles d'abricot (CA), des coquilles de noix (CN), des celluloses microcristallines extraites à partir des coquilles d'abricot (CMA), des celluloses microcristallines extraites à partir des coquilles de noix (CMN) et des fractions solubles en milieu alcalin des coquilles d'abricot et de noix, respectivement.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a été effectuée dans le but de confirmer la composition chimique des CA, CN, CMA, CMN, ACA et ACN et de déterminer les différentes liaisons qui peuvent influencer leurs utilisations dans la préparation des composites.

La microscopie optique a été utilisée afin d'analyser la variation de la morphologie des CN et CA, des celluloses microcristallines extraites CMA et CMN ainsi que celle des fractions solubles en milieu alcalin des coquilles de noix et d'abricot (ACA et ACN).

L'analyse spectroscopique Raman a été effectuée pour les échantillons de cellulose microcristalline CMN et CMA dans le but de confirmer leurs natures cristallines. Des micrographies ont été effectuées par le microscope optique du Raman pour tous les échantillons considérés avant et après traitement alcalin, les fractions solubles dans le milieu alcalin et les celluloses microcristallines obtenues après blanchiment (CMN et CMA).

L'analyse par diffraction aux rayons X a été effectuée dans le but de déterminer le degré de cristallinité des échantillons CN, CA, CMN et CMA.

La microscopie électronique à balayage a été effectuée dans le but d'observer la morphologie et la surface des coquilles de noix, des coquilles d'abricot et des celluloses microcristallines extraites des coquilles.

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée dans le but de déterminer le taux d'humidité et la stabilité thermique des échantillons CA, CN, CMA et CMN.

IV.2. Composition chimique

La composition chimique des fibres cellulosiques diffère d'une plante à l'autre et elle peut même être différente pour la même plante, selon la situation géographique, l'âge, le climat et les conditions du sol. La composition chimique des coquilles de noix (CN) et des coquilles d'abricot (CA) utilisées pour cette étude est présentée dans le **Tableau IV.1**.

Tableau IV.1: Compositions chimique des coquilles de noix et d'abricot traitées et non traitées.

Composition, %	Composition, %					
	Noix			Abricot		
	CN	CMN	ACN	CA	CMA	ACA
Extractibles	4,30	1,80	13,70	4,45	1,30	11,20
Lignine soluble dans l'acide	35,40	13,40	66,70	32,50	11,00	60,90
Holocellulose	60,60	85,00	8,80	63,00	87,00	12,40
α-cellulose	51,60	75,80		51,90	75,30	
Hemicellulose	9,00	9,10		11,10	11,70	

La teneur en holocellulose trouvée dans les coquilles de noix et d'abricot est de l'ordre de 60,6 et 63%, respectivement. Elle est située dans la gamme des roseaux géants (Tarchoun et al., 2019) et des boules de posidonie (Bettaieb et al., 2015) et elle est un peu plus élevée que celle trouvée dans les feuilles de posidonie (Bettaieb et al., 2015), le palmier à sucre (Ilyas et al., 2018) et la coquille d'arachide (Naduparambath et Purushothaman, 2016). La teneur en holocellulose et alpha-cellulose dans les coquilles de noix et d'abricot a augmenté après le traitement. Cette amélioration est due à l'extraction et à l'élimination de la lignine après traitements alcalin et blanchiment. La teneur en holocellulose a augmenté de 24,4 et 24 %, pour les coquilles de noix et les coquilles d'abricot après traitement, respectivement. En même temps, la teneur en alpha-cellulose a augmenté de 18,2 et 23,4 % pour les coquilles de noix et d'abricot, respectivement.

Les teneurs en lignine soluble dans l'acide présentes dans les coquilles de noix et d'abricot sont de 35,4 et 32,5 %, respectivement. Ces résultats sont considérablement plus élevés que la teneur en lignine présente dans le bambou et le bois, (20-25 %) (Chen et al., 2011) et ils sont inférieurs à ceux trouvés dans le piassava, (~ 48 %) (d'Almeida et al., 2006). Elle est similaire à la teneur de lignine présente dans les fibres de coco (36,14 %) (Espert et al., 2004) et à celle des coquilles d'arachide (35,2 %) (Ilyas et al., 2018).

Les coquilles de noix et d'abricot ont présenté un pourcentage plus élevé en lignine et un pourcentage plus faible en α -cellulose que les celluloses microcristallines de noix et d'abricot (CMN et CMA) ; néanmoins, le blanchiment n'a pas pu éliminer la totalité de lignine. Les fractions solubles en milieu alcalin des coquilles de noix et d'abricot (ACN et ACA) se composent principalement de lignine que d'hémicellulose.

IV.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier en mode ATR

Afin d'étudier l'effet des traitements chimiques effectués sur la composition des coquilles de noix et d'abricot, les spectres IR-TF de ces échantillons avant et après traitement (CN, CA, CMN et CMA) et les échantillons après isolement de la fraction soluble en milieu alcalin ACN et ACA, ont été comparés sur la **Figure IV.1**.

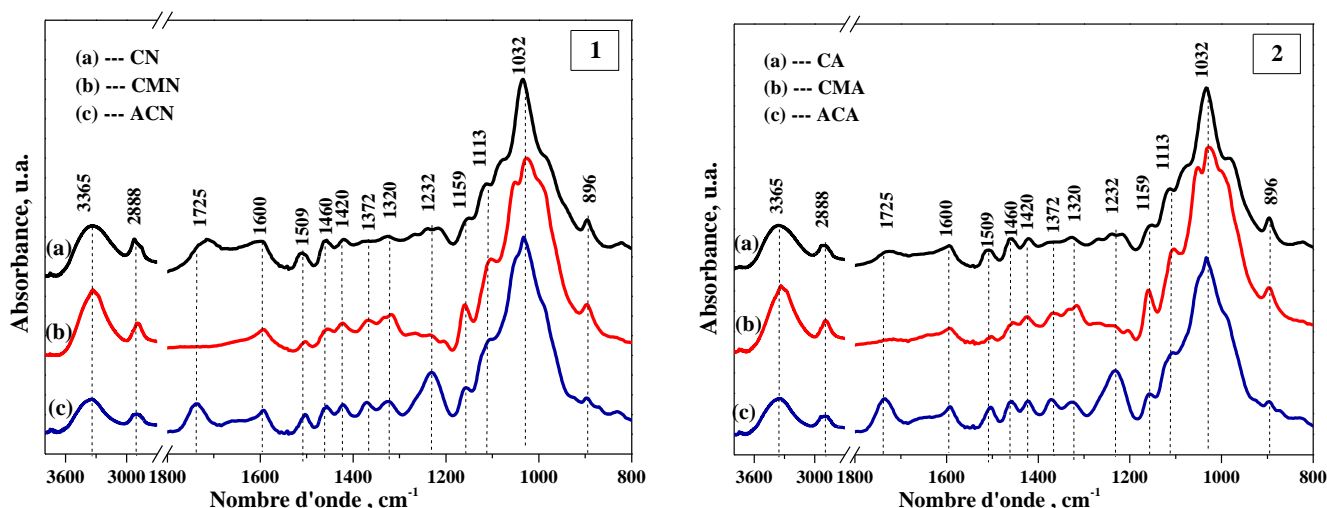


Figure IV.1: Spectres IR-TF des coquilles de noix (1) et d'abricot (2) avant et après traitement chimique.

D'après les spectres représentés sur la **Figure IV.1**, on observe une large bande d'absorption autour de 3360 cm^{-1} due aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles. Elle devient plus importante après traitement chimique pour les échantillons CMA et CMN, ceci est dû à l'augmentation du taux de cellulose qui est le composé le plus riche en groupes -OH (Chen et al., 2019). La bande d'absorption à environ 2900 cm^{-1} , observée pour la totalité des échantillons, est attribuée à la vibration d'élongation des groupements aliphatique C-H dans les groupes fonctionnels méthyles (CH_3) et méthylènes (CH_2). La bande à 1420 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation CH_2 . Elle a été décrite comme une « bande d'absorption caractérisant les régions cristallines » (Bergamonti et al., 2020). La bande à 1460 cm^{-1} est attribuée à la déformation asymétrique du groupe -CH_3 de la lignine (Yadav et al., 2017). La bande à 1460 cm^{-1}

¹ a diminué après traitement chimique (CMA et CMN) ; cette diminution pourrait être expliquée par l'élimination de la lignine. La bande d'absorption se situant aux environs de 1730 cm^{-1} est observée dans les spectres de CN et CA. Elle est attribuée aux vibrations d'élongations des groupements carbonyles (C=O) de l'hémicellulose présente dans les coquilles de noix et d'abricot (Yadav et al., 2017 ; Fareez et al., 2018). Cette bande a disparu après traitement alcalin et blanchiment, mais a juste diminué dans le cas de ACN et de ACA en raison de la diminution de la teneur en hémicellulose. Ces résultats sont en bon accord avec la variation de la composition chimique en fonction des traitements effectués qui sont résumés dans le **tableau IV.1**. Les bandes à 1600 et 1509 cm^{-1} sont significativement réduites pour les CN et CMA. Elles sont attribuées aux vibrations d'élongation symétriques des liaisons C=C qui sont dans le plan pour le cycle aromatique présent dans la lignine (Yadav et al., 2017). La bande à 1230 cm^{-1} qui est présente dans les spectres de CN et CA est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements aryles CO, présents dans la lignine. L'intensité de cette bande est considérablement réduite dans les CMN et CMA. Cette réduction est due à l'élimination de la lignine des CMN et CMA, ce qui est en bon accord avec les résultats de la caractérisation chimique mentionnés sur le **tableau IV.1**. Les bandes à 1320 et 1370 cm^{-1} sont attribuées, respectivement, à l'élongation asymétrique et symétrique des groupements -COOH et CH₂, respectivement. La bande à 1032 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation des liaisons COC dans les anneaux glucosidiques (Niu et al., 2017). L'absorption à la fréquence de 1155 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques C-O-C dans la cellulose et les hémicelluloses et la bande à 894 cm^{-1} a été attribuée à la vibration d'élongation de C₁-O-C des liaisons β-(1-4)-glycosidiques dans la cellulose I et la fraction amorphe. L'absorbance de ces bandes est plus intense après le traitement alcalin et le blanchiment en raison de l'augmentation de la teneur en cellulose. La bande aux environs de 840 cm^{-1} associée à la bande située à 894 cm^{-1} est observée dans ACN et ACA et confirme la présence des molécules de lignine aromatique 1,2,4-tétrasubstituée (Boukir et al., 2019).

IV.4. Caractérisation par microscopie optique

Des photographies obtenues par analyse au microscope optique avec des grossissements de $100\times$ et $1000\times$ sont présentées sur la **Figure IV.2** et la **Figure IV.3**, avant et après traitement pour les coquilles de noix et d'abricot et pour les fractions solubles en milieu alcalin récupérées après précipitation (ACA et ACN). La **Figure IV.2** présente les images obtenues par l'analyse au microscope optique pour CN, CA, ACA et ACN et la **Figure IV.3** présente ceux des celluloses microcristallines CMN et CMA.

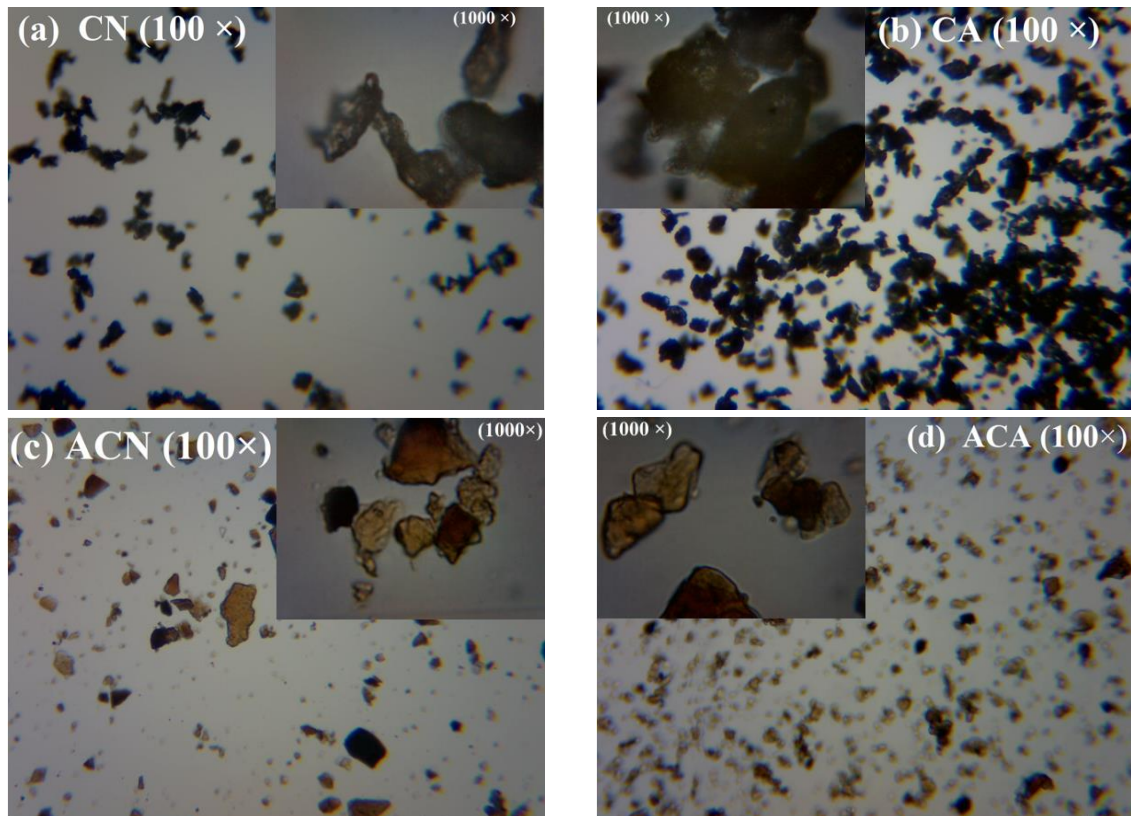


Figure IV.2: Images obtenues avec le microscope optique pour : (a) les coquilles de noix (CN) et (b) les coquilles d’abricot (CA) avant traitement, (c) fraction soluble des coquilles de noix dans un milieu alcalin ACN et (d) fraction soluble des coquilles d’abricot dans un milieu alcalin ACA.

Les photographies des fibres non traités CN et CA (**Figure IV.2**) montrent la présence d’un mélange de particules de formes irrégulières et de quelques particules ayant des formes cylindriques de taille non homogène, notamment pour les CA. Après traitement, les particules de cellulose microcristalline observées par microscope optique tendent à avoir des formes plus cylindriques. Cette forme est notamment observée pour les particules CMN (**Figure IV.3**). En général, on peut remarquer que les celluloses microcristallines ont une surface plus lisse et homogène que celle des CA et CN, respectivement. Les images obtenues par microscope optique pour les échantillons CMA et CMN sont conformes à celles rapportées dans la littérature pour la cellulose microcristalline obtenue par Vanderghem ([Vanderghem et al., 2012](#)).

D’après la **Figure IV.2**, on peut dire que les fractions solubles en milieu alcalin récupérés après précipitation acide ACA et ACN, montrent des particules avec une morphologie irrégulière de couleur marron caractérisant la présence de lignine. Les images obtenues par microscope optique pour les échantillons ACA et ACN sont conformes à celles rapportées dans la littérature. Frigerio

et al., (2014) ont trouvé des images similaires pour la lignine purifiée et pour la lignine commerciale modifiée (Frigerio et al., 2014).

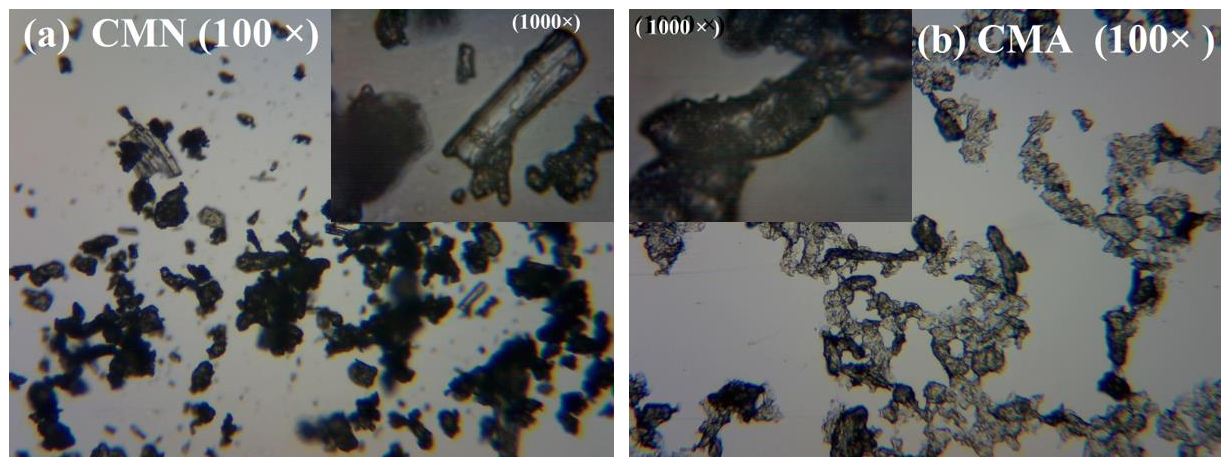


Figure IV.3: Images obtenues avec le microscope optique pour la cellulose microcristalline (a) des coquilles de noix (CMN) et (b) des coquilles d'abricot (CMA).

IV.5. Caractérisation par spectroscopie Raman

Les spectres Raman peuvent être divisés en deux régions. La région au-dessous de 1600 cm^{-1} (en particulier au-dessous de 700 cm^{-1}) est la plus sensible à la conformation du squelette cellulosique tandis que la région au-dessus de 2700 cm^{-1} est plus sensible à la liaison hydrogène (Fathy et al., 2016). La Figure IV.4 présente les spectres Raman de la cellulose extraite des coquilles de noix et d'abricot (CMN et CMA) pour la gamme spectrale $200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$.

Une bande apparaît à 2897 cm^{-1} due à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons C–H en mode d'étirement, l'intensité de cette bande peut être affectée par l'humidité de l'échantillon et l'adsorption d'eau (Agarwal et al., 2005). Les vibrations des liaisons O–H peuvent être observées aux environ de 1650 cm^{-1} , 1475 cm^{-1} et à 3365 cm^{-1} (Fechner et al., 2003). On observe une bande à 1605 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation C=O (Zhang et al., 2020). Généralement, cette bande n'est pas observée dans la cellulose microcristalline délignifiée par l'hypochlorite de sodium et traitée par l'acide sulfurique. Néanmoins, selon les résultats de recherche de Agarwal (Agarwal et al., 2018), cette bande est attribuée à la cellulose du bois et son intensité est plus élevée dans la cellulose traitée par H_2O_2 que celle traitée avec NaClO . La région d'empreinte de la cellulose ($1500\text{--}250\text{ cm}^{-1}$) correspond aux modes de déformation des groupements CH et CH_2 , de mouvement CH, de basculement et de flexion OH, d'élongation et d'étirement des liaisons CO et COC, de flexion de l'anneau d'anhydroglucose. Néanmoins, l'intensité, la position et la largeur

des bandes Raman de la cellulose sont sensibles à l'environnement moléculaire et aux interactions intermoléculaires (Agarwal et al., 2010).

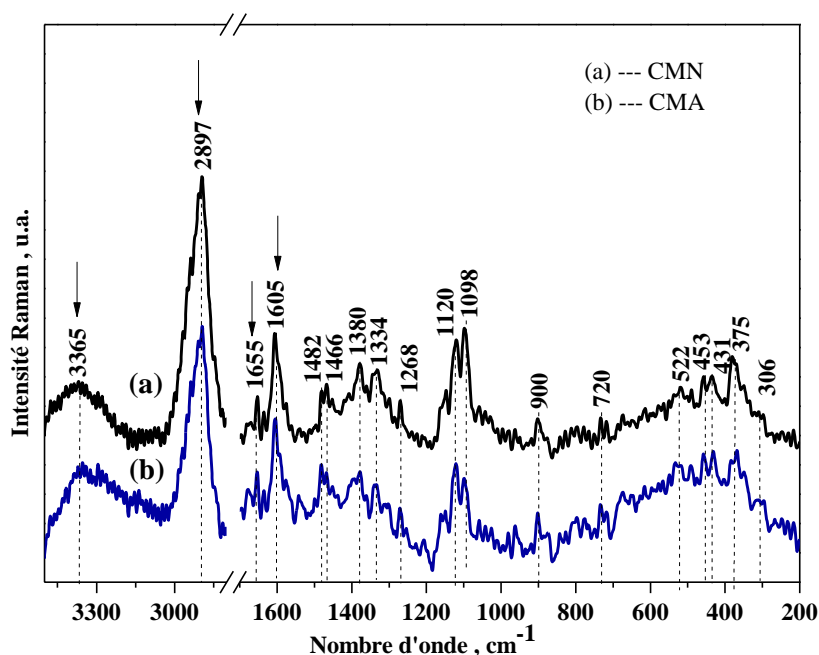


Figure IV.4: Spectres Raman de la cellulose microcristalline des coquilles de noix (a) et d'abricot (b).

Les vibrations de flexion du groupement CH₂ situé à 1466 et 1482 cm⁻¹ sont attribuées aux proportions cristallines et amorphes de la cellulose, respectivement. Dans la région 1350–1430 cm⁻¹, on note les vibrations de flexion des groupements COH, tandis que les vibrations observées situées dans la zone 1350–1270 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations de flexion des squelettes HCC et HCO. Dans la région 1270–1180 cm⁻¹, les vibrations de flexion des groupements HCC, HCO, HCH et COH prédominent (Szymańska-Chargot et al., 2011). La région de 1180–800 cm⁻¹ est dominée par les vibrations d'élongations des liaisons CC et CO et certaines vibrations des squelettes HCC, HCO. Les bandes observées à 1098 cm⁻¹ et 1120 cm⁻¹ sont affectées aux vibrations d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons C–O–C, respectivement. La bande à 1098 cm⁻¹ est due aux vibrations d'élongation asymétriques C–O–C qui ne sont pas influencées par les glucides non cellulosiques. En revanche, les vibrations d'élongation symétriques des groupements C–O–C situées à 1120 cm⁻¹ correspondent aux squelettes des glucides non cellulosiques et de la lignine (Jähn et al., 2002). La bande autour de 900 cm⁻¹ est probablement liée à la cellulose cristalline et particulièrement à la taille des cristallites. Les vibrations de flexion des squelettes CCC, COC, OCC, OCO sont dominants dans la région de 550–200 cm⁻¹ (Szymańska-Chargot et al., 2011).

Chapitre IV

Des tests morphologiques ont été menés pour évaluer les caractéristiques topographiques de la surface des fibres et comprendre l'effet des traitements sur ces structures morphologiques. La **Figure IV.5** montre les micrographies obtenues par le microscope optique du Raman pour tous les échantillons considérés des coquilles de noix et d'abricot avant traitement (CN et CA), après traitement alcalin (CNA et CAA), fraction soluble dans le milieu alcalin (ACN et ACA) et les celluloses microcristallines obtenues après blanchiment (CMN et CMA).

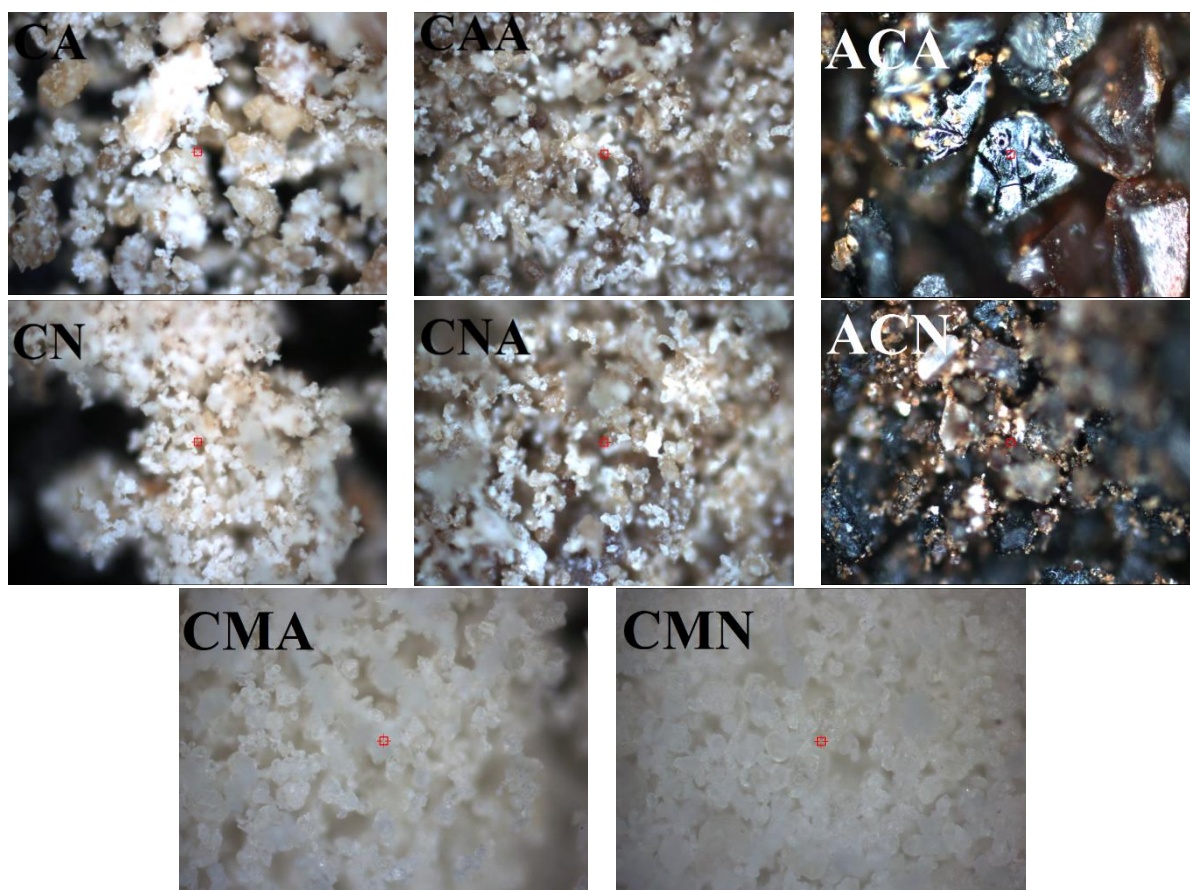


Figure IV.5: Morphologies des coquilles de noix et d'abricot obtenues par le microscope optique du Raman avant traitement (CN et CA), après traitement alcalin (CNA et CAA), après blanchiment (CMN et CMA) et fraction soluble dans le milieu alcalin récupère (ACA, ACN),
Avec un grossissement de 10×.

Il semble qu'il n'y ait pas beaucoup de différence entre les échantillons à base de noix et d'abricot, mais certaines différences ont été observées après traitement. Les coquilles de noix et d'abricot (CN et CA) ont initialement une coloration brune dégradée, après traitement au NaOH la coloration devient plus foncée ; cette observation a également été faite par Santos et al., ([Santos et al., 2018](#)). Les celluloses microcristallines (CMN et CMA) obtenues après blanchiment à H₂O₂ n'ont qu'une seule coloration, néanmoins les échantillons ACN et ACA présentent deux couleurs,

noire et marron. Sur la base des analyses spectroscopiques IR-TF et de la composition chimique de l'ACA et du ACN, on peut affirmer que ces échantillons sont considérés comme des composites de lignine et d'hémicellulose solubles dans les solutions alcalines.

IV.6. Analyse par diffraction des rayons X

Les **Figure IV.6 (1) et Figure IV.6 (2)** illustrent l'analyse par diffraction des rayons X de la cellulose microcristalline dérivée de coquilles de noix et d'abricot avant et après traitement. On observe quatre pics communs pour CN, CMN, CA et CMA à des angles de 2θ de $14,8^\circ$, $16,2^\circ$, $22,5^\circ$ et $34,5^\circ$. L'angle de l'apparition de ces pics est lié à la présence de la cellulose I_β (French, 2014 ; Zhang et al., 2018).

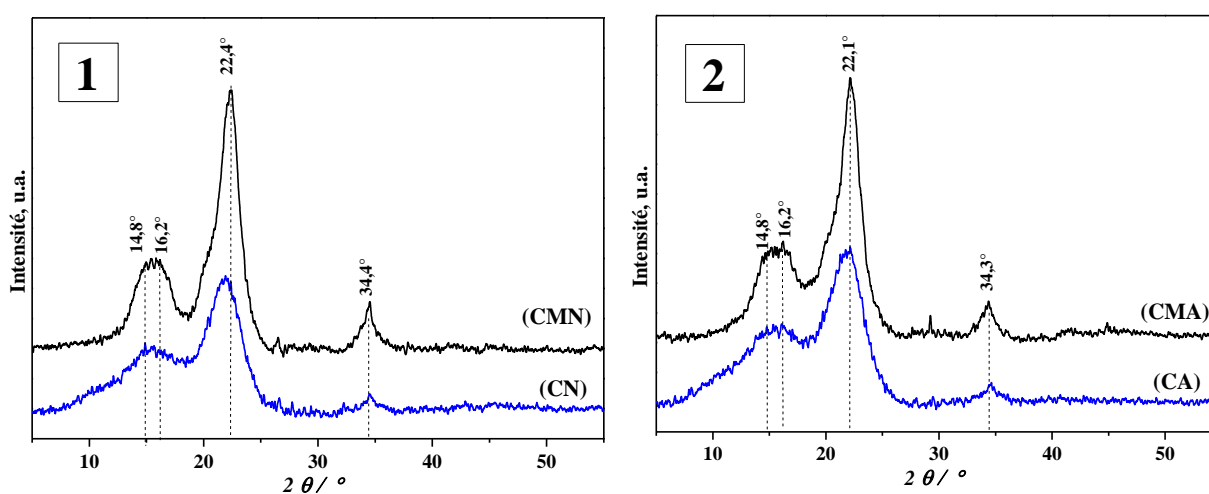


Figure IV.6: Analyse DRX des coquilles de noix (1) et d'abricot (2) avant et après traitement.

Les échantillons CN, CMN, CA et CMA ont montré des pics liés aux régions cristallines et amorphes de la cellulose I. Le pic à $2\theta = 22,5^\circ$ caractérise la cellulose cristalline et a (200) comme indice de Miller. Dans les quatre échantillons, trois pics à 2θ $14,8^\circ$, $16,2^\circ$ et $34,5^\circ$ liés aux pics (1-10) (110) et (004) comme indices de Miller correspondant à la partie amorphe dans les matériaux lignocellulosiques (hémicellulose et lignine) sont observés (French, 2014 ; Gonçalves et al., 2015).

D'après les spectres obtenus par la DRX, les échantillons CA, CN, CMA et CMN sont bien adaptés à la cellulose cristalline de type I et les degrés de cristallinité ont été calculés en utilisant l'équation (5) donnée dans le paragraphe III.3.6. Après les traitements chimiques effectués sur les matières premières, l'indice de cristallinité est passé de 55,2 et 60,4%, pour CN et CA à 86,4 et 80,3% pour CMN et CMA, respectivement. Des valeurs similaires ont été rapportées dans la littérature (Zhang et al., 2018). Ces résultats indiquent qu'après les traitements effectués, les

régions à structure amorphe aléatoire telles que les hémicelluloses et la lignine sont dissoutes et éliminées dans les solutions aqueuses (Li et al., 2009).

IV.7. Caractérisation par microscope électronique à balayage

Une caractérisation MEB a été réalisée afin d'évaluer les changements de morphologie de surface des coquilles de noix et d'abricot après traitement. Les images des coquilles de noix et d'abricot avant et après traitement sont présentées dans la **Figure IV.7** à un grossissement de 2 000 ×.

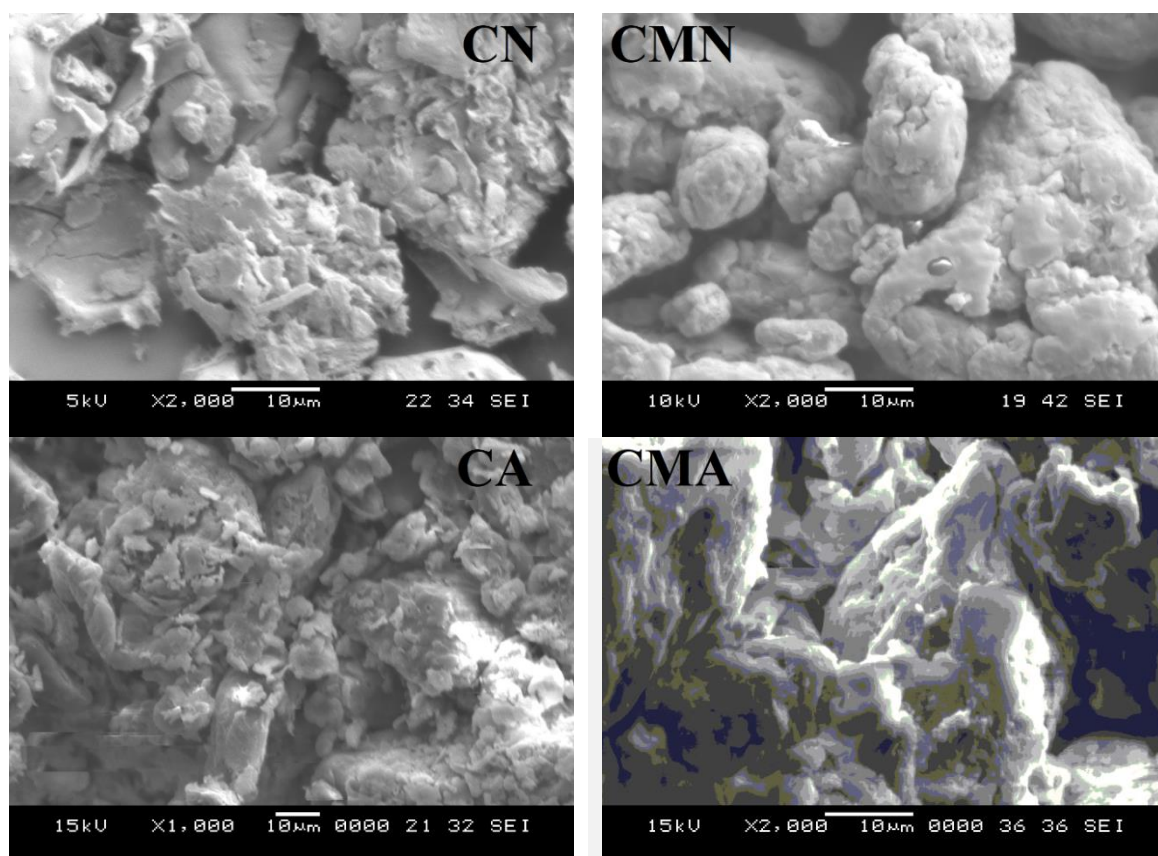


Figure IV.7: Images de microscopie électronique à balayage des surfaces de fibres de noix et d'abricot avant et après traitement (CN, CMN, CA et CMA).

Les images MEB des matières premières (CN et CA) montrent des particules non uniformes avec une surface rugueuse et irrégulière. Cette irrégularité peut être attribuée à la présence d'impuretés, de cires, d'hémicelluloses et de lignine à la surface (Gonçalves et al., 2015). La présence de pores est clairement visible à la surface de CN et CA. Après traitement, des particules plus uniformes peuvent être observées. Les celluloses microcristallines (CMN et CMA) ont des formes plus cylindriques et sphériques, néanmoins, leurs surfaces ne sont pas complètement rugueuses en

raison des liaisons hydrogènes présentes entre les fibres de cellulose, qui favorisent l'agglomération.

D'après les micrographies MEB (**Figure IV.7**), il est évident que le traitement a provoqué un changement morphologique profond de la forme des matières premières CA et CN. Néanmoins, un niveau élevé d'agrégation et d'agglomération a été observé en raison de la nature hydrophile de la surface de la cellulose. Les formes morphologiques de la cellulose microcristalline CMN et CMA sont similaires à celles obtenues pour la cellulose microcristalline commerciale rapportées par certains auteurs tels que Karim et al., ([Karim et al., 2014](#)).

IV.8. Analyse de la stabilité thermique

La stabilité thermique des échantillons (CA, CN, CMA et CMN) a été testée. Le comportement thermogravimétrique (ATG et DTG) des CA, CN, CMA et CMN est illustré sur la **Figure IV.8**. Le **Tableau IV.2** résume les caractéristiques de dégradation des coquilles d'abricot et des coquilles de noix et celles des celluloses microcristallines CMA et CMN : les taux de perte de masse pour chaque étape de dégradation, ainsi que les températures maximales de dégradations obtenues d'après la DTG.

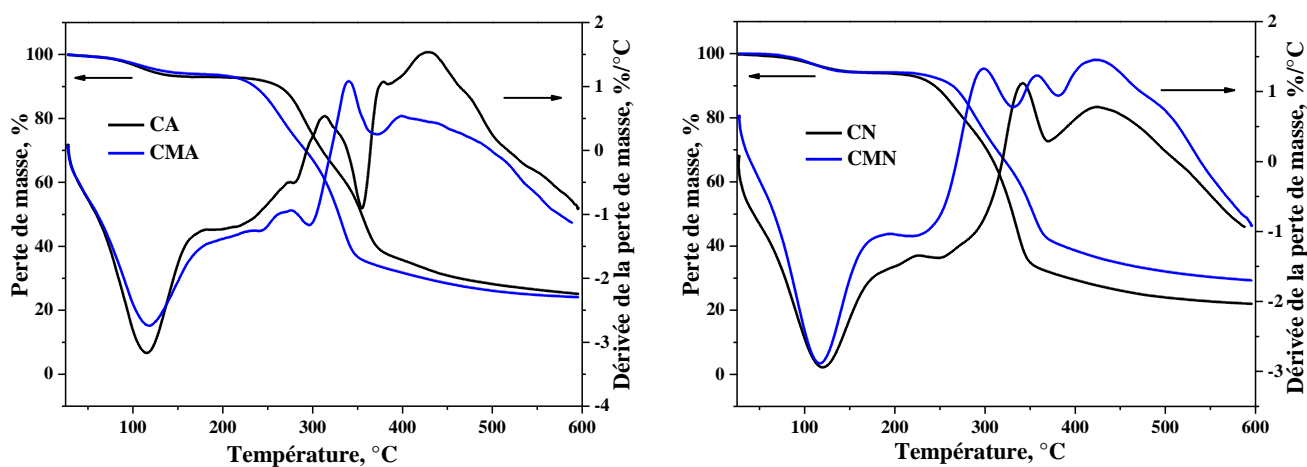


Figure IV.8: Courbes ATG et DTG des fibres cellulosiques CA, CN, CMA et CMN.

Tableau IV.2: Caractéristiques de dégradation des CA, CN, CMA et CMN.

Echantillons	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	Perte de masse à 150 °C	Masse résiduelle à 550 °C
CA	114	211	354	-	7 %	26 %
CN	120	248	370	-	6 %	22 %
CMA	117	210	295	370	7 %	24 %
CMN	116	219	332	380	6 %	29 %

Les résultats de l'ATG montrent que tous les échantillons présentent deux étapes distinctes de perte de masse. Une première étape de perte de masse qui est estimée à 6 % sur un intervalle de température variant entre 90 et 150 °C, suivie d'une deuxième perte de masse très considérable qui est estimée à 60 % sur une plage de température variant entre 230 et 450 °C. Néanmoins, la DTG montre que cette perte de masse a lieu en plusieurs étapes pour tous les échantillons. Elle se produit en 3 étapes pour la cellulose non traitée (CA et CN) et en 4 étapes pour la cellulose microcristalline (CMA et CMN).

La première étape de perte de masse se produit à 114, 120, 117 et 116 °C pour les échantillons CA, CMA, CN et CMN, respectivement. Cette perte de masse est due à l'évaporation de l'eau libre et liée et elle dépend de la teneur initiale de l'humidité des échantillons. Elle est similaire pour CA et CMA qui est de 7 % et elle est de 6 % pour les échantillons CN et CMN. Le deuxième pic qui n'est pas très visible, observé entre 210 et 250 °C sur la DTG, est probablement lié à la dégradation de l'hémicellulose. Ce pic de dégradation ne montre pas de perte de masse considérable sur l'ATG. Ces deux pertes de masse ont été aussi observées par d'autres auteurs tels que Dong et al., (2014) et Oza et al., (2014) (Dong et al., 2014 ; Oza et al., 2014).

La troisième et la quatrième étapes de dégradation montrent une perte de masse très considérable, estimée à 60% de la masse initiale des échantillons. Cette perte de masse est due à la dégradation des composants principaux des fibres cellulosiques tel que la lignine et la cellulose. D'après Oza et al., la dégradation de la lignine commence vers 300 °C et se termine vers 450 °C et la dégradation de la cellulose commence à 275 °C et se termine complètement vers 550 °C (Oza et al., 2014).

D'après la DTG des échantillons, cette perte de masse est effectuée en une seule étape pour les échantillons CA et CN, et en deux étapes pour les échantillons de cellulose microcristalline CMA et CMN. Le troisième pic de perte de masse pour les échantillons non traités CA et CN est de 354 et 370 °C, respectivement. Cette perte de masse est due aux processus de dégradation de la lignine, de dépolymérisation de la cellulose, suivie de la formation d'un résidu carbonisé. Ce phénomène est observé pour les différents types de fibres non traitées par plusieurs chercheurs (Manfredi et al., 2006 ; Dong et al., 2014 ; Oza et al., 2014). Néanmoins, la cellulose microcristalline CMA et CMN montre une dégradation plus rapide de la cellulose qui est effectuée en deux étapes distinctes. Ce phénomène peut être expliqué par la taille fine des particules de la cellulose où l'absorption de la chaleur est plus rapide. La première étape consiste au clivage de liaisons glycosidiques de la cellulose et la deuxième étape comprend l'étape de dépolymérisation et de

dégradation de la cellulose. Ce phénomène de dégradation en deux étapes a été observé par Jintian et Yabin, (2014) pour les nano-celluloses préparés à partir de la poudre de bois et il a été aussi observé par Pernak et al., (2012) pour la cellulose (Jintian et Yabin, 2014 ; Pernak et al., 2012).

Ceci dit, après l'ATG, les échantillons indiquent la présence de matières carbonées dans la fibre. Les cendres des échantillons représentent environ 26, 22, 24 et 29 % du poids initial pour CA, CN, CMA et CMA, respectivement. Ce pourcentage de résidu a été aussi observé par Pernak et al., (2012) pour la cellulose et la cellulose régénérée qui était autour de 20% et aussi par Ren et al., (2014) pour la cellulose micro-cristalline hydrolysée (Pernak et al., 2012 ; Ren et al., 2014). Dans l'ensemble, la cellulose microcristalline CMA et CMN extraite montre des propriétés thermiques meilleures que la cellulose non traitée, ce qui en fait des candidates prometteuses pour préparer des produits à haute valeur ajoutée.

IV.9. Conclusion

Dans cette partie du travail, nous nous sommes intéressés à l'extraction de la cellulose microcristalline (CMC) à partir de deux déchets agricoles très abondants, les coquilles de noix et d'abricot qui sont à ce jour non valorisés. La CMC a été préparée avec succès à partir des coquilles de noix et d'abricot, en utilisant uniquement la mercurisation (NaOH) et le blanchiment alcalin à l'eau oxygénée. D'après les caractérisations effectuées dans de cette partie du travail, nous pouvons conclure que :

- Les coquilles de noix CN et les coquilles d'abricots CA ont montré une composition chimique très proche, ceci est dû à la même nature de leur source. La composition chimique des échantillons montre que la teneur en holocellulose et en α -cellulose augmente considérablement après le traitement chimique. La teneur en α -cellulose passe de 51,6% pour les CN à 75,8% pour les CMN et de 51,9% pour les CA à 75,3% pour les CMA.
- Les caractérisations effectuées par spectroscopie l'IR-TF et par spectroscopie Raman ont montré des résultats qui sont en bon accord avec ceux trouvés lors de la détermination de la composition chimique. Ces caractérisations ont montré une diminution considérable du taux de lignine qui est estimé à 22,0 % et 21,5 % pour CMN et CMA, respectivement. Néanmoins, la lignine n'est peut-être pas éliminée par le traitement proposé dans ce travail.

- Le traitement alcalin a permis d'extraire des quantités considérables de lignine et cette fraction soluble en milieu alcalin peut être facilement récupérée par précipitation acide.
- Les caractérisations microscopiques ont montré des changements morphologiques considérables sur les CN et CA au cours des traitements effectués.
- La diffraction des rayons X a montré que les traitements effectués sur les CA et les CN, influent considérablement sur l'indice de cristallinité qui est passé à 55,2% pour CN et à 60,4% pour CA et à 86,4 pour CMN et 80,3% pour CMA, respectivement. Cet indice de cristallinité est suffisamment bon et en accord avec l'indice de cristallinité du MCC commercial.
- L'analyse thermogravimétrique des CA, CN, CMA et CMN a montré que la dégradation de la cellulose des CMA et CMN passe par deux étapes contrairement à la cellulose des coquilles d'abricot et celle des coquilles de noix non traitées.

Chapitre V :

Caractérisation Des Biocomposites A Base De
PLA Et De Cellulose Ou Micro Cellulose
Extraites Des Coquilles De Noix Et D'abricot

Chapitre V: Caractérisation des biocomposites à base de PLA et de cellulose ou micro cellulose extraites des coquilles de noix et d'abricot

V.1. Introduction

Le but de ce chapitre est d'évaluer les différentes propriétés des composites préparés à base de PLA et de farine des coquilles de noix et d'abricot (CN et CA) et de la cellulose microcristalline extraite à partir de ces coquilles (CMN et CMA) (Mahmoud et al., 2021), par la méthode de dispersion en solution. Pour cela, nous avons eu recours à différentes techniques de caractérisation :

- L'analyse structurale par spectroscopie infrarouge (IR-TF) a été effectuée pour identifier les différentes interactions entre la matrice thermoplastique PLA et la charge cellulosique ;
- L'essai de traction a été effectué pour évaluer l'efficacité du renforcement et l'effet du taux et de la nature de la charge sur les propriétés mécaniques des composites ;
- L'indice de fluidité (IF) a été mesuré est effectué dans le but d'évaluer l'influence du taux et de la nature de la charge sur IF des composites ;
- Les tests d'absorption d'eau et d'humidité ont été effectués afin d'évaluer l'influence du taux et de la nature de la charge sur ces deux paramètres ;
- L'analyse thermogravimétrique a été effectuée pour évaluer et déterminer les températures de dégradation maximale des différents composites élaborés ;
- L'évaluation des propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été réalisée dans le but d'évaluer la variation de la température de transition vitreuse, de la température de cristallisation et de la température de fusion et d'évaluer la variation du degré de cristallinité du matériau en fonction du taux et de la nature de la charge.
- L'analyse morphologique par microscope optique a été effectuée afin de voir la dispersion des fibres au sein de la matrice et de vérifier la compatibilité entre le PLA et les charges cellulosiques utilisées ;

Enfin, dans le but d'étudier le vieillissement des composites élaborés, des essais de vieillissement accéléré et d'enfouissement dans le sol ont été effectués. Après vieillissement accéléré les propriétés structurales, la perte de poids et les propriétés d'absorption d'eau et d'humidité ont été évaluées et comparées à leurs valeurs initiales. Après le test d'enfouissement dans le sol, la cinétique de dégradation (perte de poids) et l'aspect morphologique des composites ont été évalués.

V.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres infrarouges des composites chargés avec les coquilles d'abricot (CA), les coquilles de noix (CN), les celluloses microcristallines préparées à partir de ses coquilles d'abricot (CMA) et des coquilles de noix (CMN) sont présentés sur les **Figures V.1, V.2, V.3 et V.4**, respectivement.

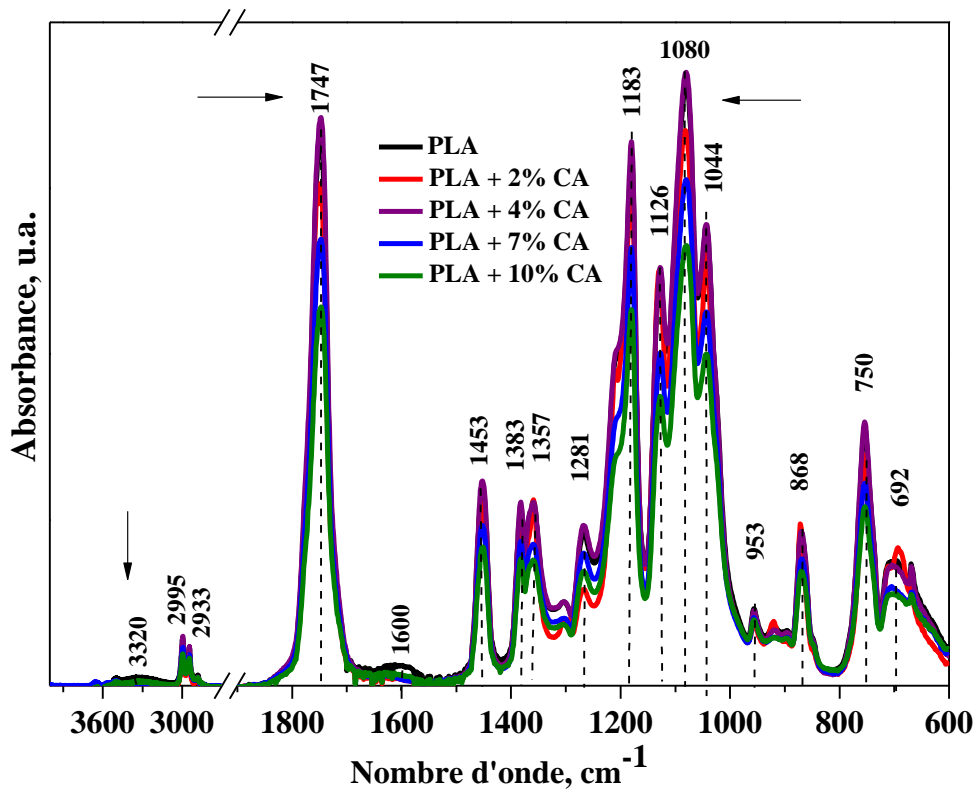


Figure V.1: Spectres infrarouges du PLA et des biocomposites à base de CA.

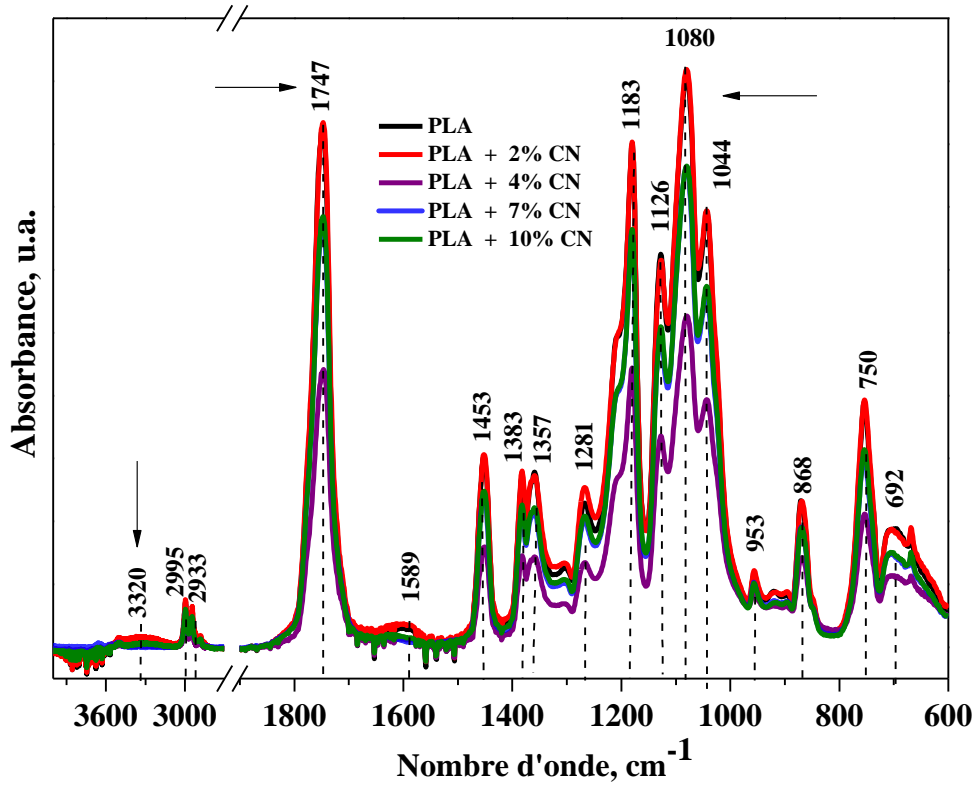


Figure V.2: Spectres infrarouges du PLA et des biocomposites à base de CN.

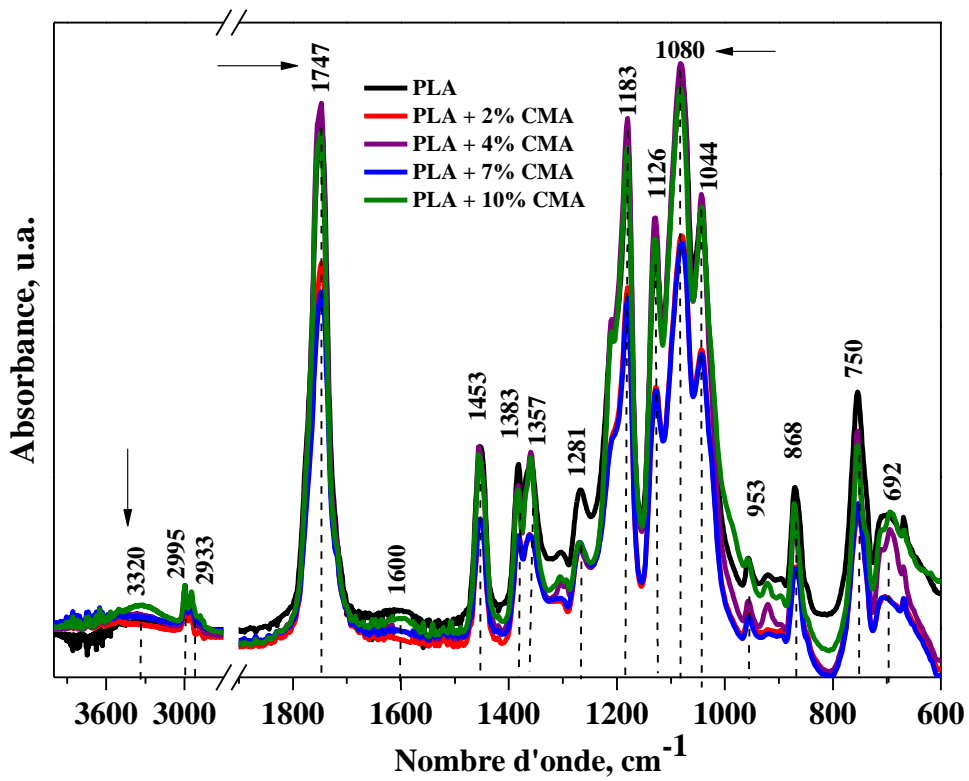


Figure V.3: Spectres infrarouges du PLA et des biocomposites à base de CMA.

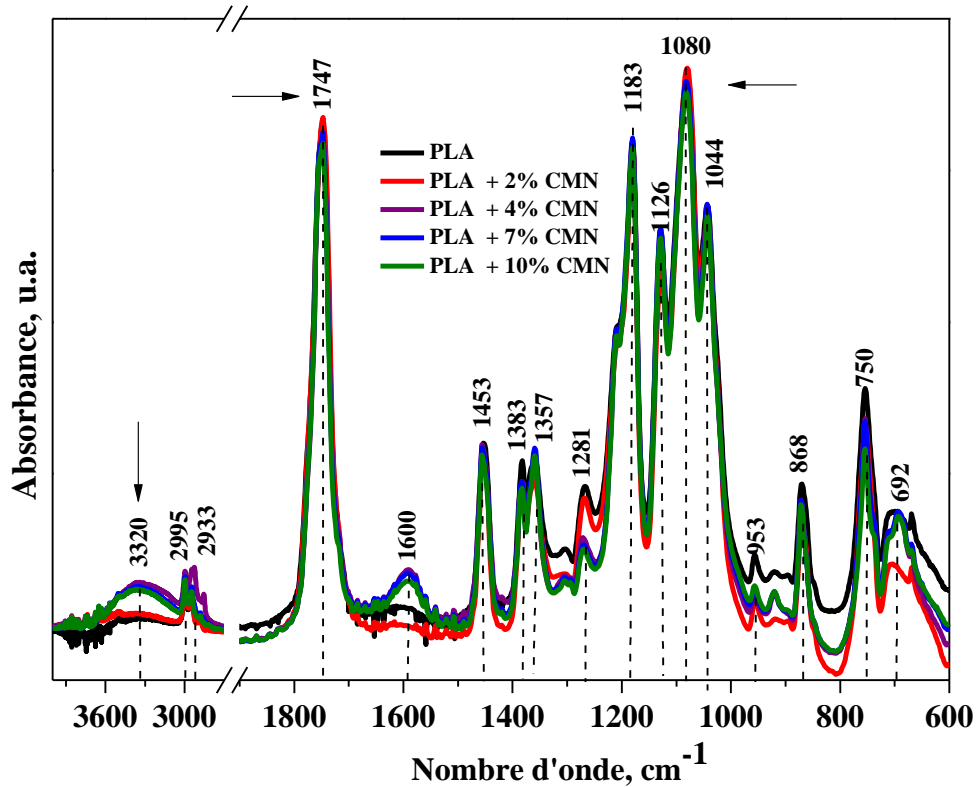


Figure V.4: Spectres infrarouges du PLA et des biocomposites à base de CMN.

Les figures V.1 à V.4 montrent que le spectre du PLA pur présente les mêmes bandes caractéristiques citées dans la littérature (Kaynak et Meyva, 2014 ; Dogu et Kaynak, 2015). De manière générale, on peut voir des bandes intenses situées à 1080, 1183 et 1747 cm^{-1} caractérisant les liaisons C-O. Les bandes à 1183, 1126, 1080 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations l'élongation C-O (Gazzotti et al., 2019). Celles à 1281 et 1747 cm^{-1} sont, respectivement, attribuées aux vibrations de déformation et d'élongation des liaisons C=O (Qu et al., 2010). Les bandes à 2995 et 2933 cm^{-1} représentent les vibrations d'élongation asymétriques de la liaison C-H, et les bandes à 1383 et 1453 cm^{-1} caractérisent les vibrations de déformation symétriques et asymétriques de la liaison C-H, respectivement (Gazzotti et al., 2019).

La bande de faible intensité observée à 1200 cm^{-1} est attribué aux liaisons C-O-C et celles à 868 et 953 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-C (Heidarian et al., 2017 ; Gazzotti et al., 2019). Les bandes à 1044 cm^{-1} et 3320 cm^{-1} représentent des vibrations de déformation et d'élongation des groupements -OH, respectivement (Mofokeng et al., 2011).

Les biocomposites à base de CA, CN, CMA et CMN exhibent toutes les bandes caractéristiques du PLA, sans aucune nouvelle bande. Cela peut être expliqué par l'absence de réactions chimiques entre les deux matériaux, mais uniquement par la présence d'interactions physiques. Ce même phénomène a aussi été observé par Wang et al., (Wang et al., 2020). Nous pouvons

observer une bande relativement faible vers 3500 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongations des groupements O-H visible pour le PLA. Cela indique la présence de groupes hydroxyles dans le PLA pur. Cette bande a disparu avec l'incorporation de la cellulose microcristalline CMN et CMA et s'est déplacée vers des nombres d'ondes légèrement inférieurs. En même temps, elle est devenue plus large et plus semblable à celle de CMN et CMA au fur et à mesure que la teneur de la cellulose microcristalline a augmentée (Yew et al., 2005 ; Mofokeng et al., 2011). Cela est probablement dû aux liaisons hydrogènes formées entre la charge (CA, CN, CMA et CMN) et la matrice polymérique (PLA). D'autre part, on peut remarquer un petit épaulement qui apparaît entre 1560 et 1640 cm^{-1} , notamment pour les composites à base des coquilles de noix traitées (CMN). Cet épaulement est probablement dû aux vibrations de déformation des groupements hydroxyles O-H de l'eau généralement adsorbée par la cellulose. Ce même phénomène a été observé par Mofokeng pour les composites PLA/Sisal (Mofokeng et al., 2011).

Part ailleurs, comme on peut le voir sur les **figures** précédentes l'ajout de la cellulose influence légèrement la position et l'intensité des bandes caractéristiques du PLA, notamment celles caractérisant les groupements C=O, C-O et les groupements -OH. Ceci est probablement dû aux interactions physiques et aux liaisons hydrogènes formées entre la cellulose et le PLA. La même observation a été effectuée lors de la préparation des composites PLA / Montmorillonite par Arjmandi (Arjmandi et al., 2015).

V.3. Evolution des propriétés en traction

La résistance mécanique du PLA pur et des composites préparés a été évaluée et les courbes contrainte-déformation sont données sur la **Figure V.5**. Les propriétés mécaniques des composites sont profondément affectées par la nature, le contenu, ainsi que les interactions présentes entre la matrice polymérique et la charge cellulosique (Patel et al., 2019). Les différentes caractéristiques mécaniques des biocomposites préparés sont données dans le **Tableau V.1**.

Le test de traction a montré une modification considérable des propriétés mécaniques du PLA avec l'ajout de la charge pour la plupart des biocomposites. Cette modification des réponses mécaniques a été observée en raison d'un transfert efficace des contraintes de la matrice polymérique (PLA) vers les fibres cellulosiques (CA, CN, CMA, CMN) par de fortes liaisons hydrogènes (Patel et al., 2019).

D'après la **Figure V.6** et le **Tableau V.1**, on remarque globalement que le module d'Young et la contrainte à la rupture des composites ont nettement augmenté avec la teneur en charge ajoutée, cette augmentation ne suit pas une allure bien précise. Chacune des charges influe sur les propriétés mécaniques des biocomposites d'une manière indépendante des autres charges. L'augmentation du module d'Young lors de l'ajout de la charge a été observé par plusieurs chercheurs ([Mathew et al., 2005](#) ; [Patel et al., 2019](#)).

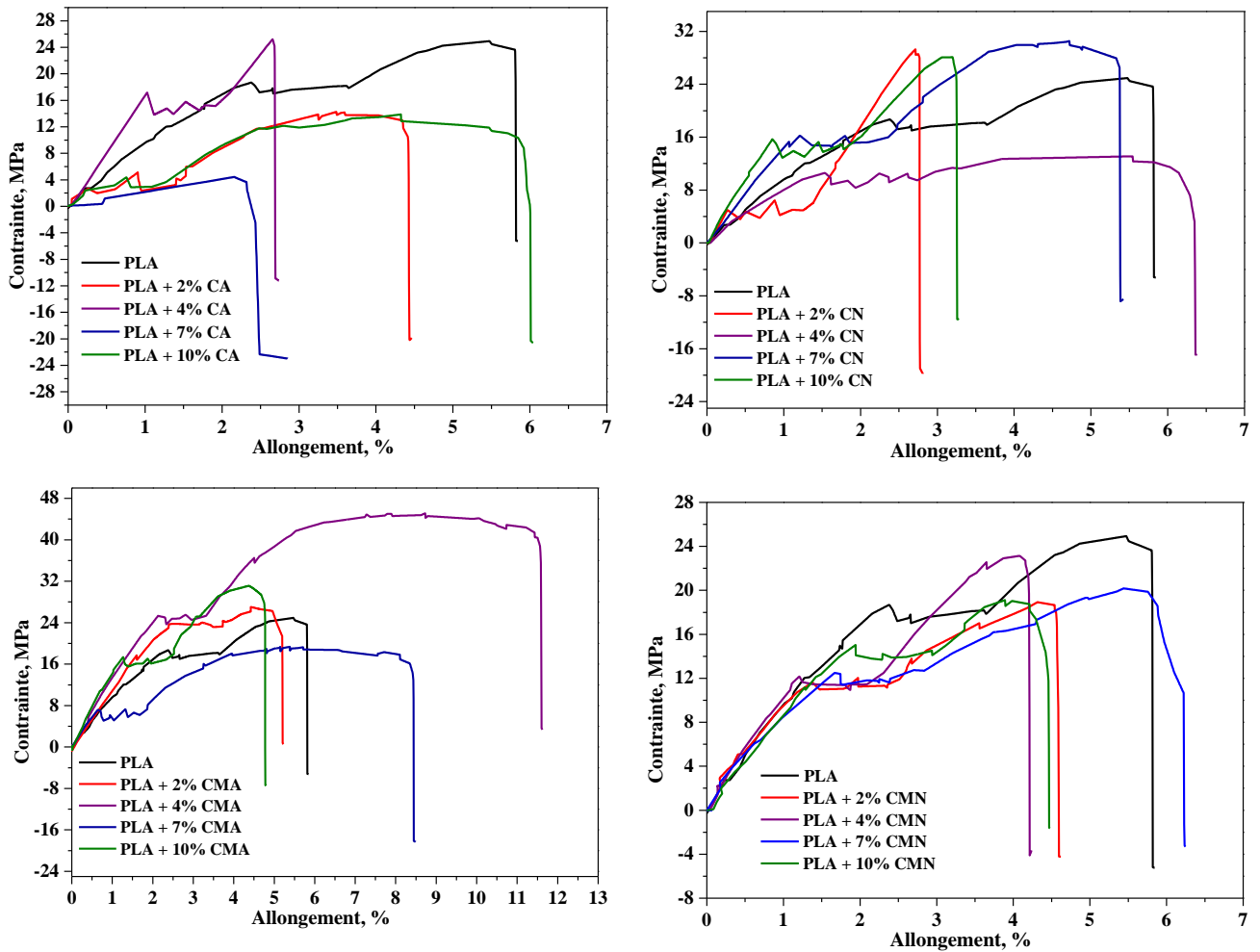


Figure V.5: Essai de traction des biocomposites préparés à base de PLA.

On remarque une augmentation considérable de la contrainte à la rupture lors de l'ajout de la charge et cette augmentation est maximale pour une charge de 4% en poids pour la plupart des échantillons sauf pour les échantillons chargés en CN. Cette contrainte à la rupture diminue pour des concentrations plus élevées mais reste supérieure à celle du PLA non chargé. La contrainte à la rupture des biocomposites à base de CN augmente proportionnellement avec l'augmentation du taux de charge et atteint une résistance maximale pour un taux de charge de 10%. On peut expliquer la variation des propriétés mécaniques en fonction de la charge par la qualité et la quantité des interactions qui se sont formées entre le PLA et la charge lors de la

préparation des biocomposites. Ces interactions peuvent être influencées, d'une part, par le taux, la taille et la distribution de la charge, et d'autre part, par la composition chimique et les groupements fonctionnels libres et disponibles à la surface de la charge qui interagissent avec la matrice polymérique. On remarque d'une manière générale, en tenant compte de la marge d'erreur, que le module d'Young et contrainte à la rupture réagissent de la même manière avec l'ajout de la charge.

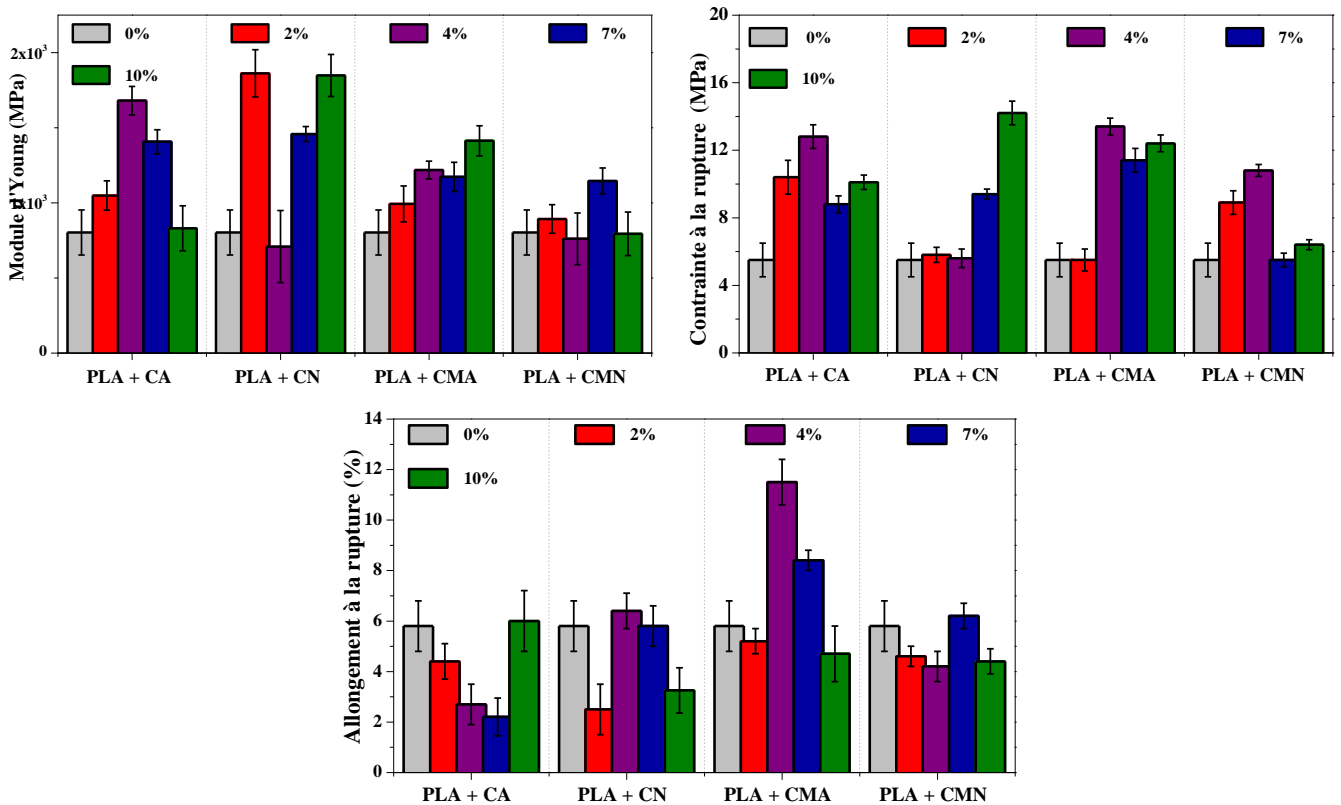


Figure V.6: Variation des propriétés mécaniques des biocomposites préparés à base de PLA.

Les figures V. 5, V. 6 et le Tableau V.1 montrent clairement que l'allongement à la rupture est plus faible pour les biocomposites par rapport au PLA pur, ceci peut être dû au caractère rigide du PLA qui augmente avec la formation des liaisons hydrogènes entre la matrice polymérique et la charge cellulosique. Ce comportement a été observé par plusieurs chercheurs.

Tableau V.1: Evolution des propriétés mécaniques des biocomposites préparés à base de PLA.

	Allongement à la rupture, %	Module d'Young, MPa	Contrainte à la rupture, MPa
PLA	5,8 ± 1	802,6 ± 150	11 ± 1
PLA + CA			
2%	4,4 ± 0,7	1048,6 ± 98	20,8 ± 1
4%	2,7 ± 0,8	1680,3 ± 95	25,6 ± 0,7
7%	2,2 ± 0,75	1406,8 ± 80	17,6 ± 0,5
10%	6,0 ± 1,2	829,9 ± 150	20,2 ± 0,43
PLA + CN			
2%	2,5 ± 1	1862,1 ± 157	11,6 ± 0,45
4%	6,4 ± 0,7	708,4 ± 240	11,2 ± 0,55
7%	5,8 ± 0,8	1457,8 ± 50	18,8 ± 0,3
10%	3,25 ± 0,9	1847,9 ± 140	28,4 ± 0,7
PLA + CMA			
2%	5,2 ± 0,5	992,8 ± 120	11,0 ± 0,65
4%	11,5 ± 0,9	1218,6 ± 59	26,8 ± 0,5
7%	8,4 ± 0,4	1173,4 ± 97	22,8 ± 0,7
10%	4,7 ± 1,1	1412,9 ± 100	24,8 ± 0,5
PLA + CMN			
2%	4,6 ± 0,4	892,6 ± 95	17,8 ± 0,7
4%	4,2 ± 0,6	760,6 ± 172	21,6 ± 0,35
7%	6,2 ± 0,5	1145,6 ± 86	11,0 ± 0,4
10%	4,4 ± 0,5	793,2 ± 145	12,8 ± 0,3

V.4. Evolution de l'indice de fluidité

Le comportement du PLA et des composites à l'écoulement est déduit par la mesure de l'indice de fluidité à chaud IF (Melt Flow Index ou MFI) qui fournit des informations pratiques et spécifiques sur les changements de viscosité du polymère à l'état fondu. La variation de cet indice peut fournir des informations sur les interactions établies entre la charge (CA, CN, CMA et CMN) et la matrice polymérique (PLA) (**Figure V.7**).

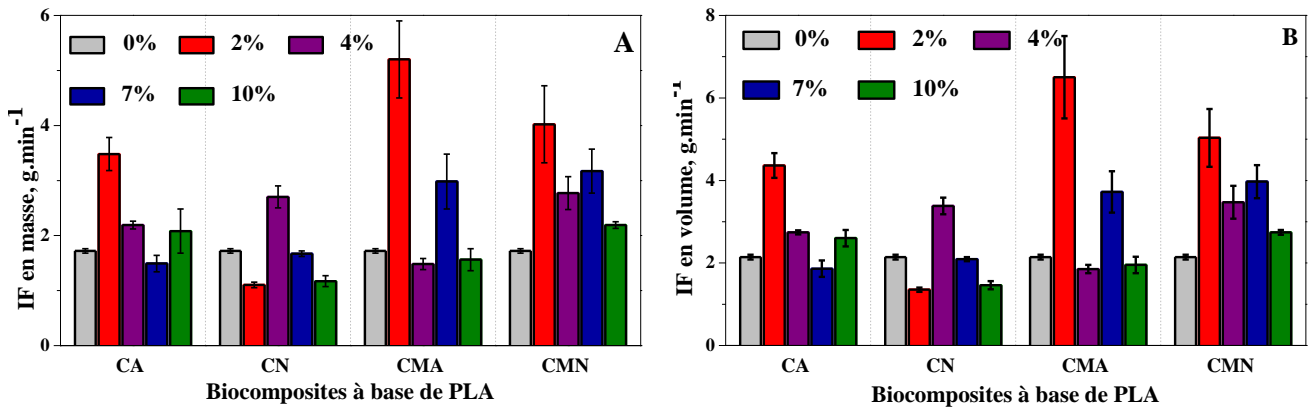


Figure V.7: Variation de l'indice de fluidité à chaud en masse (A) et en volume (B) en fonction de la nature et du taux de charge.

Les indices de fluidité en masse et en volume suivent la même allure pour chacune des charges considérées. On peut expliquer la variation de l'indice de fluidité des composites avec la variation des forces d'interactions et des liaisons qui se sont formées entre la matrice polymérique et la charge (Eselini et al., 2019). L'augmentation de l'indice de fluidité peut être due à la perturbation des interactions entre les chaînes PLA-PLA ou bien à la force d'adhésion PLA-PLA plus forte que la force d'adhésion PLA-charge. Néanmoins, on remarque que l'indice de fluidité a diminué après un certain taux de charge, ceci est probablement dû à la bonne distribution de la charge dans la matrice polymérique qui entraîne des interactions PLA-charge plus fortes que celle des chaînes PLA-PLA. La taille et la composition chimique de la charge influent aussi sur l'indice de fluidité des composites (Bajwa et al., 2019).

V.5. Evolution du taux d'humidité des composites

La sensibilité des matériaux à l'humidité est l'un des paramètres qui influe négativement sur leurs propriétés mécaniques, par conséquent, limite leurs applications. Cette sensibilité est liée à la présence de groupements hydroxyles qui interagissent avec les molécules d'eau et établissent de fortes liaisons hydrogènes. L'incorporation de la poudre de cellulose dans la matrice polymérique PLA, permet d'établir des interactions entre les groupements hydroxyles de la cellulose et les groupements C=O du PLA pour former de fortes liaisons entre les deux composants, qui permettent de diminuer le comportement hydrophile du matériau. Pour vérifier cela, le taux d'absorption d'humidité pour les différents échantillons a été évalué et présenté sur la **Figure V.8**. D'après cette figure, on remarque que l'ajout de la charge réduit le taux d'humidité en fonction du taux de charge incorporée dans la matrice, notamment pour la charge non traitée. Cette absorption d'humidité est légèrement réduite avec l'ajout de la cellulose microcristalline. Ces résultats concordent bien avec les résultats obtenus lors de la

caractérisation par spectroscopie IR-TF où les bandes montrant le caractère hydrophile du matériau sont plus intenses pour les composites à base de cellulose microcristalline (CMA et CMN) et faibles pour les composites chargés par les CA et les CN.

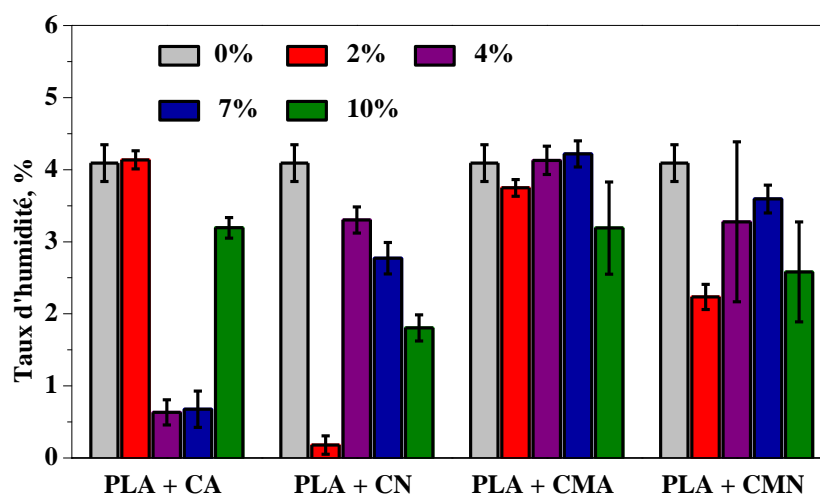


Figure V.8: Evolution de taux d'humidité en fonction du taux et de la nature de la charge.

V.6. Evolution de l'absorption d'eau des composites

L'absorption d'eau du PLA et des biocomposites chargés par CA, CN, CMA et CMN a été étudiée, et la cinétique d'adsorption pour une durée de 560 heures est présentée sur la **Figure V.9**.

D'après l'allure des courbes présentées sur la **Figure V.9**, nous observons que l'absorption augmente rapidement durant les premières heures pour atteindre l'équilibre au bout de 140 heures. La capacité d'absorption d'eau pour les composites augmente significativement avec l'augmentation du taux de charge. Le PLA non chargé atteint un taux d'absorption de 1,5 % de son poids initial. Le taux d'absorption d'eau augmente considérablement avec l'augmentation du taux de charge et cette augmentation est relativement plus grande pour les composites chargés avec les celluloses microcristallines CMA et CMN, ce taux d'absorption atteint sa capacité maximale qui est de 5,5% pour un taux de charge de 10%. Cette augmentation est probablement due à la nature hydrophile de la charge qui est plus grande pour la cellulose microcristalline vu qu'elle est plus riche en cellulose. Des résultats similaires ont été trouvés dans la littérature, où le taux d'absorption augmente avec l'augmentation du taux de charge (Salim et al., 2020 ; Yorseng et al., 2020).

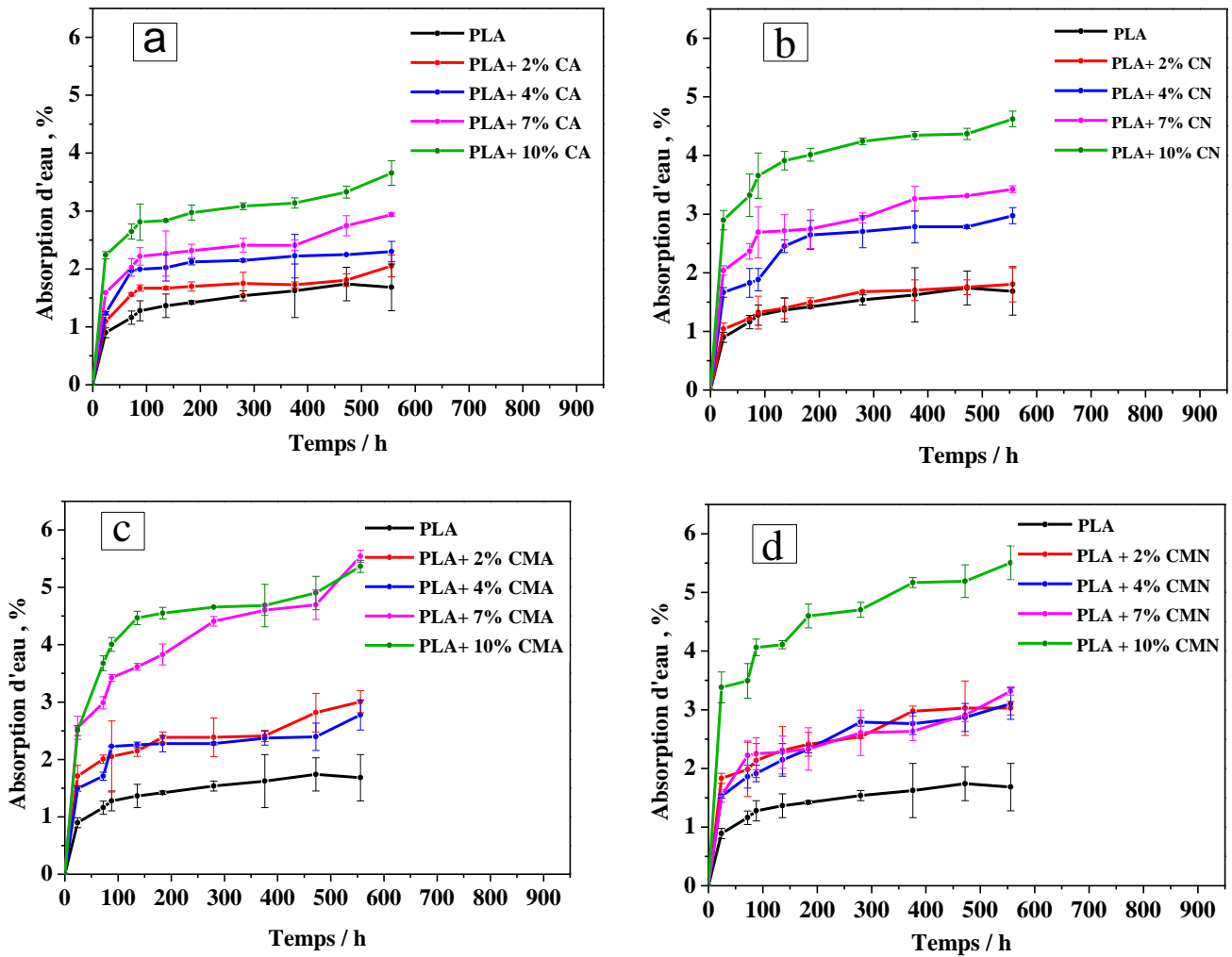


Figure V.9: Cinétique d'absorption d'eau pour les composites de PLA chargés avec CA (a), CN (b), CMA (c) et CMN(d).

V.7. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique permet de suivre la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température et ainsi d'accéder aux paramètres de décomposition d'un matériau. Pour faciliter la lecture, il est pratique de représenter la courbe dérivée (DTG). Cette dernière permet d'identifier plus facilement les phénomènes de perte de masse puisqu'ils se présentent sous forme de pics. On perd toutefois une information essentielle : la masse résiduelle de l'échantillon en fin d'expérience. Les **Figures V.10 à V.13** montrent le comportement thermogravimétrique TG (a) et DTG (b) de l'acide poly lactique PLA, respectivement, et des composites renforcés par CA, CN, CMA et CMN à différents taux de charge.

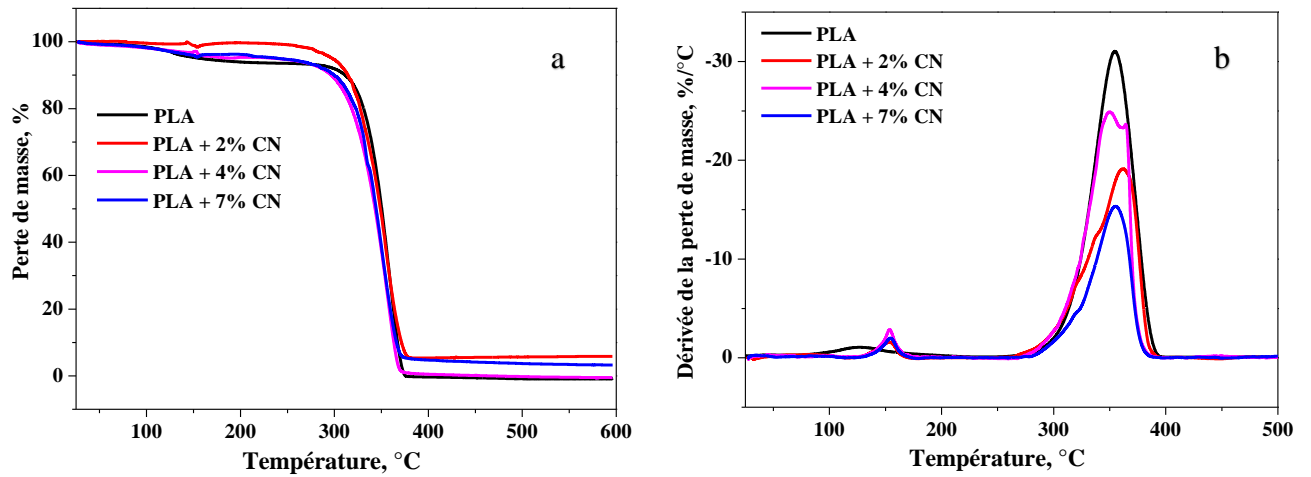


Figure V.10: Courbes (a) TG et (b) DTG des composites PLA renforcés par CN à différents taux.

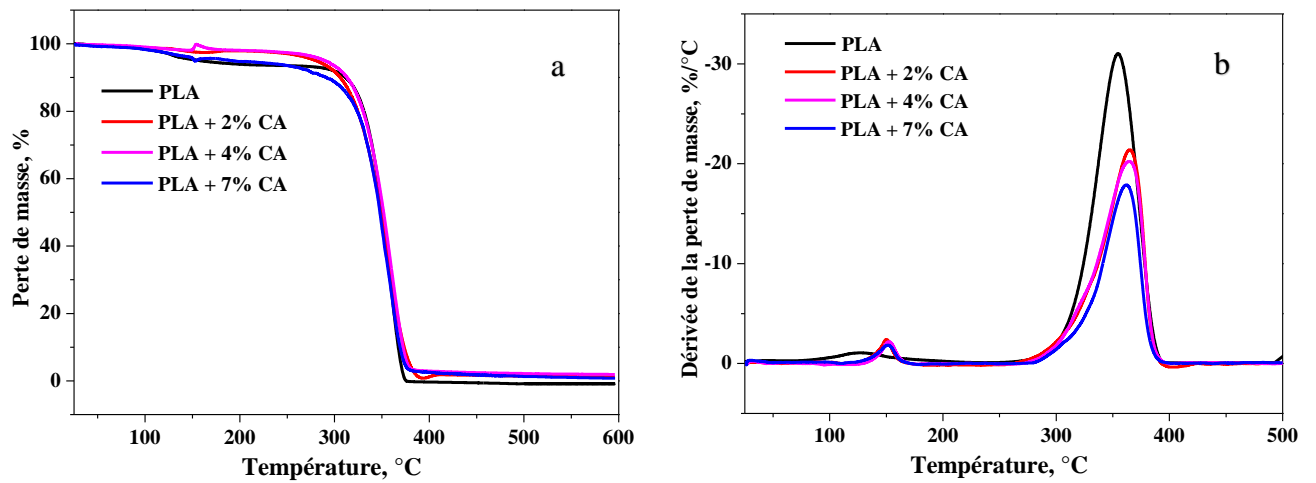


Figure V.11: Courbes (a) TG et (b) DTG des composites PLA renforcés par CA à différents taux.

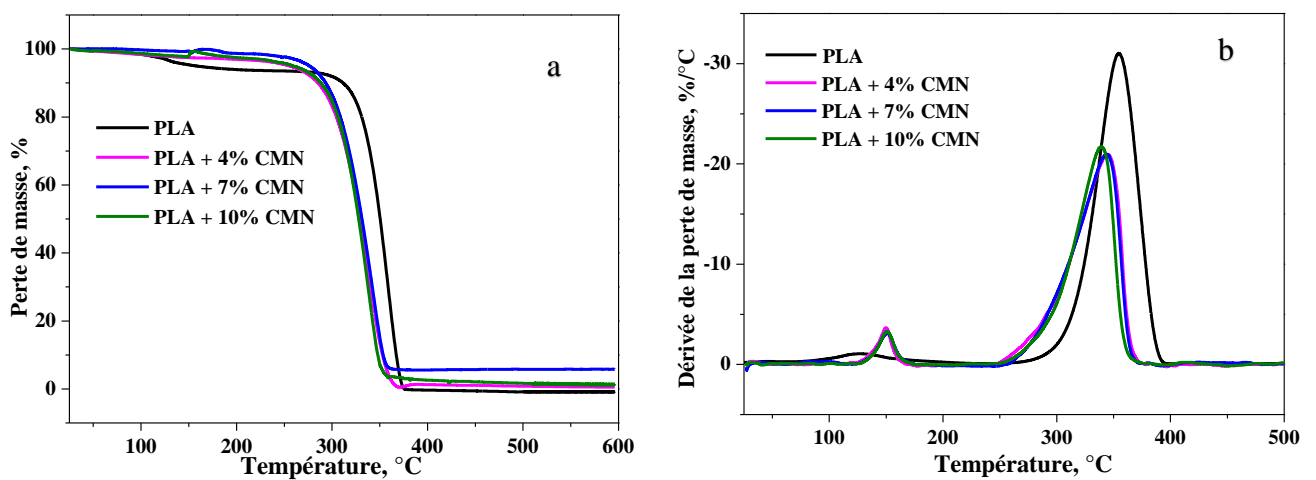


Figure V.12: Courbes (a) TG et (b) DTG des composites PLA renforcés par CMN à différents taux.

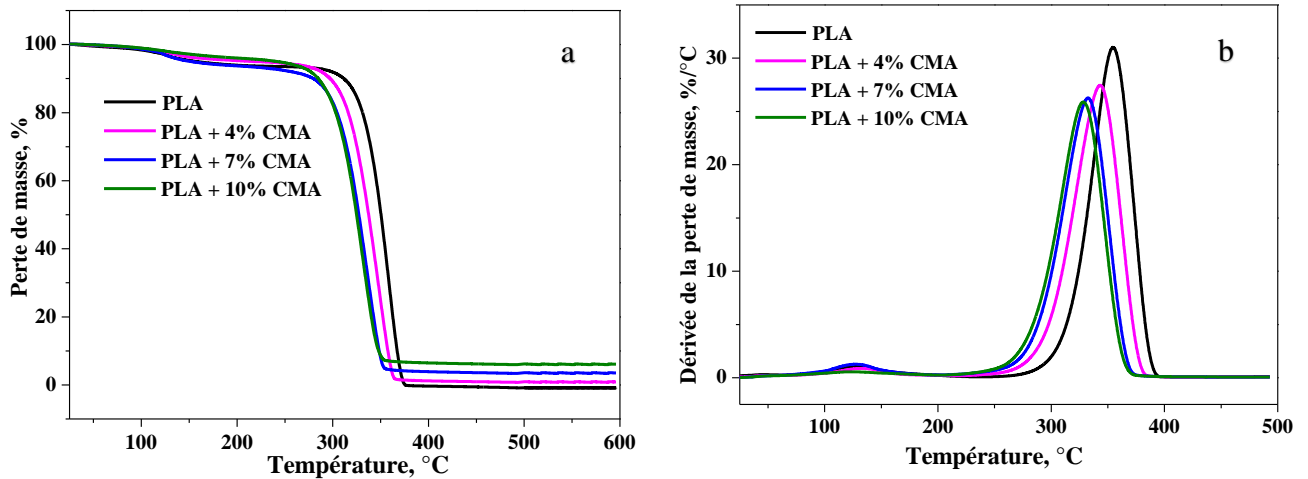


Figure V.13: Courbes (a) TG et (b) DTG des composites PLA renforcés par CMA à différents taux.

Le **Tableau V.2** résume les différentes informations qu'on peut extraire à partir de l'analyse des courbes précédentes pour les différents composites en termes de température maximale de dégradation (T_{max}), température initiale de dégradation (T_i), température finale de dégradation (T_{fin}), taux d'humidité et taux de résidu à 600 °C.

Comme on peut le constater dans le **Tableau V.2**, l'incorporation des CA, CN, CMA et CMN dans le PLA affecte de manière significative les températures de dégradation des composites préparés. Ainsi, l'addition de CA et CN non traités à différents pourcentages augmente considérablement la température maximale de dégradation des composites par rapport à la matrice polymérique non chargée. Néanmoins, la température du début de dégradation des composites chargés avec CA et CN a diminué de 30 et 13 °C, respectivement pour les différents taux de charge. Le début de la décomposition thermique des bio-composites est légèrement inférieur à celui du PLA pur, ce qui indique que l'introduction des CA et CN réduit la stabilité thermique.

Tableau V.2: Données thermogravimétriques du PLA et des biocomposites renforcés par CA, CN, CMA et CMN à différents taux.

Matériaux	Taux d'humidité	T _i (°C)	T _{fin} (°C)	T _{max} (°C)	Résidu à 600 °C
PLA	7%	290	375	354	0%
PLA + CA					
2%	2%	260	377	365	2%
4%	2%	260	377	364	2%
7%	7%	260	377	362	2%
PLA + CN					
2%	1%	277	382	362	7%
4%	4%	277	375	350	0%
7%	4%	277	375	354	5%
PLA + CMA					
4%	4%	284	365	343	2%
7%	7%	278	354	332	4%
10%	4%	278	351	328	7%
PLA + CMN					
4%	3%	244	371	345	2%
7%	1%	261	356	345	6%
10%	1%	244	356	339	2%

Contrairement au PLA pur, il y avait 2% en poids de teneur en cendres résiduelles provenant des composites chargés avec les CA à la fin de la décomposition et la température maximale de décomposition a augmenté de 11, 10 et 8 °C pour des taux de charge de 2, 4 et 7 % en CA, respectivement. Les composites chargés avec les CN montrent aussi une amélioration de la stabilité thermique par l'augmentation de la température maximale de décomposition et l'augmentation du taux de résidu après dégradation. Cette température de décomposition a augmenté de 8 °C pour un taux de charge de 2% et un taux de résidu de 7% et de 5% pour un taux de charge de 2 et de 7% en CN. Néanmoins, le composite chargé avec 4% de CN montre une légère diminution de stabilité thermique qui est estimée à 4 °C et une dégradation complète de l'échantillon. L'amélioration de la stabilité thermique des composites chargés avec les CA et les CN peut être expliquée par l'amélioration de l'adhérence interfaciale entre le PLA et la charge ou bien à la présence d'un certain taux de lignine dans les CA et CN qui est plus stable thermiquement que la cellulose pure. Lee et al., (2009) ont également constaté une augmentation de la stabilité thermique après avoir traité les fibres de kéraf avec du silane avant de les renforcer en PLA (Lee et al., 2009).

D'après les résultats obtenus (**Figures V.12 et V.13**), on observe une perte de masse en une seule étape où la température de décomposition s'est déplacée vers des températures plus basses, pour tous les échantillons. D'après la DTG, la température de dégradation pour les composites chargés avec 4, 7 et 10% en MCA a diminué de 11, 22 et 26 °C, respectivement et les composites chargés avec 4, 7 et 10% en MCN a diminué de 9, 9 et 15 °C, respectivement, ce qui indique que l'introduction de charges cellulosiques réduit considérablement la stabilité thermique des composites ([Fortunati et al., 2010](#) ; [Shih et Huang, 2011](#)). Le décalage signifie également que ce matériau peut se décomposer à une température plus basse après la fin de l'utilisation. Comme pour les composites chargés par CA et CN, la teneur en cendres augmente pour les composites chargés avec CMA et CMN, par rapport au PLA. Ce taux de cendres est de 2, 4 et 7% pour les composites chargés avec 4, 7 et 10% en CMA et il est de 2, 6 et 2% pour les composites chargés avec 4, 7 et 10% en CMN, respectivement.

En résumé, l'incorporation des charges CMA et CMN diminue la stabilité thermique des composites, mais augmente leur teneur en cendres résiduelles.

V.8. Analyse calorimétrie différentielle à balayage

L'analyse DSC est effectuée pour étudier l'effet de l'incorporation des charges sur les propriétés thermiques des biocomposites. Les thermogrammes DSC du PLA non chargé et des biocomposites à base de PLA renforcé par CA, CN, CMA et CMN à différents taux de charges sont illustrés sur les **Figures V.14 à V.17**, respectivement. Les propriétés thermiques du PLA et des biocomposites PLA/CA, PLA/CN, PLA/CMA et PLA/CMN obtenues lors du premier et du deuxième cycle de chauffage de l'analyse DSC comme la température de transition vitreuse T_g (°C), la température de cristallisation T_c (°C), la température de fusion T_f (°C), l'enthalpie de fusion ΔH_f (J/g) et le degré de cristallinité X_c (%) sont résumées dans le **Tableau V.3**. Le degré de cristallinité a été calculé selon l'équation (8).

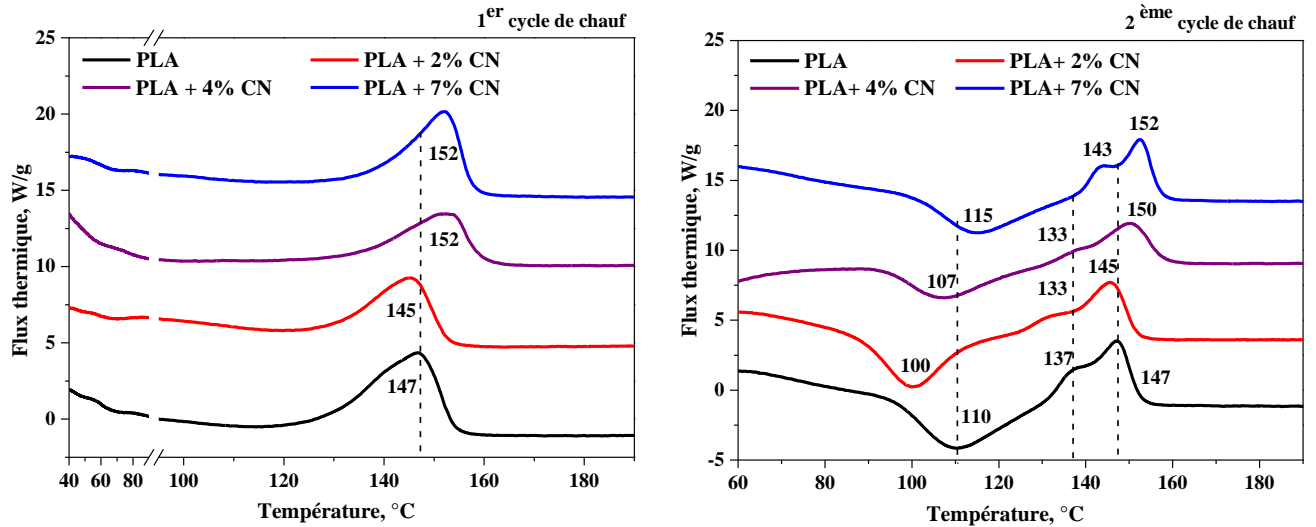


Figure V.14: Thermogrammes DSC des échantillons PLA et des composites PLA renforcés par CN obtenus lors du premier et du deuxième cycle de chauffe.

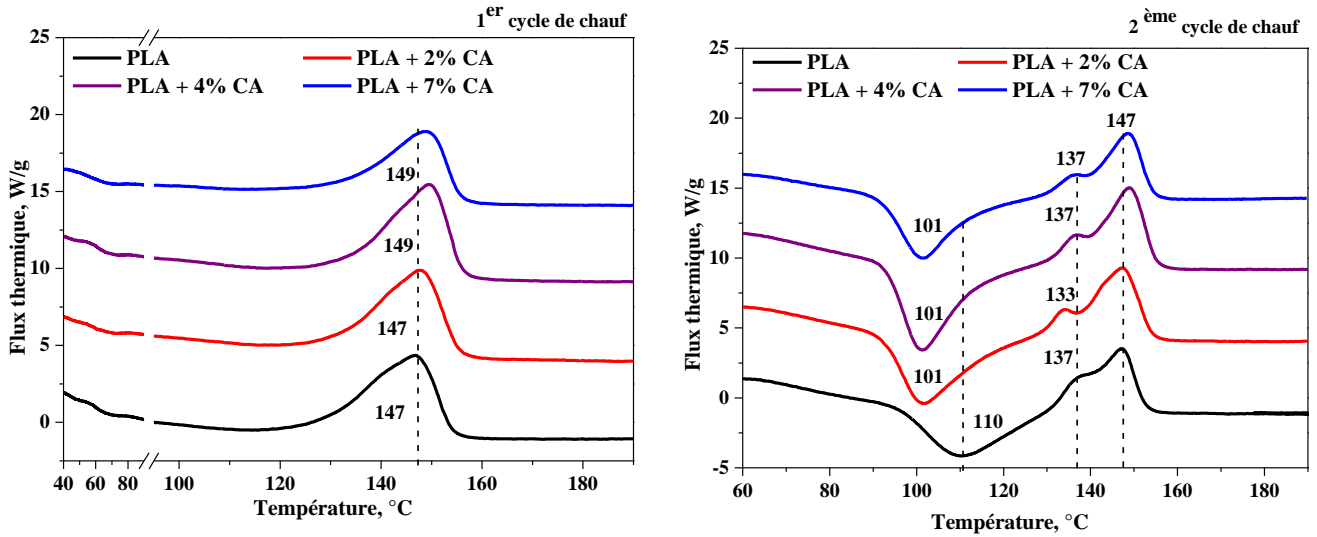


Figure V.15: Thermogrammes DSC des échantillons PLA et des composites PLA renforcés par CA obtenus lors du premier et du deuxième cycle de chauffe.

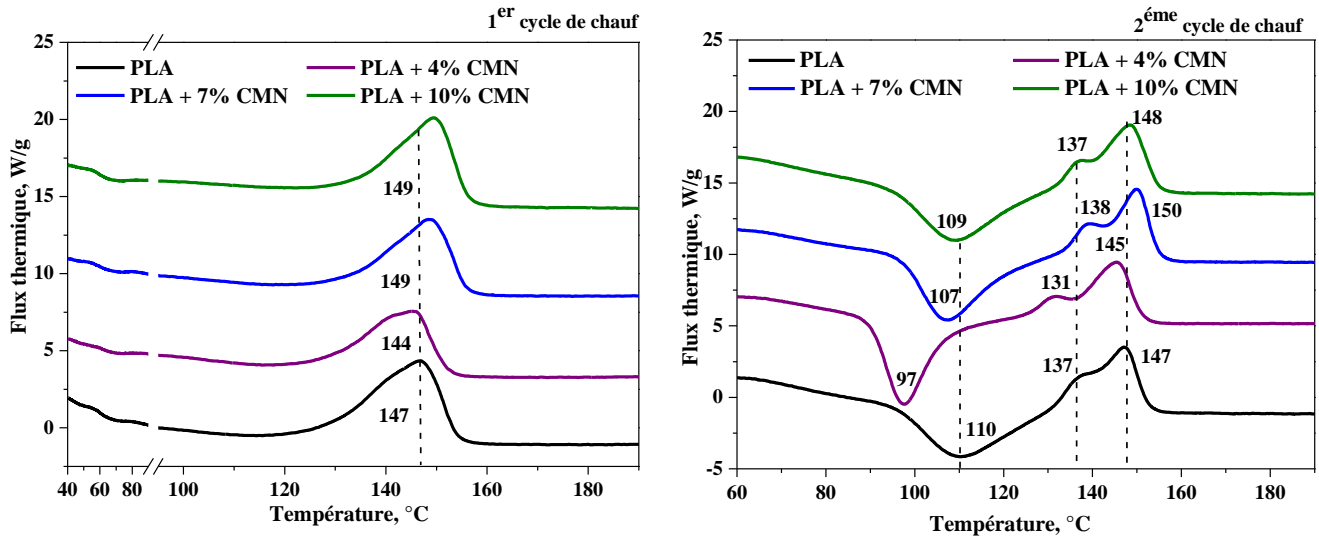


Figure V.16: Thermogrammes DSC des échantillons PLA et des composites PLA renforcés par CMN obtenus lors du premier et du deuxième cycle de chauffe.

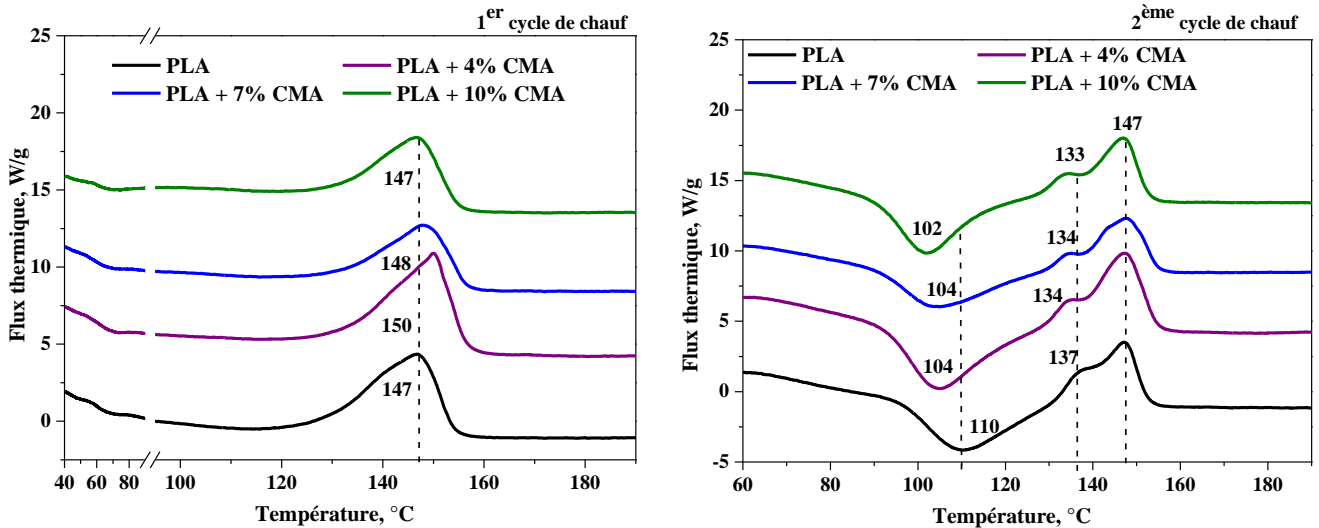


Figure V.17: Thermogrammes DSC des échantillons PLA et des composites PLA renforcés par CMA obtenus lors du premier et du deuxième cycle de chauffe.

D'après les thermogrammes obtenus par l'analyse DSC, on peut constater que l'ajout des charges CN, CA, CMN et CMA dans la matrice polymérique PLA n'a pas entraîné de changements significatifs dans la valeur de la température de transition vitreuse T_g qui est de $62,5\text{ °C}$ pour la plupart des composites préparés. Ce résultat est similaire à ceux rapportés par d'autres chercheurs (Zhang et al., 2020 ; Wang et al., 2019 ; Shih and Huang, 2011). La mesure de la température de transition vitreuse en fonction de la variation de la nature et du taux de charge n'est pas assez sensible pour détecter des modifications significatives. Néanmoins, on remarque une augmentation légère de la T_g pour le PLA + 2% CA et une diminution pour PLA + 4% CMN. D'après Arjmandi et al, (2016), la diminution des valeurs de

la T_g pourrait être attribuée aux faibles interactions entre la charge et la matrice probablement due aux faible taux de charges. L'augmentation des valeurs de la T_g pourrait être expliquée par la restriction de la mobilité des chaînes polymériques en raison des interactions et des liaisons formées avec la charge cellulosique (Shih et Huang, 2011). Durant le deuxième cycle de chauffage on a pas pu observer la température de transition vitreuse. Frone et al., (2013) ont observé le même phénomène et ils l'ont expliqué par l'amélioration de la cristallinité du matériau après le premier cycle de chauffage et du refroidissement (Frone et al., 2013).

Tableau V.3: Les résultats obtenus par l'analyse DSC pour le premier et le deuxième chauffage

	1 ^{er} cycle de chauffe				2 ^{ème} cycle de chauffe				
	T_g (°C)	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)	T_{f1} (°C)	T_{f2} (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
PLA	62,5	147	38,028	40,58	110	137	147	28,511	30,42
PLA + CN									
2 %	62,5	145	31,793	34,62	100	133	145	32,012	34,86
4 %	62,5	152	23,966	26,64	107	133	150	17,368	19,30
7 %	62,5	152	32,788	37,63	115	143	152	23,886	27,41
PLA + CA									
2 %	61,3	147	36,526	39,78	101	133	147	33,478	36,45
4 %	62,5	149	41,96	46,64	101	137	147	36,03	40,05
7 %	62,5	149	35,309	40,52	101	137	147	32,199	36,95
PLA + CMN									
4 %	63,5	144	31,230	34,72	97	131	145	31,430	34,94
7 %	62,5	149	35,204	40,40	107	138	150	33,093	37,97
10 %	62,5	149	31,484	37,33	109	137	148	27,962	33,16
PLA + CMA									
4 %	62,5	150	33,963	37,76	104	134	147	31,255	34,75
7 %	62,4	148	33,166	38,06	104	134	147	28,388	32,58
10 %	62,5	146	31,895	37,82	102	133	147	32,44	38,47

Par ailleurs on remarque que la température de cristallisation T_c n'apparaît que dans le deuxième cycle de chauffage pour le PLA et pour tous les composites. Cette température diminue pour tous les échantillons sauf pour le PLA + 7% CN. Ce phénomène a aussi été

observé pour les biocomposites PLA/montmorillonite (Arjmandi et al., 2016), pour les biocomposites PLA/ cellulose microcristalline (MCC) (Zhang et al., 2020) et pour les composites à base du polyéthylène haute densité/ fibre de riz (Zhang et al. 2018). Cette diminution de la température de cristallisation indique que la cristallisation est plus rapide et plus précoce pour les composites préparés que pour du PLA non chargé. D'après Wang et al., (2019) l'augmentation de la température de cristallisation indique que la charge agit comme un agent de nucléation (Wang et al., 2019).

Les températures de fusion T_f des composites obtenues lors du premier chauffage pour les composites chargés par 2, 4 et 7% CN sont apparues à 145, 152 et 152 °C et ceux chargés par 2, 4 et 7% CA se situent à 147, 149 et 149 °C, respectivement. Les composites chargés par 4, 7 et 10% CMN ont des températures de fusion à 144, 149 et 149 °C et ceux chargés par 4, 7 et 10% CMA ont des températures de fusion à 150, 148, 146 °C, respectivement. Ces températures de fusion sont en majorité supérieures à celle du PLA non chargé (147 °C) sauf pour les composites chargés par 2% CN, 4% CMN et 10% CMA.

Durant le deuxième cycle de chauffage, on remarque l'apparition d'un double pic de fusion vers 137 et 147 °C. La fusion multiple du PLA et des différents composites pourrait être expliquée par l'apparition de deux types de cristallites lors du refroidissement précédent qui est considéré comme étant un phénomène de recristallisation. Le pic de fusion à température plus élevée (T_{f2}) pourrait être attribué à la fusion de la structure cristalline la plus parfaite du PLA et le premier pic situé à température plus basse (T_{f1}) est attribué à la fusion de la structure cristalline moins parfaite (Frone et al., 2013). Ce phénomène de la multiple fusion a été observé par plusieurs chercheurs (Frone et al., 2013 ; Wang et al., 2019 ; Popa et al., 2017). Lors de l'introduction de la charge cellulosique dans la matrice PLA, l'intensité du premier pic de fusion semblait être réduite et déplacée vers une température plus basse, sauf pour le composite PLA + 7% CN et PLA + 7% CMN, ce qui indique que la structure cristalline passe d'une structure moins parfaite à une structure plus parfaite après l'introduction de la charge.

La deuxième température de fusion est légèrement modifiée lors du deuxième chauffage. On remarque que tous les composites chargés par CA et CMA ont les mêmes températures de fusion que le PLA non chargé (147 °C). Par contre, les composites chargés par 2% CN et 4% CMN montrent une légère diminution de la température de fusion, elle se situe à 145 °C pour les deux composites. Les autres composites montrent une légère augmentation de la température de fusion, cette augmentation est maximale pour le composite chargé par 7% CN et elle est minimale pour le composite chargé par 10% CMN.

D'après Zhang et al., (2020) il convient de noter que la diminution de la T_g et la T_f des composites par rapport à celle du PLA, peut-être dûe aux mauvaises interactions provoquées par le volume libre formé par l'ajout de la charge et leur augmentation indique l'amélioration de la stabilité thermique des composites (Zhang et al., 2020).

Lors du premier cycle de chauffage, on peut remarquer que tous les échantillons montrent une diminution de l'enthalpie de fusion, ce qui implique une diminution de taux de cristallinité X_c après l'incorporation de la charge cellulosique. Néanmoins, la plupart des composites montrent que l'enthalpie de fusion a augmenté par rapport à celle du PLA non chargé lors du deuxième chauffage. Cette augmentation indique l'augmentation de la cristallinité des composites préparés par rapport à celle du PLA non chargé. Néanmoins, les échantillons qui ont montré une diminution de l'enthalpie de fusion tels que 4 et 7% en CN, indiquent que l'insertion de cette charge cellulosique peut perturber la formation de cristallites du PLA et conduire à des niveaux de cristallinité inférieurs. La réduction de l'enthalpie de fusion indique que la fusion des composites nécessite moins d'énergie (Sukyai et al., 2011).

V.9. Analyse par microscopie optique

Dans le but d'avoir une vision claire sur l'effet de la nature et du taux de charge sur la surface des composites préparés, cette dernière a été analysée par microscope optique avec un grossissement de (100×). La **Figure V.18** montre l'image de la surface du PLA non chargé. La **Figure V.19** montre l'effet de l'ajout de CN et CA à différents taux de charge (2, 4 et 7%) et la **Figure V.20** montre l'effet de l'ajout des charges CMN et CMA avec différents taux de charge (4, 7 et 10%) sur l'état de leurs surfaces.

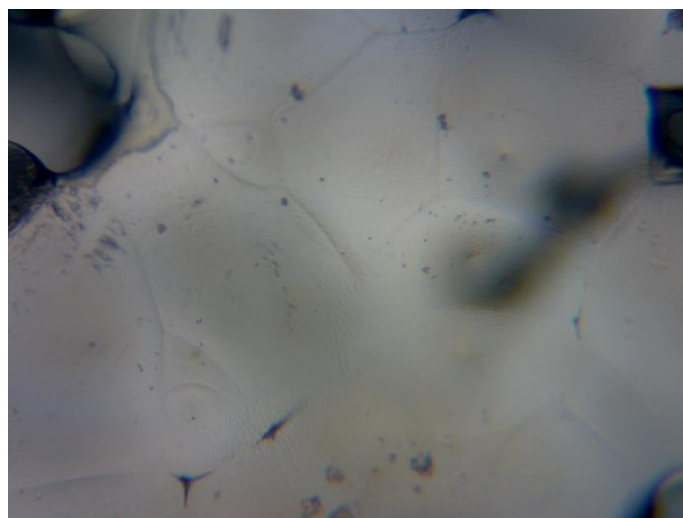


Figure V.18: Image du PLA par microscopie optique (100×).

La **Figure V.18** montre que le PLA présente une surface homogène et lisse avec la présence de quelques bulles d'air. Les mêmes observations ont été faites par Bouti et al., ([Bouti et al., 2021](#)). Les **Figures V.19 et V.20** montrent que les composites chargés avec CN et CA présentent une bonne distribution de la charge dans la matrice polymérique avec présence de bulles d'air. Cette dernière disparaît graduellement avec l'augmentation du taux de charge. Ce phénomène est accompagné avec une coloration marron qui devient de plus en plus foncée avec l'augmentation du taux de charge. Par ailleurs, la **Figure V.20** montre la bonne distribution des charges cellulosiques CMN et CMA dans la matrice polymérique et la disparition des bulles d'air observées dans le PLA non chargé.

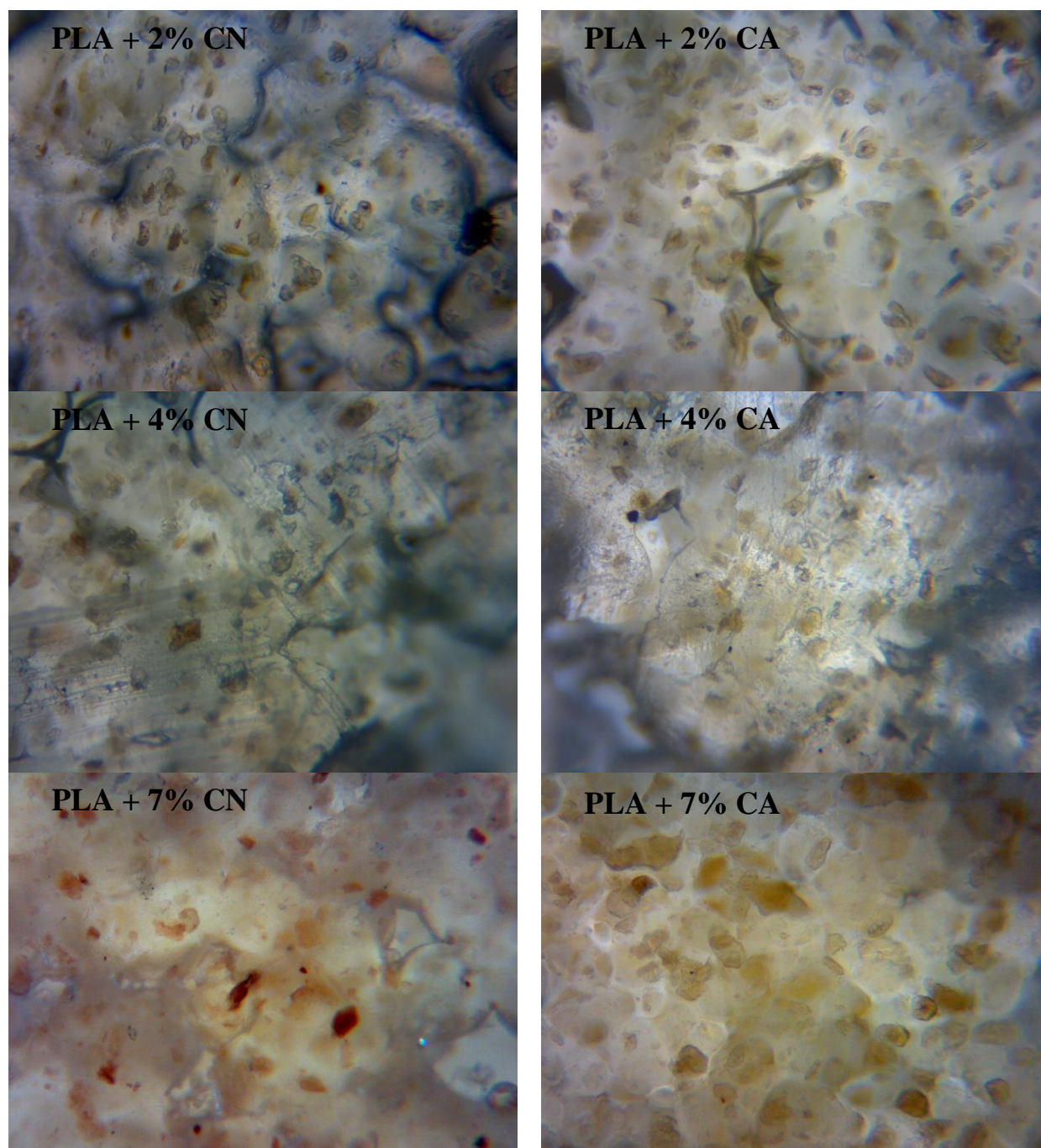


Figure V.19: Images du PLA renforcé par CN et CA à différents taux de charges (2, 4 et 7%) par microscopie (100×)

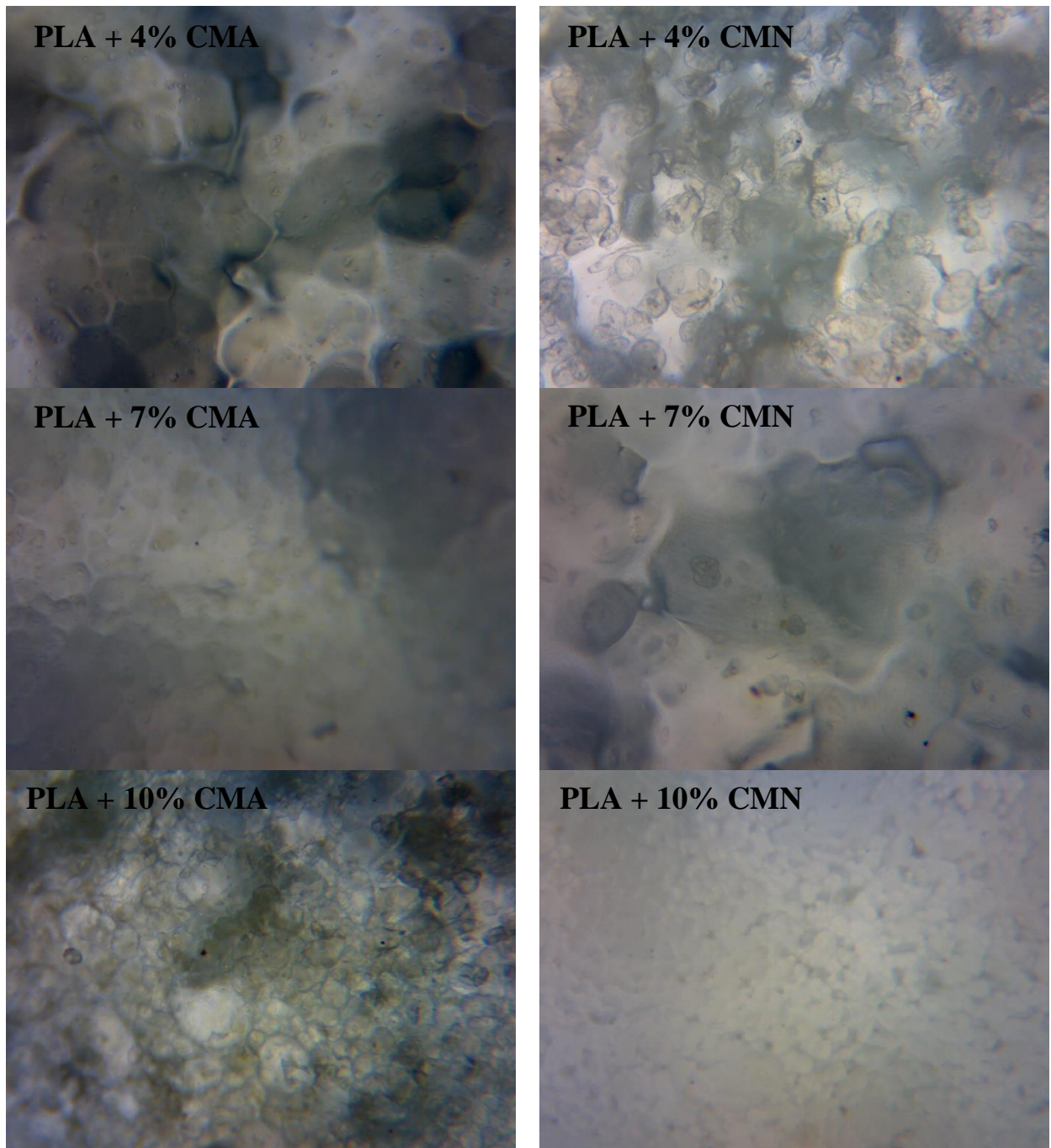


Figure V.20: Images du PLA renforcé par CMN et CMA à différents taux de charges (4, 7 et 10%) par microscopie optique (100×)

V.10. Etude du vieillissement accéléré dans l'enceinte climatique

V.10.1. Evolution de la perte de masse

La **Figure V.21** illustre l'évolution de la perte de masse après 600 h de vieillissement dans l'enceinte climatique. D'après les résultats obtenus, on remarque que les échantillons contenant la charge non traitée deviennent plus résistants aux conditions environnementales. Cette

résistance peut être due au pourcentage élevé de lignine présente dans la charge non traitée et aux liaisons fortes développées entre le PLA et la charge. Cette résistance est maximale pour les échantillons chargés par 4 et 7% en CA et le composite chargé à 2% CN.

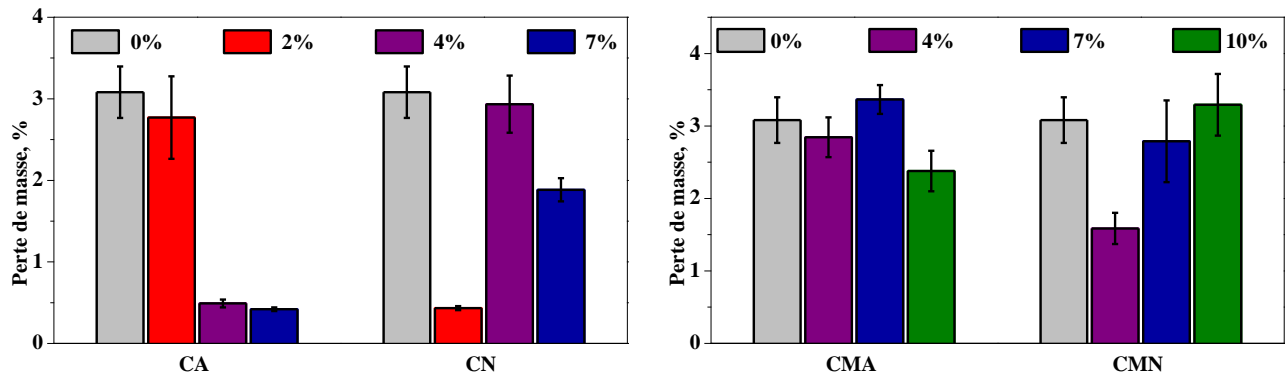


Figure V.21: Evolution de la perte de masse après 600 h de vieillissement du PLA et des biocomposites chargés par CA, CN, CMA et CMN.

Les composites chargés par la cellulose microcristalline CMA et CMN ont un taux de perte de masse voisinant la perte de masse du PLA non chargé. Cette perte de masse est très faible pour le composite chargé à 4% CMN puis elle augmente avec l'augmentation de la charge. La perte de masse pour les composites chargés en cellulose microcristalline CMA n'est pas trop différente de celle du PLA et elle est maximale pour le composite chargé à 7% de CMA. La perte de masse obtenue pour les composites concorde parfaitement avec les résultats obtenus lors de la mesure de l'indice de fluidité. On remarque très clairement que les composites qui ont un faible taux d'absorption d'humidité résistent mieux aux conditions environnementales et leur perte de masse est très faible.

V.10.2. Evolution du taux d'humidité

La **Figure V.22** illustre l'effet du vieillissement sur le taux d'absorption d'humidité. D'après ces résultats et en tenant compte de la marge d'erreur, on peut remarquer que le taux d'absorption d'humidité pour les composites a diminué après les 600 heures de vieillissement pour tous les composites. Néanmoins, ce taux d'absorption d'humidité n'a pas été affecté dans le cas du PLA non chargé.

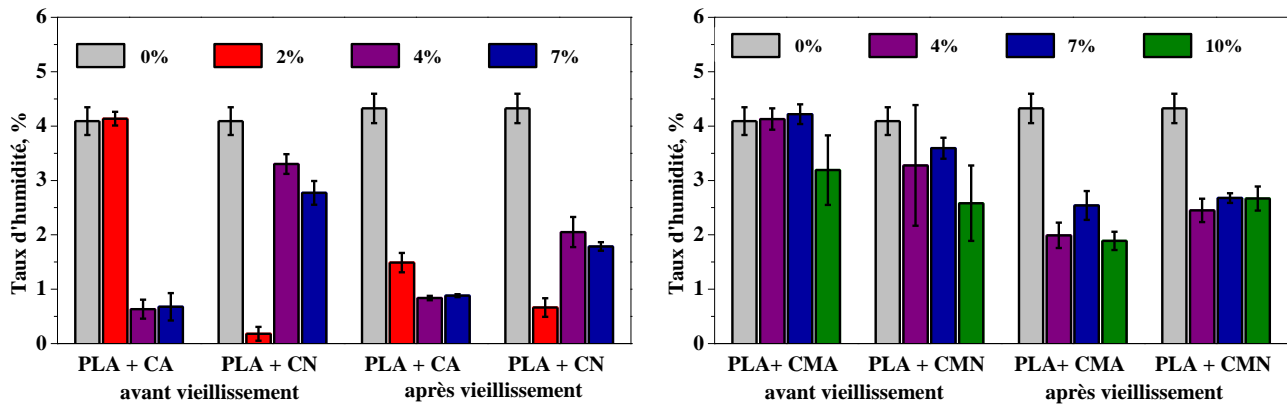


Figure V.22: Comparaison du taux d'humidité du PLA et des biocomposites chargés par CA, CN, CMA et CMN avant et après 600 h de vieillissement.

V.10.3. Evolution du taux d'absorption d'eau

La **Figure V.23** illustre la cinétique d'adsorption d'eau des composites ayant subi le vieillissement artificiel. D'après la **Figure V.23**, on remarque que l'absorption d'eau est très importante pendant les premières heures et atteint rapidement le palier. Au bout de 600 h de vieillissement, on remarque que l'absorption d'eau du PLA a augmenté considérablement et a atteint un taux de 6%. Ce taux d'absorption est relativement très grand par rapport aux composites préparés à base des charges non traitées CA et CN. Le taux d'absorption des composites à base de CA et CN est minimal pour un taux de charge minimal et il augmente avec l'augmentation du taux de charge. La comparaison du taux d'absorption d'eau de PLA et des biocomposites avant et après vieillissement est montré sur la **Figure V.24**. On peut remarquer que le taux d'absorption d'eau a augmenté considérablement après vieillissement notamment pour le PLA non chargé. Cette augmentation diminue avec l'augmentation du taux de charge notamment pour la charge non traitée.

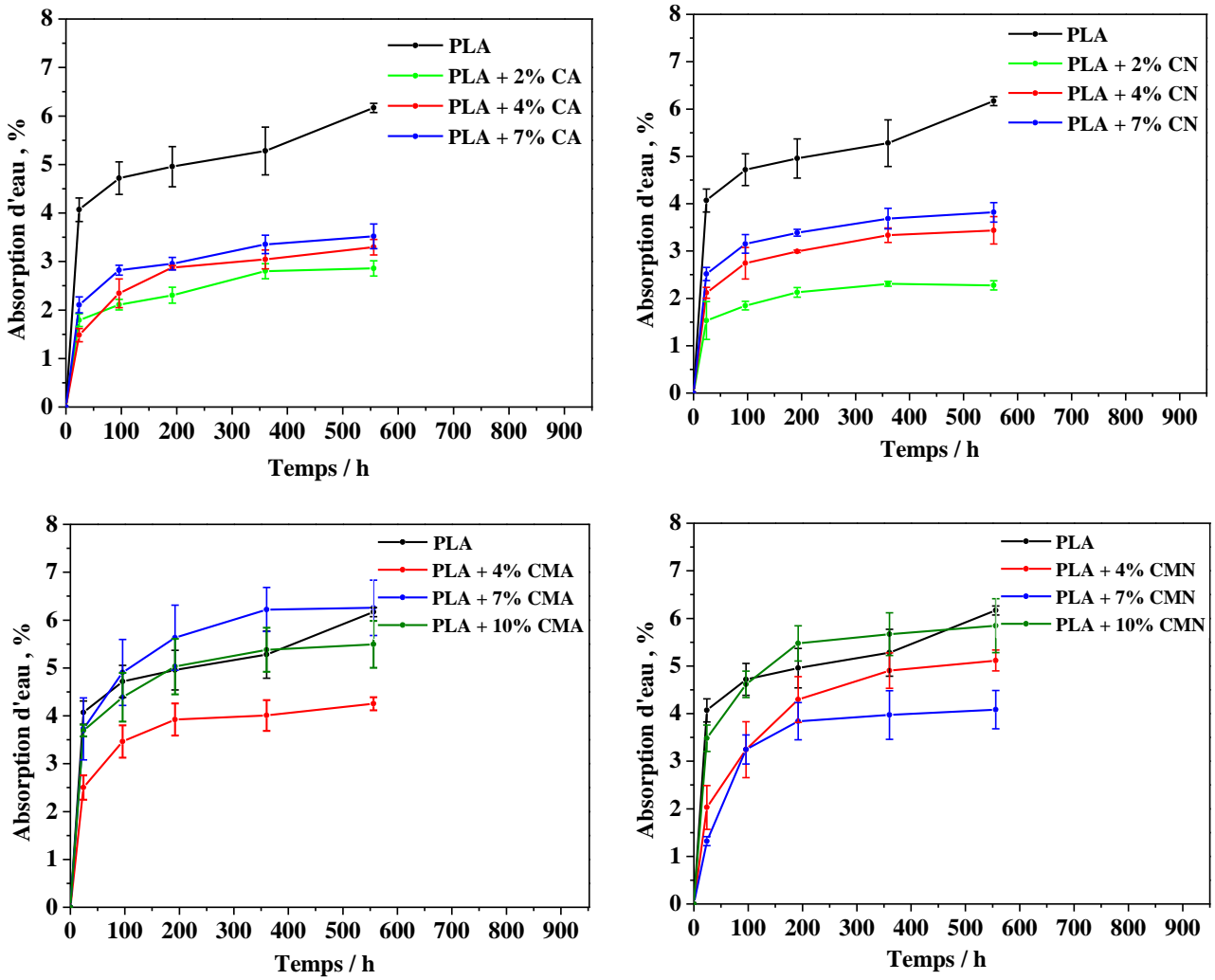


Figure V.23: Cinétique d'absorption d'eau pour les composites de PLA chargés avec CA, CN, CMA et CMN après un vieillissement artificiel de 600 h.

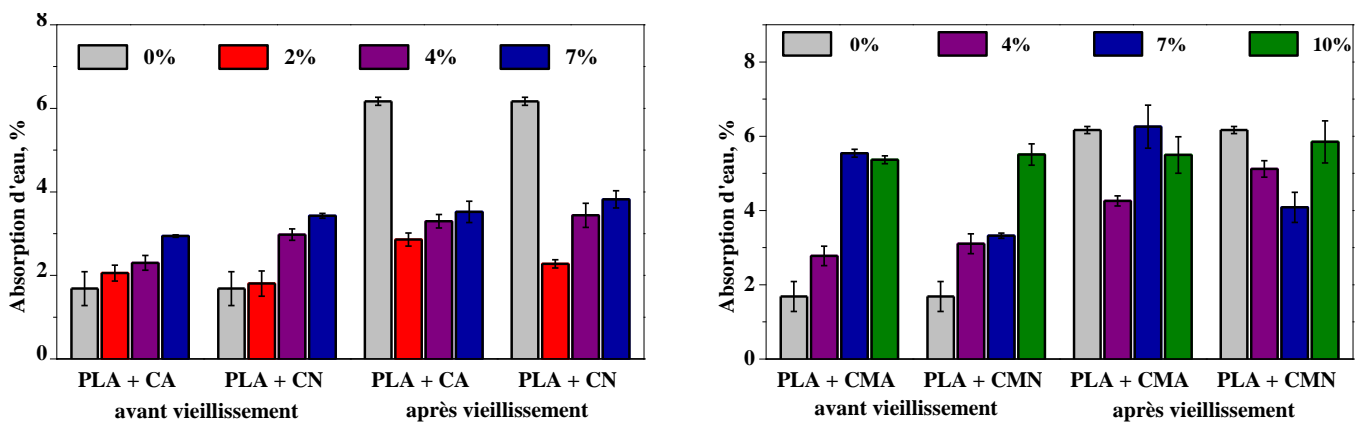


Figure V.24: Comparaison des taux d'absorption d'eau du PLA et des biocomposites chargés par CA, CN, CMA et CMN avant et après 600 h de vieillissement.

V.10.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les changements de structure chimique qui se sont produits au cours du vieillissement accéléré pendant une période de 600 h du PLA et des composites renforcés par CA, CN, CMA et CMN ont été évalués spectroscopie par IR-TF. Les spectres IR-FT du PLA (**Figure V.25**), des composites renforcés par CA et CN (**Figure V.26**) et des composites renforcés par CMA et CMN (**Figure V.27**) ont montré des changements notables sur certains groupements fonctionnels après vieillissement.

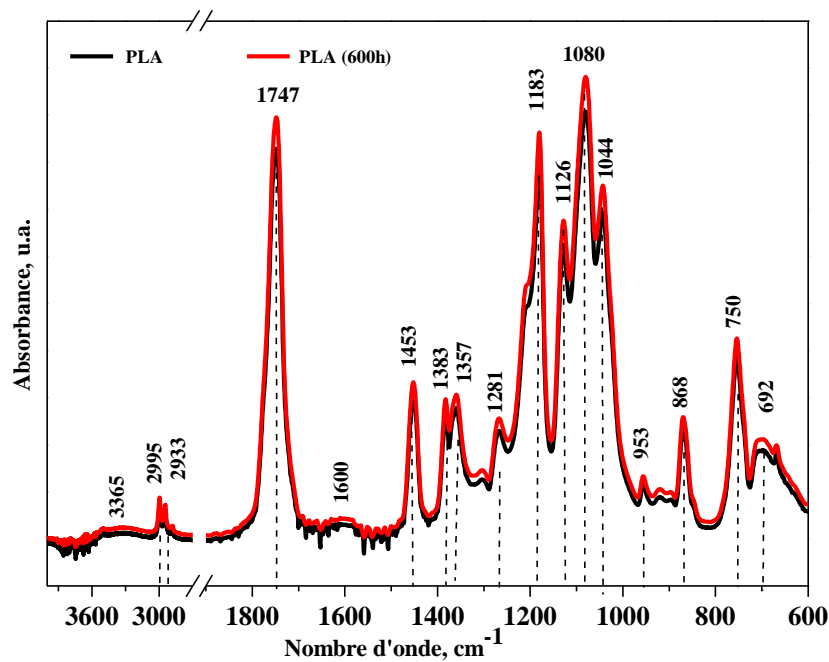


Figure V.25: Spectres infrarouges à transformée de Fourier du PLA avant et après 600 h de vieillissement.

La comparaison des spectres infrarouges du PLA avant et après vieillissement ne montre aucune apparition de nouvelles bandes, ni un déplacement vers des nombres d'onde supérieurs ou inférieurs. Comme le montre la **Figure V.25**, seule l'intensité des bandes d'absorption a changé, après vieillissement. Ces observations ont été faites pour tous les composites (**Figure V.26** et **Figure V.27**).

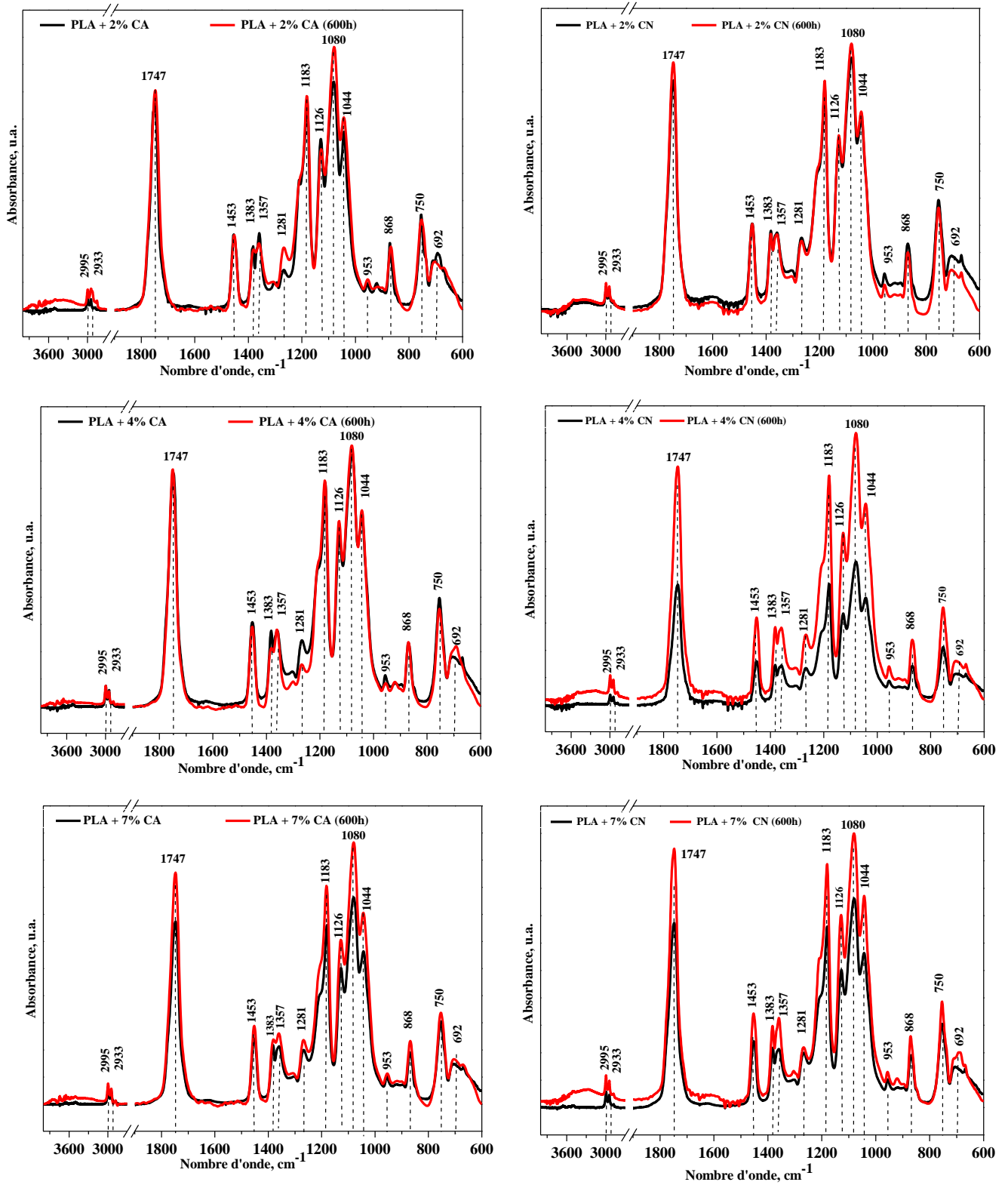


Figure V.26: Spectres infrarouges à transformée de Fourier des composites PLA renforcés par CA et CN avant et après 600 h de vieillissement.

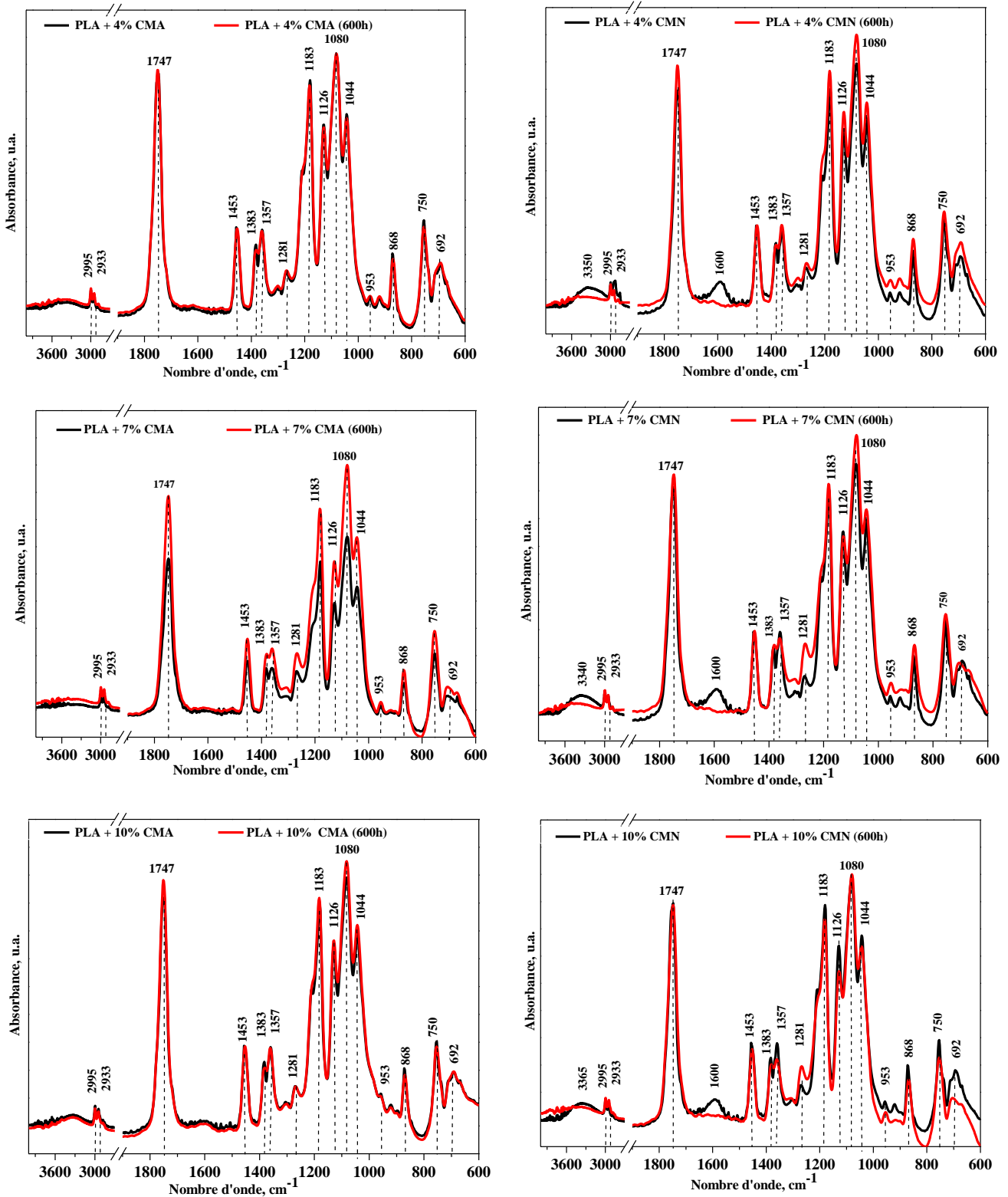


Figure V.27: Spectres infrarouges à transformée de Fourier des composites PLA renforcés par CMA et CMN avant et après 600 h de vieillissement.

En observant la superposition des spectres infrarouge avant et après vieillissement, on remarque l'intensification des vibrations d'élongation des groupements C=O (1747 cm⁻¹) (Qu

et al., 2010) et des vibrations d'élongations des groupements C-O, situés entre 1044 et 1183 cm^{-1} (Gazzotti et al., 2019) notamment pour les composites PLA + 2% CA, PLA + 7% CA, PLA + 4% CN, PLA + 7% CN, PLA + 7% CMA, PLA + 4% CMN et PLA + 7% CMN. Cette intensification est une forte preuve de photodégradation d'après (Lv et al., 2017). Lv et al., (2017) ont observé des résultats similaires pour les composites PLA/farine de bois/amidon. L'irradiation UV lors du vieillissement du PLA et des composites provoque la détérioration de leurs structures par la formation de groupements d'acides carboxyliques. Par conséquent, après vieillissement UV, l'intensité des groupements C=O du PLA et des composites a augmenté par rapport à celle des composites non vieillis.

V.11. Etude de la biodégradabilité des biocomposites par enfouissement dans le sol

V.11.1. Evolution de la perte de masse

Le test de biodégradabilité des échantillons a été effectué sans aucun compostage ni matériel enzymatique, mais par un simple test d'enfouissement dans le sol dans des conditions environnementales normales. L'évolution de la perte de masse en fonction du temps d'enfouissement dans le sol pour les composites chargés par 2, 4 et 7% (CA et CN) et 4, 7 et 10% (CMA et CMN) est illustrée sur la **Figure V.28**.

Tous les échantillons ont montré une augmentation de la perte de masse avec le temps d'enfouissement. Le PLA a montré une augmentation de perte de masse avec une vitesse qui diminue avec l'augmentation du temps d'enfouissement. La perte de masse du PLA pur a atteint des taux de 4,2, 8,5 et 13,8 % après une période de 2, 5 et 12 mois d'enfouissement, respectivement. Des résultats similaires ont été trouvés par (Ramesh et al., 2020) où la dégradation du PLA dans des conditions normales a atteint 5% après 3mois d'enfouissement.

Les composites renforcés par les charges non traitées CA et CN ont montré un très faible taux de dégradation, où on remarque très clairement que les composites chargés par 2% CN, 4% et 7% CA n'ont montré presque aucune perte de masse même après 12 mois d'enfouissement. Ces mêmes composites ont montré un très faible taux de perte de masse lors du vieillissement accéléré.

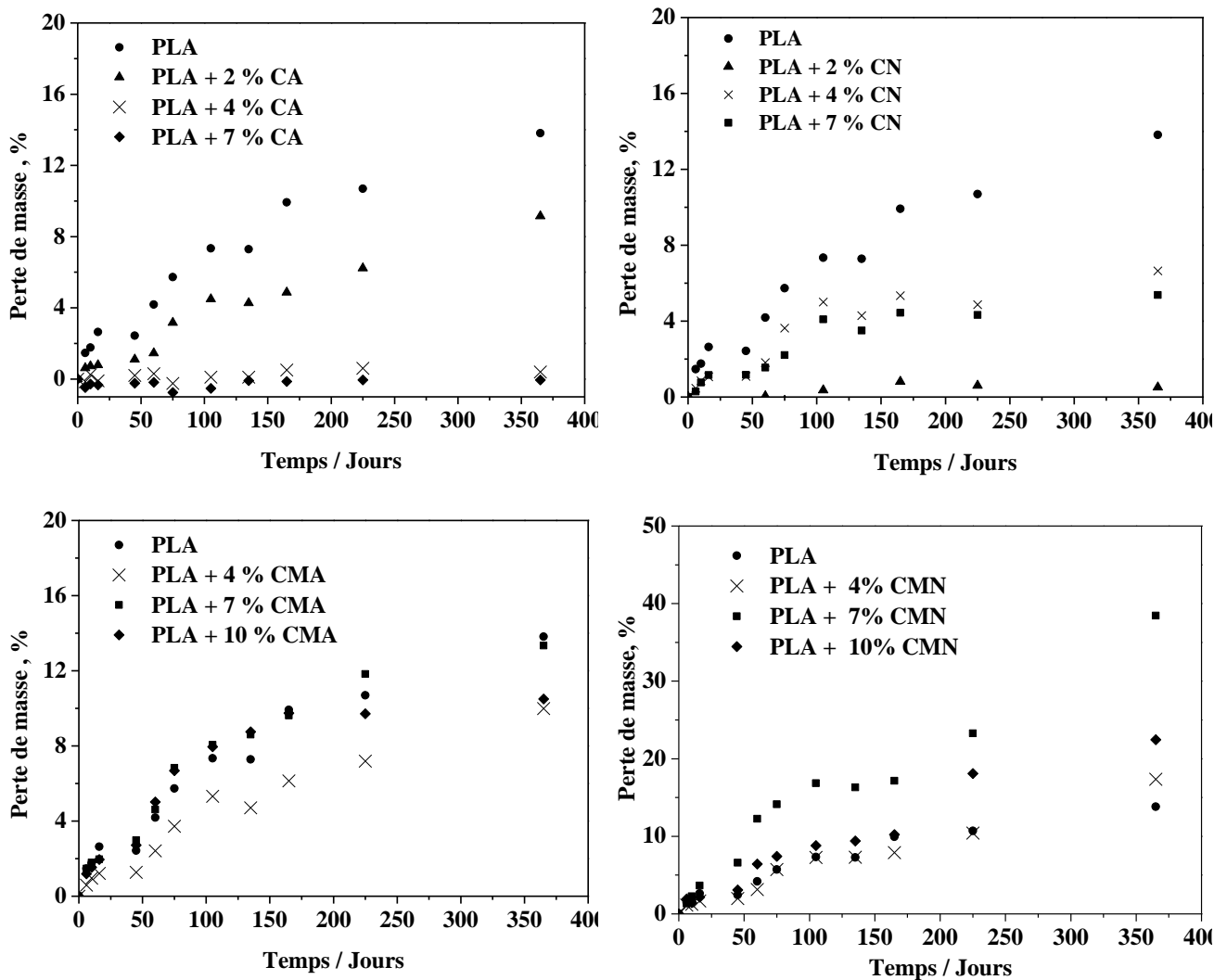


Figure V.28: Cinétiques de la perte de masse des biocomposites lors de l'enfouissement dans le sol.

Néanmoins, tous les composites chargés par CA et CN ont montré de faibles taux de pertes de masse en les comparants à ceux du PLA non chargé. Ces faibles taux de pertes de masse sont probablement dus à la composition chimique des charges CA et CN qui sont très riches en lignine et à leur distribution au sien de la matrice polymérique. Les composites chargés par 2, 4 et 7% de CA ont montré des taux de pertes de masse de 9,15, 0,40 et 0%, respectivement, après une période d'enfouissement de 12 mois. On peut dire que plus le composite est charge en CA, plus il persiste dans la nature. Par contre, les composites chargés par 2, 4 et 7% de CN ont montré des taux de pertes de masse de 0,5, 5,37 et 6,65% après un enfouissement de 12 mois, respectivement. Pour ces composites chargés par CN, la perte de masse a augmenté avec l'augmentation du taux de charge.

Après 12 mois d'enfouissement dans le sol, les biocomposites chargés avec la cellulose microcristalline ont montré une perte de masse considérable notamment pour les composites à base de coquilles de noix traitées (CMN). Les composites chargés par 4, 7 et 10% de CMN ont montré des pertes de masse de 17,35, 38,44 et 22,44% après un enfouissement de 12 mois, respectivement. Les composites chargés avec 7% de CMN ont montré la plus grande perte de masse qui a atteint 38,3% après 12 mois d'enfouissement, ceci peut être expliqué par la bonne distribution de la cellulose microcristalline CMN au sein de la matrice de PLA. D'après Ramesh et al., (2020) et Yussuf et al., (2010), l'ajout de la cellulose dans la matrice de PLA augmente le taux de dégradation. Ceci est soutenu par Dong et al., (Dong et al., 2014) qui ont étudié le comportement de dégradation des biocomposites de PLA renforcés par les fibres de coco. Ils ont noté que les biocomposites se dégradent beaucoup plus rapidement que le PLA pur, enregistrant une perte de poids maximale de 34,9% dans les biocomposites renforcés de fibres de coco traitées, contre 18% dans le PLA après un enfouissement de 18 jours, en raison de la nature hydrophile des fibres de coco.

Les composites chargés par la cellulose microcristalline extraite à partir des noyaux d'abricots CMA avec des taux de charge de 4, 7 et 10% ont montré des pertes de masse estimées à 10, 13,37 et 10,49% pour une durée d'enfouissement de 12 mois, respectivement. Les composites chargés par CMA ont montré une perte de masse qui ne diffère pas beaucoup de celle du PLA. Le composite chargé avec 7% de CMA a aussi montré une perte de masse maximale qui peut être expliquée par sa bonne distribution au sein de la matrice de PLA.

V.11.2. Analyse par microscopie optique

La **Figure V.29.** montre les images de PLA pur obtenues lors de l'analyse par microscopie optique avec un grossissement de (10×), avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol. Les **Figure V.30 à Figure V.33** montrent les images des composites PLA renforcés par CN, CA, CMN et CMA obtenues lors de l'analyse par microscope optique avec un grossissement de (100×), avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol, respectivement.

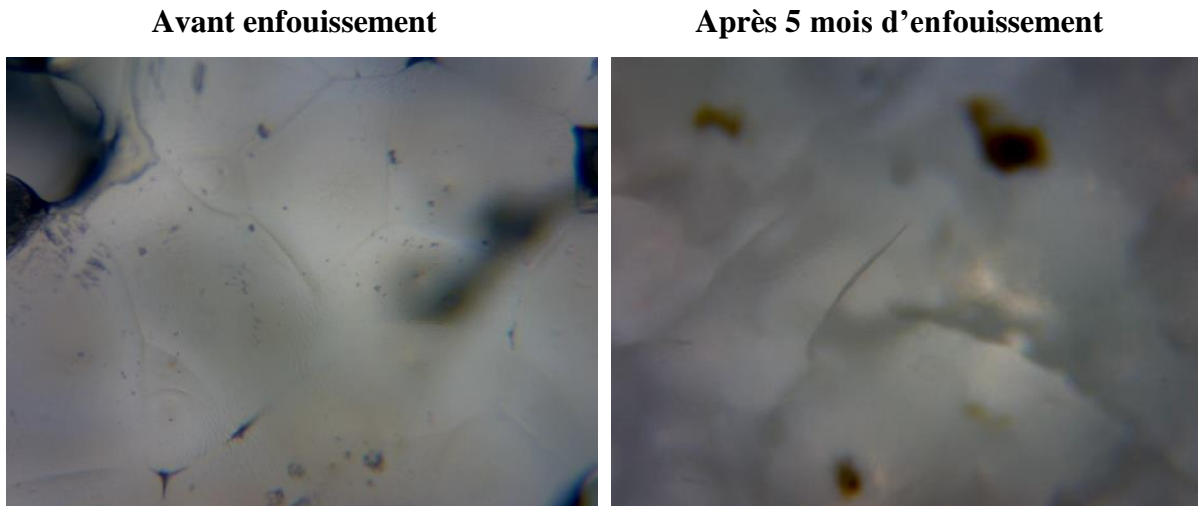


Figure V.29: Images du PLA par microscopie optique (100×) avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol.

Avant enfouissement, le PLA pur et les composites renforcés par CA, CN, CMA et CMN présentaient une surface relativement lisse et claire. Après 5 mois d'enfouissement le PLA et les composites qui étaient de couleurs claires (PLA renforcé par CMA et CMN) ont montré une érosion de la surface, l'apparition de points noirs et des fissures observées à la surface indiquant la dégradation des échantillons. Des observations similaires ont été faites par Alimuzzaman et al., lors de l'analyse par microscope électronique à balayage (Alimuzzaman et al., 2014).

Les échantillons composites de PLA renforcés par CA et CN à différents pourcentages 2, 4 et 7% ont montré une coloration plus foncée et une érosion de la surface notamment pour les composites PLA renforcés par 7% de CN et 7% de CA.

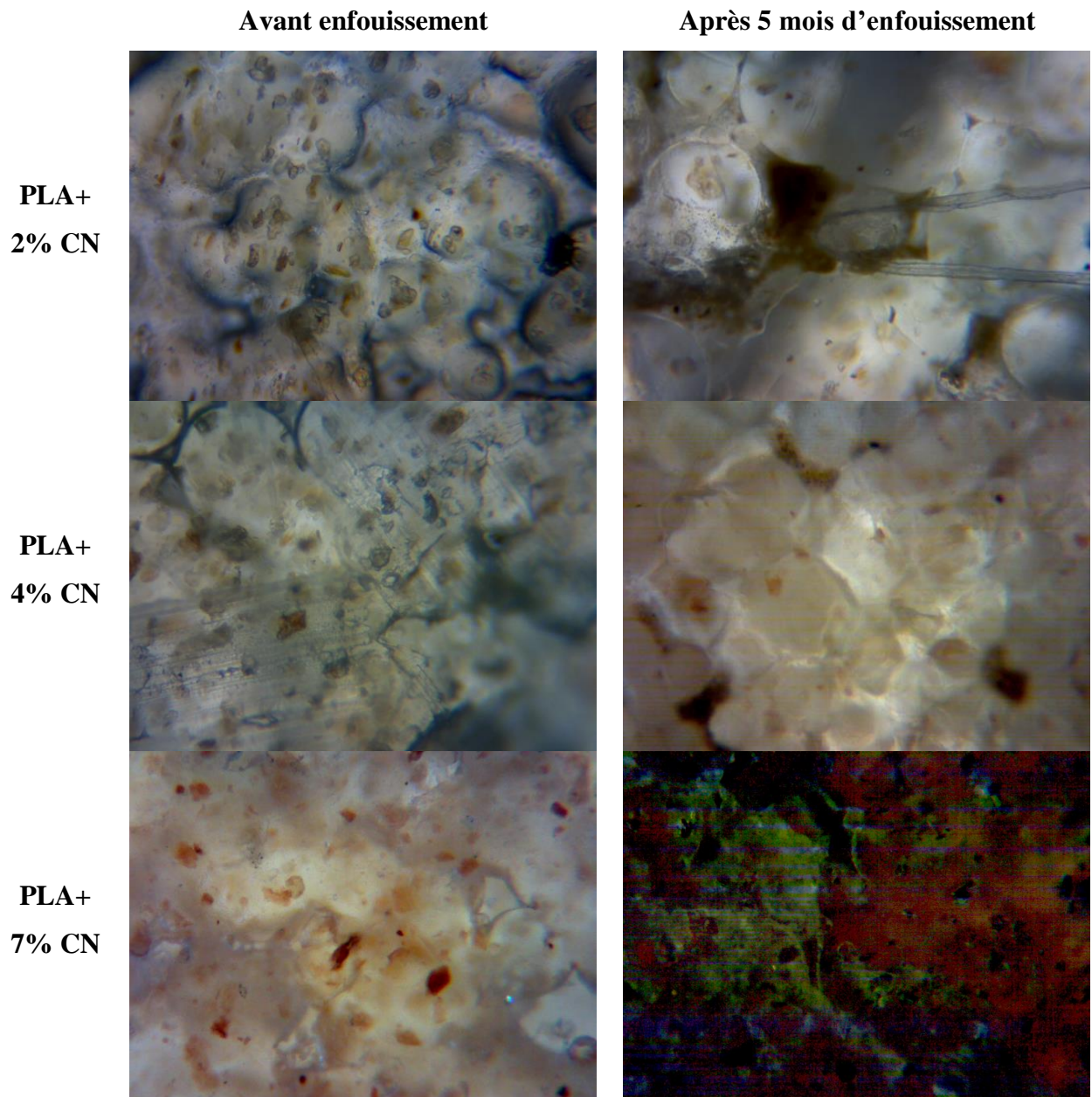


Figure V.30: Images des composites PLA renforcés par CN à différents taux de charges (2, 4 et 7%) avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol par microscopie optique (100×).

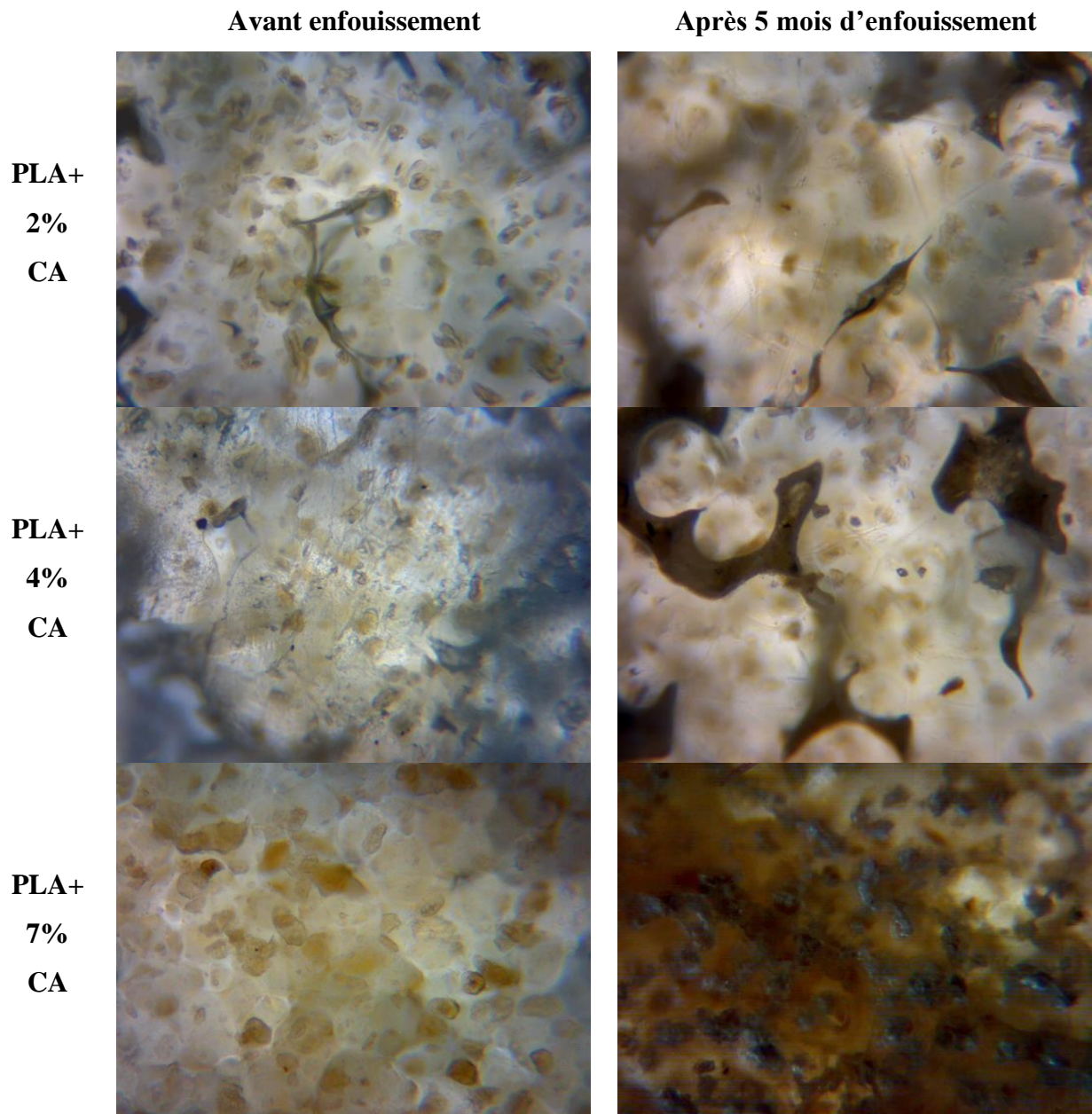


Figure V.31: Images des composites PLA renforcés par CA à différents taux de charges (2, 4 et 7%) avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol par microscopie optique (100×).

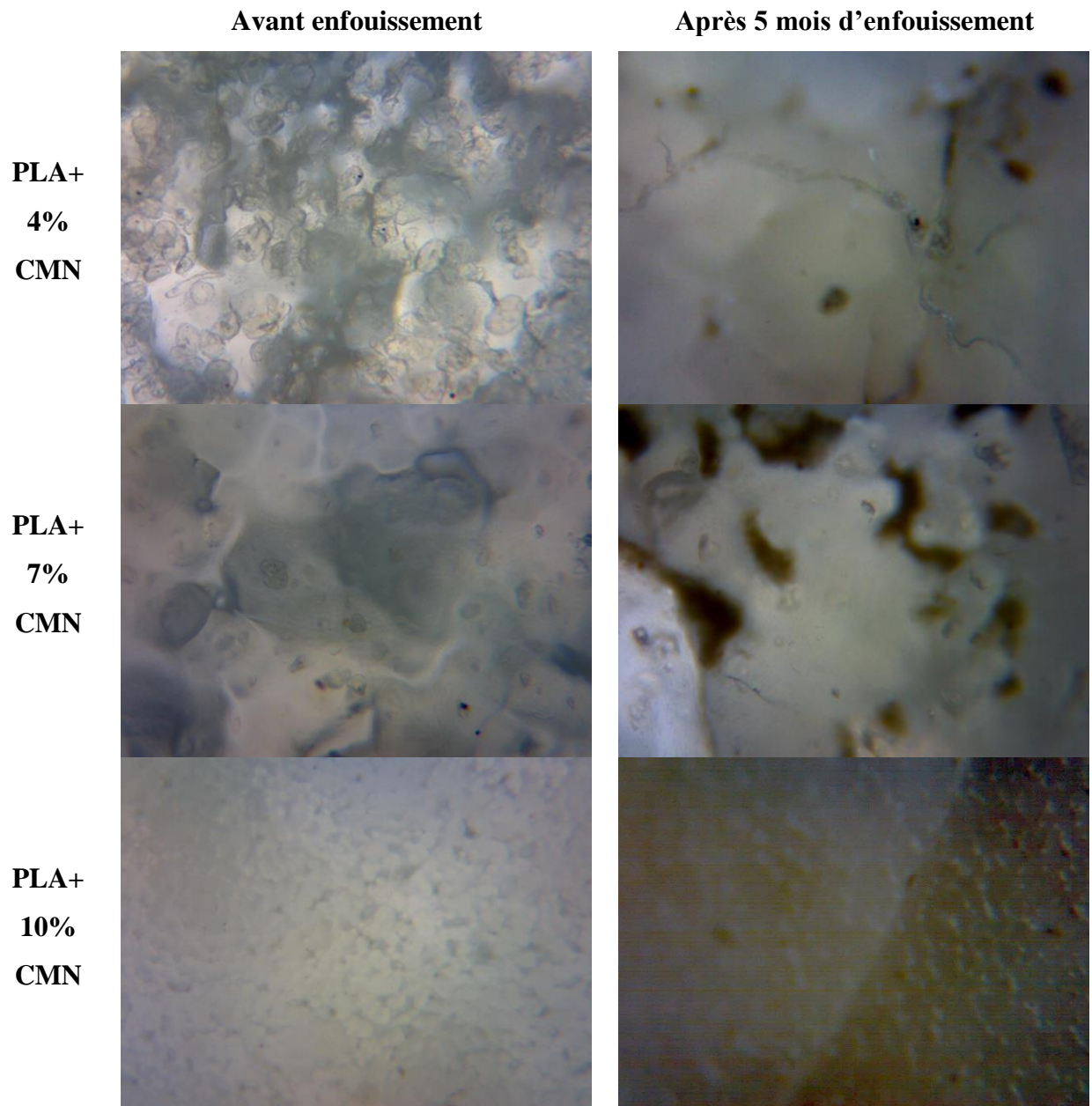


Figure V.32: Images des composites PLA renforcés par CMN à différents taux de charges (4, 7 et 10%) avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol par microscopie optique (100×).

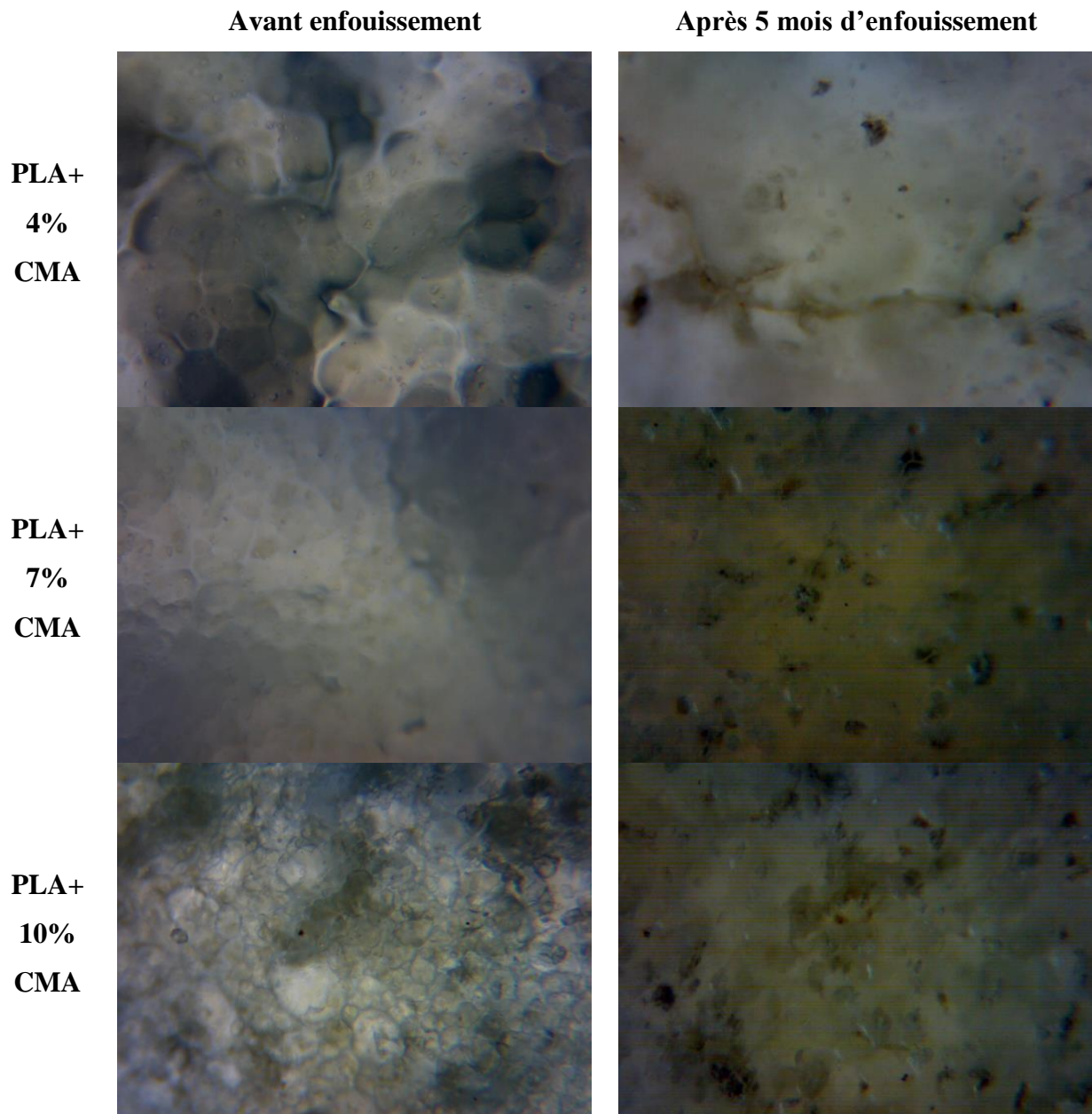


Figure V.33: Images des composites PLA renforcés par CMA à différents taux de charges (4, 7 et 10%) avant et après 5 mois d'enfouissement dans le sol par microscopie optique (100×).

V.9. Conclusion

Dans cette partie du travail, on s'est intéressé à la détermination des différentes caractéristiques des composites élaborés (PLA renforcé par CA, CN, CMA et CMN) avec différents pourcentages et l'évaluation de leurs capacités de dégradation.

L'analyse par la spectroscopie infrarouge a montré que l'incorporation des charges cellulosiques dans la matrice de PLA n'entraîne pas l'apparition de nouvelles bandes mais une légère influence dans la position et l'intensité des principales bandes, notamment celles

caractérisant les groupements C=O, C-O et les groupements –OH. A cause des interactions physiques et des liaisons hydrogènes formées entre la cellulose et le PLA.

L'élaboration et la caractérisation des biocomposites à base de charges non traitées CA et CN et de la cellulose microcristalline CMA et CMN ont permis l'obtention de matériaux avec une résistance mécanique meilleure que celle du PLA, mais avec une faible capacité d'allongement.

L'indice de fluidité des composites chargés par CA ou CN a augmenté par rapport à celui du PLA pur et diminué avec l'augmentation du taux de charge. Néanmoins, les composites chargés par la cellulose microcristalline CMA et CMN ont montré un indice de fluidité plus important.

L'analyse thermogravimétrique a montré que l'incorporation des charges CA et CN augmente la stabilité thermique des composites et l'incorporation des charges CMA et CMN diminue leur stabilité thermique, néanmoins la teneur en cendres résiduelles augmente avec l'augmentation du taux de charge.

L'analyse DSC, a montré que l'ajout des charges cellulosiques dans la matrice polymérique PLA n'a pas entraîné de changements significatifs dans les valeurs de la température de transition vitreuse. Par ailleurs, la température de cristallisation des composites élaborés a diminué par rapport à celle du PLA non chargé. Il en va de même pour l'enthalpie de fusion et le taux de cristallinité X_c .

L'augmentation de l'enthalpie de fusion indique l'augmentation de la cristallinité des composites, ce qui a été observé pour la plupart des composites lors du deuxième cycle de chauffage.

L'observation au microscope optique a montré que la méthode de préparation de composite par évaporation de solvant a permis l'obtention de matériaux bien homogènes.

Les composites chargés par 2% de CN, 4% et 7% de CA ont montré une très faible capacité à absorber l'humidité et l'eau, un faible taux de perte de masse lors du vieillissement accéléré et presque aucune perte de poids après 12 mois d'enfouissement. Ces composites ont montré des taux d'absorption d'humidité très faible même après vieillissement. La diminution de la capacité d'absorption d'eau et d'humidité de ces biocomposites a renforcé leur faible aptitude à se dégrader.

L'incorporation de la cellulose microcristalline CMA et CMN dans la matrice du PLA a entraîné une diminution dans la capacité d'absorption d'humidité par rapport à celle du PLA. Cette capacité d'absorption d'humidité a diminué après vieillissement pour les composites,

mais est restée stable dans le cas du PLA. La capacité d'absorption d'eau a augmenté avec l'augmentation du taux de la cellulose microcristalline, d'une manière considérable après vieillissement. Les biocomposites préparés à base du PLA et de la cellulose microcristalline (CMA et CMN) ont montré une bonne aptitude à se dégrader notamment ceux chargés avec CMN.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude constitue une contribution dans la valorisation de déchets agricoles (coquilles de noix et coquilles d'abricots) pour la fabrication de matériaux composites biodégradables issus à 100% de ressources renouvelables. L'objectif principal de notre étude consiste à étudier la possibilité de valoriser ces deux renforts, soit sans effectuer aucun traitement chimique ou bien après traitement et extraction de la cellulose microcristalline pour la fabrication de composites à base d'un biopolymère (l'acide polylactique ou PLA) par la méthode de « dispersion en solution », qui est l'une des méthodes les plus simples pour la mise en œuvre de films minces qui préservent les propriétés des matériaux.

Dans la première partie de ce travail, on s'est intéressé à l'extraction de la cellulose microcristalline (CMC) à partir des coquilles de noix et d'abricots. La CMC a été préparée avec succès à partir de ces deux déchets, en utilisant uniquement la mercerisation (NaOH) et le blanchiment alcalin à l'eau oxygénée. L'effet de ce traitement sur la composition chimique et sur les propriétés structurales et morphologiques a été étudié.

- La caractérisation chimique a montré une augmentation de la teneur en holo-cellulose et en α -cellulose après le traitement chimique. Le traitement alcalin a permis d'extraire des quantités considérables de lignine et le blanchiment au peroxyde d'hydrogène n'a pas permis son élimination complète.
- Les caractérisations spectrales effectuées, l'IR-TF en mode ATR et la spectroscopie Raman ont montré des résultats qui sont en bon accord avec ceux trouvés lors de la détermination de la composition chimique.
- Les caractérisations microscopiques ont montré des changements morphologiques considérables sur les CN et CA au cours des traitements effectués.
- La diffraction des rayons X a montré que les traitements effectués sur les CA et sur les CN, influent considérablement sur l'indice de cristallinité. Enfin, on peut dire que le traitement effectué a permis d'isoler la cellulose microcristalline avec succès avec un indice de cristallinité de 86,4 et 80,3% pour CMN et CMA, respectivement.
- L'analyse thermogravimétrique des CA, CN, CMA et CMN a montré que la dégradation de la cellulose des CMA et CMN passe par deux étapes contrairement à la cellulose des coquilles d'abricot et de noix non traitées.

Conclusion Générale

Dans la deuxième partie de cette thèse, on s'est intéressé à l'évaluation des différentes caractéristiques des composites élaborés à base de PLA renforcé par CA, CN, CMA et CMN avec différents pourcentages et à l'étude de leurs capacités de dégradation.

- L'analyse par la spectroscopie infrarouge a montré que l'incorporation des charges cellulosiques dans la matrice de PLA entraîne des interactions physiques et des liaisons hydrogènes formées entre les groupements C=O, C-O du PLA et les groupements –OH des charges.
- L'incorporation des charges cellulosiques dans la matrice PLA a permis l'amélioration de la résistance mécanique des matériaux élaborés et la diminution de la capacité d'allongement.
- Les composites chargés par CA, CN, CMA et CMN ont montré un indice de fluidité plus important que celui du PLA non chargé.
- Les composites chargés par CA et CN sont les plus stables thermiquement et ceux chargés par CMA et CMN sont les moins stables thermiquement.
- La température de transition vitreuse n'est pas influencée par l'incorporation de la charge cellulosique.
- La température de cristallisation des composites élaborés a diminué par rapport à celle du PLA non chargé.
- Les composites chargés par CA et par CN ont montré une faible capacité d'absorption d'eau et d'humidité même après vieillissement ainsi qu'une faible aptitude à se dégrader.
- La capacité d'absorption d'eau et d'humidité des composites chargés par CMA et CMN a légèrement diminué par rapport à celle du PLA non chargé. La capacité de ces composites à se dégrader avoisine celle du PLA non chargé pour la plupart des taux de charges et augmente considérablement pour le taux de charge de 7% de CMN.
- L'analyse au microscope optique des composites après enfouissement a montré l'apparition de fissures et de points noirs sur leur surface.

On peut conclure que des biocomposites à base de PLA ont été préparés avec succès par la méthode de dispersion en solution, tout en valorisant deux types de déchets (coquilles d'abricot et de noix). Les résultats obtenus ont permis d'avoir des propriétés qui varient considérablement avec le type, la nature et le taux de charge.

Perspectives

PERSPECTIVES

En termes de perspectives, ce travail pourrait être complété par :

- L'étude de la perméabilité des films à la vapeur d'eau, à l'oxygène et à l'hélium.
- L'étude de la capacité de dégradation des films préparés dans des conditions de compost et dans l'eau de mer.
- La préparation des mêmes mélanges par la méthode d'extrusion à chaud.
- La réalisation d'autres traitements chimiques sur le même type de déchet agricoles par la méthode d'extrusion à chaud ou bien par la méthode de dispersion en solution.
- L'étude de l'effet de l'ajout des agents comptabilisants sur les propriétés des matériaux élaborés.

Références

Références

- Abraham E., Deepa B., Pothan L. A., Jacob M., Thomas S., Cvelbar U., Anandjiwala R., (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1468–1475. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.034>
- Abu-Sharkh B., Hamid H., (2004). Degradation study of date palm fibre/polypropylene composites in natural and artificial weathering: mechanical and thermal analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 85, 967–973. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.10.022>
- Agarwal U. P., Kawai N., (2005). “Self-absorption” phenomenon in near-infrared fourier transform raman spectroscopy of cellulosic and lignocellulosic materials. *Applied Spectroscopy*, 59, 385–388. <https://doi.org/10.1366/0003702053585327>
- Agarwal U. P., Ralph S. A., Reiner R. S., Baez C., (2018). New cellulose crystallinity estimation method that differentiates between organized and crystalline phases. *Carbohydrate Polymers*, 190, 262–270. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.003>
- Agarwal U. P., Reiner R. S., Ralph S. A., (2010). Cellulose I crystallinity determination using FT–Raman spectroscopy: univariate and multivariate methods. *Cellulose*, 17, 721–733. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9420-z>
- Ahmed Z., Akhter F., (2001). Jute retting: an overview. *Online Journal of Biological Sciences*, 1, 685–688. <http://dx.doi.org/10.3923/jbs.2001.685.688>
- Akil H. M., Omar M. F., Mazuki A. A. M., Safiee S., Ishak Z. A. M., Abu Bakar A., (2011). kenaf fiber reinforced composites: A review. *Materials & Design*, 32, 4107–4121. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.008>
- Akpa F.A.O., Olugbemide A.D., Ekebafé L.O., (2016). Isolation and characterization of cellulose microfibrils from sugar bagasse for use in the production and quality assessment of cellulose-based, biodegradable polyurethane foams. *Nigerian Journal of Polymer Science and Technology*, 11, 109–114.
- Alimuzzaman S., Gong R.H., Akonda M., (2014). Biodegradability of nonwoven flax fiber reinforced polylactic acid biocomposites. *Polymer Composites*, 35, 2094–2102. <http://dx.doi.org/10.1002/pc.22871>
- Alsaeed T., Yousif B. F., Ku H., (2013). The potential of using date palm fibres as reinforcement for polymeric composites. *Materials & Design*, 43, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.06.061>

- Alsewailem F. D., Binkhder Y. A., (2010). Preparation and characterization of polymer/date pits composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29, 1743–1749. <https://doi.org/10.1177/0731684409337339>
- Alvarez V. A., Fraga A. N., Vázquez A., (2004). Effects of the moisture and fiber content on the mechanical properties of biodegradable polymer-sisal fiber biocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 4007–4016. <https://doi.org/10.1002/app.13561>
- Amel B. A., Paridah M. T., Sudin R., Anwar U. M. K., Hussein A. S., (2013). Effect of fiber extraction methods on some properties of kenaf bast fiber. *Industrial Crops and Products*, 46, 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.12.015>
- Antonov V., Marek J., Bjelkova M., Smirous P., Fischer H., (2007). Easily available enzymes as natural retting agents. *Biotechnologie Journal*, 23, 342–346. <http://dx.doi.org/10.1002/biot.200600110>
- Arib R. M. N., Sapuan S. M., Hamdan M. A. M. M., Paridah M. T., Zaman H. M. D. K., (2004). A literature review of pineapple fibre reinforced polymer composites. *Polymers and Polymer Composites*, 12, 341–348. <https://doi.org/10.1177/096739110401200408>
- Arjmandi R., Hassan A., Haafiz M. K. M., Zakaria Z., Islam M. S., (2016). Effect of hydrolysed cellulose nanowhiskers on properties of montmorillonite/poly(lactic acid) nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules*, 82, 998–1010. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.11.028>
- Arjmandi R., Hassan A., Majeed K., Zakaria Z., (2015). Rice husk filled polymer composites. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1–32. <https://doi.org/10.1155/2015/501471>
- Asim M., Abdan K., Jawaid M., Nasir M., Dashtizadeh Z., Ishak M. R., Hoque M. E., (2015). A review on pineapple leaves fibre and its composites. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1–16. <https://doi.org/10.1155/2015/950567>
- Asim M., Jawaid M., Abdan K., Ishak M. R., (2016). Effect of alkali and silane treatments on mechanical and fibre-matrix bond strength of kenaf and pineapple leaf fibres. *Journal of Bionic Engineering*, 13, 426–435. [https://doi.org/10.1016/s1672-6529\(16\)60315-3](https://doi.org/10.1016/s1672-6529(16)60315-3)
- Atiqah A., Jawaid M., Ishak M. R., Sapuan S. M. (2017). Effect of alkali and silane treatments on mechanical and interfacial bonding strength of sugar palm fibers with thermoplastic polyurethane. *Journal of Natural Fibers*, 15, 251–261. <https://doi.org/10.1080/15440478.2017.1325427>
- Azouz L., (2011). Étude des interactions de mélanges (polymères biodégradables/principe actif) obtenus par différentes méthodes de préparations, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia.

- Azwa Z. N., Yousif B. F., Manalo A. C., Karunasena W., (2013). A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials and Design*, 47, 424-442. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.025>
- Babacar E-H., (2008). Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Grenoble. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00268828/document>
- Bacci L., Di Lonardo S., Albanese L., Mastromei G., Perito B., (2011). Effect of different extraction methods on fiber quality of nettle (*Urtica dioica* L.). *Textile Research Journal*, 81, 827–837. <https://doi.org/10.1177/0040517510391698>
- Bajpai P. K., Singh I., Madaan J., (2012). Comparative studies of mechanical and morphological properties of polylactic acid and polypropylene based natural fiber composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31, 1712–1724. <http://dx.doi.org/10.1177/0731684412447992>
- Bajpai P. K., Singh I., Madaan J., (2013). Tribological behavior of natural fiber reinforced PLA composites. *Wear*, 297, 829–840. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2012.10.019>
- Bajpai P. K., Singh I., Madaan J., (2014). Development and characterization of PLA based green composites: A review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27, 52-81. <https://doi.org/10.1177/0892705712439571>
- Bajwa D. S., Adhikari S., Shojaeiarani J., Bajwa S. G., Pandey P., Shanmugam S. R., (2019). Characterization of bio-carbon and ligno-cellulosic fiber reinforced biocomposites with compatibilizer. *Construction and Building Materials*, 204, 193–202. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.068>
- Baley C., (2002). Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Composites: Part A*, 33, 939–948. [https://doi.org/10.1016/s1359-835x\(02\)00040-4](https://doi.org/10.1016/s1359-835x(02)00040-4)
- Barbosa V., Ramires E. C., Razera I. A. T., Frollini E., (2010). Biobased composites from tannin–phenolic polymers reinforced with coir fibers. *Industrial Crops and Products*, 32, 305–312. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.05.007>
- Bataille P., Dufourd M., Sapiéha S., (1994). Copolymerization of styrene on to cellulose activated by corona. *Polymer International*, 34, 387–391. <https://doi.org/10.1002/pi.1994.210340406>
- Batista K. C., Silva D. A. K., Coelho L. A. F., Pezzin S. H., Pezzin A. P. T., (2010). Soil biodegradation of PHBV/peach palm particles biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 346–354. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0238-4>

- Bax B., and Mussig J., (2008). Impact and tensile properties of PLA/cordenka and PLA/flax composites. *Composites Science and Technology*, 68, 1601–1607. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.01.004>
- Belgacem M. N., Bataille P., Sapiha S., (1994). Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 379–385. <https://doi.org/10.1002/app.1994.070530401>
- Beninia K. C. C. C., Voorwald H. J. C., Cioffi M. O. H., (2011). Mechanical properties of HIPS/sugarcane bagasse fiber composites after accelerated weathering. *Procedia Engineering*, 10, 3246–3251. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.536>
- Bergamonti L., Potenza M., Haghghi Poshtiri A., Lorenzi A., Sanangelantoni AM., Lazzarini L., Lottici PP., Graiff C., (2020). Ag-functionalized nanocrystalline cellulose for paper preservation and strengthening. *Carbohydrate Polymers*, 231, 115773- 115781. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115773>
- Berlioz S., (2007). Etude de l'estérification de la cellulose par une synthèse sans solvant. Application aux matériaux nanocomposites. *Matériaux*. Thèse de doctorat, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, Français. tel-00266895. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00266895v2>
- Bettaieb F., Khiari R., Hassan M. L., Belgacem M. N., Bras J., Dufresne A., Mhenni M. F., (2015). Preparation and characterization of new cellulose nanocrystals from marine biomass *Posidonia oceanica*. *Industrial Crops and Products*, 72, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.038>
- Bledzki A. K., Gassan J., (1999). Composite reinforced with cellulose based fibers. *Progress in Polymer Science*, 24, 221-274. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(98\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(98)00018-5)
- Bledzki A. K., Jaszkiwicz A., (2010). Mechanical performance of biocomposites based on PLA and PHBV reinforced with natural fibres – A comparative study to PP. *Composites Science and Technology*, 70, 1687–1696. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.06.005>
- Bledzki A. K., Jaszkiwicz A., Scherzer D., (2009). Mechanical properties of PLA composites with man-made cellulose and abaca fibres. *Composites Part A*, 40, 404–412. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.01.002>
- Bledzki A. K., Mamun A. A., Lucka-Gabor M., Gutowski V. S., (2008). The effects of acetylation on properties of flax fiber and its polypropylene composites. *Express Polymer Letters*, 2, 413–422. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.50>
- Bogoeva-Gaceva G., Avella M., Malinconico M., Buzarovska A., Grozdanov A., Gentile G., Errico M. E. (2007). Natural fiber eco-composites. *Polymer Composites*, 28, 98–107. <https://doi.org/10.1002/pc.20270>

- Boukir A., Fellak S., Doumenq P., (2019). Structural characterization of argania spinose moroccan wooden artifacts during natural degradation progress using infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and X-ray diffraction (XRD). *Heliyon*, 5, e02477. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02477>
- Bourissou D., Martin-Vaca B., Dumitrescu A., Graullier M., Lacombe F., (2005). Controlled cationic polymerization of lactide, *Macromolecules*, 38, 9993-9998. <https://doi.org/10.1021/ma051646k>
- Bouti M., Irinislimane R., Belhaneche-Bensemra N., (2021). Properties investigation of epoxidized sunflower oil as bioplasticizer for poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 17, 49-55. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02194-3>
- Bozaci E., Sever K., Sarikanat M., Seki Y., Demir A., Ozdogan E., Tavman I., (2013). Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber–matrix for composite materials. *Composites Part B: Engineering*, 45, 565–572. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.09.042>
- Brahim S. B., Cheikh R. B. (2007). Influence of fibre orientation and volume fraction on the tensile properties of unidirectional Alfa-polyester composite. *Composites Science and Technology*, 67, 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.10.006>
- Brahmakumar M., Pavithran C., Pillai R., (2005). Coconut fibre reinforced polyethylene composites: effect of natural waxy surface layer of the fibre on fibre/matrix interfacial bonding and strength of composites. *Composites Science and Technology*, 65, 563–569. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.020>
- Brígida A. I. S., Calado V. M. A., Gonçalves L. R. B., Coelho M. A. Z., (2010). Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber. *Carbohydrate Polymer*, 79, 832–838. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.10.005>
- Cao Y., Sakamoto S., Goda K., (2007). Effects of heat and alkali treatments on mechanical properties of kenaf fibers. in ICCM, International Conferences on Composite Materials.
- Carada P. T. D. L., Fujii T., Okubo K., (2016). Effects of heat treatment on the mechanical properties of kenaf fiber. *AIP Conference Proceedings* 1736, 020029. <https://doi.org/10.1063/1.4949604>
- Chakar F.S., Ragauskas A.J., (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*, 20, 131-141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.016>
- Chattopadhyay S. K., Khandal R. K., Uppaluri R., Ghoshal A. K., (2010). Bamboo fiber reinforced polypropylene composites and their mechanical, thermal, and

- morphological properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 1619–1626. <https://doi.org/10.1002/app.32826>
- Chen F., Liu L.S., Cooke P.H., Hicks K.B., Zhang J., (2008). Performance enhancement of poly(lactic acid) and sugar beet pulp composites by improving interfacial adhesion and penetration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(22), 8667-8675. <https://doi.org/10.1021/ie800930j>
- Chen J.-H., Liu J.-G., Su Y.-Q., Xu Z.-H., Li M.-C., Ying R.-F., Wu J.-Q., (2019). Preparation and properties of microfibrillated cellulose with different carboxyethyl content. *Carbohydrate Polymers*, 206, 616-624. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.024>
- Chen W., Yu H., Liu Y., Hai Y., Zhang M., Chen P., (2011). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from four plant cellulose fibers using a chemical-ultrasonic process. *Cellulose*, 18, 433–442. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-011-9497-z>
- Chen Y. W., Lee H. V., Juan J. C., Phang S.-M., (2016). Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *gelidium elegans*. *Carbohydrate Polymers*, 151, 1210–1219. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.083>
- Chen Y., Sharma-Shivappa R. R., Keshwani D., Chen C., (2007). Potential of agricultural residues and hay for bioethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 142, 276–290. <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-007-0026-3>
- Chung T.-J., Park J.-W., Lee H.-J., Kwon H.-J., Kim H.-J., Lee Y.-K., Tze W. T. Y., (2018). The improvement of mechanical properties, thermal stability, and water absorption resistance of an eco-friendly pla/kenaf biocomposite using acetylation. *Applied Sciences*, 8, 376-389. <https://doi.org/10.3390/app8030376>
- Cordeiro N., Mendonça C., Pothan L. A., Varma A., (2012). Monitoring surface properties evolution of thermochemically modified cellulose nanofibres from banana pseudo-stem. *Carbohydrate Polymers*, 88, 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.077>
- Costa L. A. S., Assis D. de J., Gomes G. V. P., da Silva J. B. A., Fonsêca A. F., Druzian J. I., (2015). Extraction and characterization of nanocellulose from corn stover. *Materials Today: Proceedings*, 2, 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.04.045>
- Couhert C., (2007). Pyrolyse flash à haute température de la biomasse lignocellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse, Thèse de pour obtenir le de Doctorat de l'École des Mines de Paris Energétique. <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel00271260>
- D'Almeida J. R. M., Aquino R. C. M. P., Monteiro S. N., (2006). Tensile mechanical properties, morphological aspects and chemical characterization of piassava (*Attalea*

- funifera) fibers. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37, 1473–1479. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.03.035>
- De Rosa I.M., Kenny J.M., Maniruzzaman M., Moniruzzaman M., Monti M., Puglia D., Santulli C., and Sarasini F., (2011). Effect of chemical treatments on the mechanical and thermal behaviour of okra (*Abelmoschus esculentus*) fibres. *Composites Science and Technology*, 71, 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.11.023>
- Deyholos M. K., Potter S., (2014). Engineering bast fiber feedstocks for use in composite materials. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 3, 53–57. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2013.09.001>
- Di Maio L., Scarfato P., Avallone E., Galdi M. R., Incarnato L., (2014). Preparation and characterization of biodegradable active pla film for food packaging. *AIP Conference Proceedings*, 11593, 338-341. <https://doi.org/10.1063/1.4873795>
- Di Y., Iannace S., Di Maio E., Nicolais L., (2005). Reactively modified poly (lactic acid): properties and foam processing. *Macromolecular Materials and Engineering*; 290, 1083-1090. <https://doi.org/10.1002/mame.200500115>
- Ding W., Jahani D., Chang E., Alemdar A., Park C.B., Sain M., (2015). Development of PLA/cellulosic fiber composite foams using injection molding: crystallization and foaming behaviors. *Composites: Part A*, 83, 130-139. <https://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.10.003>
- Dittenber D. B., GangaRao H. V. S., (2012). Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43, 1419–1429. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.11.019>
- Dogu B., Kaynak C., (2015). Behavior of polylactide/microcrystalline cellulose biocomposites: effects of filler content and interfacial compatibilization. *Cellulose*, 23, 611–622. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0839-0>
- Dong Y., Ghataura A., Takagi H., Haroosh H. J., Nakagaito A. N., Lau K.-T., (2014). Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 63, 76–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.04.003>
- Dorgan J-R., Janzen J., Knauss D-M., Hait S-B., Limoges B-R., Hutchinson M-H., (2005). Fundamental solution and single-chain properties of polylactides. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 43, 3100-3111. <https://doi.org/10.1002/polb.20577>
- Drumright R. E., Gruber P. R., Henton D. E., (2000). Polylactic acid technology. *Advanced materials*, 12, 1841–1846. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23<1841::aid-adma1841>3.0.co;2-e](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::aid-adma1841>3.0.co;2-e)

- Dufresne A., Cavaille J.-Y., Vignon M. R., (1997). Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*, 64, 1185–1194. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19970509\)64:6<1185::aidapp19>3.0.co;2-v](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19970509)64:6<1185::aidapp19>3.0.co;2-v)
- El Achabya M., Kassaba Z., Barakat A., Aboukassab A., (2018). Alfa fibers as viable sustainable source for cellulose nanocrystals extraction: Application for improving the tensile properties of biopolymer nanocomposite films. *Industrial Crops and Products*, 112, 499–510. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.12.049>
- El Mechtali F. Z., Essabir H., Nekhlaoui S., Bensalah M. O., Jawaid M., Bouhfid R., Qaiss A., (2015). Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with almond shells particles: impact of chemical treatments. *Journal of Bionic Engineering*, 12, 483–494. [http://dx.doi.org/10.1016/s1672-6529\(14\)60139-6](http://dx.doi.org/10.1016/s1672-6529(14)60139-6)
- Eselini N., Tirkes S., Akar A. O., Tayfun U., (2019). Production and characterization of poly (lactic acid)-based biocomposites filled with basalt fiber and flax fiber hybrid. *Journal of Elastomers & Plastics*, 009524431988471. <http://dx.doi.org/10.1177/0095244319884716>
- Espert A., Vilaplana F., Karlsson S., (2004). Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35, 1267–1276. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.04.004>
- Essabir H., Achaby M. E., Hilali E. M., Bouhfid R., Qaiss A., (2015). Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated argan nut shell particles. *Journal of Bionic Engineering*, 12, 129–141. [http://dx.doi.org/10.1016/s1672-6529\(14\)60107-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1672-6529(14)60107-4)
- Fareez I. M., Ibrahim N. A., Yaacob W. M. H. W., Razali N. A. M., Jasni A. H., Aziz F. A., (2018). Characteristics of cellulose extracted from Jospine pineapple leaf fibre after alkali treatment followed by extensive bleaching. *Cellulose*, 25, 4407–4421. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1878-0>
- Faruk O., Bledzki A. K., Fink H.-P., Sain M., (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science*, 37, 1552–1596. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>
- Faruk O., Bledzki A. K., Fink H.-P., Sain M., (2013). Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299, 9–26. <http://dx.doi.org/10.1002/mame.201300008>
- Fathy M., Abdel Moghny T., Mousa M. A., El-Bellihi A.-H. A.-A., Awadallah A. E. (2016). Absorption of calcium ions on oxidized graphene sheets and study its dynamic

- behavior by kinetic and isothermal models. *Applied Nanoscience*, 6, 1105–1117. <https://doi.org/10.1007/s13204-016-0537-8>
- Fechner P. M., Wartewig S., Fütting M., Heilmann A., Neubert R. H. H., Kleinebudde P., (2003). Properties of microcrystalline cellulose and powder cellulose after extrusion/spheronization as studied by fourier transform Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy. *AAPS PharmSci*, 5, 77–89. <https://doi.org/10.1208/ps050431>
- Fengel D., Wegener G., (1984), *Wood chemistry ultrastructure and reactions*, Edition K.V. Sarkanen et G.H. Ludwig, Wiley Interscience, p.106.
- Fernandes A.N., Thomas L.H., Altaner C.M., Callow P., Forsyth V.T., Apperley D.C., (2011). Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108, 1195–1203. <https://doi.org/10.1073/pnas.1108942108>
- Fortunati E., Armentano I., Iannoni A., Kenny J. M., (2010). Development and thermal behaviour of ternary PLA matrix composites. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 2200–2206. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.034>
- French A. D., (2014). Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose*, 21, 885–896. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-013-0030-4>
- Frigerio P., Zoia L., Orlandi M., Hanel T., Castellani L., (2014). Application of sulphur-free lignins as a filler for elastomers: effect of hexamethylenetetramine treatment. *BioResources*, 9, 1387-1400. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.9.1.1387-1400>
- Frone A-N., Berlioz S., Chailan J-F., Panaitescu D-M., (2013). Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites. *Carbohydrate Polymers*, 91, 377–384. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.054>
- Gabriele P., Gian Domenico C., Catia B., (1996). Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 37-43. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19960103\)59:1<37::aid-app6>3.0.co;2-n](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19960103)59:1<37::aid-app6>3.0.co;2-n)
- Gandini A., Belgacem M. N., (2002). *La chimie des substances renouvelables. L'actualité chimique*, 6-14.
- García A., González Alriols M., Spigno G., Labidi J., (2012). Lignin as natural radical scavenger. Effect of the obtaining and purification processes on the antioxidant behaviour of lignin. *Biochemical Engineering Journal*, 67, 173–185. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2012.06.013>
- Garlotta D., (2001). A literature review of poly (lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>

- Garrison T., Murawski A., Quirino R. (2016). Bio-based polymers with potential for biodegradability. *Polymers*, 8, 262. <https://doi.org/10.3390/polym8070262>
- Gassan J, Gutowski V. S, (2000). Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 60, 2857-2863. [https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(00\)00168-8](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(00)00168-8)
- Gazzotti S., Rampazzo R., Hakkarainen M., Bussini D., Ortenzi M. A., Farina H., Lesma G., Silvani A., (2019). Cellulose nanofibrils as reinforcing agents for PLA-based nanocomposites: An in situ approach, *Composites Science and Technology*, 171, 94-102. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2018.12.015>
- George J., Ramana K.V., Bawa A.S., Siddaramaiah, (2011). Bacterial cellulose nanocrystals exhibiting high thermal stability and their polymer nanocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules*, 48, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.09.013>
- George J., Sreekala M. S., Thomas S., (2001). A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polymer Engineering & Science*, 41, 1471–1485. <https://doi.org/10.1002/pen.10846>
- George J., Verpoest J. I., (1999). Mechanical properties of flax fibre reinforced epoxy composites. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 272, 41–45. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1522-9505\(19991201\)272:1<41::aid-apmc41>3.0.co;2-x](https://doi.org/10.1002/(sici)1522-9505(19991201)272:1<41::aid-apmc41>3.0.co;2-x)
- George M., Mussone P. G., Bressler D. C. (2014). Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes. *Industrial Crops and Products*, 53, 365–373. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.12.037>
- Glasser W. G., Taib R., Jain R. K., Kander R., (1999). Fiber-reinforced cellulosic thermoplastic composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 1329–1340. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19990815\)73:7<1329::aid-app26>3.0.co;2-q](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19990815)73:7<1329::aid-app26>3.0.co;2-q)
- Gonçalves A. P. B., de Miranda C. S., Guimarães D. H., de Oliveira J. C., Cruza A. M. F., da Silva F. L. B. M., Luporinia S., José N. M., (2015). physicochemical, mechanical and morphologic characterization of purple banana fibers. *Materials Research*, 18, 205–209. <http://dx.doi.org/10.1590/1516-1439.366414>
- Gonzalez A., Igarzabal A. C. I., (2013). Soy protein – Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging. *Food Hydrocolloids*, 33, 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.03.010>
- Goriparthi B. K., Suman K. N. S., Mohan Rao N., (2012). Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites.

- Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43, 1800–1808. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2012.05.007>
- Gorrasi G., Pantani R., (2013). Effect of PLA grades and morphologies on hydrolytic degradation at composting temperature: Assessment of structural modification and kinetic parameters. *Polymer Degradation and Stability*, 98, 1006–1014. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.005>
- Goud G., Rao R. N., (2011). The effect of alkali treatment on dielectric properties of roystonea regia/epoxy composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 16, 239–250. <https://doi.org/10.1080/1023666x.2011.570039>
- Graupner N., Herrmann A. S., Müssig J., (2009). Natural and man-made cellulose fibre-reinforced poly (lactic acid) (PLA) composites: An overview about mechanical characteristics and application areas. *Composites: Part A*. 40, 810–821. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.04.003>
- Gregorova A., Hrabalova M., Kovalcik R., Wimmer R., (2010). Surface modification of spruce wood flour and effects on the dynamic fragility of PLA/wood composites. *Polymer Engineering & Science*, 51, 143–150. <https://doi.org/10.1002/pen.21799>
- Gunti R., Ratna Prasad A.V., Gupta A.V.S.S.K.S., (2016). mechanical and degradation properties of natural fiber reinforced pla composites: jute, sisal, and elephant grass. *polymer composites*, 39, 1125–1136. <https://doi.org/10.1002/pc.24041>
- Gupta A. P., Kumar V., (2007). New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. *European Polymer Journal*, 43, 4053-74. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045>
- Gurunathan T., Mohanty S., Nayak S. K., (2015). A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 77, 1–25. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.06.007>
- Haafiz M. K. M., Hassan A., Zakaria Z., Inuwa I. M., Islam M. S., Jawaid M., (2013). Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 98, 139–145. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.069>
- Habibi Y., Lucia L. A., Rojas O. J., (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110, 3479-3500. <https://doi.org/10.1016/10.1021/cr900339w>
- Hamad K., Kaseem M., Deri F., (2011). Rheological and mechanical characterization of poly(lactic acid)/polypropylene polymer blends. *Journal of Polymer Research*, 18, 1799–1806. <https://doi.org/10.1007/s10965-011-9586-6>

- Harini K., Mohan C. C., (2020). Isolation and characterization of micro and nanocrystalline cellulose fibers from the walnut shell, corncob and sugarcane bagasse. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 1375–1383. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.239>
- Haydaruzzaman Khan R., A., Khan M. A., Khan A.H., Hossain M.A., (2009). Effect of gamma radiation on the performance of jute fabrics-reinforced polypropylene composites. *Radiation Physics and Chemistry*, 78, 986–993. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2009.06.011>
- Heidarian P., Behzad T., Sadeghi M., (2017). Investigation of cross-linked PVA/starch biocomposites reinforced by cellulose nanofibrils isolated from aspen wood sawdust. *Cellulose*, 24, 3323–3339. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1336-4>
- Hemmati F., Jafari S. M., Kashaninejad M., Motlagh M. B., (2018). Synthesis and characterization of cellulose nanocrystals derived from walnut shell agricultural residues. *International Journal of Biological Macromolecules*, 120, 1216–1224. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.012>
- Henriksson G., Akin D. E., Hanlin R. T., Rodriguez C., Archibald D. D., Rigsby L. L., Eriksson K-E. L., (1997). Identification and retting efficiencies of fungi isolated from dew-retted Flax in the United States and Europe. *Applied and Environmental Microbiology*, 63, 3950–3956. <https://journals.asm.org/doi/epdf/10.1128/aem.63.10.3950-3956.1997>
- Herrera-Franco P.J., Valadez-González A., (2005). A study of the mechanical properties of short natural-fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, 36, 597–608. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2005.04.001>
- Hidayat A., Tachibana S., (2012). Characterization of polylactic acid (PLA)/kenaf composite degradation by immobilized mycelia of *Pleurotus ostreatus*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 71, 50–54. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2012.02.007>
- Hu R.-H., Sun M., Lim J.-K., (2010). Moisture absorption, tensile strength and microstructure evolution of short jute fiber/poly lactide composite in hygrothermal environment. *Materials & Design*, 31, 3167–3173. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.02.030>
- Huang J., Li Y., (2014). Performance of salix cellulose in the process of micro/nano. *Journal of Applied Sciences*, 14, 592–595. <http://dx.doi.org/10.3923/jas.2014.592.595>
- Huang J., Lisowski M. S., Runt J., Hall E. S., Kean R. T., Buehler N., Lin J. S., (1998). crystallization and microstructure of poly(l-lactide-co-meso-lactide) copolymers. *Macromolecules*, 31, 2593–2599. <https://doi.org/10.1021/ma9714629>

- Huda M. S., Drzal L. T., Misra M., Mohanty A. K., (2006). Wood-fiber-reinforced poly(lactic acid) composites: Evaluation of the physicomechanical and morphological properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 4856–4869. <https://doi.org/10.1002/app.24829>
- Hughes M., (2012). Defects in natural fibres: their origin, characteristics and implications for natural fibre-reinforced composites. *Journal of Materials Science*, 47, 599–609. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-6025-3>
- Huo S., Thapa A., Ulven C. A., (2013). Effect of surface treatments on interfacial properties of flax fiber-reinforced composites. *Advanced Composite Materials*, 22, 109–121. <https://doi.org/10.1080/09243046.2013.777996>
- Husárová L., Pekařová S., Stloukal P., Kucharzyk P., Verney V., Commereuc S., Ramone A., Koutny M., (2014). Identification of important abiotic and biotic factors in the biodegradation of poly(l-lactic acid). *International Journal of Biological Macromolecules*, 7, 155–162. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.04.050>
- Ilyas R. A., Sapuan S. M., Ishak M. R., (2018). Isolation and characterization of nanocrystalline cellulose from sugar palm fibres (*Arenga Pinnata*). *Carbohydrate Polymers*, 181, 1038–1051. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.045>
- Islam M. S., Pickering K. L., Foreman N. J., (2010). Influence of alkali treatment on the interfacial and physico-mechanical properties of industrial hemp fibre reinforced polylactic acid composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 596–603. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.01.006>
- Iwamoto S., Isogai A., and Iwata T., (2011). Structure and mechanical properties of wet-spun fibers made from natural cellulose nanofibers. *Biomacromolecules*, 12, 831–836. <https://doi.org/10.1021/bm101510r>
- Iwata T., (2015). Biodegradable and bio-based polymers: future prospects of eco-friendly plastics. *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 3210–3215. <https://doi.org/10.1002/anie.201410770>
- Jähn A., Schröder M., Fütting M., Schenzel K., Diepenbrock W., (2002). Characterization of alkali treated flax fibres by means of FT Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58, 2271–2279. [https://doi.org/10.1016/s1386-1425\(01\)00697-7](https://doi.org/10.1016/s1386-1425(01)00697-7)
- Jandas P. J., Mohanty S., Nayak S. K., Srivastava H., (2011). Effect of surface treatments of banana fiber on mechanical, thermal, and biodegradability properties of PLA/banana fiber biocomposites. *Polymer Composites*, 32, 1689–1700. <https://doi.org/10.1002/pc.21165>

- Jankauskienė Z., Butkutė B., Gruzdevienė E., Cesevičienė J., Fernando A. L., (2015). Chemical composition and physical properties of dew-and water-retted hemp fibers. *Industrial Crops and products*, 75, 206-211. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.044>
- Jawaid M., Abdul Khalil H. P. S., (2011). Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.04.043>
- Jiang L., Chen F., Qian J., Huang J., Wolcott M., Liu L., Zhang J., (2010). Reinforcing and toughening effects of bamboo pulp fiber on poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) fiber composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 572–577. <https://doi.org/10.1021/ie900953z>
- Jin F., Hyon S.-H., Iwata H., Tsutsumi S., (2002). Crosslinking of poly(L-lactide) by gamma-irradiation. *Macromolecular Rapid Communications*, 23, 909-912. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20021001\)23:15<909::aid-marc909>3.0.co;2-8](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20021001)23:15<909::aid-marc909>3.0.co;2-8)
- Jintian H., Yabin L., (2014). performance of salix cellulose in the process of micro/nano. *Journal of Applied Sciences*, 14, 592-595. <https://doi.org/10.3923/jas.2014.592.595>
- John M. J., Anandjiwala R. D., (2008). Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 29, 187–207. <https://doi.org/10.1002/pc.20461>
- Joseph K., Thomas S., Pavithran, C. (1996). Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fibre-reinforced polyethylene composites. *Polymer*, 37, 5139–5149. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00144-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00144-9)
- Joseph P. V., Joseph K., Thomas S., Pillai C. K. S., Prasad V. S., Groeninckx G., Sarkissova M., (2003). The thermal and crystallisation studies of short sisal fibre reinforced polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34, 253–266. [https://doi.org/10.1016/s1359-835x\(02\)00185-9](https://doi.org/10.1016/s1359-835x(02)00185-9)
- Joshi S.V., Drzal L.T., Mohanty A.K., Arora S., (2004). Are natural fiber composite environmentally superior to glass fiber reinforced composites? *Composites Part A: Applied science and Manufacturing*, 35, 371–376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.016>
- Julien J. M., (2011). Développement de polymères et composites alvéolaires bio-sourcés à base de poly (acide lactique). *Matériaux*. Université de Lille 1, Français. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00726158>

- Kabir M. M., Wang H., Lau K. T., Cardona F., (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 43, 2883–2892. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>
- Kafi A. A., Magniez K., Fox B. L., (2011). A surface-property relationship of atmospheric plasma treated jute composites. *Composites Science and Technology*, 71, 1692–1698. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.07.011>
- Kalaprasad G., Francis B., Thomas S., Kumar C. R., Pavithran C., Groeninckx G., Thomas S., (2004). Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites. *Polymer International*, 53, 1624–1638. <https://doi.org/10.1002/pi.1453>
- Kalia S., (2018). Retting process as a pretreatment of natural fibers for the development of polymer composites. *Lignocellulosic Composite Materials*, 2, 97–135. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-68696-7_2
- Kalia S., Kaith B. S., Kaur I., (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. *Polymer Engineering & Science*, 49, 1253–1272. <https://doi.org/10.1002/pen.21328>
- Kalia S., Thakur K., Celli A., Kiechel M. A., Schauer C. L., (2013). Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 97–112. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.009>
- Kang J. T., Kim S. H., (2011). Improvement in the mechanical properties of polylactide and bamboo fiber biocomposites by fiber surface modification. *Macromolecular Research*, 19, 789–796. <https://doi.org/10.1007/s13233-011-0807-y>
- Karim M. Z., Chowdhury Z. Z., Abd Hamid S. B., Ali M. E., (2014). Statistical optimization for acid hydrolysis of microcrystalline cellulose and its physiochemical characterization by using metal ion catalyst. *Materials*, 7, 6982–6999. <http://dx.doi.org/10.3390/ma7106982>
- Kato K., Vasilets V.N., Fursa M.N., Meguro M., Ikada Y., Nakamae K., (1999). Surface oxidation of cellulose fibers by vacuum ultraviolet irradiation. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 357-361. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0518\(19990201\)37:3<357::aid-pola13>3.0.co;2-2](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0518(19990201)37:3<357::aid-pola13>3.0.co;2-2)
- Kaushik V. K., Kumar A., Kalia S., (2012). Effect of mercerization and benzoyl peroxide treatment on morphology, thermal stability and crystallinity of sisal fibers. *International Journal of Textile Science*, 1, 101-105. <https://doi.org/10.5923/j.textile.20120106.07>

- Kaynak C., Meyva Y., (2014). Use of maleic anhydride compatibilization to improve toughness and other properties of polylactide blended with thermoplastic elastomers. *Polymers for Advanced Technologies*, 25, 1622–1632. <https://doi.org/10.1002/pat.3415>
- Keener T. J., Stuart R. K., Brown T. K., (2004). Maleated coupling agents for natural fibre composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 35, 357–362. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2003.09.014>
- Kengkhetkit N., Amornsakchai T., (2012). Utilisation of pineapple leaf waste for plastic reinforcement: 1. A novel extraction method for short pineapple leaf fiber. *Industrial Crops and Products*, 40, 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.02.037>
- Khalil H.A., Bhat I., Jawaid M., Zaidon A., Hermawan D., Hadi Y., (2012). Bamboo fibre reinforced biocomposites: A review. *Materials & Design*, 42, 353-368. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.06.015>
- Khelassi L. A., (2020). Etude du comportement du polypropylène oxobiodégradable, thèse de doctorat, Ecole Nationale Polytechnique.
- Kim T. H., Kim J. S., Sunwoo C., Lee Y. Y., (2003). Pretreatment of corn stover by aqueous ammonia. *Bioresource Technology*, 90, 39–47. [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00097-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00097-X)
- Kim T. H., Taylor F., Hicks K. B., (2008). Bioethanol production from barley hull using SAA (soaking in aqueous ammonia) pretreatment. *Bioresource Technology*, 99, 5694–5702. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.10.055>
- Koller M., (2019). Switching from petro-plastics to microbial polyhydroxyalkanoates (PHA): the biotechnological escape route of choice out of the plastic predicament? *The Eurobiotech Journal, Environmental Biotechnology*, 3, 32-44. <https://doi.org/10.2478/ebtj-2019-0004>
- Kootstra A. M. J., Beftink H. H., Scott E. L., Sanders J. P.M., (2009). Comparison of dilute mineral and organic acid pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw. *Biochemical Engineering Journal*, 46, 126–131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2009.04.020>
- Kricheldorf H. R., Boettcher C., Tönnies K.-U., (1992). Polylactones: 23. Polymerization of racemic and meso, l-lactide with various organotin catalysts—stereochemical aspects. *Polymer*, 33, 2817–2824. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(92\)90459-A](https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90459-A)
- Krueger M. C., Harms H., Schlosser D., (2015). Prospects for microbiological solutions to environmental pollution with plastics. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99, 8857–8874. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-6879-4>

- Ku H., Wang H., Pattarachaiyakooop N., Trada M., (2011). A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*, 42, 856–873. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.010>
- Kumar B., Castro M., and Feller J.-F., (2012). Poly(lactic acid)–multi-wall carbon nanotube conductive biopolymer nanocomposite vapour sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161, 621-628. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.077>
- Kumar R., Yakubu M., and Anandjiwala R., (2010). Biodegradation of flax fiber reinforced poly lactic acid. *Express Polymer Letters*, 4, 423–430. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2010.53>
- La Mantia F. P., Morreale M., (2011). Green composites: A brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 579–588. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.01.017>
- Lagardère V., (2007). Conseil des musées de Poitou Charentes, Photographie, MCMPC_NC001_2007-0-777_p1. <https://www.alienor.org/collections-des-musees/fiche-documentation-116692-mcmpec-nc001-2007-0-777-p1>
- Lasprilla A. J. R., Martinez G. A. R., Lunelli B. H., Jardini A. L., Filho R. M., (2012). Polylactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. *Biotechnology Advances*, 30, 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.019>
- Le Journal de Saône et Loire, (2012). [https://www.lejsl.com/bresse/2012/03/03/le-peigne-a-
chanvre](https://www.lejsl.com/bresse/2012/03/03/le-peigne-a-chanvre)
- Lee B-H., Kim H-S., Lee S., Kim H-J., Dorgan J. R., (2009). Bio-composites of kenaf fibers in polylactide: Role of improved interfacial adhesion in the carding process. *Composites Science and Technology*, 69, 2573–2579. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2009.07.015>
- Lee J. T., Kim M. W., Song Y. S., Kang T. J., Youn J. R., (2010). Mechanical properties of denim fabric reinforced poly(lactic acid). *Fibers and Polymers*, 11, 60–66. <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0060-6>
- Lee K.-Y., Delille A., Bismarck A., (2011). Greener surface treatments of natural fibres for the production of renewable composite materials. *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites*, chapitre 6, 155–178. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-
7_6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7_6)
- Leejarkpai T., Suwanmanee U., Rudeekit Y., Mungcharoen T., (2011). Biodegradable kinetics of plastics under controlled composting conditions. *Waste Management*, 31, 1153–1161. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.12.01>

- Li M., Yin X., Zhou X., Lin Q., (2018), Surface treatment of single sisal fibers with bacterial cellulose and its enhancement in fiber-polymer adhesion properties, *Composite Interfaces*, 25, 839-853. <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1439639>
- Li N., Li Y., Liu S., (2016). Rapid prototyping of continuous carbon fiber reinforced polylactic acid composites by 3D printing. *Journal of Materials Processing Technology*, 238, 218–225. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2016.07.025>
- Li R., Fei J., Cai Y., Li Y., Feng J., Yao J., (2009). Cellulose whiskers extracted from mulberry: A novel biomass production. *Carbohydrate Polymers*, 76, 94–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.034>
- Li R., Gu Y., Yang Z., Li M., Wang S., Zhang Z., (2015). Effect of γ irradiation on the properties of basalt fiber reinforced epoxy resin matrix composite. *Journal of Nuclear Materials*, 466, 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.07.037>
- Li X., Tabil L. G., Oguocha I. N., Panigrahi S., (2008). Thermal diffusivity, thermal conductivity, and specific heat of flax fiber–HDPE biocomposites at processing temperatures. *Composites Science and Technology*, 68, 1753–1758. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.02.016>
- Li X., Tabil L. G., Panigrahi S., (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15, 25–33. <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>
- Li Y., Mai Y.-W., Ye L., (2000). Sisal fibre and its composites: a review of recent developments. *Composites Science and Technology*, 60, 2037– 2055. [https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(00\)00101-9](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(00)00101-9)
- Lim L-T., Auras R., Rubino M., (2008). Processing technologies for poly (lactic acid). *Progress in polymer science*, 33, 820-852. <https://doi.org/j.progpolymsci.2008.05.004>
- Liu D., Song J., Anderson D. P., Chang P. R., Hua Y., (2012). Bamboo fiber and its reinforced composites: structure and properties. *Cellulose*, 19, 1449–1480. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9741-1>
- Liu Z., Lei Q., Xing S., (2019). Mechanical characteristics of wood, ceramic, metal and carbon fiber-based PLA composites fabricated by FDM. *Journal of Materials Research and Technology*, 8, 3741-3751. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.034>
- Luckachan G.E., Pillai C., (2011). biodegradable polymers- a review on recent trends and emerging perspectives. *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 637-676. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0317-1>

- Lv S., Liu X., Gu J., Jiang Y., Tan H., Zhang Y., (2017). Effect of glycerol introduced into PLA based composites on the UV weathering behavior. *Construction and Building Materials*, 144, 525–531. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.209>
- Maaloul N., Arfi R.B., Rendueles M., Ghorbal A., Diaz M., (2017). Dialysis-free extraction and characterization of cellulose crystals from almond (*Prunus dulcis*) shells. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 8, 4171-4181. http://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol8/vol8_N11/438-JMES-2556-Maaloul.pdf
- Mahjoub R., Yatim J. M., Mohd Sam A. R., Hashemi S. H., (2014). Tensile properties of kenaf fiber due to various conditions of chemical fiber surface modifications. *Construction and Building Materials*, 55, 103–113. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.036>
- Mahmoud, Y. Safidine, Z. Belhaneche-Bensemra, N. (2021). Characterization of microcrystalline cellulose extracted from walnut and apricots shells by alkaline treatment. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 86, 521-532. <https://doi.org/10.2298/JSC200806011M>
- Majeed K., Jawaid M., Hassan A., Abu Bakar A., Abdul Khalil H. P. S., Salema A. A., Inuwa I., (2013). Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Materials & Design*, 46, 391–410. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.10.044>
- Manfredi L.B., Rodríguez E. S., Wladyka-Przybylak M., Vázquez A., (2006). Thermal degradation and fire resistance of unsaturated polyester, modified acrylic resins and their composites with natural fibres. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 255–261. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.05.003>
- Manimaran P., Senthamarai kannan P., Sanjay M.R., Marichelvam M.K., Jawaid M., (2018). Study on characterization of *furcraea foetida* new natural fiber as composite reinforcement for lightweight applications. *Carbohydrate Polymere*, 181, 650-658. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.11.099>
- Mansour R., Abdelaziz A., Fatima Zohra A., (2018). Characterization of long lignocellulosic fibers extracted from *hyphaene thebaica* L. leaves. *Research Journal of Textile and Apparel*, 22, 195-211. <https://doi.org/10.1108/RJTA-02-2018-0009>
- Marchessault R. H., Sundararajan P. R., (1983). The Polysaccharides. *Cellulose*, 2, 11–95. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-065602-8.50007-8>
- Maria D., Sanchez-Garcia; Jose M. Lagaron (2010). On the use of plant cellulose nanowhiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid. *Cellulose*, 17(5), 987–1004. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9430-x>

- Masirek R., Kulinski Z., Chionna D., Piorkowska E., Pracella M., (2007). Composites of poly(L-lactide) with hemp fibers: Morphology and thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 255–268. <https://doi.org/10.1002/app.26090>
- Masłowski M., Miedzianowska J., Strzelec K., (2018). Natural rubber composites filled with cereals straw modified with acetic and maleic anhydride: preparation and properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 26, 4141–4157. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1285-5>
- Mathew A. P., Oksman K., Sain M., (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of Applied Polymer Science*, 97, 2014–2025. <https://doi.org/10.1002/app.21779>
- Mazumdar A.K., (1955). A note on the hemicelluloses of some bast fibers. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 14, 542-544.
- Mehta G., Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., (2004). Effect of novel sizing on the mechanical and morphological characteristics of natural fiber reinforced unsaturated polyester resin based bio-composites. *Journal of Materials Science*, 39, 2961–2964. <https://doi.org/10.1023/b:jmsc.0000021492.61235.00>
- Meon M. S., Othman M. F., Husain H., Remeli M. F., Syawal M. S. M., (2012). Improving tensile properties of kenaf fibers treated with sodium hydroxide. *Procedia Engineering*, 41, 1587–1592. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.354>
- Meshram J. H., Palit P., (2013). Biology of industrial bast fibers with reference to quality. *Journal of Natural Fibers*, 10, 176–196. <https://doi.org/10.1080/15440478.2013.765669>
- Mishra S., Mohanty A. K., Drzal L. T., Misra M., Hinrichsen G., (2004). A review on pineapple leaf fibers, sisal fibers and their biocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 955–974. <https://doi.org/10.1002/mame.200400132>
- Mishra S., Mohanty A. K., Drzal L. T., Misra M., Parija S., Nayak S. K., Tripathy S. S., (2003). Studies on mechanical performance of biofibre/glass reinforced polyester hybrid composites. *Composites Science and Technology*, 63, 1377–1385. [https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(03\)00084-8](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(03)00084-8)
- Mishra S., Tripathy S. S., Misra M., Mohanty A. K., Nayak S. K., (2002). Novel eco-friendly biocomposites: biofibre reinforced biodegradable polyester amide composites-fabrication and properties evaluation. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 21, 55–70. <https://doi.org/10.1106/073168402024282>

- Mofokeng J. P., Luyt A. S., Tábi T., Kovács J., (2011). Comparison of injection moulded, natural fibre-reinforced composites with PP and PLA as matrices. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 25, 927–948. <https://doi.org/10.1177/0892705711423291>
- Mohammed L., Ansari M. N. M., Pua G., Jawaid M., Islam M. S., (2015). A review on natural fiber reinforced polymer composite and its applications. *International Journal of Polymer Science*, 2015, 1–15. <https://doi.org/10.1155/2015/243947>
- Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., (2002). Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world. *Journal of Polymers and the Environment*, 10, 19–26. <http://dx.doi.org/10.1023/a:1021013921916>
- Mohanty A., Khan M. A., Hinrichsen G., (2000). Surface modification of jute and its influence on performance of biodegradable jute-fabric/biopol composites. *Composites Science and Technology*, 60, 1115–1124. [https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(00\)00012-9](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(00)00012-9)
- Mohanty S., Nayak S. K., Verma S. K., Tripathy S. S., (2004). Effect of MAPP as coupling agent on the performance of sisal–PP composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 23, 2047–2063. <https://doi.org/10.1177/0731684404041711>
- Mohanty S., Verma S., Nayak S., (2006). Dynamic mechanical and thermal properties of MAPE treated jute/HDPE composites. *Composites Science and Technology*, 66, 538–547. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.06.014>
- Moo-Tun N. M., Iniguez-Covarrubias G., Valadez-Gonzalez A., (2020). Assessing the effect of PLA, cellulose microfibrils and CaCO₃ on the properties of starch-based foams using a factorial design. *Polymer Testing*, 86, 106482. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106482>
- Morales J., Olayo M. G., Cruz G. J., Herrera-Franco P., Olayo R., (2006). Plasma modification of cellulose fibers for composite materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 3821–3828. <https://doi.org/10.1002/app.24085>
- Morán J. I., Alvarez V. A., Cyras V. P., Vázquez A., (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15, 149–159. <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9145-9>
- Muensri P., Kunanopparat T., Menut P., Siri wattanayotin S., (2011). Effect of lignin removal on the properties of coconut coir fiber/wheat gluten biocomposite. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.11.002>

- Mukherjee T., Kao N., (2011). PLA based biopolymer reinforced with natural fibre: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 714–725. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0320-6>
- Mussatto S. I., Rocha G. J. M., Roberto I. C., (2008). Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. *cellulose*, 15, 641–649. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9198-4>
- Naduparambath S., Purushothaman E., (2016). Sago seed shell: determination of the composition and isolation of microcrystalline cellulose (MCC). *Cellulose*, 23, 1803–1812. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0904-3>
- Nampoothiri K-M., Nair N-R., John R-P., (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101, 8493–8501. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.05.092>
- Nijenhuis A. J., Grijpma D. W., Pennings A. J., (1996). poly(L-lactide) and poly(ε-caprolactone). *Polymer*, 37, 2783-2791. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)87642-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)87642-7)
- Nishino T., Hirao K., Kotera M., Nakamae K., Inagaki H., (2003). Kenaf reinforced biodegradable composite. *Composites Science and Technology*, 63, 1281–1286. [https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(03\)00099-x](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(03)00099-x)
- Niu F., Li M., Huang Q., Zhang X., Pan W., Yang J., Li J., (2017). The characteristic and dispersion stability of nanocellulose produced by mixed acid hydrolysis and ultrasonic assistance. *Carbohydrate Polymers*, 165, 197–204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.048>
- Nugroho P., Mitomo H., Yoshii F., Kume T., (2001). Degradation of poly (L-lactic acid) by gamma-irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 72, 337-343. [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(01\)00030-1](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(01)00030-1)
- Nunna S., Chandra P. R., Shrivastava S., Jalan A., (2012). A review on mechanical behavior of natural fiber based hybrid composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 31, 759–769. <https://doi.org/10.1177/0731684412444325>
- Nyambo C., Mohanty A.K., Misra M., (2010). Polylactide-based renewable green composites from agricultural residues and their hybrids. *Biomacromolecules*, 11(6), 1654–1660. <https://doi.org/10.1021/bm1003114>
- Ochi S., (2008). Mechanical properties of kenaf fibers and kenaf/PLA composites. *Mechanics of Materials*, 40, 446–452. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mechmat.2007.10.006>
- Ochi S., Takagi, H., Niki, R., (2002). Mechanical properties of heat-treated natural fibers. *First International Conference on High Performance Structures and Composites*, High

- Performance Structures and Composites 2002, C.A. Brebbia and W.P. Wilde, Editors. Seville. p. 117-125.
- Oksman K., Skrifvars M., Selin J.-F., (2003). Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Composites Science and Technology*, 63, 1317–1324. [https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(03\)00103-9](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(03)00103-9)
- Oporto G. S., Gardner D. J., Bernhardt G., Neivandt D. J., (2009). Forced air plasma treatment (FAPT) of hybrid wood plastic composite (WPC)–Fiber Reinforced Plastic (FRP) surfaces. *Composite Interfaces*, 16, 847–867. <https://doi.org/10.1163/092764409x12477463089116>
- Oza S., Ning H., Ferguson I., Lu N., (2014). Effect of surface treatment on thermal stability of the hemp-PLA composites: Correlation of activation energy with thermal degradation. *Composites Part B: Engineering*, 67, 227–232. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.06.033>
- Pandey J. K., Ahn S. H., Lee C. S., Mohanty A. K., Misra M., (2010). Recent advances in the application of natural fiber based composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, 975–989. <https://doi.org/10.1002/mame.201000095>
- Patel D. K., Dutta S. D., Lim K.-T., (2019). Nanocellulose-based polymer hybrids and their emerging applications in biomedical engineering and water purification. *RSC Advances*, 9, 19143–19162. <https://doi.org/10.1039/c9ra03261d>
- Patel V. A., Parsania P. H., (2010). performance evaluation of alkali and acrylic acid treated—untreated jute composites of mixed epoxy—phenolic resins. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29, 725–730. <https://doi.org/10.1177/0731684408100692>
- Paul S. A., Joseph K., Mathew G. D. G., Pothen L. A., Thomas S., (2010). Influence of polarity parameters on the mechanical properties of composites from polypropylene fiber and short banana fiber. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 1380–1387. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.04.015>
- Pernak J., Kordala R., Markiewicz B., Walkiewicz F., Popławski M., Fabiańska A., Jankowski S., Łożyński M., (2012). Synthesis and properties of ammonium ionic liquids with cyclohexyl substituent and dissolution of cellulose. *RSC Advances*, 2, 8429–8438. <http://dx.doi.org/10.1039/C2RA21502K>
- Pervaiz M., Sain M. M., (2003). Carbon storage potential in natural fiber composites. *Resources. Conservation and Recycling*, 39, 325–340. [https://doi.org/10.1016/s0921-3449\(02\)00173-8](https://doi.org/10.1016/s0921-3449(02)00173-8)
- Petinakis E., Yu L., Edward G., Dean K., Liu H., Scully AD., (2009). Effect of matrix–particle interfacial adhesion on the mechanical properties of poly(lactic acid)/wood-flour

- micro-composites. *Journal of Polymers and the Environment*, 17, 83–94. <https://doi.org/10.1007/s10924-009-0124-0>
- Plackett D., Løgstrup Andersen T., Batsberg Pedersen W., Nielsen L., (2003). Biodegradable composites based on L-poly lactide and jute fibres. *Composites Science and Technology*, 63, 1287–1296. [https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(03\)00100-3](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(03)00100-3)
- Pluta M., (2004). Morphology and properties of poly lactide modified by thermal treatment, filling with layered silicates and plasticization. *Polymer*, 45, 8239–8251. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.09.057>
- Popa E. E., Rapa M., Popa O., Mustatea G., Popa V. I., Mitelut A. C., Popa M. E., (2017). Poly lactic Acid/Cellulose fibres based composites for food packaging applications. *Materiale Plastice*, 54, 673–677. <https://revmaterialeplastice.ro/pdf/16%20POPA%20ELISABETA%204%2017.pdf>
- Porras A., Maranon A., (2012). Development and characterization of a laminate composite material from poly lactic acid (PLA) and woven bamboo fabric. *Composites Part B: Engineering*, 43, 2782–2788. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.039>
- Pratt R.C., Lohmeijer B.G.G., Long D.A., Waymouth R.M., Hedrick J.L., (2006). Triazabicyclodecene: a simple bifunctional organocatalyst for acyl transfer and ring-opening polymerization of cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 4556–4557. <https://doi.org/10.1021/ja060662>
- Preston R. D., Nicolai E., Reed R., Millard A., (1948). An electron microscope study of cellulose in the wall of *Valonia ventricosa*. *Nature*, 162, 665–667. <https://doi.org/10.1038/162665a0>
- Puglia D., Monti M., Santulli C., Sarasini F., De Rosa I. M., Kenny J. M., (2013). Effect of alkali and silane treatments on mechanical and thermal behavior of phormium tenax fibers. *Fibers and Polymers*, 14, 423–427. <https://doi.org/10.1007/s12221-013-0423-x>
- Qin L., Qiu J., Liu M., Ding S., Shao L., Liu S., Zhang G., Zhao Y., Fu X., (2011). Mechanical and thermal properties of poly(lactic acid) composites with rice straw fiber modified by poly(butyl acrylate). *Chemical Engineering Journal*, 166, 772–778. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.039>
- Qu P., Gao Y., Feng W.G., Ping Z.L., (2010). Nanocomposites of poly (lactic acid) reinforced with cellulose nanofibrils. *Bioresources*, 5, 1811–1823. https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_05_3_1811_Qu_GW_Z_Nanocomposites_PLA_Cellulose
- Ragoubi M., (2010). Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne, Thèse

- de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy 1. http://docnum.univlorraine.fr/public/SCD_T_2010_0135_RAGOUBI.pdf
- Ragoubi M., Bienaimé D., Molina S., George B., Merlin A., (2010). Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof. *Industrial Crops and Products*, 31, 344–349. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2009.12.004>
- Ragoubi M., George B., Molina S., Bienaimé D., Merlin A., Hiver J.-M., Dahoun A., (2012). Effect of corona discharge treatment on mechanical and thermal properties of composites based on miscanthus fibres and polylactic acid or polypropylene matrix. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43, 675–685. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.12.025>
- Rahman M. M., Mallik A. K., Khan M. A., (2007). Influences of various surface pretreatments on the mechanical and degradable properties of photografted oil palm fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 3077–3086. <https://doi.org/10.1002/app.26481>
- Ramesh P., Prasad B. D., Narayana K. L. (2020). influence of montmorillonite clay content on thermal, mechanical, water absorption and biodegradability properties of treated kenaf fiber/ PLA-hybrid biocomposites. *Silicon*. <http://dx.doi.org/10.1007/s12633-020-00401-9>
- Ranganathan S., Baker W. E., Russell K. E., Whitney R. A., (1999). Peroxide-initiated grafting of maleic anhydride onto linear and branched hydrocarbons. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37, 3817–3825. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0518\(19991015\)37:20<3817::aid-pola10>3.0.co;2-v](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0518(19991015)37:20<3817::aid-pola10>3.0.co;2-v)
- Rao M. M. K., Rao M. K., Prasad R. A. V., (2010). Fabrication and testing of natural fibre composites: Vakka, sisal, bamboo and banana. *Materials & Design*, 31, 508–513. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.06.023>
- Razak N., Ibrahim N., Zainuddin N., Rayung M., Saad W., (2014). The influence of chemical surface modification of kenaf fiber using hydrogen peroxide on the mechanical properties of biodegradable kenaf fiber/poly(lactic acid) composites. *Molecules*, 19, 2957–2968. <https://doi.org/10.3390/molecules19032957>
- Reginaldo A. F-B., Wagner C. O., Chandrashekhar P. J., (2007). Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 19, 1–13. <http://dx.doi.org/10.1590/s1677-04202007000100001>
- Ren S., Sun X., Lei T., Wu Q., (2014). The effect of chemical and high-pressure homogenization treatment conditions on the morphology of cellulose nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2014, 1–11. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/582913>

- Rokbi M., Imad A., Herbelot C., Belouadah Z., (2018). Fracture toughness of random short natural fibers polyester composites. *Diffusion Foundations*, 18, 94–105. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/df.18.94>
- Rousset P., Perré P., Girard P., (2004). Modification of mass transfer properties in poplar wood (*P. robusta*) by a thermal treatment at high temperature. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 62, 113-119. <https://doi.org/10.1007/s00107-003-0459-5>
- Rowland S. P., Roberts E. J., (1972). The nature of accessible surfaces in the microstructure of cotton cellulose. *Journal of Polymer Science: Part A-1*, 10, 2447-2461. <https://doi.org/10.1002/pol.1972.150100819>
- Saba N., Jawaid M., Al-Othman O., (2017). An overview on polylactic acid, its cellulosic composites and applications. *Current Organic Synthesis*, 14, 156–170. <https://doi.org/10.2174/1570179413666160921115245>
- Saba N., Tahir P.M., Jawaid M., (2014). A review on potentiality of nano filler/natural fiber filled polymer hybrid composites. *Polymers*, 6, 2247-2273. <https://doi.org/10.3390/polym6082247>
- Saeidlou S., Huneault M. A., Li H., Park C. B., (2012). Poly (lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*, 37, 1657–1677. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>
- Sakata I., Morita M., Tsuruta N., Morita K., (1993). Activation of wood surface by corona treatment to improve adhesive bonding. *Journal of Applied Polymer Science*, 49, 1251-1258. <http://dx.doi.org/10.1002/app.1993.070490714>
- Salim M. S., Ariawan D., Ahmad Rasyid M. F., Mat Taib R., Ahmad Thirmizir M. Z., Mohd Ishak Z. A., (2020). Accelerated weathering and water absorption behavior of kenaf fiber reinforced acrylic based polyester composites. *Frontiers in Materials*, 7. <http://dx.doi.org/10.3389/fmats.2020.00026>
- Sanchez-Garcia M.D., Gimenez E., Lagaron J.M., (2008). Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. *Carbohydrate Polymers*, 71, 235–244. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.05.041>
- Santos E. B. C., Moreno C. G., Barros J. J. P., de Moura D. A., de Carvalho Fim F., Ries A., Wellen R. M. R., da Silva L. B., (2018). Effect of alkaline and hot water treatments on the structure and morphology of piassava fibers. *Materials Research*, 21, e20170365. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0365>
- Saravanakumar S. S., Kumaravel A., Nagarajan T., Moorthy I. G., (2014). Investigation of physico-chemical properties of alkali-treated prosopis juliflora fibers. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19, 309–317. <https://doi.org/10.1080/1023666x.2014.902527>

- Satyanarayana K. G., Arizaga G. G. C., Wypych F., (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. *Progress in Polymer Science*, 34, 982–1021. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002>
- Sawpan M. A., Pickering K. L., Fernyhough A., (2011). Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42, 888–895. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.03.008>
- Scallan A. M., Tigerström A. C., (1992). Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibre. *Journal of Pulp and Paper Science*, 18, 188-193.
- Sébastien F., Stéphane G., Copinet A., Coma V., (2006). Novel biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) with antifungal properties against mycotoxinogen strains. *Carbohydrate Polymers*, 65, 185-193. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.006>
- Segal L., Creely J. J., Martin A. E., Conrad C. M., (1959). An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer. *Textile Research Journal*, 29, 786-794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>
- Senthamaraikannan P., Kathiresan M., (2018). Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fiber from *Coccinia grandis*.L. *Carbohydrate Polymers*, 186, 332–343. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.01.072>
- Shalwan A., Yousif B. F., (2013). In State of Art: Mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design*, 48, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.014>
- Sheng Z., Gao J., Jin Zh., Dai H., Zheng L., Wang B., (2014). Effect of steam explosion on degumming efficiency and physicochemical characteristics of banana fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 40598–40607. <http://dx.doi.org/10.1002/app.40598>
- Shibata M., Ozawa K., Teramoto N., Yosomiya R., Takeishi H., (2003). biocomposites made from short abaca fiber and biodegradable polyesters. *Macromolecular Materials and Engineering*, 288, 35–43. <https://doi.org/10.1002/mame.200290031>
- Shih Y.-F., Huang C.-C., (2011). Polylactic acid (PLA)/banana fiber (BF) biodegradable green composites. *Journal of Polymer Research*, 18, 2335–2340. <https://doi.org/10.1007/s10965-011-9646-y>
- Shih Y.-F., Huang C.-C., Chen P.-W., (2010). Biodegradable green composites reinforced by the fiber recycling from disposable chopsticks. *Materials Science and Engineering: A*, 527, 1516–1521. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.10.024>

- Shimizu K., (1991). Chemistry of hemicelluloses, food and cellulosic chemistry, Edition D. N. S. Hon et N. Shiraishi, 177-214.
- Silva G.G., De Souza D. A., Machado J. C., Hourston D. J., (2000). Mechanical and thermal characterization of native brazilian coir fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 1197–1206. [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(20000516\)76:7<1197::aid-app23>3.0.co;2-g](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(20000516)76:7<1197::aid-app23>3.0.co;2-g)
- Siparsky G-L., Voorhees K-J., Dorgan J-R., Schilling K., (1997). Water transport in polylactic acid (PLA), PLA/ polycaprolactone copolymers, and PLA/polyethylene glycol blends. *Journal of environmental Polymer Degradation*, 5, 125–136. <https://doi.org/10.1007/BF02763656>
- Siqueira G., Bras J., Dufresne A., (2010). Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2, 728–765. <https://doi.org/10.3390/polym2040728>
- Siracusa V., Rocculi P., Romani S., Dalla Rosa M., (2008). Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 19, 634-643. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2008.07.003>
- Siro I., Plackett D., (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 17, 459–494. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>
- Sisti L., Totaro G., Vannini M., Celli A., (2018). Retting process as a pretreatment of natural fibers for the development of polymer composites. *Lignocellulosic Composite Materials*, 2, 97–135. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68696-7_2
- Sodergard A., Stolt M., (2010). Industrial production of high molecular weight poly (lactic acid). *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, 3, 27-41. <https://doi.org/10.1002/9780470649848.ch3>
- Song K. H., Obendorf S. K., (2006). Chemical and biological retting of kenaf fibers. *Textile Research Journal*, 76, 751–756. <http://dx.doi.org/10.1177/0040517506070520>
- Song Y. S., Lee J. T., Ji D. S., Kim M. W., Lee S. H., Youn J. R., (2012). Viscoelastic and thermal behavior of woven hemp fiber reinforced poly(lactic acid) composites. *Composites Part B: Engineering*, 43, 856–860. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.10.021>
- Song Z., Xiao H., Zhao Y., (2014). Hydrophobicmodified nano-cellulose fiber/PLA biodegradable composites for lowering water vapour transmission rate (WVTR) of paper. *Carbohydrate Polymers*, 111, 442-448. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.04.049>

- Spiridon I., Leluk K., Resmerita A. M., Darie R. N., (2015). Evaluation of PLA–lignin bioplastics properties before and after accelerated weathering. *Composites Part B: Engineering*, 69, 342–349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.006>
- Sreekala M. S., Kumaran M. G., Joseph S., Jacob M., (2000). Oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fiber surface modifications on the mechanical performance. *Applied Composite Materials*, 7, 295–329. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1026534006291>
- Sreekala M. S., Kumaran M. G., Thomas S., (2002). Water sorption in oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33, 763–777. [https://doi.org/10.1016/s1359-835x\(02\)00032-5](https://doi.org/10.1016/s1359-835x(02)00032-5)
- Sreenivasan V. S., Ravindran D., Manikandan V., Narayanasamy R., (2012). Influence of fibre treatments on mechanical properties of short *Sansevieria cylindrica*/polyester composites. *Materials & Design*, 37, 111–121. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.01.004>
- Stloukal P., Pekařová S., Kalendova A., Mattausch H., Laske S., Holzer C., Chitu L., Bodner S., Maier G., Slouf M., Koutny, M., (2015). Kinetics and mechanism of the biodegradation of PLA/clay nanocomposites during thermophilic phase of composting process. *Waste Management*, 42, 31–40. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.006>
- Sukyai P., Sriroth K-R., Lee B. H., Kim H. J., (2011). The effect of bacterial cellulose on the mechanical and thermal expansion properties of kenaf/polylactic acid composites. *Applied Mechanics and Materials*, 117-119, 1343–1351. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.117-119.1343>
- Summerscales J., Dissanayake N. P. J., Virk A. S., Hall W., (2010). A review of bast fibres and their composites. Part 1 – Fibres as reinforcements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 1329–1335. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.06.001>
- Sun R. C., Fang J.M., Tomkinson J., (2000). Delignification of rye straw using hydrogen peroxide. *Industrial Crops and Products*, 12, 71-83. [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(00\)00039-X](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(00)00039-X)
- Sun Y., Cheng J., (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83, 1–11. [http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524\(01\)00212-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0960-8524(01)00212-7)
- Szymańska-Chargot M., Cybulska J., Zdunek A., (2011). sensing the structural differences in cellulose from apple and bacterial cell wall materials by raman and FT-IR spectroscopy. *Sensors*, 11, 5543–5560. <https://doi.org/10.3390/s110605543>

- Tahir P. Md., Ahmed A. B., SaifulAzry S. O. A., Ahmed Z., (2011). Retting process of some bast plant fibres and its effect on fibre quality: a review. *BioResources* 6, 5260-5281.
- Tang X., Alavi S., (2011). Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers*, 85, 7–16. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.030>
- Tarchoun A. F., Trache D., Klapötke T. M., Derradji M., Bessa W., (2019). Ecofriendly isolation and characterization of microcrystalline cellulose from giant reed using various acidic media. *Cellulose*, 26, 7635-7652. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02672-x>
- Tawakkal I. S. M. A., Cran M. J., Bigger S. W., (2014). Effect of kenaf fibre loading and thymol concentration on the mechanical and thermal properties of PLA/kenaf/thymol composites. *Industrial Crops and Products*, 61, 74–83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.06.032>
- Tawakkal I. S. M. A., Talib R. A., Abdan K., Ling C. N. (2012). Mechanical and physical properties of kenaf-derived cellulose (KDC)-filled polylactic acid (PLA) composites. *Bioresources*, 7, 1643-1655. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.7.2.1643-1655>
- Tayomma T., Aht-Ong D., (2010). Natural fiber/PLA composites: mechanical properties and biodegradability by gravimetric measurement respirometric (GMR) system. *Advanced Materials Research*, 93-94, 223–226. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.93-94.223>
- Terpakova E., Kidalová L., Eštoková A., Čigášová J., Številová N. (2012). Chemical modification of hemp shives and their characterization. *Procedia Engineering*, 42, 931–941. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.486>
- Thakur V. K., Singha A. S., (2010). Natural fibres-based polymers: Part I—Mechanical analysis of Pine needles reinforced biocomposites. *Bulletin of Materials Science*, 33, 257–264. <http://dx.doi.org/10.1007/s12034-010-0040-x>
- Thakur V. K., Singha A. S., Thakur M. K., (2011). Biopolymers based green composites: mechanical, thermal and physico-chemical characterization. *Journal of Polymers and the Environment*, 20, 412–421. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-011-0389-y>
- Thakur V. K., Thakur M. K., Gupta R. K., (2014). Review: raw natural fiber-based polymer composites. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 19, 256–271. <https://doi.org/10.1080/1023666x.2014.880016>
- Thakur V. K., Thakur M. K., Yu T., and Li Y., (2015). In hand-book of sustainable polymers: Processing and Applications, vol. 857, Pan Stanford, Boca Raton, Florida.

- Thi V D., (2017). Modélisation du comportement au feu des structures en bois, Université de Lorraine, thèse de doctorat. Français. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01836201>
- Torres-Giner S., Montanes N., Fenollar O., García-Sanoguera D., Balart R., (2016). Development and optimization of renewable vinyl plastisol/wood flour composites exposed to ultraviolet radiation, *Materials and Design*, 108, 648–658. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.037>
- Tsuji H., Ikada Y., (1996). Crystallization from the melt of poly(lactide)s with different optical purities and their blends. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197, 3483–3499. <https://doi.org/10.1002/macp.1996.021971033>
- Ugarte L., Santamaria-Echart A., Mastel S., Autore M., Hillenbrand R., Corcuera M. A., Eceiza A., (2017). An alternative approach for the incorporation of cellulose nanocrystals in flexible polyurethane foams based on renewably sourced polyols. *Industrial Crops and Products*, 95, 564–573. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.011>
- Valadez-Gonzalez A., Cervantes-Uc J. M., Olayo R., Herrera-Franco P. J. (1999). Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent. *Composites Part B: Engineering*, 30, 321–331. [https://doi.org/10.1016/s1359-8368\(98\)00055-9](https://doi.org/10.1016/s1359-8368(98)00055-9)
- Van de Weyenberg I., Chi Truong T., Vangrimde B., Verpoest I., (2006). Improving the properties of UD flax fibre reinforced composites by applying an alkaline fibre treatment. *Composite part A*, 37, 1368–1376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.08.016>
- Van den Oever M. J. A., Beck B., Müssig J., (2010). Agrofibre reinforced poly (lactic acid) composites: Effect of moisture on degradation and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 1628–1635. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.011>
- Vanderghem C., Jacquet N., Danthine S., Blecker C., Paquot M., (2012). Effect of physicochemical characteristics of cellulosic substrates on enzymatic hydrolysis by means of a multi-stage process for cellobiose production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 166, 1423–1432. <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-011-9535-1>
- Varma I. K., Albertsson A.-C., Rajkhowa R., Srivastava R. K. (2005). Enzyme catalyzed synthesis of polyesters. *Progress in Polymer Science*, 30, 949–981. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.06.010>
- Vijay R., Lenin D., Singaravelu Vinod A., Sanjay M.R., Siengchin S., Jawaid M., Khan A., Parameswaranpillai J., (2019). Characterization of raw and alkali treated new natural cellulosic fibers from tridax procumbens. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 99–108. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.12.056>

- Vladkova T. G., Dineff P. D., Gospodinova D. N., (2003). Wood flour: A new filler for the rubber processing industry. II. cure characteristics and mechanical properties of NBR compounds filled with corona-treated wood flour. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 883–889. <https://doi.org/10.1002/app.13261>
- Vladkova T. G., Dineff P. D., Gospodinova D. N., Avramova, I. (2006). Wood flour: New filler for the rubber processing industry. IV. Cure characteristics and mechanical properties of natural rubber compounds filled by non-modified or corona treated wood flour. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 651–658. <https://doi.org/10.1002/app.23730>
- Wahit M. U., Akos N. I., Laftah W. A., (2012). Influence of natural fibers on the mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) and poly(ϵ -caprolactone) composites: A review. *Polymer Composites*, 33, 1045–1053. <https://doi.org/10.1002/pc.22249>
- Wang B., Panigrahi S., Tabil L., Crerar W., (2007). Pre-treatment of flax fibers for use in rotationally molded biocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 26, 447–463. <https://doi.org/10.1177/0731684406072526>
- Wang H., Hassan E.A.M., Memon H., Elagib T.H.H., AllaIdris F., (2019). Characterization of natural composites fabricated from abutilon-fiber-reinforced poly (lactic acid). *Processes*, 7, 583-595. <https://doi.org/10.3390/pr7090583>
- Wang L., Zhang Z., Chen H., Zhang S., Xiong C., (2010). Preparation and characterization of biodegradable thermoplastic Elastomers (PLCA/PLGA blends). *Journal of Polymer Research*, 17, 77–82. <https://doi.org/10.1007/s10965-009-9292-9>
- Wang Q., Ji C., Sun J., Zhu Q., Liu J., (2020). structure and properties of polylactic acid biocomposite films reinforced with cellulose nanofibrils. *Molecules* 25, 3306-3319. <https://doi.org/10.3390/molecules25143306>
- Wang W., Sain M., Cooper P. A., (2005). Hydrothermal weathering of rice hull/HDPE composites under extreme climatic conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 540–545. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.014>
- Wong S., Shanks R., Hodzic A., (2002). Properties of poly (3-hydroxybutyric acid) composites with flax fibres modified by plasticiser absorption. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, 647–655. [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(200210\)287:10<647::aid-mame647>3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1439-2054(200210)287:10<647::aid-mame647>3.0.co;2-7)
- Xia X., Liu W., Zhou L., Liu H., He S., Zhu C., (2015). Study on flax fiber toughened poly (lactic acid) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 132, 42573–42583. <https://doi.org/10.1002/app.42573>

- Xiao L., Wang B., Yang G., Gauthier M., (2012). Poly (lactic acid)-based biomaterials: Synthesis, modification and applications. *Biomedical Science, Engineering and Technology*, 247-282. <https://doi.org/10.5772/23927>
- Yadav C., Saini A., Maji P. K., (2017). Energy efficient facile extraction process of cellulose nanofibres and their dimensional characterization using light scattering techniques. *Carbohydrate Polymers*, 165, 276–284. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.049>
- Yew G. H., Mohd Yusof A. M., Mohd Ishak Z. A., Ishiaku U. S., (2005). Water absorption and enzymatic degradation of poly (lactic acid) / rice starch composites. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 488–500. <https://doi.org/10.1016/j.polyimdegradstab.2005.04.006>
- Yokoyama T., Kadla J. F., Chang H-m., (2002). Microanalytical method for the characterization of fiber components and morphology of woody plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 1040–1044. <https://doi.org/10.1021/jf011173q>
- Yorseng K., Rangappa S. M., Pulikkalparambil H., Siengchin S., Parameswaranpillai J., (2020). Accelerated weathering studies of kenaf / sisal fiber fabric reinforced fully biobased hybrid bioepoxy composites for semi-structural applications: Morphology, thermo-mechanical, water absorption behavior and surface hydrophobicity. *Construction and Building Materials*, 235, 117464. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117464>
- Yu T., Ren J., Li S., Yuan H., Li Y., (2010). Effect of fiber surface-treatments on the properties of poly(lactic acid)/ramie composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41, 499–505. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.12.006>
- Yu Z., Wang W., Dhital R., Kong F., Lin M., Mustapha A., (2019). Antimicrobial effect and toxicity of cellulose nanofibril/silver nanoparticle nanocomposites prepared by an ultraviolet irradiation method. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 180, 212-220. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.04.054>
- Yussuf A. A., Massoumi I., Hassan A., (2010). Comparison of polylactic acid/kenaf and polylactic acid/rise husk composites: the influence of the natural fibers on the mechanical, thermal and biodegradability properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 422–429. <https://doi.org/10.1007/s10924-010-0185-0>
- Zahran M. K., Rehan M. F., (2006). Grafting of acrylic acid onto flax fibers using Mn(IV)-citric acid redox system. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 3028–3036. <https://doi.org/10.1002/app.24690>
- Zaman H. U., Khan M. A., Khan R. A., Mollah, M. Z. I., Pervin S., Al-Mamun M., (2010). A comparative study between gamma and UV radiation of jute fabrics/polypropylene

- composites: effect of starch. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 29, 1930–1939. <https://doi.org/10.1177/0731684409343325>
- Zhang K., Zhang Y., Yan D., Zhang C., Nie S., (2018). Enzyme-assisted mechanical production of cellulose nanofibrils: thermal stability. *Cellulose*, 25, 5049–5061. <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-018-1928-7>
- Zhang L., Li D., Wang L., Wang T., Zhang L., Chen KD., Mao Z., (2008). Effect of steam explosion on biodegradation of lignin in wheat straw. *Bioresource Technology*, 99, 8512–8515. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.028>
- Zhang L., Lv S., Ce S., Wan L., Tan H., Yanhua Z., (2017). Effect of MAH-g-PLA on the properties of wood fiber/poly(lactic acid) composites. *Polymers*, 9, 591–605. <https://doi.org/10.3390/polym9110591>
- Zhang L., Nederberg F., Pratt R. C., Waymouth R. M., Hedrick J. L., Wade C. G., (2007). Phosphazene bases: a new category of organocatalysts for the living ring-opening polymerization of cyclic esters. *Macromolecules*, 40, 4154–4158. <https://doi.org/10.1021/ma070316s>
- Zhang M., Suo Z., Peng X., Gan N., Zhao L., Tang P., Wei X., Li H., (2020). Microcrystalline cellulose as an effective crystal growth inhibitor for the ternary ibuprofen formulation. *Carbohydrate Polymers*, 229, 115476. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115476>
- Zhang Q., Lei H., Cai H., Han X., Lin X., Qian M., Zhao Y., Huo E., Villota E-M., Mateo W., (2020). Improvement on the properties of microcrystalline cellulose/poly(lactic acid) composites by using activated biochar. *Journal of Cleaner Production*, 252, 119898. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119898>
- Zhang Q., Shi L., Nie J., Wang H., Yang D., (2012). Study on poly(lactic acid)/natural fibers composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, E526–E533. <https://doi.org/10.1002/app.36852>
- Zhang Q., Yi W., Li Z., Wang L., Cai H., (2018). Mechanical properties of rice husk biochar reinforced high density polyethylene composites. *Polymers*, 10, 286–296. <https://doi.org/10.3390/polym10030286>
- Zhao Y., Qiu J., Feng H., Zhang M., Lei L., Wu X. (2011). Improvement of tensile and thermal properties of poly(lactic acid) composites with admicellar-treated rice straw fiber. *Chemical Engineering Journal*, 173, 659–666. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.076>
- Zheng D., Zhang Y., Guo Y., Yue J., (2019). Isolation and characterization of nanocellulose with a novel shape from walnut (*Juglans regia* L.) shell agricultural waste. *Polymers*, 11, 1130–1144. <https://doi.org/10.3390/polym11071130>

Références

- Zhou Y., Fan M., Chen L., (2016). Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 101, 31–45. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.055>
- Zhou Y., Fan M., Chen L., Zhuang J., (2015). Lignocellulosic fibre mediated rubber composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 76, 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.028>