

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'Environnement

Laboratoire des sciences et techniques de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Elaboration et caractérisation de composites renforcés par des fibres ligno-cellulosiques

Présenté et soutenu publiquement le 06/09/2020 par :

M^{lle} Amira BOUCHEKRIT et M^{lle} Sabrina BENBABAALI

Composition du Jury :

Président	Mr. Abdelmalek CHERGUI	Professeur, ENP
Examinatrice	Mme. Sadjia AROUA	MCB, ENP
Encadrante	Mme Naima BELHANECHÉ	Professeur, ENP
Encadreur	Mr. Zouheyr BELOUADAH	MCB, ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'Environnement

Laboratoire des sciences et techniques de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'étude

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie de l'Environnement

Elaboration et caractérisation de composites renforcés par des fibres ligno-cellulosiques

Présenté et soutenu publiquement le 06/09/2020 par :

M^{lle} Amira BOUCHEKRIT et M^{lle} Sabrina BENBABAALI

Composition du Jury :

Président	Mr. Abdelmalek CHERGUI	Professeur, ENP
Examinatrice	Mme. Sadjia AROUA	MCB, ENP
Encadrante	Mme Naima BELHANECHÉ	Professeur, ENP
Encadreur	Mr. Zouheyr BELOUADAH	MCB, ENP

ملخص

يهدف هذا العمل إلى صنع مركبات من مادة متعدد حمض اللاكتيك PLA معززة بألياف نبتة السناغ (Lygeum Spartum) بواسطة طريقة صب المذيبات تم الحصول على هذه المركبات عن طريق تغيير كتلة من الألياف (1٪، 5٪، 10٪ و 15٪). وقد خضعت العينات المعدة لعدة تقنيات توصيف مثل التحليل الطيفي FTIR-ATR، واختبارات امتصاص الماء، وقياسات الكثافة والدراسة المجهرية. قبل ذلك، تم إجراء استخراج الألياف LS باستخدام تقنية ميكانيكية. خضعت ألياف LS لعلاج سطحي عند ثلاثة تركيزات مختلفة (1٪ و 5٪ و 10٪). هذا العلاج إزالة المكونات غير السليلوزية وخفض الماء من الألياف. العلاج ذو التركيز 5٪ من أجل نسبة ألياف تساوي 1٪ أعطى أفضل نتائج، مما أدى إلى تحسن واضح في مورفولوجيا الألياف وكذا اشتباكها بمادة متعدد حمض اللاكتيك PLA و امتصاص أقل للماء و صلابة أكبر.

كلمات دلالية: مركبات، متعدد حمض اللاكتيك، السناغ، معالجة قاعدية، اشتباك.

Abstract:

The present work aims to develop composites based on polylactic acid (PLA) reinforced with ligno-cellulosic fibers extracted from the Lygeum Spartum (LS) plant by the solvent evaporation molding method. These composites were obtained by varying the mass fractions of the fibers (1%, 5%, 10% and 15%). The prepared samples were subjected to several characterization techniques such as FTIR-ATR spectroscopy, water absorption tests, density measurements and microscopic study. Prior to this, an extraction of the LS fibers was performed using the mechanical retting technique. The LS fibers underwent an alkaline surface treatment at three different concentrations (1%, 5% and 10%). This treatment removed the non-cellulosic constituents and reduced the hydrophilicity of the fiber. The 5% treatment gave the best results, resulting in a significant improvement in the morphology and matrix/fiber adhesion of the PLA/LS composites.

Key words: composites, PLA, Lygeum Spartum, alkali treatments, adhesion.

Résumé :

Le présent travail vise à élaborer des composites à base d'acide poly lactique (PLA) renforcé par des fibres ligno-cellulosiques extraites de la plante Lygeum Spartum (LS) par la méthode de moulage par évaporation de solvant. Ces composites ont été obtenus en variant les fractions massiques des fibres (1 %, 5 %, 10 % et 15%). Les échantillons préparés ont été soumis à plusieurs techniques de caractérisation telles que la spectroscopie FTIR-ATR, les tests d'absorption d'eau, des mesures de densité et une étude microscopique. Au préalable, une extraction des fibres du LS a été effectuée par la technique du rouissage mécanique. Les fibres de LS ont subi un traitement de surface alcalin à trois concentrations différentes (1 %, 5 % et 10 %). Ce traitement a permis d'éliminer les constituants non-cellulosiques et de réduire le caractère hydrophile de la fibre. C'est le traitement à 5 % qui a donné les meilleurs résultats qui se sont traduits par une nette amélioration de la morphologie et de l'adhésion matrice/fibre des composites PLA/LS.

Mots clés : composites, PLA, Lygeum Spartum, traitement alcalin, adhésion.

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire des sciences et techniques de l'Environnement (LSTE) à l'Ecole Nationale Polytechnique sous la direction du Dr. Zouheyr BELOUADAH et du Pr. Naima BELHANECHÉ.

Nous tenons d'abord à exprimer nos reconnaissances à nos encadrateurs, Dr Zouheyr BELOUADAH et Professeur Naima BELHANECHÉ pour nous avoir confié ce travail mais également pour leurs encadrements si enrichissants, leurs conseils et leurs disponibilités.

Nous tenons aussi à remercier les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant de juger notre travail.

Nous adressons nos vifs remerciements à Zineb KAHLERRAS, Doctorante à l'ENP, qui a permis la réalisation de certains tests de caractérisation.

Nous remercions également Monsieur Belhocine, responsable du Laboratoire Chimie à CABEL, qui a permis la réalisation des essais de dureté.

Nous remercions particulièrement l'ingénieur du LSTE, Mr Mahieddine DOUADI et Mr. Reda, Ingénieur du laboratoire QHSE-GRI, qui nous furent d'une précieuse aide.

En dernier, mais pas des moindres, un grand merci à nos familles et amis. En particulier, Mr. BENBABAALI Mohamed pour sa patience, sa disponibilité et sa compréhension ainsi que notre cher ami Mr Houssef BOUZIANE, pour son soutien moral tout au long de ce semestre.

Dédicaces

Je dédie cet évènement marquant ma vie

A mes très chers parents pour leurs amour, affection et sacrifices pour leur disponibilité et compréhension et soutien que sans eux je n'aurai jamais atteint mon objectif.

A la mémoire de ma grand-mère qui nous a quitté l'année dernière.

A mes aimable frère et sœur, qui étaient toujours là pour moi

A mes chers amis : Ilham, Nihad, Hafssa, Housseem et tous les autres que j'ai toujours eux a mes côtés.

A toutes les personnes qui conte pour moi et a tous qui ont participé à la réalisation de ce modeste travail de près ou de loin.

Sabrina BENBABAALI

Je dédie ce modeste travail

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chers frères pour leur appui et leur encouragement,

A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire,

A mes amis Housseem, Khadija, Sarah et Imen qui étaient toujours là pour moi

Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infailible,

Merci d'être toujours là pour moi.

Amira BOUCHEKRIT

Table des matières

Liste des Tableaux

Liste des équations

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale12

Chapitre I :Revue bibliographique12

I. 1. Matériau composite.....15

I.1.1. Matrice15

I .1.1.1. Les thermoplastiques (TP)15

I .1.1.2. Les thermodurcissables (TD)16

I.1.1.3. Les additifs de transformation.....16

I.1.2. Renforts17

I .2. Bio-composites18

I.2.1. Matrice naturelle19

I.2.2. Le Poly acide lactique (PLA).....21

I.2.3. Performances des bio-composites23

I.2.4. Applications24

I.3. Fibres Naturelles25

I.3.1. Présentation des fibres naturelles25

I.3.2. Composition chimique.....27

I.3.3. Structure morphologique des fibres31

I.3.4. Techniques d'extraction des fibres.....32

I .3.5. Démarches de compatibilisation :36

I.3.6. Mise en œuvre des Bio-composites à base de fibre naturelles.....41

Chapitre II :Techniques de caractérisation des bio-composites43

II.1. Matériaux utilisés44

II.1.1. Le Poly acide lactique (PLA)	44
II.1.2. La plante Lygeum Spartum	44
II.1.3. Les produits chimiques.....	46
II.2. Modes opératoires	46
II.2.1. Extraction de la fibre de Lygeum Spartum.....	46
II.2.2. Traitement des fibres à la soude.....	49
II.3. Mise en œuvre des composites.....	50
II.4. Techniques de caractérisation	55
II.4.1. Spectroscopie FTIR-ATR.....	55
II.4.2. Mesure de la densité.....	55
II.4.3. Microscopie optique.....	57
II.4.4. Essai de dureté Shore D.....	57
II.4.5. Test d'absorption d'eau :.....	58
Chapitre III :Résultats et discussion	60
III.1. Analyse structurale par spectroscopie FTIR-ATR.....	61
III.1.1. Cas des fibres Lygeum Spartum.....	61
III.1.2. Cas des composites renforcés par la fibre Lygeum Spartum	63
III.2. Evolution de la densité en fonction du traitement chimique à la soude	66
III.3. Etude de l'évolution de la microstructure des bio-composites par microscopie optique	67
III.3.1. Analyse des fibres Lygeum Spartum	68
III.3.2. Analyse des composites renforcés par la fibre Lygeum Spartum	69
III.4. Essai de dureté Shore D.....	73
III.5. Etude de l'absorption d'eau des composites	74
Conclusion générale.....	79
Références bibliographiques	81

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques de quelques résines[9].....	16
Tableau 2 : composition chimique de différentes fibres naturelles [12].	30
Tableau 3: Principale propriétés physico-chimique du PLA [41].....	44
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des fibres de L.Spartum [42].	45
Tableau 5: Les codes employées pour les différents Bio-composites.	51
Tableau 6: Densités de la fibre Lygeum Spartum avant et après traitement au NaOH.....	66
Tableau 7: Valeurs de la dureté Shore D des échantillons.	73
Tableau 8:Taux d'absorption d'eau (%) des bio composites.	74
Tableau 9: Valeurs des taux d'absorption d'eau des biocomposites.....	76

Liste des équations

Équation 1: Loi de la densité des fibres.....	56
Équation 2: Loi de calcul de l'absorption d'eau des composites.	58

Liste des figures

Figure 1: Structure d'un matériau composite [6].....	15
Figure 2: Différents renforts existants [10].....	17
Figure 3: Schéma de la fabrication des composites [12].	18
Figure 4: Classification des bio-composites [14].....	19
Figure 5: Classification des polymères selon la voie d'obtention [15].	20
Figure 6 : molécules de l'acide lactique [18].	21
Figure 7 : Les trois énantiomères du Lactide [19].	21
Figure 8 : motif du PLA [19].	22
Figure 9 : Exemples d'application des bio-composites [12].	25
Figure 10: Classification des fibres [22].....	26
Figure 11: Classification des fibres ligno-cellulosiques [24].	27
Figure 12: structure chimique de la cellulose montrant l'unité de répétition de cellobiose [26].	28
Figure 13 : Structure d'un type de xyloglucane [22].....	28
Figure 14 : Structure des précurseurs de la lignine [22].....	29
Figure 15 : structure possible de la lignine [11].....	29
Figure 16 : Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique et formation d'un coude par la présence de rhamnose [22].....	30
Figure 17: Illustration des longues chaînes de cellulose reliées pour former des microfibrilles [22].	31
Figure 18 : Schéma représentatif de la structure d'une fibre naturelle [29].	32
Figure 19: Techniques de rouissage [31].....	33
Figure 20 : Rouissage à l'eau : (a) dans une rivière, (b) dans une cuve [31].....	34
Figure 21 : Rouissage au champ des fibres de lin [31].....	34
Figure 22 : (a) Extraction des fibres de sisal, (b) séchage, (c) corde des fibres de sisal [33] ...	35
Figure 23: Décortication automatisée par martelage [31].	35
Figure 24 : les différentes méthodes chimiques de modification de la surface des fibres [24].	37
Figure 25 : Schématisation du mercerisage de la fibre naturelle [37].	38
Figure 26 : Structure typique de la fibre ligno-cellulosique, (i):non traitée, (ii): après traitement alcalin [38].....	38
Figure 27 : acétylation avec et sans catalyseur acide [38].....	39
Figure 28 : Interaction du silane avec les fibres naturelles par procédé [39].	40

Figure 29 : Comptabilisation de fibres naturelles et d'une matrice polymère par anhydride maléique [22].	41
Figure 30: Schéma du procédé de moulage au contact [16].	42
Figure 31: Schématisation du procédé RTM [40].	42
Figure 32: Granulés de PLA utilisé.	44
Figure 33: La plante Lygeum Spartum [42].	45
Figure 34: Schéma récapitulatif des différentes étapes d'extraction des fibres de Lygeum Spartum.	48
Figure 35: Poudre de fibres au cours du traitement par les solutions NaOH de concentration de (a): 1 %, (b):5%, (c): 10 %.	49
Figure 36 : Lavage des fibres traitées avec l'eau distillée et mesure du pH.	49
Figure 37 : Filtration et étuvage des fibres traitées.	50
Figure 38 : Fibres traitées après étuvage.	50
Figure 39 : Plaques de référence.	52
Figure 40 : Composites renforcés par différents taux de fibres (a):1%, (b): 5%, (c): 10%, (d): 15% non traitées.	52
Figure 41 : Composites renforcés avec différents taux de fibres (a):1%, (b): 5%, (c): 10%, (d): 15% traitées par NaOH à 1% de concentration.	53
Figure 42 : Composites renforcés avec différents taux de fibres (a):1%, (b):5%, (c):10%, (d):15% traitées par NaOH à 5% de concentration.	54
Figure 43 : Composites renforcés avec différents taux de fibres (a):1%, (b): 5%, (c): 10%, (d): 15% traitées par NaOH à 10% de concentration.	54
Figure 44: Appareillage utilisé pour la spectroscopie FTIR-ATR.	55
Figure 45 : Images lors de la détermination de la densité de la fibre.	56
Figure 46 : Appareillage utilisé pour la caractérisation par microscopie optique.	57
Figure 47: Illustration du Duromètre utilisé.	58
Figure 48 : Echantillons de Bio-composites avant étuvage.	58
Figure 49: les échantillons de bio-composites immergés dans les béciers d'eau distillée.	59
Figure 50: Spectres FTIR-ATR des fibres non traitées et traitées.	61
Figure 51: Spectres FTIR- ATR des composites renforcés par 1% de fibres pour différentes concentrations de NaOH.	63
Figure 52 : Spectres FTIR-ATR des composites renforcés par 5% de fibres pour différentes concentrations de NaOH.	64

Figure 53 : Spectres FTIR-ATR des composites renforcés par 10% de fibres pour différentes concentrations de NaOH.....	64
Figure 54 : zoom de la région 750- 1800 cm^{-1} à étudier.....	65
Figure 55 : Variation de la densité des fibres en fonction de la concentration du traitement la soude.....	67
Figure 56: Images optiques des fibres (a) : non traitées, (b) : T1, (c) : T5, (d) : T10 avec objectif X4.	69
Figure 57: Image optique du PLA seul.....	70
Figure 58: Images optiques montrant la variation de la taille des sphérulites des bio composites à R=1 % et (a) : non traitées, (b) :T1, (c) : T5, (d) : T10 avec objectif X4.	70
Figure 59: Images optiques montrant la variation de la taille des sphérulites des bio composites à R=5% et (a) : non traitées, (b) :T1, (c) : T5, (d) : T10 avec objectif X4.	71
Figure 60: Images optiques des bio composites à R=10% et (a) : non traitées, (b) : T1, (c) : T5, (d) : T10 avec objectif x4 montrant la différence de répartition des fibres.	72
Figure 61: : Variation de la dureté shore D en fonction du taux de fibre pour différents traitements chimiques.	73
Figure 62: Courbes d'absorption d'eau des bio-composites à différents taux de fibres (a) : 1%, (b) : 5%, (c) : 10%, (d) : 15%.....	75

Liste des abréviations

D	Densité
DP	Degré de Polymérisation
E	Module de Young
FTIR-ATR	Spectroscopie infra-rouge à transformé de Fourier en mode réflexion total atténuée
HM	Haut Module
HR	Haute Résistance
HT	Haute Ténacité
L/d	Facteur de forme avec L: longueur, d: diamètre
LS	Lygeum Spartum
m₀	La masse initiale de l'échantillon
m_t	La masse de l'échantillon à l'instant t après immersion.
PHA	Polyhydroxyalkanoates
PHAs	Polyhydroxyalcanoates
PLA	Acide Poly Lactique
R(%)	Taux de fibre
RTM	Technique de Moulage par Transfert de Résine
T(%)	Concentration de la solution alcaline NaOH
TD	Thermodurcissable
TP	Thermoplastique
T_f	Température de fusion
W_A	Taux d'absorption d'eau
σ_t^R	Contrainte à la traction
P	Masse volumique

Introduction générale

En 2020, la production mondiale des matières plastique a atteint 400 millions de tonnes, et celle enregistrée en 2000 représente plus que la moitié de la quantité fabriquée depuis l'apparition de cette industrie (environ 56%), selon les chiffres communiqués par l'Atlas du plastique 2020. Cette forte augmentation se traduit par l'expansion de l'industrie du plastique dans tous les secteurs (construction, emballages, automobile, bâtiment...) [1].

La majeure partie des produits fabriqués est à usage unique et jetée au bout d'un mois au maximum. De par sa nature et, d'après différentes études menées, la dégradation du plastique peut atteindre mille ans et dégage d'importantes quantités de gaz à effet de serre tels que le méthane et l'éthylène, engendrant ainsi de sérieux problèmes à l'homme et à l'environnement [2]. Le recyclage pourrait remédier à ce problème mais étant soumis à de strictes normes, la quantité de plastique recyclée est beaucoup plus faible que celle fabriquée.

Malgré toutes les pressions que subit l'industrie du plastique, son activité ne cesse d'augmenter. La solution est donc de trouver une alternative pour remplacer le plastique synthétique par un autre tout aussi performant mais plus écologique, facilement accessible et moins cher.

Plusieurs recherches ont été mises au point montrant la possibilité d'adopter "des polymères biodégradable et biosourcés", tel que l'acide polylactique (PLA) issu de l'amidon, ou issus de ressources fossiles telles que le polyprolactone (PCL).

Pour plusieurs applications, les polymères sont renforcés par des fibres synthétiques. Les plus utilisées sont les fibres de verre pour leur disponibilité et leur faible cout. Cependant, en raison de leur impacts négatifs, les chercheurs ont adopté la même approche de substituer ce type de renfort par un autre naturel et écologique tels que les fibres de bambou, d'alfa, de coton,...

Or, l'adhésion entre la matrice et la fibre est un problème souvent rencontré dans l'élaboration des matériaux composites du fait que la matrice a tendance à être hydrophobe et que les fibres naturelles soient hydrophiles par cause de la présence de composés hydrophiles tels que la cellulose et l'hémicellulose.

Plusieurs travaux ont déjà étudié la modification de la surface de la fibre afin d'améliorer l'adhésion et diminuer l'absorption d'eau comme le traitement alcalin ou le traitement plasma et il a été confirmé qu'un traitement approprié améliore les propriétés mécaniques des fibres et donc la qualité du composite [3].

Depuis quelques années, de nombreux secteurs ont intégrés ces nouveaux matériaux dans la conception de leurs produits (automobile, médical, sport...). Dans le secteur automobile et aéronautique, l'enjeu principal est de fabriquer des structures plus légères consommant moins de carburant. Pour les produits d'emballage, l'avantage principal d'adopter ces composites est qu'après consommation, ces derniers seront broyés et se dégraderont plus rapidement. De plus les produits à base de polymères thermoplastiques peuvent être recyclés après broyage [4].

Ce travail est une étude exploratoire d'un composite à base de PLA, polymère biosourcé et biodégradable, renforcé par une fibre naturelle assez récente dite Lygeum Spartum. Ce bio composite peut être qualifié comme composite 100% écologique.

Ce manuscrit s'articule autour de 3 chapitres.

Le premier chapitre est une étude bibliographie, dont la première partie aborde les différents types de matrices existantes ainsi que les divers renforts possibles, la deuxième partie parle des fibres naturelles (composition chimique, structure...) et des bio-composites.

Le deuxième chapitre explique la méthodologie adoptée pour l'élaboration de nos matériaux composites, en citant le matériel et produits utilisés ainsi que le protocole suivi.

Le troisième chapitre a été consacré à la présentation et la discussion des résultats des différentes caractérisations.

Enfin, une conclusion générale est donnée.

Chapitre I :

Revue bibliographique.

La première partie de ce chapitre est consacrée aux matériaux composites et particulièrement à ceux élaborés à partir de ressources renouvelables. On parle alors de bio-composites. L'élaboration de ces derniers nécessite la combinaison de plusieurs paramètres. En effet, le choix des éléments constitutifs, des techniques utilisées pour comptabiliser leurs interfaces, ainsi que les procédés de mise en œuvre vont directement influencer les propriétés du matériau obtenu. La deuxième partie a donc pour objet de traiter ces trois aspects.

I. 1. Matériau composite

Par définition, un composite est un matériau structural composé de deux constituants ou plus, combinés à un niveau macroscopique, et non solubles l'un dans l'autre. Il se compose généralement de deux phases : la première est dite matrice (figure 1). Son rôle est de lier les renforts, elle peut être de nature métallique, céramique ou polymère. La deuxième est la phase renfort qui assure la tenue mécanique. Elle peut être sous forme de fibres, feuilles ou particules incorporées dans la phase matrice [5].

Les propriétés mécaniques de l'interface entre fibres et matrice sont très importantes dans la réalisation d'une structure composite.

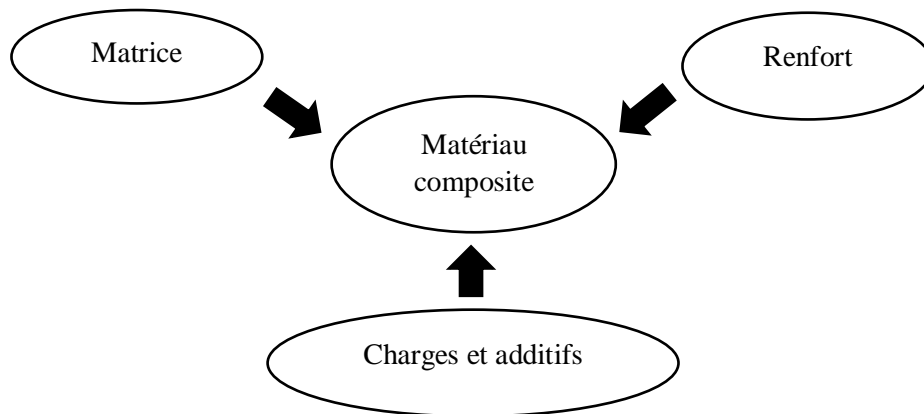


Figure 1: Structure d'un matériau composite [6].

I.1.1. Matrice

La matrice a essentiellement pour rôle d'assurer la cohésion et l'orientation des fibres, elle permet aussi de transmettre aux fibres les contraintes mécaniques et de les protéger contre les agressions extérieures.

Dans la majorité des cas, la matrice constituant le composite est une résine polymère de masse volumique faible. On distingue deux grandes familles de résines : les thermoplastiques et les thermodurcissables [6, 7].

I.1.1.1. Les thermoplastiques (TP)

Ce sont des chaînes polymères reliées entre elles par de faibles liaisons et formant un réseau bidimensionnel cristallin. Sous l'action de la chaleur, les résines thermoplastiques deviennent pâteuses, permettant leur mise en forme, et se consolident au cours du refroidissement. Il se

produit une altération assez rapide des propriétés de la matière sous l'effet répété des élévations de température. Les polychlorures de vinyle (PVC), les polyéthylènes et polypropylène sont quelques exemples de ces résines thermoplastiques recyclables et thermoréversibles [7].

I .1.1.2. Les thermodurcissables (TD)

Ces résines ont des propriétés mécaniques élevées. La matière a une structure tridimensionnelle stable qui lui interdit une nouvelle mise en œuvre. Elle est difficilement recyclable. Les matériaux ayant une masse volumique faible sont les plus performants. Les résines polyesters insaturées, les résines époxy et les résines de condensation sont des exemples de résines thermodurcissables. L'utilisation de ces résines est majoritaire dans le domaine aéronautique [8].

Les TP sont généralement utilisés à des températures inférieures à 100°C alors qu'on s'intéresse aux TD pour les températures d'emploi supérieures à 100°C mais inférieures à 200°C.

Le tableau 1 résume les propriétés de quelques résines thermoplastiques et thermodurcissables :

Tableau 1 : Caractéristiques de quelques résines[9].

	Résines	T _f (°C)	ρ (g/cm ³)	σ _t ^R (MPa)	E (GPa)
TP	Polypropylènes	900	1,2	20 – 35	1,1 – 1,4
	Polyamides	65 – 100	1,14	60 – 85	1,2 – 2,5
TD	Epoxydes	290	1,1 -1,5	60 -80	3 – 5
	Phénoliques	120	1,20	40	3 – 5
	Polyesters	60 – 100	1,14	50 – 85	2,8 – 3,6

On distingue aussi les élastomères qui ont une structure intermédiaire entre les thermoplastiques et les thermodurcissables. Ils peuvent se déformer d'une manière importante sous l'effet des contraintes.

I.1.1.3. Les additifs de transformation

Des charges sont incorporées dans la matrice afin de renforcer les propriétés mécaniques. D'autres sont utilisées pour diminuer le prix de revient de la matière ou pour apporter une propriété particulière telle que le poids ou l'effet visuel. Des additifs de type plastifiants, stabilisants ou colorants sont largement utilisés à des pourcentages faibles lors de la conception des matériaux composites [8].

I.1.2. Renforts

Les renforts sont les éléments qui permettent d'accroître les propriétés mécaniques dans les matériaux composites telles que la rigidité, la résistance à la rupture et la dureté. Ils procurent aussi de bonnes propriétés physiques tels les comportements au feu et la tenue en température, des propriétés électriques ou chimiques suivant les applications. On distingue différentes catégories que l'on classe selon leur nature comme le montre la figure 2 [7, 10].

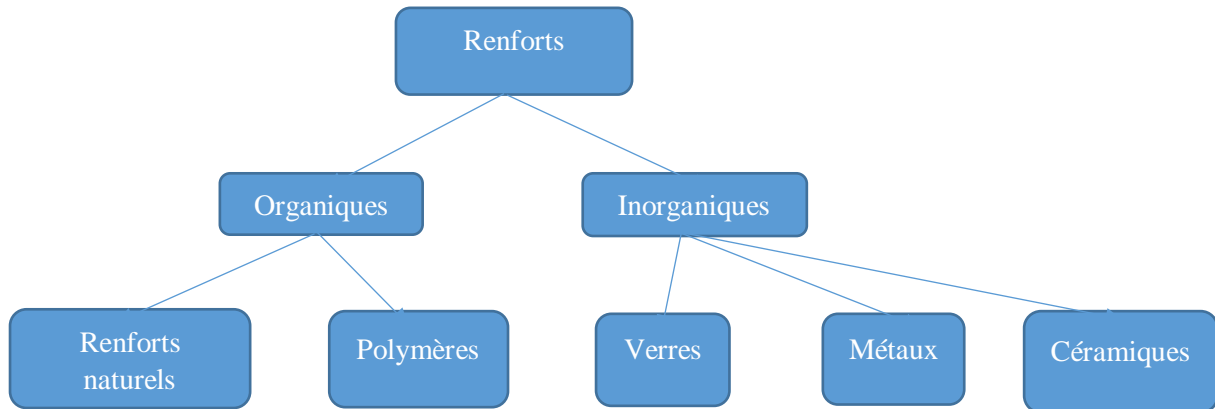


Figure 2: Différents renforts existants [10].

Il existe plusieurs types de fibres dans le marché tels que :

- Les fibres de verre : les plus utilisées dans les matériaux composites en raison de leurs propriétés mécaniques intéressantes et d'autres caractéristiques générales telles qu'une bonne résistance chimique et hautes propriétés électriques. On distingue plusieurs types de verres suivant leurs compositions [7].
- Les fibres de carbone : deux types de fibres sont présents. Les fibres HR (Haute résistance) et HT (Haute ténacité) sont obtenues après une phase de carbonisation. Les fibres HM (Haut Module) apparaissent après une graphitisation. Ces fibres possèdent d'excellentes propriétés en traction ainsi qu'une bonne conduction de la chaleur et de l'électricité [10].
- Autres fibres : on identifie les fibres d'aramide qui ont un comportement semblable à celui des métaux avec de bonnes propriétés de rupture en traction et une faible densité. Les fibres céramiques, d'autre part, sont destinées à des applications mécaniques hautes températures. Suivant la nature des métaux, les fibres métalliques se distinguent par leurs propriétés électriques et thermiques [10].

Les matériaux composites sont classés selon différents critères : à savoir, la taille des particules de renfort, le type de matrice (céramique, organique ou métallique) et le marché (composite de grande diffusion ou de hautes performances). Ce dernier critère donne lieu à une classe particulière de composites définie ci-après [11].

I .2. Bio-composites

Les bio-composites sont une nouvelle classe de matériaux qui s'inscrivent dans le concept chimie verte ou chimie durable. Les bio-composites ou éco-composites sont des matériaux où au moins une des phases provient d'une origine biologique ou d'une source renouvelable, comme le montre la figure 3 [12].

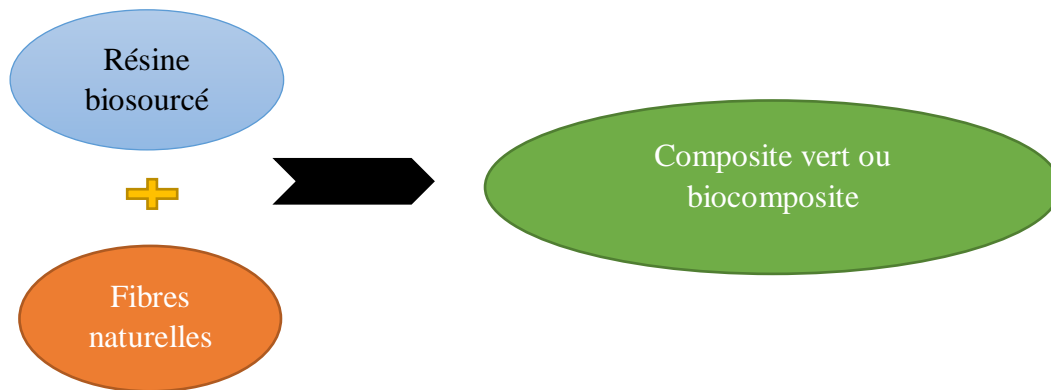


Figure 3: Schéma de la fabrication des composites [12].

On peut distinguer 3 catégories de bio-composites :

- Bio-composites à matrice naturelle et renfort synthétique ;
- Bio-composites à renfort naturel et matrice synthétique ;
- Bio-composites à renfort et matrice naturels

Ce dernier type de matériaux est entièrement respectueux de l'environnement. Il permet de s'affranchir de l'utilisation des énergies fossiles grâce à son caractère biodégradable. La figure 4 résume la classification des bio-composites [13].

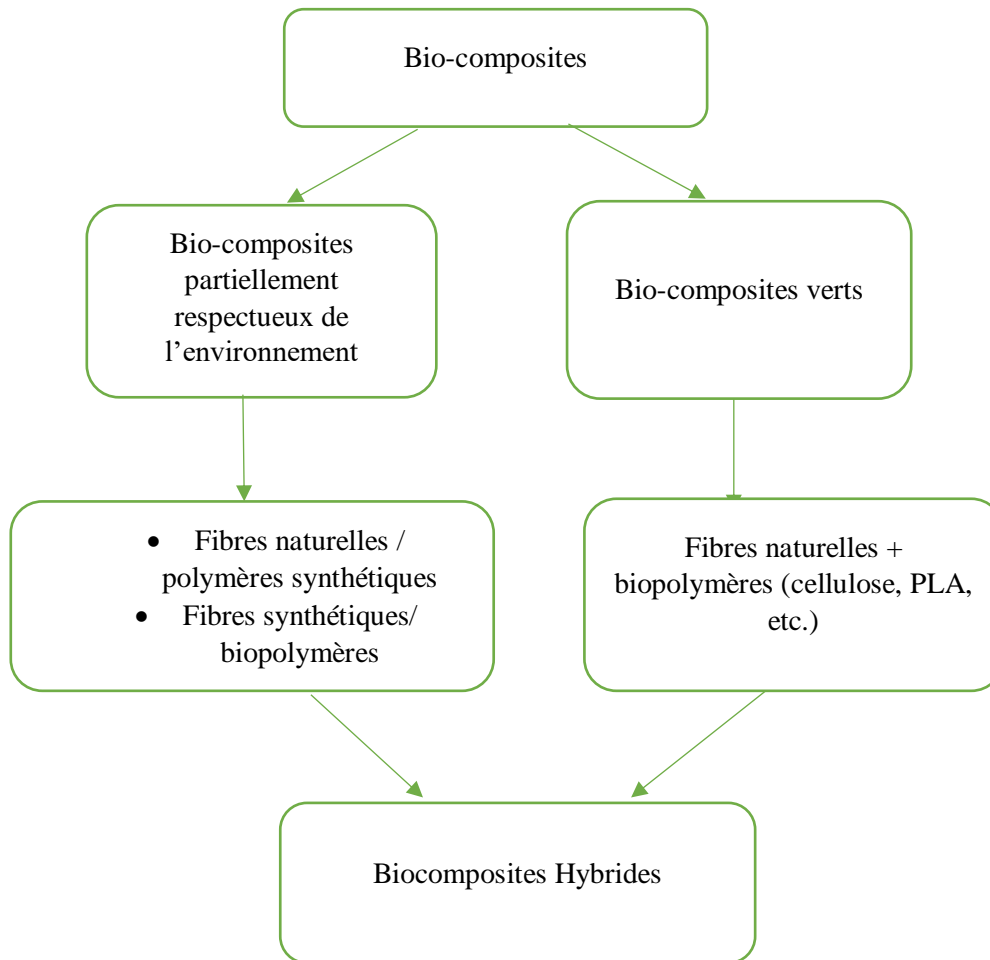


Figure 4: Classification des bio-composites [14].

I.2.1. Matrice naturelle

La production des matériaux et produits chimiques à partir de matières premières bio-basées devrait passer de 12% en 2010 à environ 18% en 2020 et 25% en 2030. Les attentes sont que l'industrie chimique mondiale de 1,5 trillion de dollars puisse éventuellement être basée sur des énergies renouvelables. Ces matériaux se définissent alors comme tout polymère synthétisé par des micro-organismes ou dont le monomère est issu d'une source renouvelable [14].

Le schéma de la figure 5 montre les différentes voies d'obtention des bio-polymères.

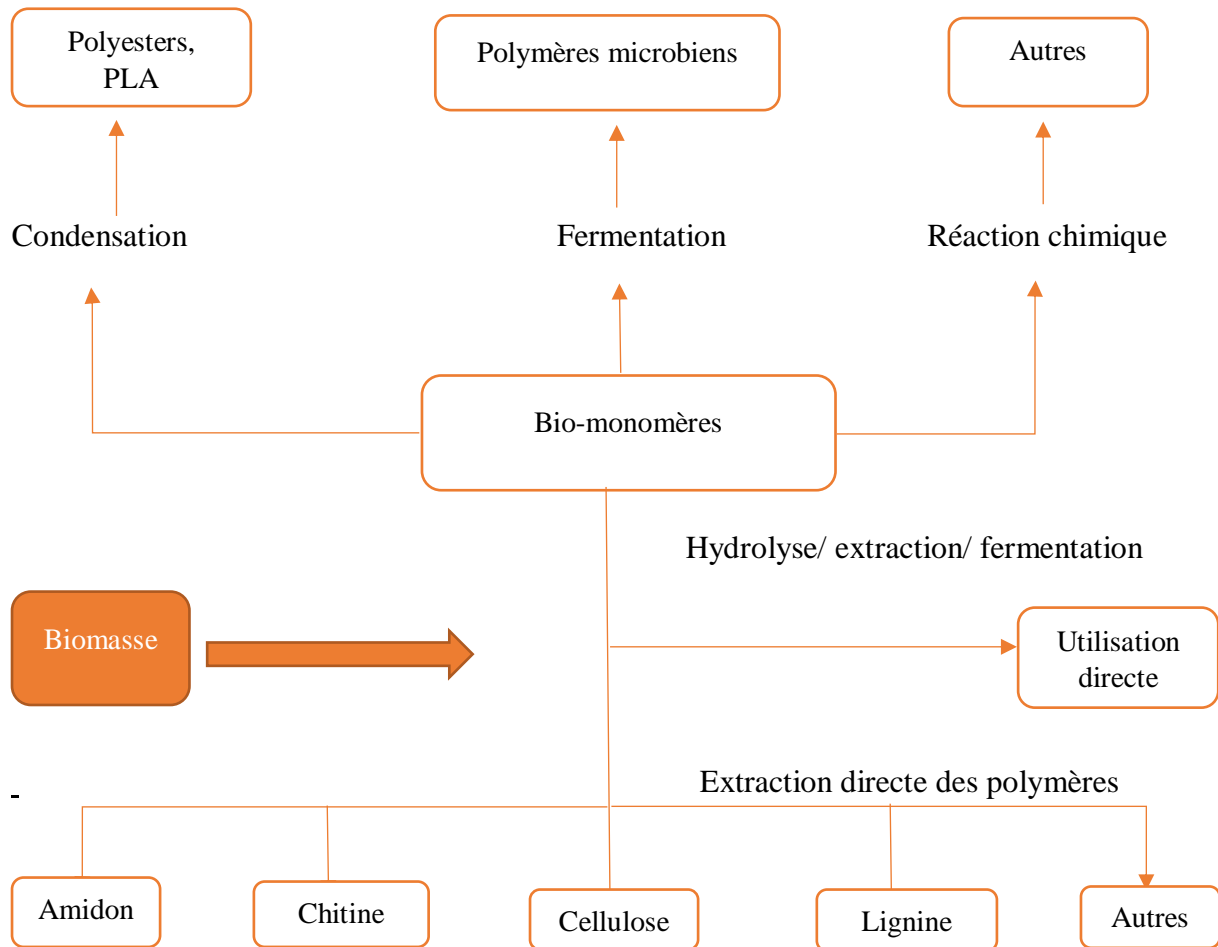


Figure 5: Classification des polymères selon la voie d'obtention [15].

La classification selon la source du polymère est souvent rencontrée dans la littérature, par conséquent les biopolymères se diviseraient en 3 catégories :

- I. Biopolymères naturels : à titre d'exemples les protéines, le collagène et l'amidon.
- II. Biopolymères microbiens : synthétisés par des micro-organismes à partir de différentes sources de sucre. Le polymère le plus répandu est le polyhydroxyalkanoates (PHA).
- III. Biopolymères synthétisés : la plupart des biopolymères commercialisés sont des polymères synthétiques. Le monomère, issu de la biomasse, est soumis à une réaction de polymérisation par les procédés classiques. Le polyacide lactique (PLA) est le polymère phare de cette catégorie) [16].

Par ailleurs, il existe des résines issues d'huile végétales qui sont aussi classées parmi les biopolymères. Néanmoins, leur production nécessite la présence de catalyseurs ou d'agents de réticulation tels que les anhydrides. Cela peut affecter le caractère « bio » du composite. Les

matrices bio-thermoplastiques les plus rencontrées dans la littérature sont le PLA, l'amidon et les polyhydroxyalcanoates PHAs [17].

I.2.2. Le Poly acide lactique (PLA)

Le PLA est un polyester aliphatique linéaire thermoplastique. L'acide lactique est une molécule chirale, qui possède deux formes énantiomères, D et L et des propriétés chimiques intrinsèques similaires mais des configurations différentes (figure 6).

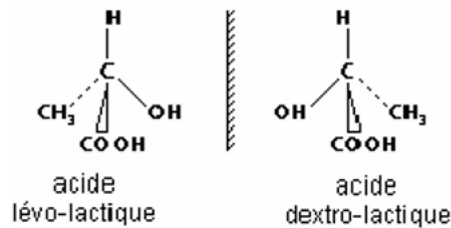


Figure 6 : molécules de l'acide lactique [18].

Son monomère, l'acide lactique, peut être trouvé dans le métabolisme anaérobie des glucides de tous les organismes vivants comme étant le produit final. Il est issu soit de la fermentation des amidons de maïs, de betterave ou de pomme de terre, soit de procédés chimiques. On distingue trois types, suivant les isomères de lactide (figure 7):

- Le poly (L-lactide) (PLLA) : caractérisé par une forte résistance en traction et un module élastique élevé, mais par un temps de dégradation in vivo supérieur à 2 ans.
- Le poly (DL-lactide) (PDLLA) : caractérisé par une faible résistance en traction, et se dégrade plus rapidement in vivo que le PLLA entre 12 et 16 mois.
- Le copolymère d'acide poly (L-lactique-co-D, L-lactique) : ce polymère est composé de 70% d'acide poly (L-lactique) et de 30% de mélange racémique acide poly (D, L-lactique)[18].

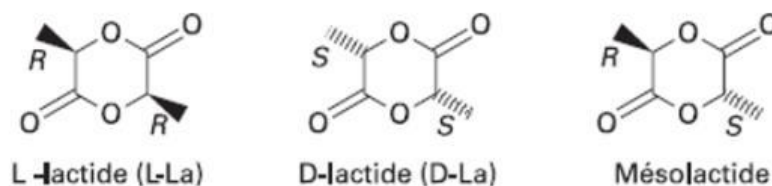


Figure 7 : Les trois énantiomères du Lactide [19].

I.2.2.1. Les voies d'élaboration du poly acide lactique

La synthèse du PLA se fait par deux voies principales :

a) La synthèse par polycondensation de l'acide lactique :

C'est une polycondensation directe de l'acide lactique (figure 8). La synthèse se fait suivant des réactions de longue durée et à hautes températures.

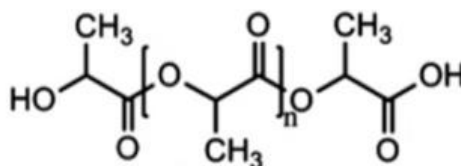


Figure 8 : motif du PLA [19].

b) La synthèse par ouverture du cycle du lactide :

Elle offre l'avantage d'un contrôle précis de la structure chimique du polymère et permet surtout d'obtenir des masses molaires élevées.

Par conséquent, les principales limites que connaît le PLA sont sa fragilité et sa faible dureté (élongation à la rupture inférieure à 10%) [18].

I.2.2.2. La dégradation du poly acide lactique

Il s'agit de la dégradation hydrolytique dans un fluide biologique. Elle dépend étroitement du caractère semi-cristallin des polyesters. On considère dans un premier temps un polyester semi-cristallin. Sa dégradation se fait de la manière suivante : l'eau diffuse au sein du matériau à travers la phase amorphe. Suivant les conditions environnementales et en présence d'eau, les liaisons ester s'hydrolysent et la taille des chaînes polymères diminue. Si l'on considère maintenant un polyester totalement amorphe, la diffusion de l'eau au sein du matériau se fait plus rapidement puisque la pénétration se fait via la phase amorphe. Le taux de cristallinité est donc un élément déterminant dans la vitesse de dégradation[18].

I.2.3. Performances des bio-composites

Les propriétés de bio-composites dépendent de plusieurs paramètres, voire du type de la matrice, des fibres utilisées comme renfort ainsi que des techniques de traitement pour leur fabrication. En effet, les fibres naturelles constituent la base des bio-composites ; leur orientation, dispersion et facteur de forme vont gouverner le comportement du composite lors des différentes applications. De plus, les fibres sont incompatibles avec le caractère hydrophobe des polymères, ce qui va impliquer des problèmes d'adhérence interfaciale qu'il faut absolument prendre en compte lors de l'élaboration. Il s'agit d'un inconvénient majeur des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles [12].

Parmi les facteurs qui affectent les performances des bio-composites, parmi eux :

L'architecture de la fibre

L'architecture de la fibre englobe la géométrie, l'orientation, et la dispersion des fibres. Le facteur de géométrie des fibres dépend de la technique d'extraction et du procédé de mise en œuvre. Les particules ou renforts ont tendance à se regrouper et s'agglomérer ce qui crée des défauts. L'orientation va générer une anisotropie qui détermine des axes forts pour le matériau, selon lesquels les fibres seront sollicitées longitudinalement (direction la plus résistante de la fibre). Enfin, une bonne dispersion des fibres assure un mélange homogène et une augmentation du module d'élasticité et de l'élongation à la rupture supérieure à 10% [20].

Le taux du renfort

La rigidité d'un composite s'améliore avec l'augmentation du taux de renforts. Cependant, une grande quantité rend l'adhésion difficile et diminue les performances du composite. Des recherches ont montré, qu'à partir d'un pourcentage de fibres supérieur à 50%, le matériau devient granuleux avec des ruptures à la surface [20].

La morphologie du renfort

La taille du renfort a une influence sur le procédé de fabrication ainsi que les propriétés mécaniques du matériau. Le facteur de forme (L/d) où L est la longueur de la fibre et d est son diamètre, est le paramètre le plus important. Des études ont montré que pour des facteurs de forme (<10), calculé pour 1000 fibres minimum, les renforts se comportent comme des charges. Dans le cas contraire, le renfort confère de meilleures propriétés mécaniques [20].

I.2.4. Applications

Les matériaux composites présentent une alternative aux matériaux synthétiques nocifs permettant de contrôler les problèmes liés à la pollution. En outre, leur légèreté, biodégradabilité, faible coût ainsi que leur faible consommation d'énergie leur permettent d'être ciblés par plusieurs secteurs d'application, qui ne nécessitent pas une grande résistance mécanique, mais plutôt, une réduction des coûts d'achat et d'entretien (figure 9). On peut citer [12, 21] :

- L'automobile (à titre d'exemple, les panneaux séparant le moteur et les compartiments passager).
- Le matériel sportif.
- Les composants électriques.
- La construction (les panneaux de portes et plafonds).
- Le matériel médical (matériel de fixation osseuse, sutures internes, microsphères pour les médicaments et le génie tissulaire).
- Les emballages, les textiles, l'horticulture.



Figure 9 : Exemples d'application des bio-composites [12].

Cependant, plusieurs difficultés sont rencontrées en essayant d'assurer une utilisation optimale des bio-composites. Les problèmes liés à l'interface fibre-matrice, la dispersion et l'orientation des fibres, la grande variabilité de ces dernières, suscitent beaucoup d'intérêt de la part des scientifiques [21].

I.3. Fibres Naturelles

I.3.1. Présentation des fibres naturelles

Au cours de la dernière décennie, les matériaux composites renforcés par des fibres naturelles attirent de plus en plus les chercheurs et les industries [22].

Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement ou comme charges comme illustré dans la figure 10 :

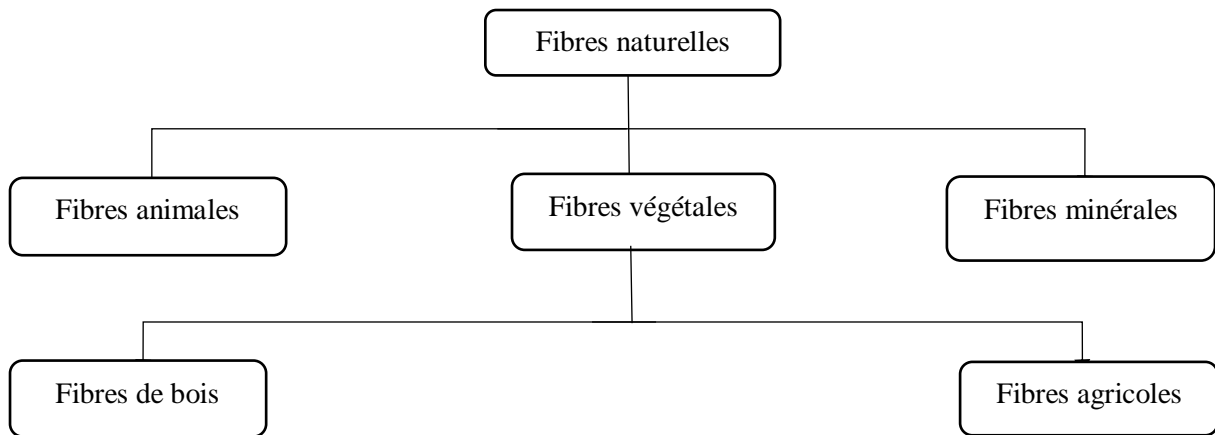


Figure 10: Classification des fibres [22].

Les propriétés des fibres naturelles varient considérablement en fonction de la composition et de la structure chimique qui se rapporte à plusieurs paramètres tels que les conditions de croissance, le temps de récolte, la méthode d'extraction et les procédés de traitement et de stockage [23].

Les fibres animales sont principalement constituées de protéines. Les fibres minérales (telles que l'amiante, silice) sont nocives pour la santé et leur utilisation est interdite dans de nombreux pays [23].

En fonction de leur origine, les fibres végétales se subdivisent en deux catégories :

- i. Fibres ligneuses, issues du bois, elles confèrent aux composites de bonnes propriétés mécaniques. Toutefois, leur utilisation cause le phénomène de déforestation, ce qui est contradictoire au concept de la bio-conception.
- ii. Fibres non ligneuses, issues de plantes herbacées, suivant l'organe de la plante duquel elles sont extraites, on peut distinguer : fibres de feuilles, racines, tiges, graines, fruit, etc.

La classification des fibres ligno-cellulosiques est schématisée dans la figure 11:

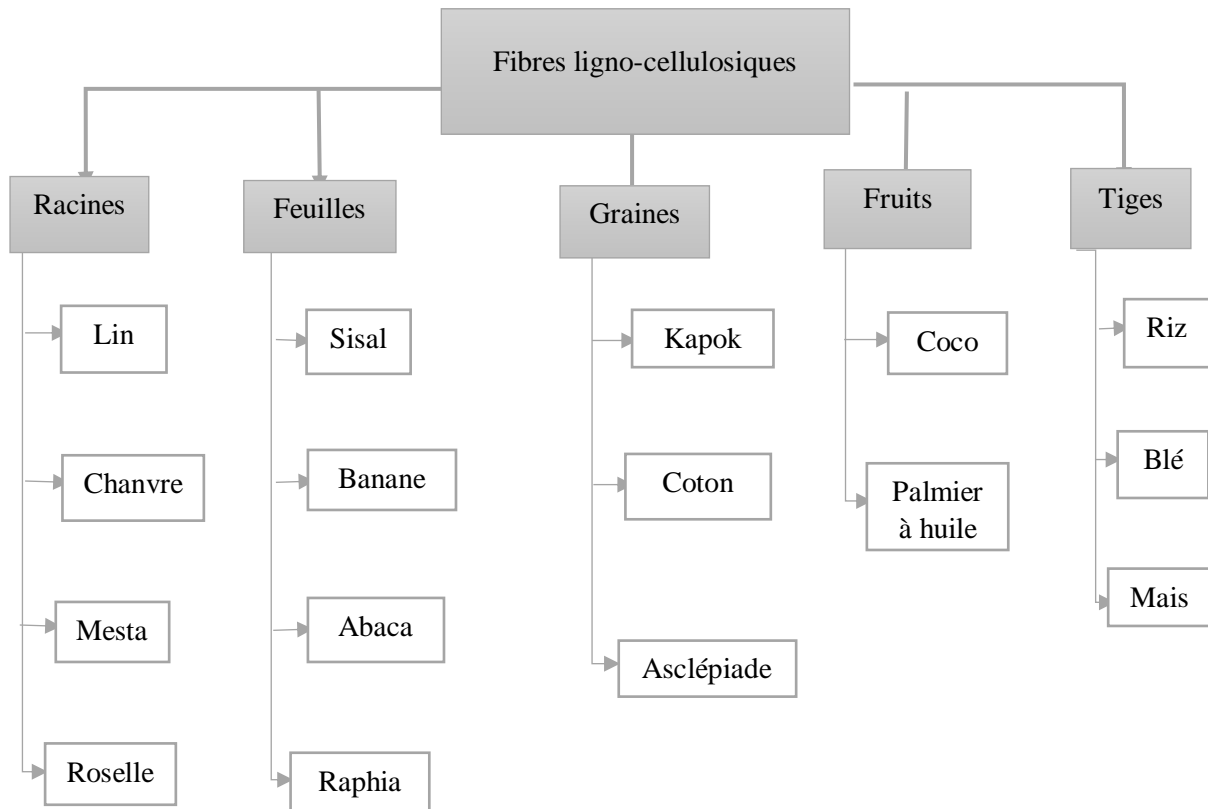


Figure 11: Classification des fibres ligno-cellulosiques [24].

I.3.2. Composition chimique

Les fibres naturelles se composent essentiellement de la cellulose, la lignine et l'hémicellulose. La cellulose et les hémicelluloses forment le groupe des holocelluloses. La pectine, les pigments et les extractibles peuvent aussi être présents en faibles proportions. La composition dépend de la condition de croissance, de l'âge du végétal, des conditions climatiques ainsi que la nature des fibres [25].

I .3.2.1. La cellulose

Considérée comme le polymère renouvelable le plus abondant sur terre, ce matériau structurel est naturellement présent sous forme de microfibrilles liées ensemble pour former des fibres de cellulose. Elle est bio-synthétisée par un certain nombre d'organismes vivants au sein des cellules végétales. Le degré de polymérisation (DP) est d'environ 10 000, il varie selon l'espèce. C'est une macromolécule linéaire qui peut avoir une structure amorphe ou cristalline, composée d'unités de β -D-glucopyranose liées entre elles par des liaisons glycosidiques de type β -(1,4)

comme schématisé dans la figure 12. Chaque monomère possède 3 groupements hydroxyles. Il est donc évident que ces groupes hydroxyles et leur capacité à former des liaisons hydrogènes jouent un rôle majeur pour la cristallinité et les propriétés physiques de la cellulose [26].

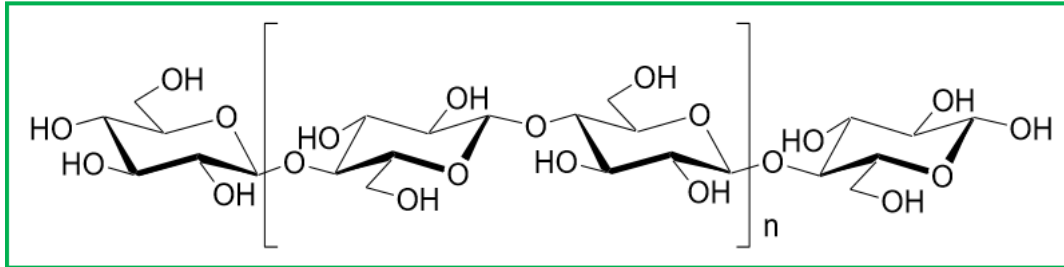


Figure 12: structure chimique de la cellulose montrant l'unité de répétition de cellobiose [26].

I .3.2.2. Les hémicelluloses

Les molécules sont plus courtes avec un degré de polymérisation (DP) de 150 à 200. Elles comprennent un groupe de polysaccharides composés d'une combinaison de cycles à 5 et 6 carbones. Elles sont composées de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques. L'hémicellulose présente un degré considérable de branchements contenant des groupes latéraux à l'origine de sa nature non-cristalline. Elle est très hydrophile, soluble en milieu alcalin, et facilement hydrolysable dans les acides. La classe d'hémicellulose; la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes (figure 13). Ils sont constitués d'une chaîne de glucose et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fucose [22, 27].

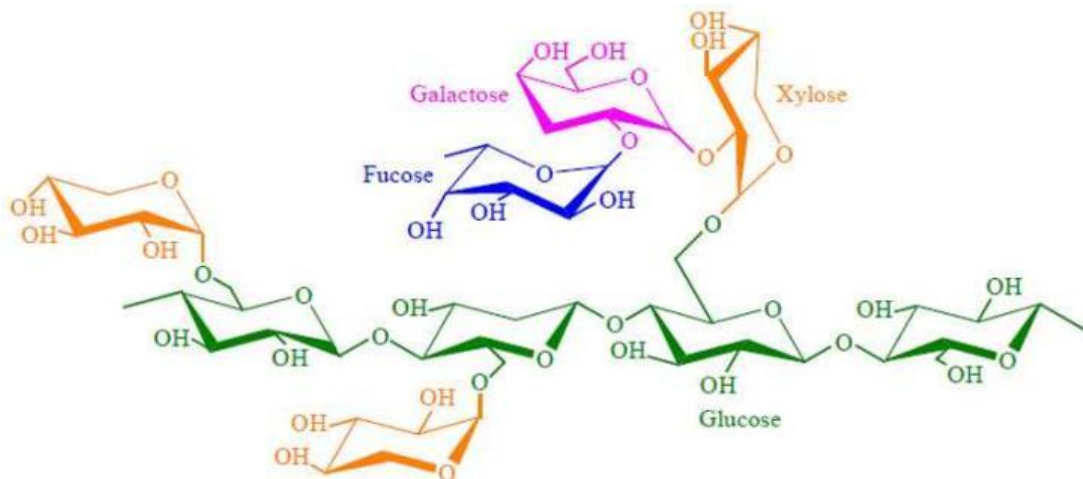


Figure 13 : Structure d'un type de xyloglucane [22].

I .3.2.3. La lignine

Elle représente le polymère naturel le plus abondant sur terre, un constituant poly phénolique représentant 18- 35 % de la biomasse par poids. C'est un élément crucial pour la conduction de l'eau, participe à la rigidité structurale des parois cellulaires et protège les plantes contre l'attaque des organismes pathogènes. Les unités primaires constituant la lignine sont l'alcool coniférylique, l'alcool sinapylique et l'alcool p-coumarylique (figure 14). Au cours du processus de lignification, des phénoloxydases végétales interviennent et permettent la polymérisation des différentes unités élémentaires. La lignine n'est pas hydrolysée par les acides, mais est soluble à chaud dans la soude et est totalement hydrophobe [22, 28].

Une structure possible est représentée dans la figure 15.

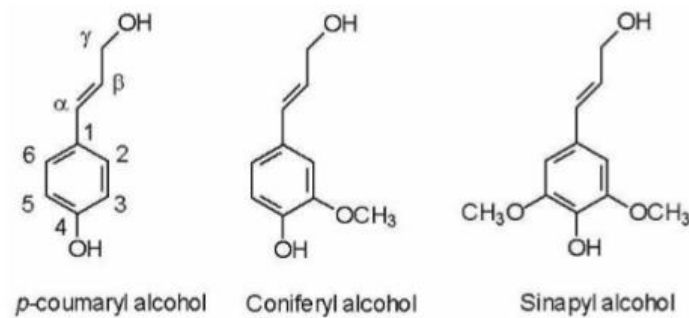


Figure 14 : Structure des précurseurs de la lignine [22].

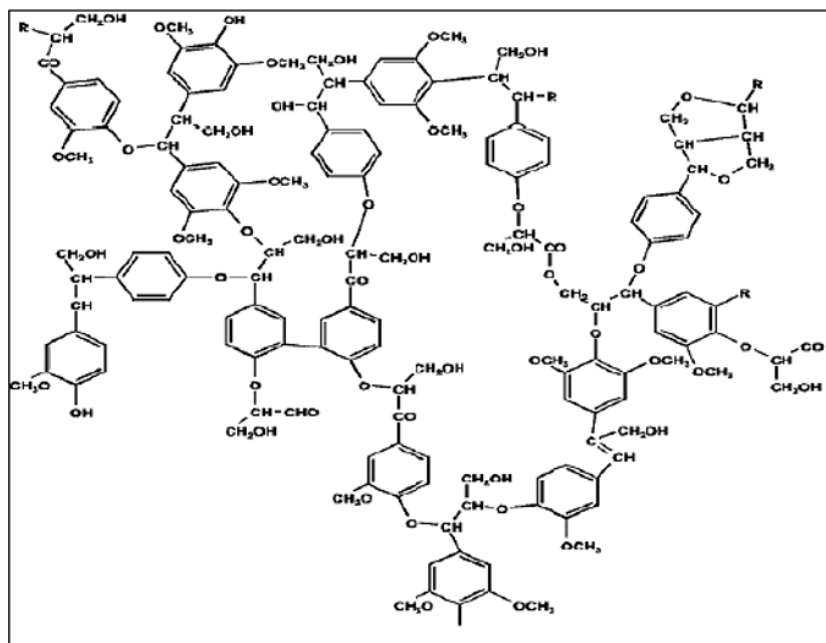


Figure 15 : structure possible de la lignine [11].

I .3.2.4. Les pectines

C'est un ensemble de polysaccharides acides dont la chaîne principale est composée de monomères d'acide uronique liés en 1-4. (Figure 16). L'agencement de la macromolécule de pectine lui confère des propriétés particulières. Elle assure une certaine flexibilité aux plantes [22].

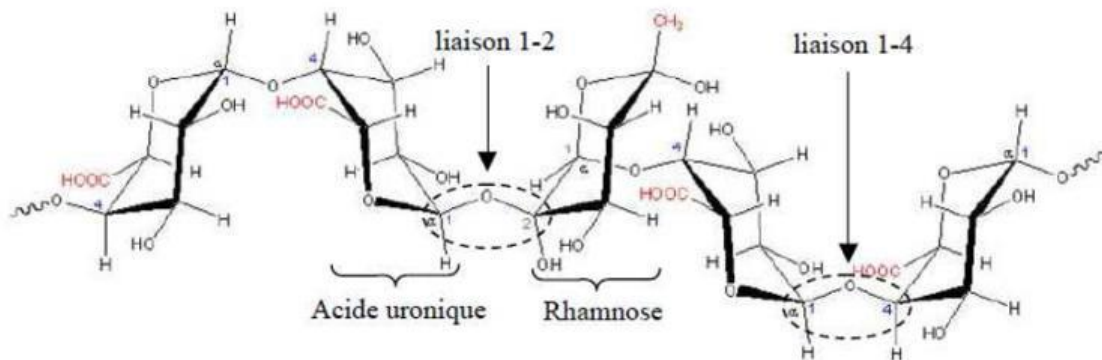


Figure 16 : Structure d'une chaîne d'acide polygalacturonique et formation d'un coude par la présence de rhamnose [22].

I.3.2.5. Les cires

Les cires se composent de différents types d'alcools insolubles dans l'eau et plusieurs acides tels que l'acide stéarique et l'acide palmitique. Ces constituants peuvent être extraits avec des solutions organiques [22].

Tableau 2 : composition chimique de différentes fibres naturelles [12].

Nom de la plante de la fibre	Cellulose %	Hémicelluloses %	Lignine %	Pectine %	Cires %
Lin	60,0 – 81,0 (70)	10 – 21 (17)	2	1,8	1,5
Banane	48 – 60	10,2 – 15,9	14,4 – 21,6	2,1 – 4,1	3 – 5
Coton	82,7	5,7	28,2	5,7	0,6
Riz	38 – 45	12 – 20	---	---	---

D'après le tableau 2, la particularité des fibres naturelles, est la grande variabilité de contribution de chaque constituant dans la composition. Bien évidemment, les propriétés générales de la fibre émanent de ces caractéristiques.

Étant donné que la cellulose est le polymère qui apporte le plus de rigidité, le taux de cellulose aura, en particulier, une influence importante sur les propriétés mécaniques de la fibre.

I.3.3. Structure morphologique des fibres

La structure des fibres naturelles est complexe. Grâce à des liaisons hydrogènes, les chaînes de cellulose s'associent entre elles de façon parfaitement ordonnées et parallèles les unes aux autres pour former des microfibrilles (figure 17) [22].

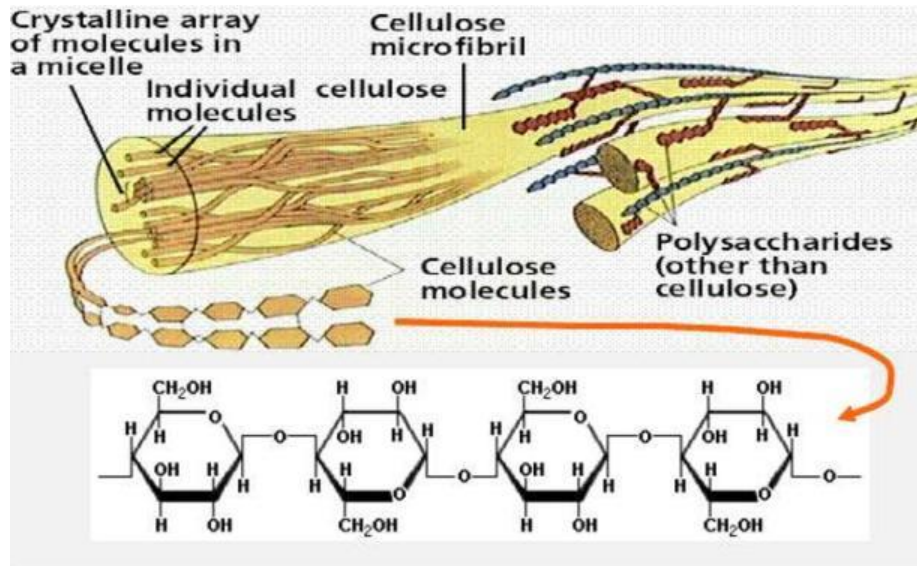


Figure 17: Illustration des longues chaînes de cellulose reliées pour former des microfibrilles [22].

La fibre naturelle se compose de plusieurs parois. La paroi cellulaire est composée de différentes couches : lamelle moyenne qui est la première couche développée après la division cellulaire, principalement composée par des lignines et des substances pectiques. Une paroi primaire, composée par plusieurs couches de microfibrilles de cellulose disposées aléatoirement. Entre ces microfibrilles de cellulose se déposent principalement des polysaccharides pectiques, des xyloglucanes, de très faibles quantités de xylanes, des protéines de structure et des lignines. Il s'agit d'une paroi qui est assez forte. La dernière couche est la paroi secondaire qui est composée de trois sous-couches la S1, la S2 et la S3. Ces trois différentes sous-couches peuvent être différenciées par rapport à l'angle des microfibrilles de cellulose (l'orientation des microfibrilles de cellulose par rapport à l'axe de la fibre). Au centre de ces différentes couches, se trouve une cavité vide appelée le lumen (figure 18) [29].

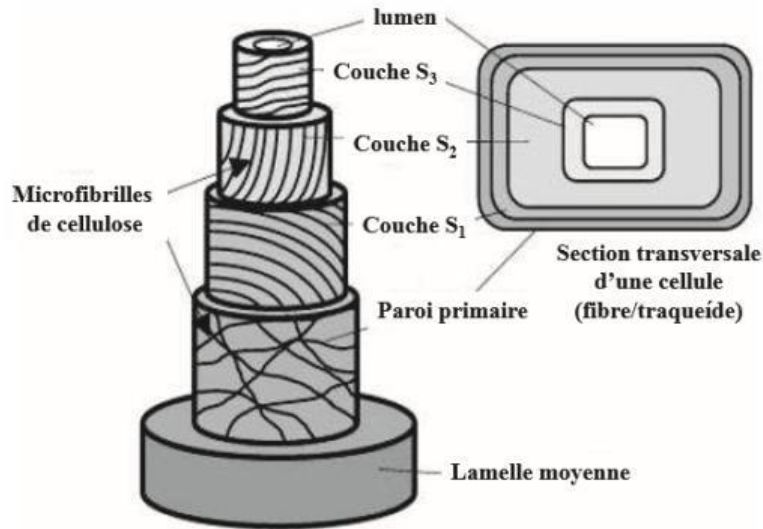


Figure 18 : Schéma représentatif de la structure d'une fibre naturelle [29].

I.3.4. Techniques d'extraction des fibres

L'étape de rouissage permet de faciliter la séparation des faisceaux de fibres du reste de la plante ainsi que l'extraction des fibres. Il existe plusieurs types de rouissage qui pouvaient être réalisés dans les champs (actuellement utilisée en France), dans la rivière, ou à l'eau tiède. D'autres techniques ont été mises au point comme le rouissage chimique, enzymatique ou microbiologique (étant le plus ancien) [30].

La figure 19 regroupe ces différentes techniques.

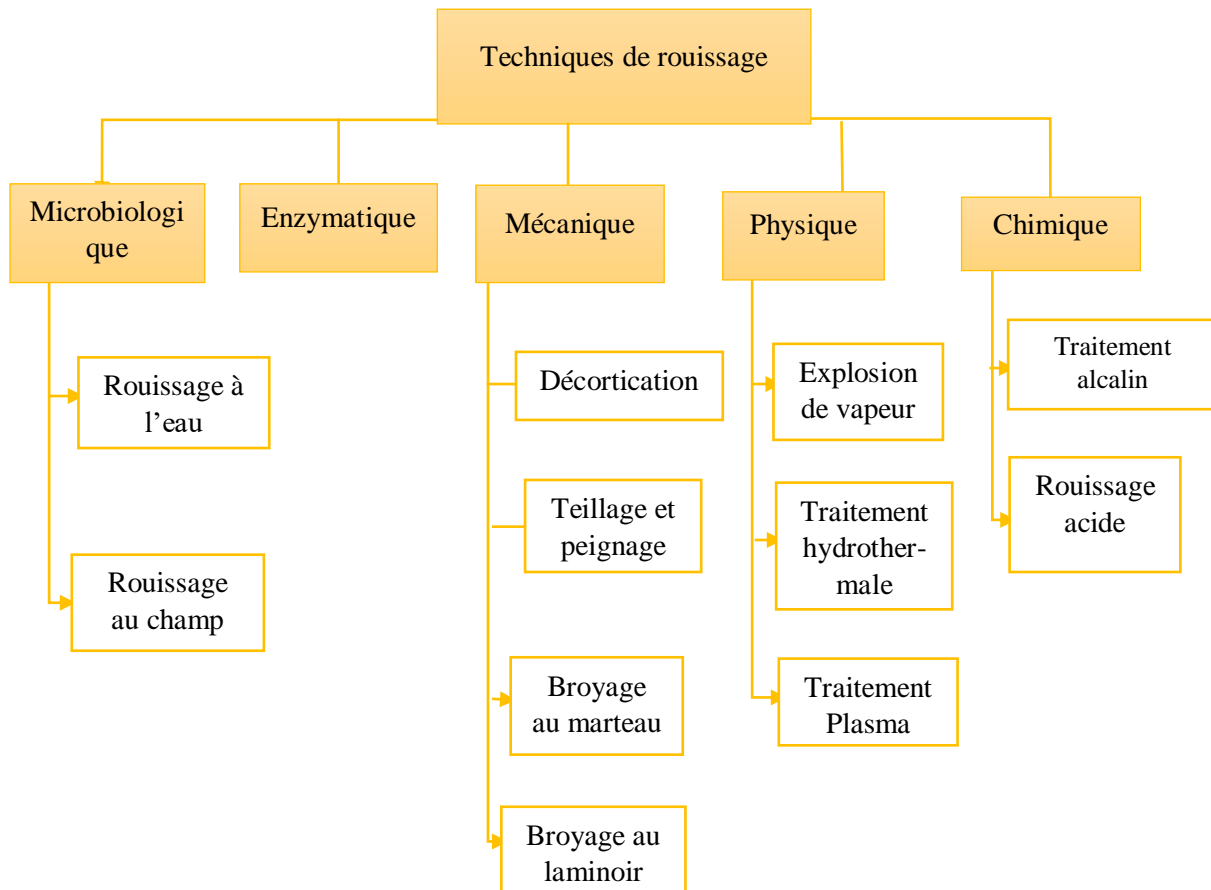


Figure 19: Techniques de rouissage [31].

I.3.4.1. Rouissage microbiologique

Le rouissage microbiologique est une méthode traditionnelle très répandue. Elle consiste à utiliser des micro-organismes afin de dégrader les pectines et faciliter l'extraction des fibres. Deux types de rouissage sont principalement adoptés :

I.3.4.1.1 Rouissage à l'eau

Effectué au sein des rivières et des marres d'eaux stagnantes (figure 20), les tiges sont placées dans des cuves où les conditions de rouissage sont contrôlées. Ainsi, des bactéries anaérobies se développent et sont considérées comme la première source d'activité enzymatique. S'ensuit une deuxième phase caractérisée par la production des acides organiques et d'autres produits de fermentation qui engendrent une pollution des eaux et nécessitent un retraitement avant le rejet dans les cours d'eau limitant l'utilisation de cette technique. Les deux phases durent entre 7 et 14 jours au bout desquelles des fibres de bonne qualité sont produits [30, 31].

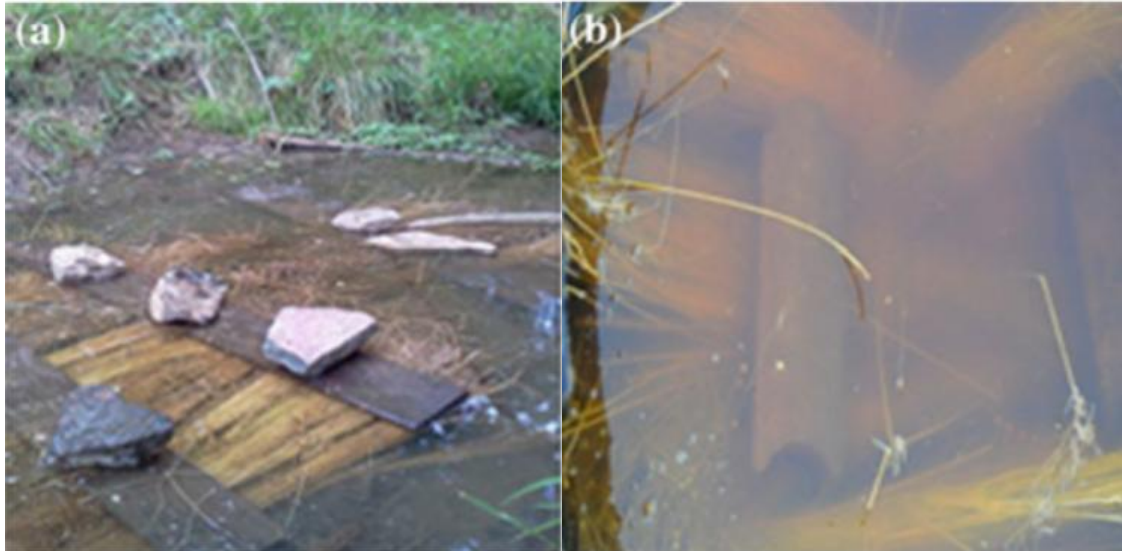


Figure 20 : Rouissage à l'eau : (a) dans une rivière, (b) dans une cuve [31].

I.3.4.1.2. Rouissage au champ

Les plantes récoltées sont finement réparties durant 2 à 10 semaines dans les champs (figure 21). Au cours de cette période, les micro-organismes, principalement des champignons filamenteux ou des bactéries aérobies présentes dans le sol et sur les plantes, attaquent les cellules non-cellulosiques en éliminant les pectines et les hémicelluloses sans attaquer les fibres de cellulose. La qualité des fibres produites est moins bonne que celle des fibres produites par rouissage à l'eau. Néanmoins, c'est la méthode la plus utilisée sur le plan industriel. Le principal inconvénient est la limitation des zones géographiques où le climat convient à la prolifération des champignons [31].



Figure 21 : Rouissage au champ des fibres de lin [31].

I .3.4.2. Rouissage enzymatique

Une des modifications du rouissage à l'eau est le traitement enzymatique, où des enzymes dégradantes sont directement ajoutées au réservoir d'eau ou au bioréacteur. La durée du rouissage enzymatique varie de 8 à 24 h et permet un gain de temps considérable. De plus, elle ne génère aucune pollution. Par contre, l'apport énergétique élevé et la non-réutilisation des enzymes sont les principales préoccupations qui ont une influence sur la rentabilité du processus. Les Pectinases sont les enzymes principales utilisées pour ce rouissage afin de libérer les fibres d'autres tissus [31].

I .3.4.3. Rouissage mécanique

C'est une technique tout à fait économique. Elle consiste à séparer les fibres à l'aide de différentes machines telles que des broyeurs (au marteau ou au laminoir), des tambours rotatifs ou des rouleaux cannelés (figures 22 et 23). Les fibres sont donc isolées sans que leur composition ou structure soit altérée [31, 32].

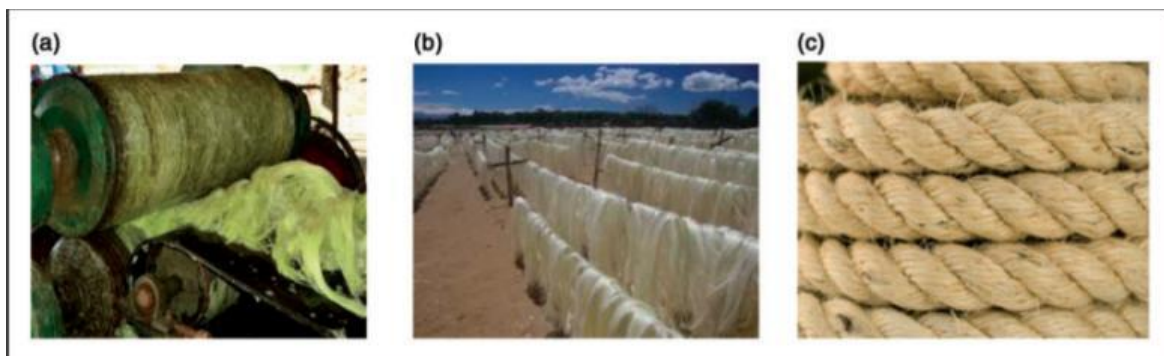


Figure 22 : (a) Extraction des fibres de sisal, (b) séchage, (c) corde des fibres de sisal [33]

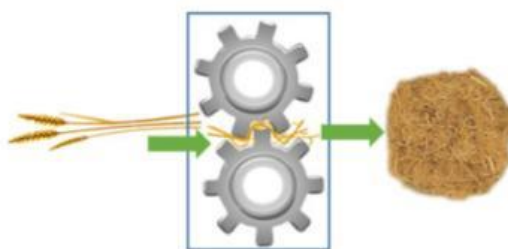


Figure 23: Décortication automatisée par martelage [31].

I .3.4.4. Rouissage chimique

Les procédés chimiques sont parfois préférables du moment où ils produisent des fibres de haute qualité en période plus courte comparés aux rouissages au champ et à l'eau. De nombreux traitements chimiques sont effectués sur la fibre en fonction de leur type. Le traitement le plus utilisé est l'alcalisation, un traitement visant à éliminer les hémicelluloses. Il est généralement effectué avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) ajoutée comme solution aqueuse de concentration qui varie de 1 à 25 %. Même si les fibres obtenues ont de meilleures propriétés mécaniques, l'effet de NaOH est parfois ambigu et les résultats rapportés sont controversés car certaines propriétés mécaniques et thermiques se retrouvent appauvries. Afin de limiter la détérioration de la fibre, des solutions d'acide doux (sulfurique ou oxalique) peuvent aussi être utilisées [31].

I .3.5. Démarches de compatibilisation :

En raison de sa nature hydrophile, la fibre n'a généralement pas une bonne adhérence avec les matrices polymères. Afin de surmonter ce problème, un certain nombre de modifications à la surface a été tenté. De telles modifications permettent d'améliorer, non seulement la mouillabilité avec les matrices, mais de réduire également l'absorption de l'eau. Pour ce faire, diverses méthodes sont répertoriées dans la littérature. Celles-ci sont classées en deux catégories, traitements physiques et traitements chimiques [24].

I .3.5.1. Traitements physiques

Les méthodes physiques visent à améliorer les liaisons mécaniques des fibres avec les matrices polymères. L'adhésion est, par conséquent, améliorée mécaniquement seulement. Les plus intéressantes sont le traitement plasma et le traitement corona [34].

a. Traitement Plasma

La propriété du plasma est exploitée par cette méthode pour induire des changements à la surface de la fibre (altération). Une variété de modifications de la surface peut être réalisée en fonction du type et de la nature des gaz utilisés. Elle modifie l'énergie de surface des fibres cellulosiques, des radicaux et groupes libres réactifs peuvent être produits. A titre d'exemple, sous un traitement plasma oxygène, on accroît le nombre de groupements aldéhydes dans la fibre, afin d'améliorer l'adhésion interfaciale [34, 35].

b. Traitement Corona

Cette méthode consiste à soumettre la fibre à une décharge corona pour l'oxydation et l'activation de la surface. Les fibres traitées par Corona présentent des composants polaires significativement plus élevés avec une production croissante d'énergie de traitement. Donc la fibre est plus rugueuse et présente une meilleure adhésion avec la matrice [35].

I.3.5.2. Traitements chimiques

Ces traitements visent à réduire la tendance hydrophile de la fibre et à améliorer sa compatibilité avec la matrice. Ils sont effectués, soit par l'ajout d'un agent de couplage, qui est déterminé par les objectifs recherchés et le domaine d'application, soit par des traitements qui modifient la morphologie de la fibre. En général, ce type de modification conduit à une meilleure mouillabilité du renfort, une diminution du taux d'absorption de l'eau et de meilleures propriétés mécaniques. La figure 24 présente les différentes méthodes de ce traitement [34, 36].

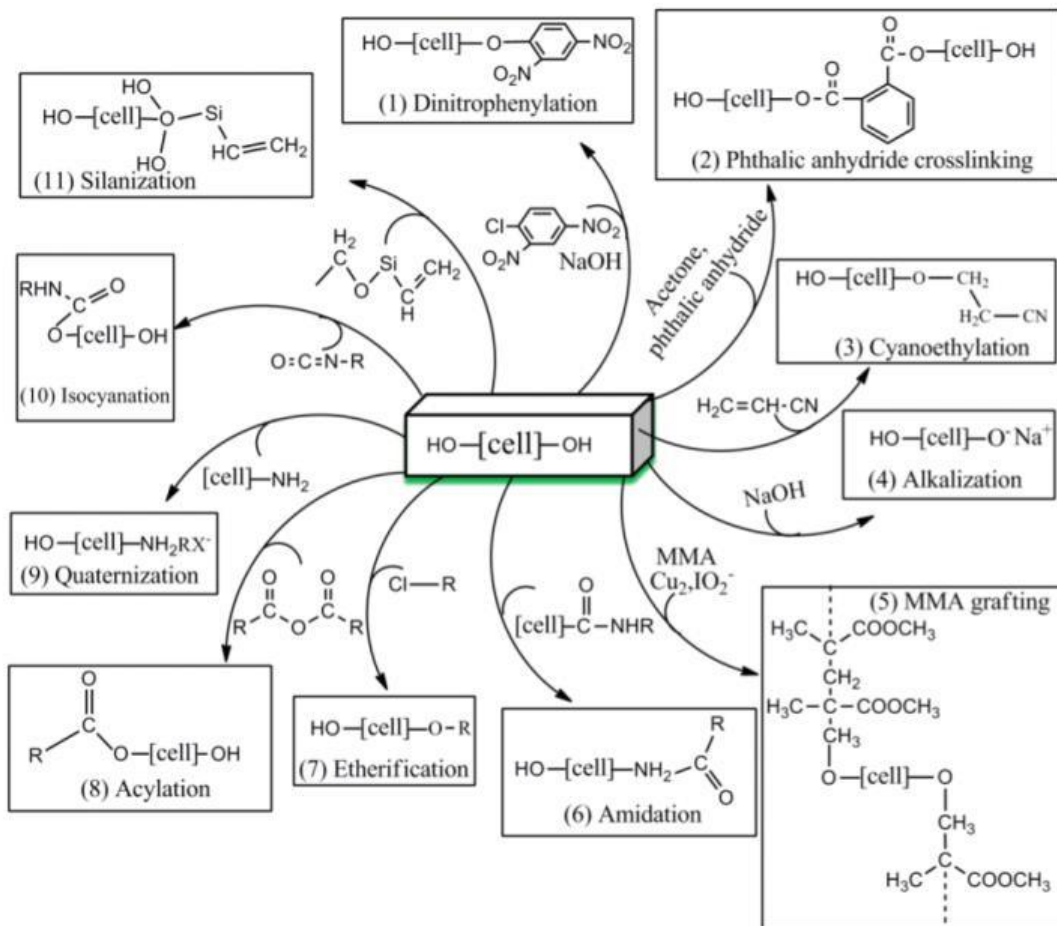


Figure 24 : les différentes méthodes chimiques de modification de la surface des fibres [24].

I .3.5.2.1. Traitement alcalin

Ce traitement des fibres naturelles, appelé aussi mercerisage, est la méthode la plus fréquente pour produire des fibres de haute qualité. Il consiste à immerger les fibres dans une solution alcaline telle qu'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH), de potassium (KOH) ou encore de Lithium (LiOH). Celui-ci provoque la décomposition du faisceau de fibres composites en fibres plus petites engendrant ainsi une augmentation de la surface de contact. En outre, cette technique permet d'augmenter le nombre de sites réactifs et un meilleur mouillage des fibres. Le traitement alcalin diminue le taux des groupements -OH de la cellulose et forme des groupements -O⁻ Na⁺ entre les chaînes moléculaires de la cellulose (figure 25). Il permet l'élimination des hémicelluloses, pectines et une partie de la lignine. Une modification du degré de polymérisation et l'orientation des zones cristallites de la cellulose est aussi causée, ce qui crée plus de régions amorphes et augmente donc l'accessibilité des produits chimiques (figure 26) [39].



Figure 25 : Schématisation du mercerisage de la fibre naturelle [37].

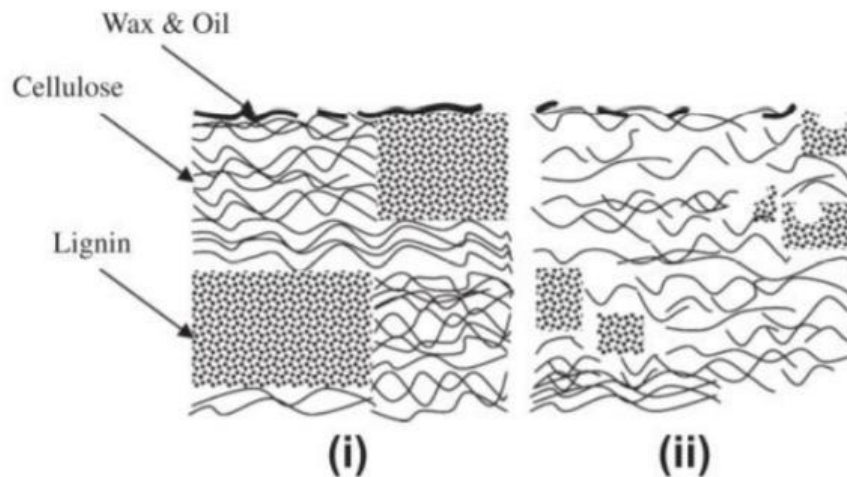


Figure 26 : Structure typique de la fibre ligno-cellulosique, (i): non traitée, (ii): après traitement alcalin [38].

I. 3.5.2.2. Acétylation

L'acétylation est une technique d'estérification des fibres naturelles. Les fibres sont traitées avec l'acide acétique ou l'anhydride acétique en présence ou non d'un catalyseur acide. Les groupements acétyles (CH₃CO) sont greffés sur la cellulose et remplacent les groupements hydroxyles (OH) (figure 27). Ainsi, la nature hydrophile de la fibre est diminuée et une amélioration des propriétés mécaniques est observée [38].

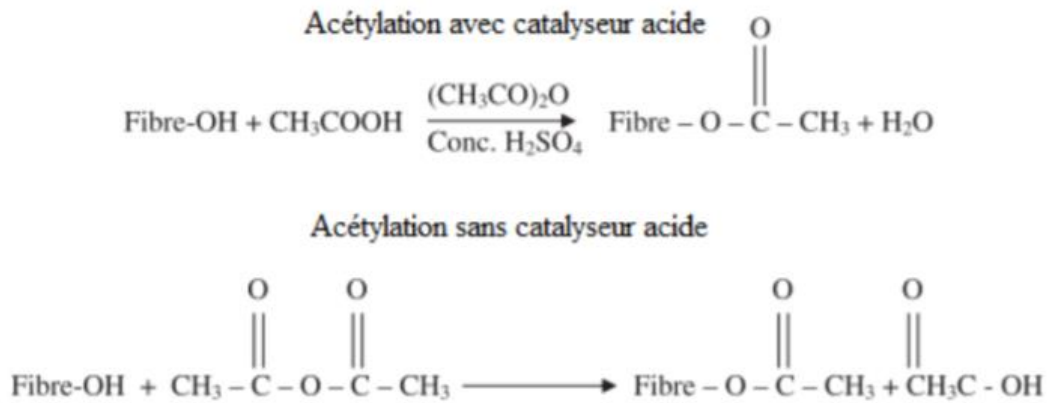


Figure 27 : acétylation avec et sans catalyseur acide [38].

I. 3.5.2.3. Traitement par les silanes

Un alcoxyde de silicium fonctionnalisé appelé à défaut silane, représenté par R'-Si(OR)₃, est l'un des meilleurs agents de couplage utilisés dans les composites polymère- fibres cellulosiques. Ce sont des composés hydrophiles avec différents groupements associés au silicium où une extrémité va interagir avec la matrice et l'autre avec la fibre hydrophile, agissant comme un pont entre eux. L'absorption du silane est dépendante de plusieurs facteurs tels que la température, le pH, le temps d'hydrolyse, etc. Les alcoxydes de silicium sont capables de former des liaisons avec les groupes hydroxyles. Les silanols peuvent former des polysiloxanes par réaction avec les groupes hydroxyles de la fibre. La réaction chimique est illustrée dans la figure 28 [22].

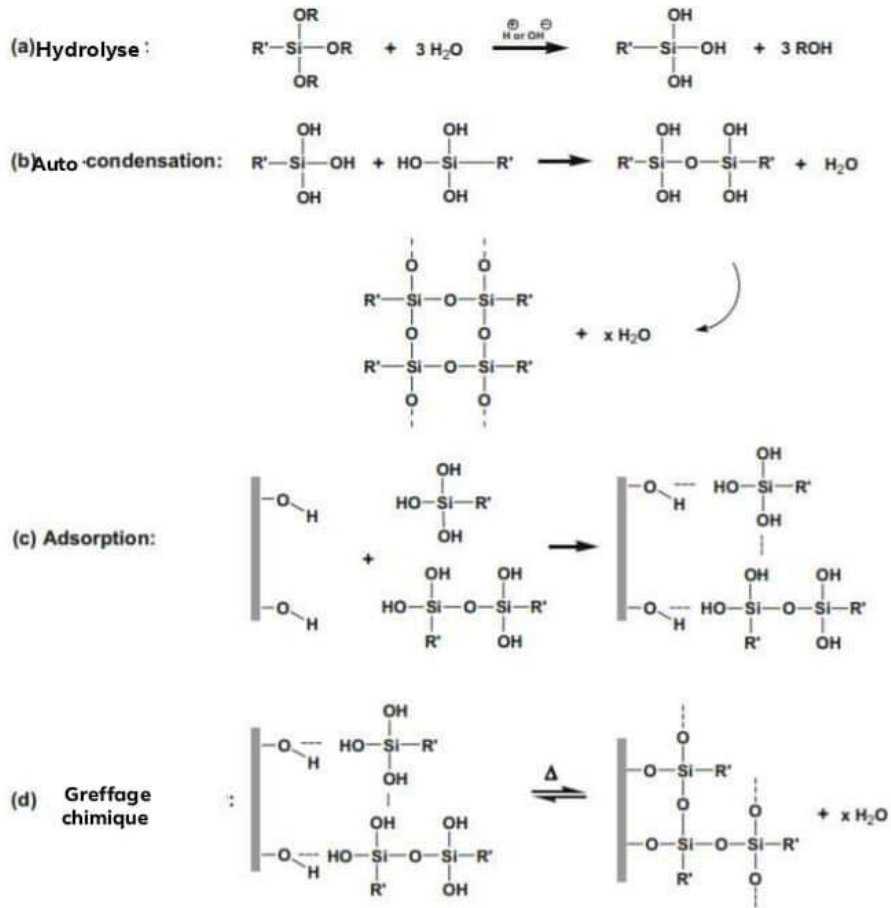


Figure 28 : Interaction du silane avec les fibres naturelles par procédé [39].

I.3.5.2.4. Greffage d'anhydride

Les anhydrides sont des agents de couplage organiques qui se lient aux fibres naturelles par estérification et liaisons hydrogènes (figure 29). Les anhydrides les plus utilisés pour les composites renforcés de fibres lignocellulosiques sont l'anhydride maléique, l'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique. A titre d'exemple, l'anhydride maléique est un composé carbonyle insaturé contenant une double liaison carbone-carbone (-C = C-) et deux groupements carboxylates (-COO-). Cette structure permet d'augmenter la réactivité avec la matrice hydrophobe et, par conséquent, une forte adhésion à l'interface [22].

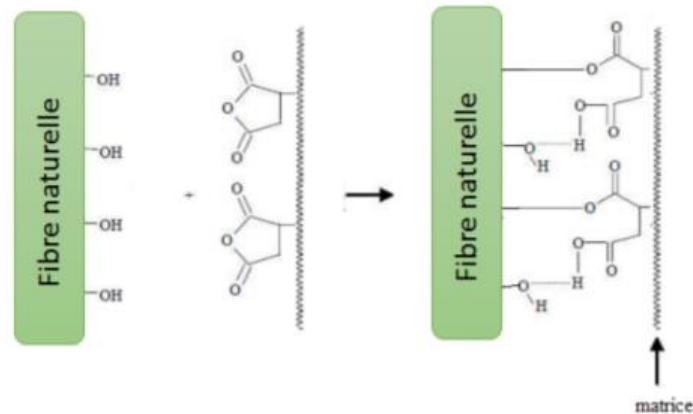


Figure 29 : Comptabilisation de fibres naturelles et d'une matrice polymère par anhydride maléique [22].

I.3.6. Mise en œuvre des Bio-composites à base de fibre naturelles

Généralement, les composites renforcés de fibres naturelles sont élaborés en utilisant des techniques de fabrication traditionnelles. Parmi ces procédés, on cite le moulage par injection ou contact, la pultrusion, l'extrusion, l'enroulement filamentaire, etc. Ce sont des procédés qui utilisent des fibres courtes (500 microns à 5mm en général. Il est à noter que plusieurs paramètres comme la vitesse de rotation du mélangeur, la température, le temps et l'humidité influencent les propriétés du composite produit. Les procédés de mise en œuvre principaux rencontrés dans la bibliographie sont présentés ci-dessous [11, 35].

I.3.6.1. Moulage au contact

Cette technique consiste à appliquer dans un moule progressivement : un agent de démoulage (cire, film) et des couches de renforcement constituées de tissus ou de fibres coupées et imprégnées de résines (afin d'obtenir une épaisseur importante, on peut déposer plusieurs couches de fibres imprégnées) (figure 30). L'avantage de ce procédé est qu'il est peu coûteux [11].

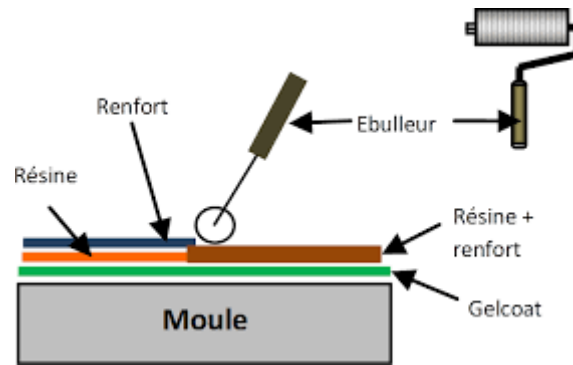


Figure 30: Schéma du procédé de moulage au contact [16].

I.3.6.2. Extrusion d'un mélange de fibres et d'un thermoplastique

C'est une méthode qui permet une réalisation complète du composite. Par ailleurs, les fibres sont introduites dans la résine par le biais d'un système à vis ; -celle-ci permet d'effectuer un bon mélange grâce à l'important taux de cisaillement qu'elle peut développer [20].

I.3.6.3. Resin Transfer Molding (RTM) ou Injection:

Généralement, ce procédé nécessite en l'utilisation de matrices thermodurcissables et de fibres plus longues. Il consiste à placer les fibres au sein d'un moule fermé, la résine est injectée par un ou plusieurs points suivant la taille et la géométrie de la pièce à réaliser (figure 31)[11].

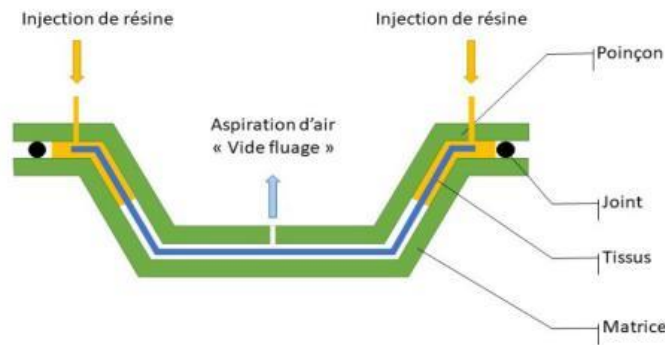


Figure 31: Schématisation du procédé RTM [40].

Chapitre II :

Techniques de caractérisation des bio-composites.

Ce chapitre est dédié à la présentation des matériaux et des méthodes, des protocoles expérimentaux ainsi que des techniques de caractérisation utilisées. En premier lieu, une description des différents matériaux sera faite. S'en suivra, une présentation des protocoles d'extractions des fibres de la plante *Lygeum Spartum*, de leur extraction, modification et de l'élaboration des composites. Enfin, les différentes techniques utilisées pour évaluer les propriétés des matériaux élaborés seront brièvement décrites.

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. Le Poly acide lactique (PLA)

Il se présente sous forme de granulés de couleur blanchâtre. Son aspect est présenté dans la figure 32, tandis que ses principales propriétés physico-chimiques sont listées dans le tableau 3. Il est utilisé sans aucun traitement particulier.



Figure 32: Granulés de PLA utilisés.

Tableau 3: Principales propriétés physico-chimiques du PLA [41].

Propriété	Valeur
Température de fusion	150 à 160 °C
Température de stabilité thermique	45 à 65 °C
Température de décomposition maximale	350 à 370 °C
Module de Young	350 à 2800 MPa
Densité	1,21 à 1,43 g/cm ³

II.1.2. La plante Lygeum Spartum

C'est une plante de la famille des Poaceae qui sont des plantes monocotylédones (Figure 33). Cette espèce est typiquement méditerranéenne. Elle est répandue dans la région des hauts plateaux d'Algérie et du Maroc. De plus, *L. spartum*, *S. tenacissima* et *Aristida pungens* font partie des trois espèces prédominantes en Algérie, couvrant respectivement une superficie de 2,

4 et 3 millions d'hectares, respectivement. Cette plante, très riche en cellulose, est constituée des tiges de forme cylindriques avec une hauteur maximale d'environ 1m. L'anatomie de la plante de *Lygeum spartum* a été étudiée par Belouadah et al [42]. Ils ont rapporté que cette plante est constituée de l'extérieur d'un épiderme d'épaisseur 15 μm qui est le tissu végétal superficiel en contact avec l'air. Il forme une couche protectrice, constituée à l'intérieur de faisceaux de fibres contenant chacun un grand nombre de fibres lignocellulosique.

Le nombre de faisceaux de fibres varie d'une plante à une autre et dépend essentiellement de la maturité de cette dernière. La fibre ligno-cellulosique est constituée d'une paroi primaire de 5-15 μm , suivie d'une paroi secondaire et le centre du faisceau contient du lumen. La première et deuxième paroi contiennent, respectivement, de la cellulose et de la lignine. Les faisceaux de fibres sont liés entre eux par une lamelle médiane composée de lignine, d'hémicellulose et de pectine [42].



Figure 33: La plante *Lygeum Spartum* [42].

Le tableau 4 regroupe les principales propriétés des fibres de *Lygeum Spartum*.

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques, thermiques et mécaniques des fibres de *L.Spartum* [42].

Propriété	Valeur
Température de stabilité thermique	220°C
Température de la dégradation maximale	338,7°C
Masse résiduelle	23,51% (à 600°C)
Energie d'activation	68,77 (kJ/mol)
Module de Young	4,47–13,27 GPa

II.1.3. Les produits chimiques

1. Hydroxyde de sodium : commercialisé par la société SCHARLAU, de masse moléculaire 40 g.mol^{-1} .
2. Acide sulfurique 96% : commercialisé par la société CARLO ERBA, de masse moléculaire 98 g.mol^{-1} , il a été utilisé pour ajuster le pH lors des différents protocoles.
3. Ethanol : De densité de $0,790 - 0,791 \text{ g.cm}^{-3}$, il a été utilisé pour étalonner le pycnomètre et déterminer la densité de la fibre.
4. Chloroforme : commercialisé par la société BIOCHEM Chemopharma, de masse moléculaire $119,4 \text{ g.mol}^{-1}$, ce produit a été utilisé pour dissoudre le PLA.

II.2. Modes opératoires

II.2.1. Extraction de la fibre de Lygeum Spartum

Les fibres utilisées dans l'élaboration des matériaux composites sont extraites via une technique combinée entre l'ébullition à l'eau distillée et un brossage manuel suivant le protocole décrit comme suit :

Une fois récoltée, les plantes Lygeum Spartum sont débarrassées de leurs racines et feuilles afin de les préparer au processus d'extraction.

Tout d'abord, un prétraitement s'impose. Les tiges sont coupées à une taille d'environ 28 cm. Ensuite, elles sont immergées dans un bain thermostaté rempli d'eau distillée. L'ensemble est mis sous une hotte à une température maximale de $93,6 - 93,7^\circ\text{C}$ pendant 2h.

Une fois le prétraitement terminé, les tiges sont mises dans un contenant rempli avec de l'eau distillée afin de les maintenir humides et ainsi faciliter l'extraction.

Les tiges du Lygeum Spartum ont été brossées manuellement à l'aide d'une brosse métallique qui permet d'enlever le tissu extérieur, de faire apparaître les fibres et les séparer en même temps.

Par la suite, les fibres obtenues sont rincées plusieurs fois avec de l'eau distillée pour enlever les constituants indésirables restants sur la surface de la fibre.

Enfin, les faisceaux de fibres sont séchés à l'étuve à une température de 80°C pendant 6 h pour éliminer l'humidité.

Chapitre II : Techniques de caractérisation des composites

Une fois sorties de l'étuve, les fibres sont directement coupées en petits morceaux à l'aide de ciseaux et broyées finement dans un appareil adapté, puis tassées à l'aide d'un tamis de 200 μm . A la fin, on obtient une poudre qui servira comme renfort pour le PLA.

La figure 34 retrace les différentes étapes du protocole.

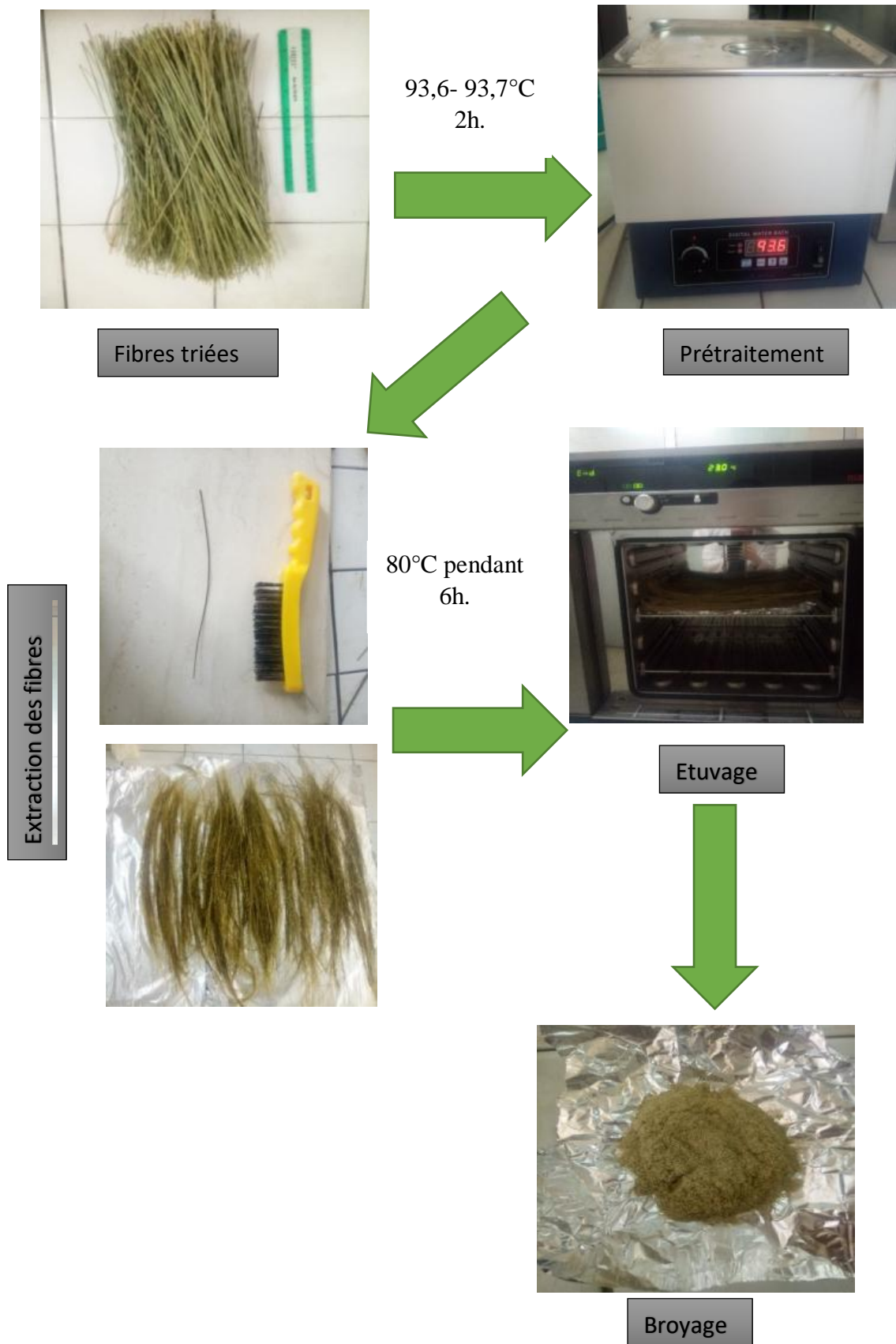


Figure 34: Schéma récapitulatif des différentes étapes d'extraction des fibres de Lygeum Spartum.

II.2.2. Traitement des fibres à la soude

Le traitement vise à éliminer les composés amorphes, l'hémicellulose, la pectine et une quantité de la lignine. Il a été réalisé selon le protocole suivant :

Les fibres broyées et tamisées ont été plongées dans des solutions de NaOH concentrées à 1 %, 5 % et 10 % à une durée de 1h et 30 min. Elles sont ensuite immergées dans une solution de H₂SO₄ pour une durée de 10 minutes, puis rincées à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à neutralité du pH. Ces différentes étapes ont été réalisées dans des condition de température de 25°C. Les fibres sont récupérées par filtration et mises à l'étuve pendant 6 heures à 80°C pour le séchage.

Les étapes du protocole sont illustrées dans les figures 35, 36, 37 et 38 :

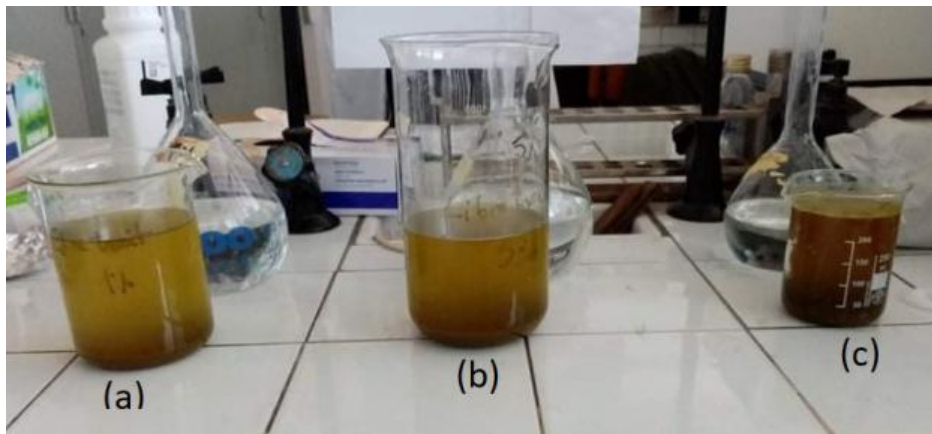


Figure 35: Poudre de fibres au cours du traitement par les solutions NaOH de concentration de (a): 1 %, (b):5%, (c): 10 %.



Figure 36 : Lavage des fibres traitées avec l'eau distillée et mesure du pH.



Figure 37 : Filtration et étuvage des fibres traitées.



Figure 38 : Fibres traitées après étuvage.

II.3. Mise en œuvre des composites

L'élaboration des matériaux composites permet d'étudier la modification des caractéristiques du matériau en fonction des paramètres d'étude qui sont le taux de fibre et le traitement afin de déterminer le matériau dont les propriétés sont optimales.

La mise en œuvre a été réalisée par voie fondue au chloroforme (solvant casting method). Le polymère et le renfort ont été préalablement séchés à l'étuve pendant 30min à 80°C. Les quantités de fibre ont été fixés à 1 %, 5 %, 10 % et 15 % en masse pour les différentes concentrations de traitements par NaOH de la fibre. Le tableau 5 regroupe les codes des différentes formulations utilisées.

Tableau 5: Les codes employées pour les différents Bio-composites.

Polymère	Concentration du traitement alcalin (%)	Quantité de fibre (%)	Code
PLA	0	0	T0R0
	0	1	T0R1
	0	5	T0R5
	0	10	T0R10
	0	15	T0R15
	1	1	T1R1
	1	5	T1R5
	1	10	T1R10
	1	15	T1R15
	5	1	T5R1
	5	5	T5R5
	5	10	T5R10
	5	15	T5R15
	10	1	T10R1
	10	5	T10R5
	10	10	T10R10
	10	15	T10R15

Les plaquettes fabriquées sont caractérisées par une masse de 10 g et une épaisseur de 1 mm, et en fonction du type de composites, la masse du PLA et de la fibre sont déterminées.

Le PLA a été versé, de manière progressive, dans du chloroforme contenu initialement dans un ballon à fond plat sous agitation continue à 1500 tour/min et à une température de 40°C afin d'être dissout. Il est à noter que pour dissoudre 10 g de PLA, 100 ml de chloroforme sont nécessaires. Une fois le PLA dissout, après environ 1 h 30 min, la fibre a été introduite progressivement jusqu'à ce que le mélange devienne homogène après 30min.

Le mélange a été versé dans un moule en verre de dimensions 9×9 cm². Il a été laissé à l'air libre pendant 48 h à la température du laboratoire à peu près 25°C, le temps nécessaire pour l'évaporation du solvant.

Les composites obtenus par la méthode d'élaboration précédemment mentionnée sont représentés dans les figures 39 à 43 :

a- Plaque PLA



Figure 39 : Plaques de référence.

b- Composites renforcés par des fibres non traitées

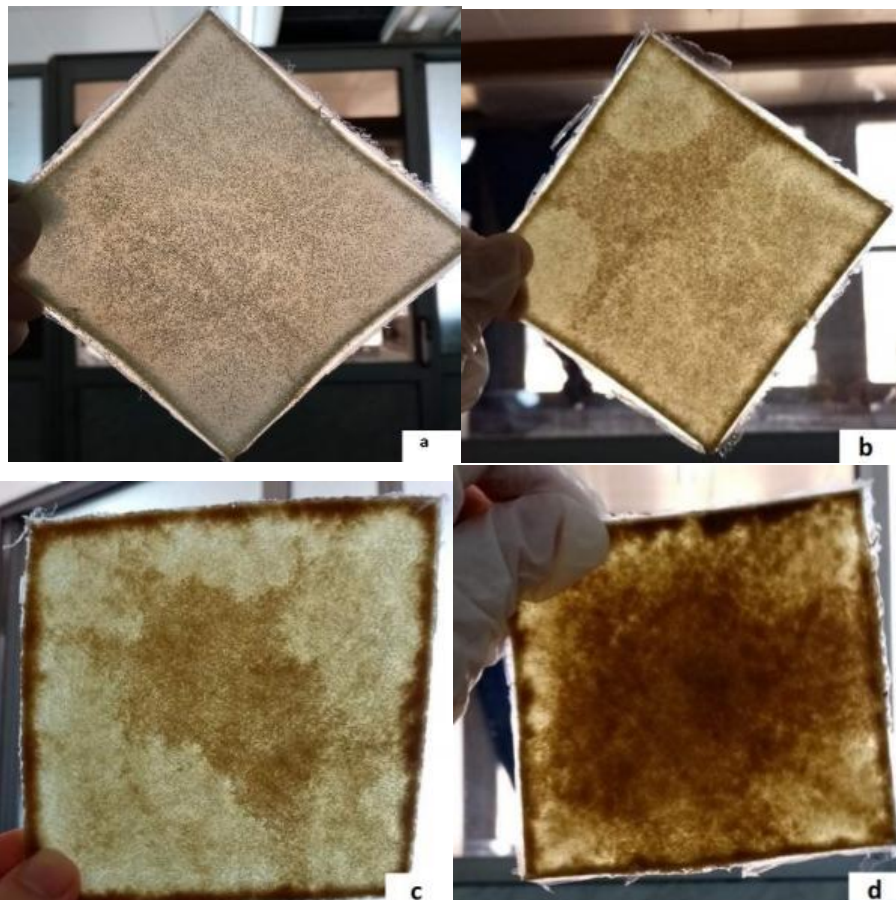


Figure 40 : Composites renforcés par différents taux de fibres (a):1%, (b): 5%, (c): 10%, (d): 15% non traitées.

c- Composites renforcés par des fibres traitées :

❖ Par NaOH 1% :

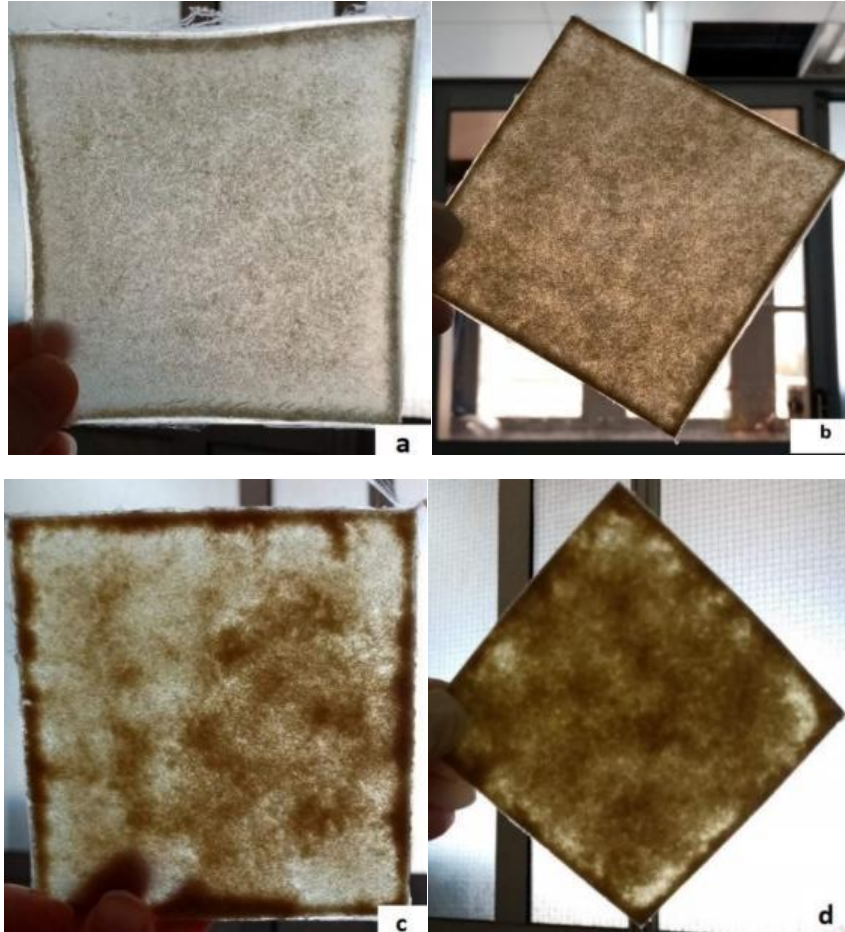
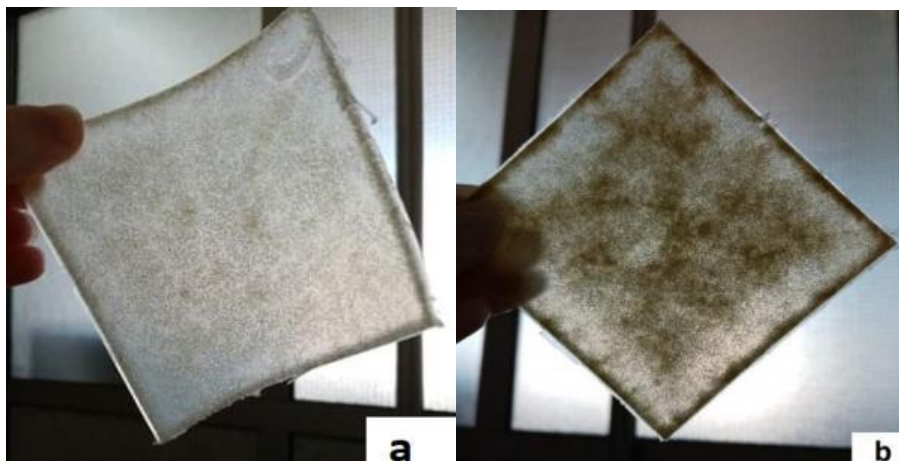


Figure 41 : Composites renforcés avec différents taux de fibres (a):1%, (b): 5%, (c): 10%, (d): 15% traitées par NaOH à 1% de concentration.

❖ Par NaOH 5% :



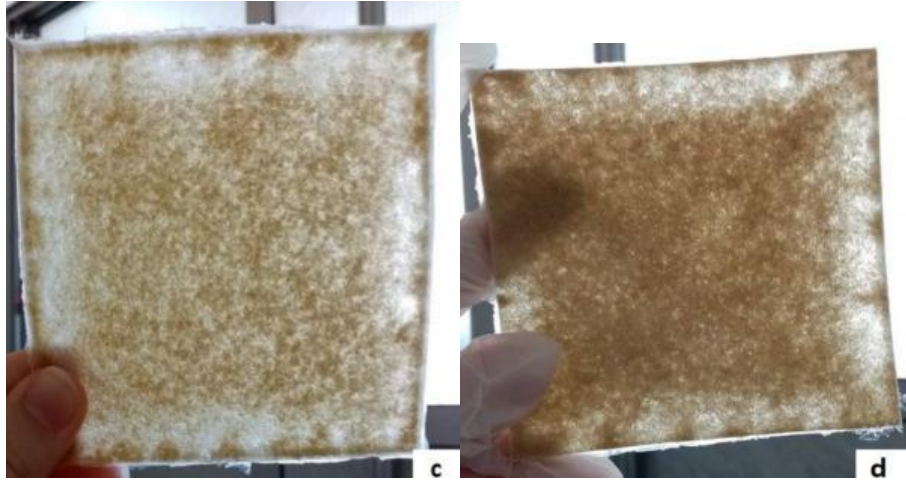


Figure 42 : Composites renforcés avec différents taux de fibres (a):1%, (b):5%, (c):10%, (d):15% traitées par NaOH à 5% de concentration.

❖ Par NaOH 10% :

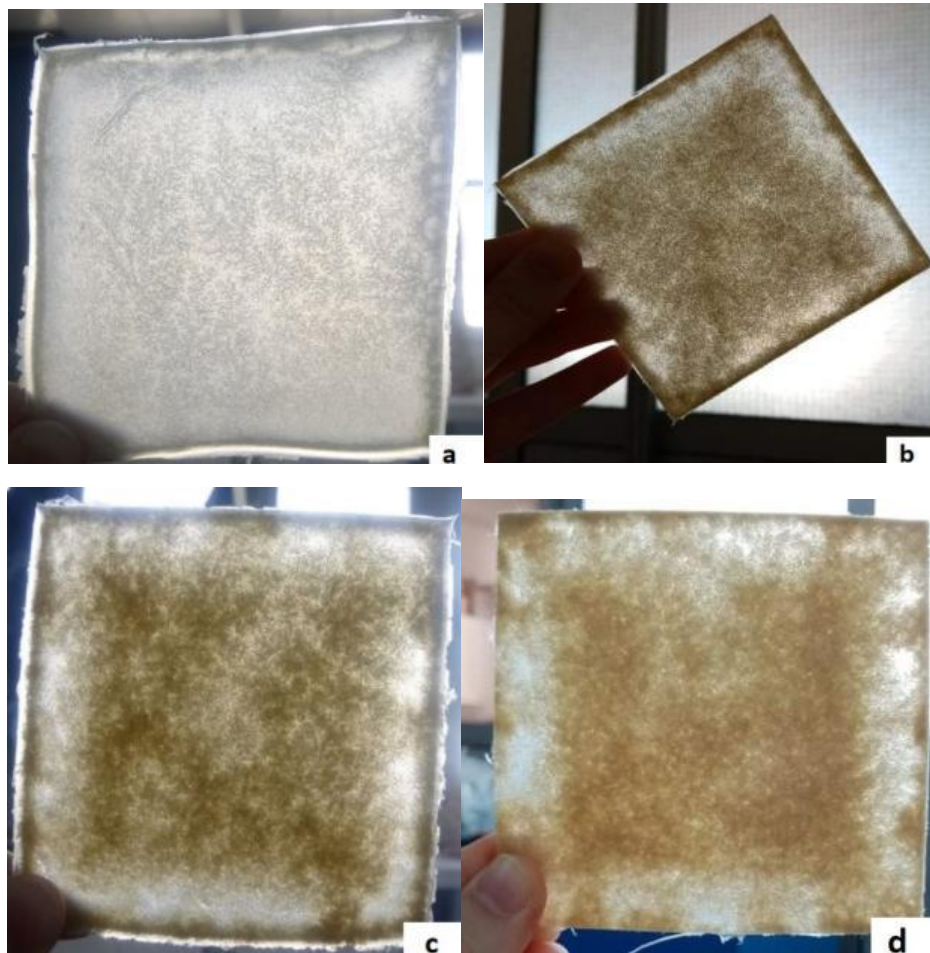


Figure 43 : Composites renforcés avec différents taux de fibres (a):1%, (b): 5%, (c): 10%, (d): 15% traitées par NaOH à 10% de concentration.

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Spectroscopie FTIR-ATR

Les spectres infrarouges des fibres brutes et traitées ainsi que du polymère vierge et des bio-composites ont été obtenus au moyen de la technique de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode Réflexion Totale Atténuée (FTIR- ATR). Cette méthode permet la qualification des structures moléculaires à travers les bandes d'absorbance des groupements fonctionnels.

Les échantillons de fibres traitées, non traitées et des composites sont placés sur le cristal ATR de la machine et introduits avec précaution à l'intérieur de la chambre d'analyse. Les spectres ont été enregistrés en mode absorbance dans le domaine 4000 cm^{-1} à 500 cm^{-1} à l'aide du spectromètre IRTracer-100_NIS-PC-Instrument (SHIMADZU) (figure 44) avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} .



Figure 44: Appareillage utilisé pour la spectroscopie FTIR-ATR.

II.4.2. Mesure de la densité

Parmi les objectifs de l'élaboration des matériaux composites c'est d'avoir un matériau plus léger donc de densité inférieure dont les avantages apparaîtront essentiellement sur le plan financier et énergétique.

Chapitre II : Techniques de caractérisation des composites

La poudre des fibres a été préalablement séchée à l'étuve à une température de 110°C pendant 1h. Les échantillons de chaque type de fibre sont pris sous forme de poudre de 1g. La pesée est réalisée avec une balance analytique de précision $\pm 0,0001\text{g}$.

La densité de la fibre a été déterminée au moyen d'un pycnomètre (Figure 45). En suivant les étapes ci-dessous :

- ✓ Poser le pycnomètre vide sur la balance, noter la masse m_0 .
- ✓ Remplir le pycnomètre avec de l'éthanol de densité ρ jusqu'au repère et pesé.
- ✓ La masse obtenue est (m_1).
- ✓ Vider le pycnomètre.
- ✓ Introduire l'échantillon de fibre dans le pycnomètre et peser l'ensemble.
- ✓ La masse obtenue est (m_2).
- ✓ Compléter le remplissage du pycnomètre avec de l'éthanol.
- ✓ Remplir le pycnomètre contenant la fibre par de l'éthanol, la masse obtenue est (m_3).

$$m_3 = (m_2 - m_0) (\text{masse échantillon}) + m_4 (\text{masse d'éthanol})$$

- ✓ Répéter l'essai sur 3 échantillons.

La densité est alors calculée via l'équation 1 :

Équation 1: Loi de la densité des fibres.

$$d_{\text{fibre}} = \frac{\rho (m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)}$$



Figure 45 : Images lors de la détermination de la densité de la fibre.

II.4.3. Microscopie optique

Cette technique a été utilisée dans le but d'observer la morphologie des fibres traitées et non traitées ainsi que les échantillons de bio-composites. L'appareillage utilisé est un microscope optique de marque OPTIKA équipé d'une caméra assistée par un ordinateur (figure 46).

Les échantillons ont été déposés sur une lame fixée par des valets. Dans le cas des fibres, une goutte d'eau distillée est rajoutée. Ensuite, une lamelle est placée en dessus de l'échantillon pour éliminer les bulles d'air et protéger l'échantillon.

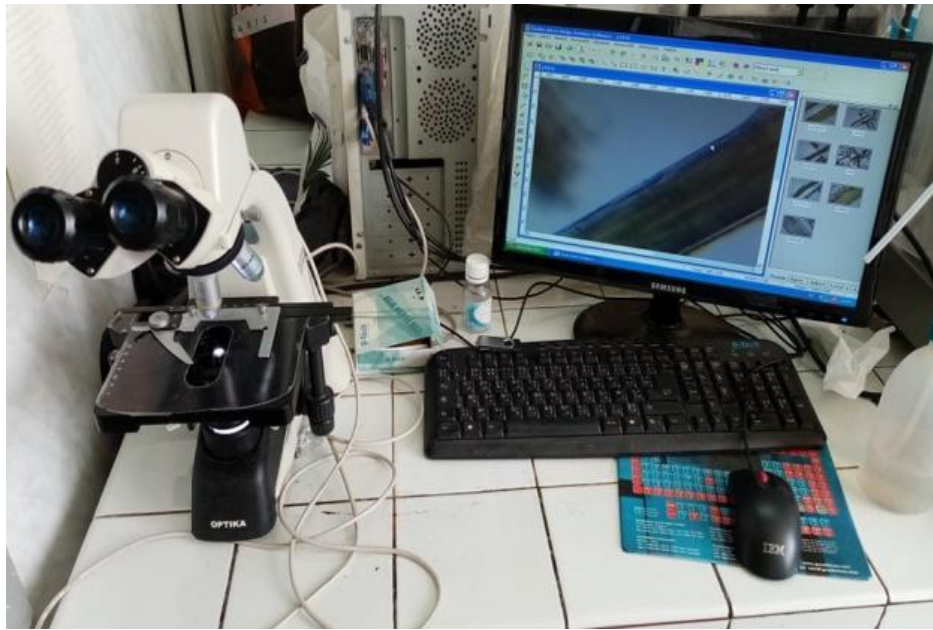


Figure 46 : Appareillage utilisé pour la caractérisation par microscopie optique.

II.4.4. Essai de dureté Shore D

La dureté Shore D est l'une des caractéristiques mécaniques des polymères. C'est la résistance d'un matériau à la pénétration d'une forme donnée.

La mesure a été réalisée à l'aide d'un duromètre Shore D (figure 47) selon les normes ISO R 868 et DIN 53 5050 par pénétration non destructive d'une aiguille. La valeur de la dureté est déterminée comme étant la valeur où l'aiguille du cadran se stabilise. Les échantillons utilisés sont de dimensions $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$ conformément aux conditions de mesures (épaisseur > 6mm). Pour chaque échantillon, 3 mesures ont été effectuées. Le résultat final représente la moyenne.



Figure 47: Illustration du Duromètre utilisé.

II.4.5. Test d'absorption d'eau :

Dans cette étude, les essais d'absorption d'eau ont été réalisés selon les conditions de la norme ASTM D570-98(2018). Les échantillons de bio-composites (figure 48) ont été préalablement séchés à 110°C jusqu'à stabilisation de leurs masses, puis refroidis et pesés à l'aide d'une balance (KERN ALS 220-4N max 220 gr d=0,1). Les différents échantillons ont ensuite été immergés dans des béchers contenant de l'eau distillée à une température de 25°C (figure 49). Après 24 h, ils ont été retirés, essuyés et pesés. Cette opération a été refaite à intervalles réguliers jusqu'à plafonnement du taux d'absorption, celui-ci étant calculé par l'équation 2 :

Équation 2: Loi de calcul de l'absorption d'eau des composites.

$$W_A = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100$$



Figure 48 : Echantillons de Bio-composites avant étuvage.



Figure 49: les échantillons de bio-composites immergés dans les béchers d'eau distillée.

Chapitre III :

Résultats et discussion

Dans ce chapitre sont présentés les résultats obtenus par différentes techniques de caractérisation : Spectroscopie FTIR, densité, absorption d'eau et microscopie optique. Ces résultats ont été analysés et les phénomènes observés ont été expliqués en détail en ayant recours à la bibliographie. A la fin de ce chapitre, les paramètres optimaux qui ont fait l'objet de cette étude ont été définis.

III.1. Analyse structurale par spectroscopie FTIR-ATR

III.1.1. Cas des fibres Lygeum Spartum

La spectroscopie ATR-FTIR peut donner une indication rapide et qualitative en ce qui concerne la structure chimique de la fibre Lygeum Spartum. Les spectres FTIR-ATR obtenus des fibres non traitées ou traitées avec différentes concentrations de NaOH (1%, 5%, 10%) sont donnés dans la figure 50. On observe une bande et 12 pics caractéristiques qui se distinguent.

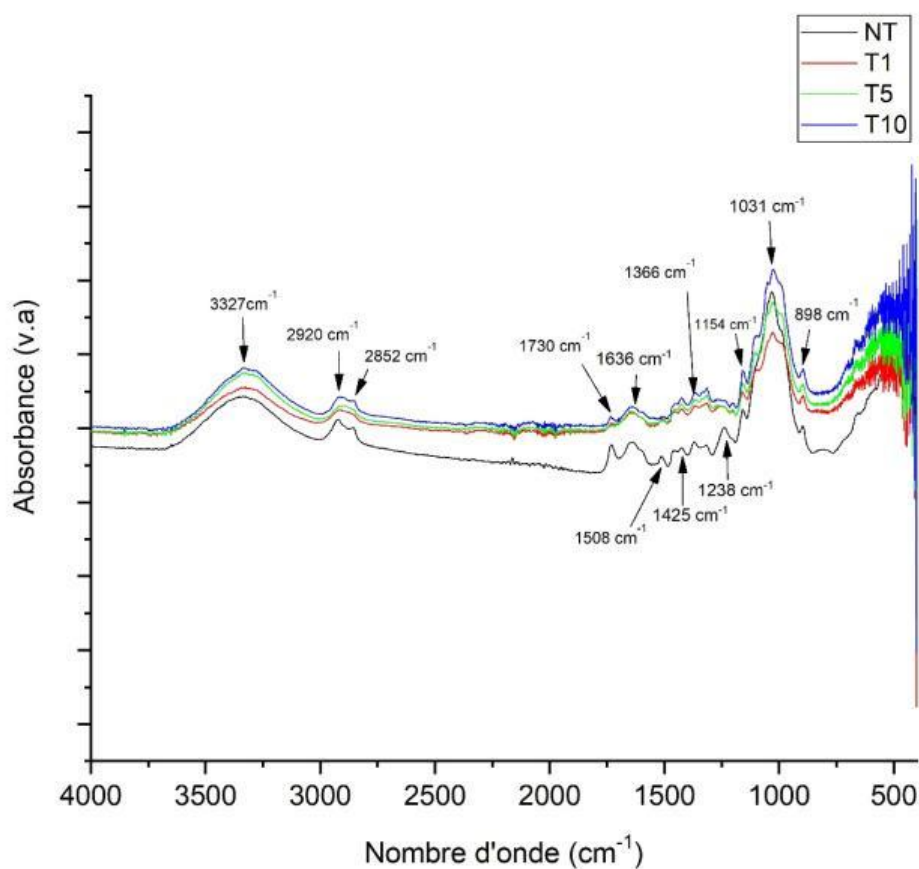


Figure 50: Spectres FTIR-ATR des fibres non traitées et traitées.

La large bande d'absorption observée autour de 3327 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles contenus dans la cellulose. La bande s'élargit dans le spectre T1 [43, 44].

Les deux pics situés à 2920 cm^{-1} et 2852 cm^{-1} sont attribués aux groupements (CH) et (CH₂) respectivement, contenus dans les composés organiques de la fibre. Les deux pics disparaissent

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

dans les spectres T1 et T5 et cela indique que ces groupements ont diminué après le traitement ; signe d'élimination d'hémicellulose. [43, 45, 46].

Le pic situé à 1730 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements C=O présents dans les constituants non-cellulosiques. Ce pic n'est plus présent dans le spectre des fibres traitées à 1% et 5%; Signe de l'élimination de ces deux constituants. Le pic regagne son intensité dans le spectre T10 [43, 45].

Le pic situé à 1636 cm^{-1} se réfère à la présence d'eau absorbée confirmant la nature hydrophile de la fibre. Ce pic est présent dans la fibre non traitée seulement [43, 44].

Le pic de faible intensité de la bande à 1508 cm^{-1} correspond aux groupes (C=C) de la lignine. Celle-ci disparaît dans les spectres des fibres traitées [42, 47].

Le pic autour de 1425 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupes (CH₂). Ensuite, la présence du pic autour de 1366 cm^{-1} est associée à des groupes (C-H) présents dans les polysaccharides. Ces deux pics gardent leur intensité dans tous les spectres de fibres traitées et non traitées [43, 45].

Le pic localisé à 1238 cm^{-1} dans le spectre de la fibre NT correspond aux vibrations d'élongation des liaisons (C-O) des groupes acétyles dans la lignine. Cependant, il disparaît dans le reste des spectres, ce qui signifie l'élimination de ce composé de la surface de la fibre [45, 47].

En outre, à 1154 cm^{-1} , nous avons trouvé les groupes (C-O-C) de cellulose et d'hémicellulose dans tous les spectres. Néanmoins, le pic est moins intense dans les spectres T1 et T5 [42, 45].

Le pic autour de 1031 cm^{-1} peut être associé aux vibrations d'élongation (C-O) dans les groupes éthers et hydroxyles de la cellulose. Il est beaucoup plus intense dans le spectre de la fibre NT que dans les spectres des fibres T1 et T5 [42, 45].

En outre, la présence d'un pic autour de 897 cm^{-1} est associée à des groupes (C-O) en provenance des liaisons β - glucosidiques entre les monosaccharides [42, 44].

On s'attend à ce que le traitement alcalin réduise les liaisons dans les groupes hydroxyles contenus dans la cellulose par l'enlèvement des groupements carboxyles [46].

Après le traitement alcalin, l'intensité de certains pics est considérablement réduite, particulièrement dans les spectres des fibres traitées à 1% et 5%. Cela indique clairement une teneur inférieure des groupements (OH). De plus, le traitement conduit à l'élimination partielle

de la lignine et l'hémicellulose, qui est avantageux, car un contenu élevé affecterait les propriétés mécaniques de la fibre [44].

III.1.2. Cas des composites renforcés par la fibre Lygeum Spartum

La structure chimique des biocomposites a été étudiée par spectroscopie FTIR-ATR. Les différents spectres obtenus sont représentés sur les figures 51 à 53. On remarque que tous les pics caractéristiques se situent dans la région allant de 750 cm^{-1} à 1800 cm^{-1} . Par conséquent, elle est zoomée dans la figure 54. L'attribution des bandes se fait comme suit :

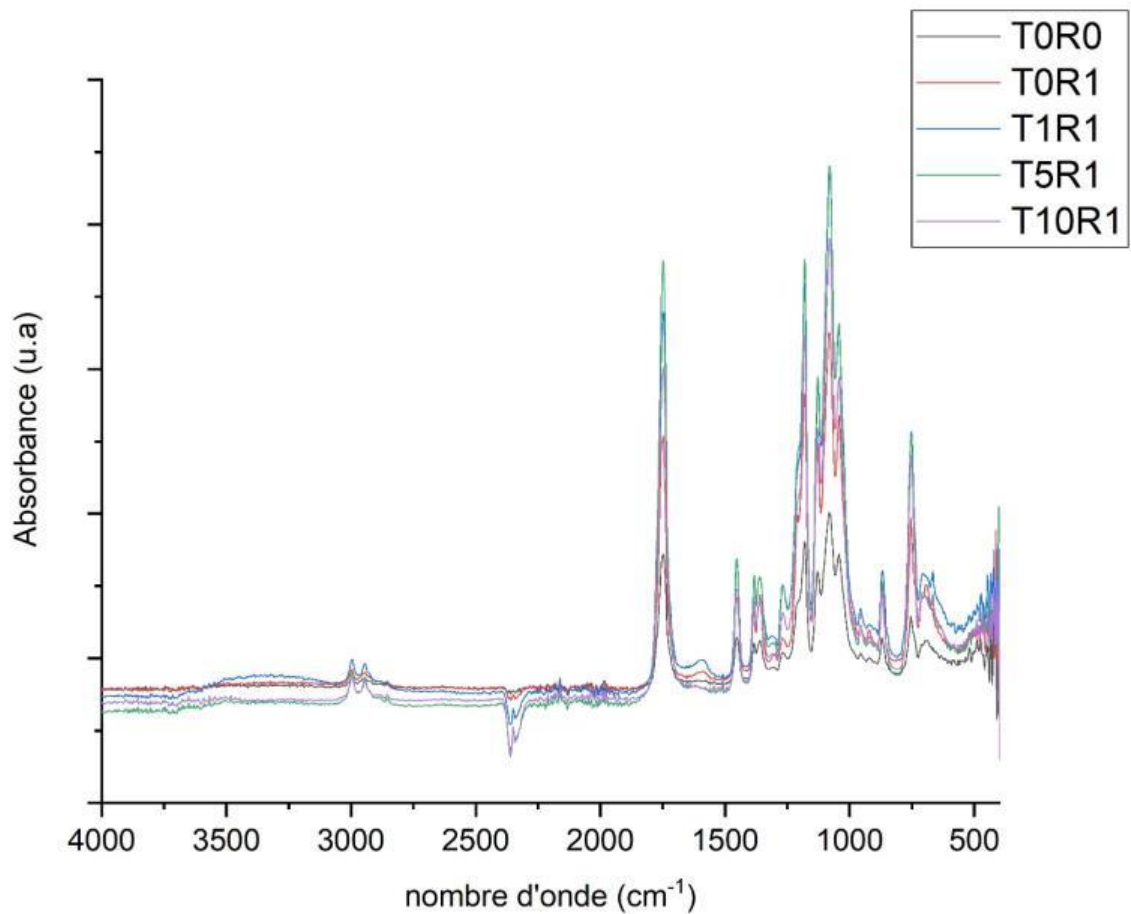


Figure 51: Spectres FTIR- ATR des composites renforcés par 1% de fibres pour différentes concentrations de NaOH.

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

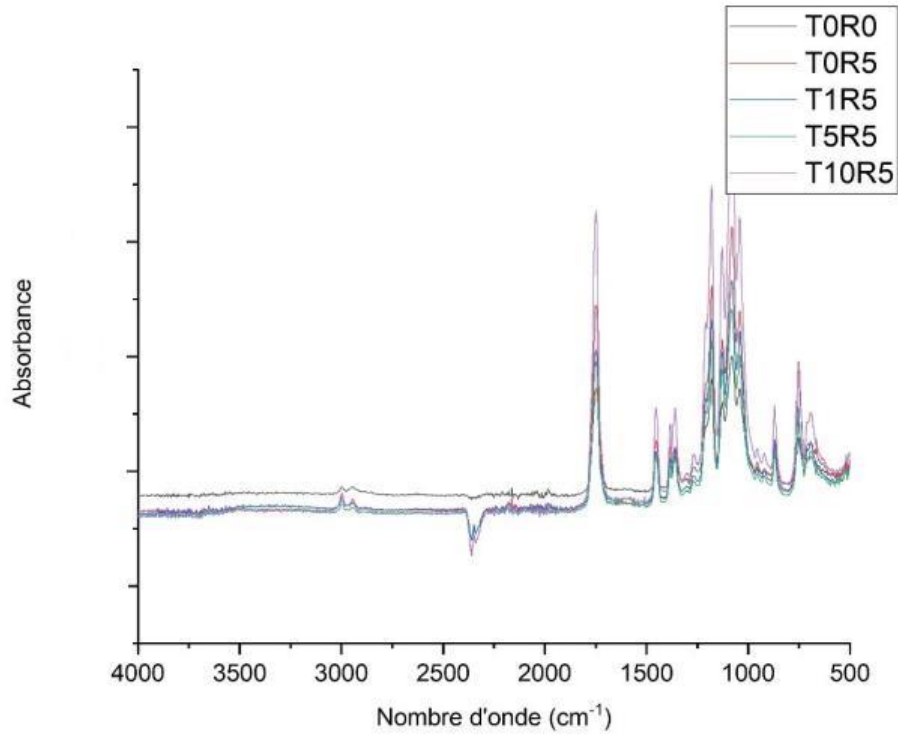


Figure 52 : Spectres FTIR-ATR des composites renforcés par 5% de fibres pour différentes concentrations de NaOH.

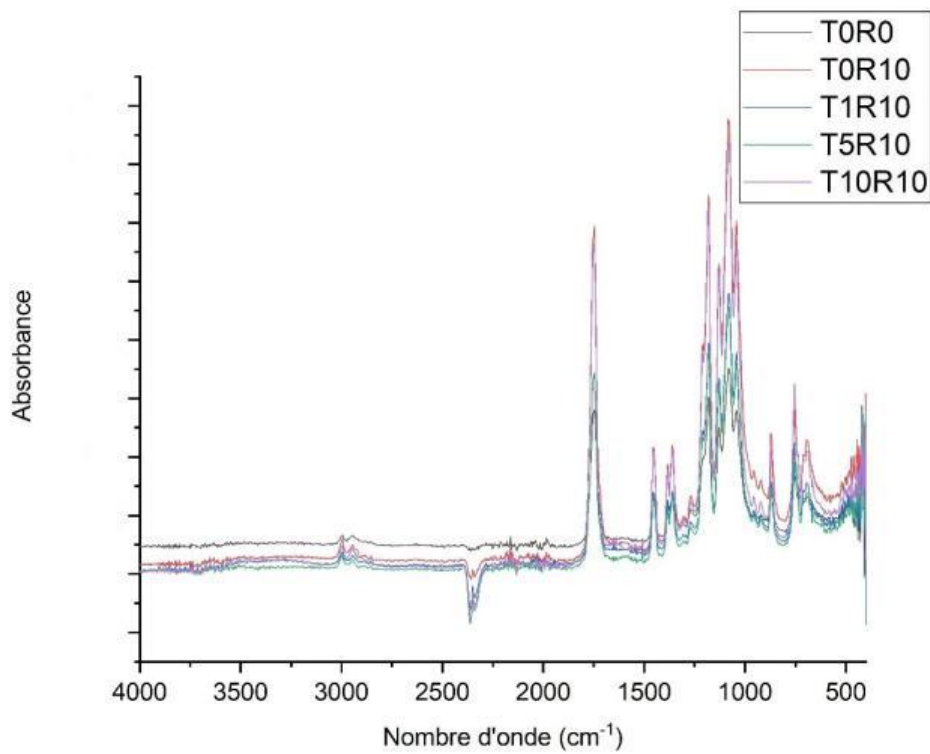


Figure 53 : Spectres FTIR-ATR des composites renforcés par 10% de fibres pour différentes concentrations de NaOH.

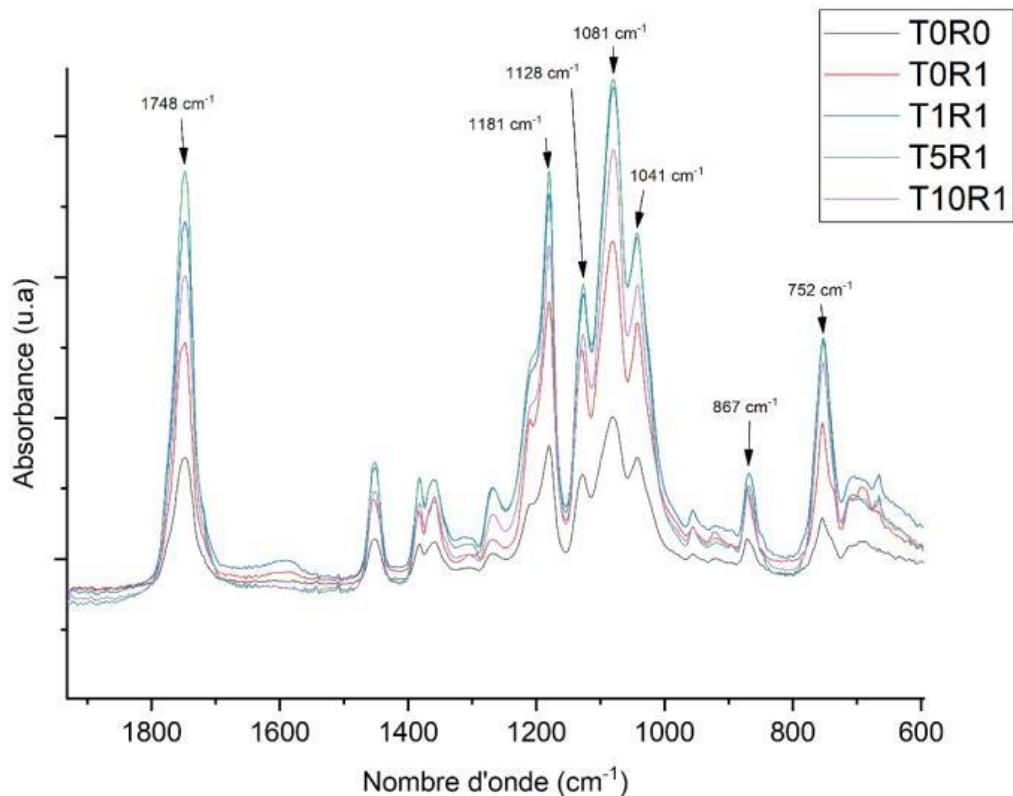


Figure 54 : zoom de la région 750- 1800 cm^{-1} à étudier.

On peut observer trois régions du spectre FTIR-ATR pour identifier les interactions dans les composites. Le pic à 1748 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des groupements carbonyles contenus dans le PLA. Le deuxième pic situé à 1181 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de la liaison (C-O-) du groupement (CH-O-) dans le PLA.

La troisième région est composée de trois pics caractéristiques situés à 1128 cm^{-1} , 1041 cm^{-1} et 1081 cm^{-1} , respectivement, associés aux vibrations d'élongation de la liaison (-C-O-) dans le groupement (-O-C=O).

Les pics d'absorption situés à 867 cm^{-1} et 752 cm^{-1} sont associés, respectivement, aux phases amorphes et cristallines du PLA. Ces derniers sont aussi retrouvés dans la littérature [48].

Avec l'augmentation de la concentration du traitement alcalin, les pics d'absorption deviennent plus intenses comparé au PLA seul. L'augmentation de l'intensité marquée entre le spectre T0R0 et T0R1 est dûe aux interactions entre la matrice et la fibre, tandis que pour T1R1 et T5R1, l'intensité est due à une meilleure adhésion interfaciale. Pour le spectre T10R1, on

remarque qu'il est moins intense, cela signifie que le traitement a altéré les propriétés de la fibre ainsi qu'une mauvaise adhésion.

III.2. Evolution de la densité en fonction du traitement chimique à la soude

Les fibres naturelles sont caractérisées par une faible densité. La densité de la fibre traitée et non traitée a été déterminée suite à plusieurs essais au pycnomètre. Avant l'analyse, les échantillons sont séchés dans l'étuve pendant 1 h. Les résultats sont regroupés dans le tableau 6.

Tableau 6: Densités de la fibre Lygeum Spartum avant et après traitement au NaOH.

Fibre	Densité (g/cm³)
NT	1,28
FT1	1,33
FT5	1,41
FT10	1,42

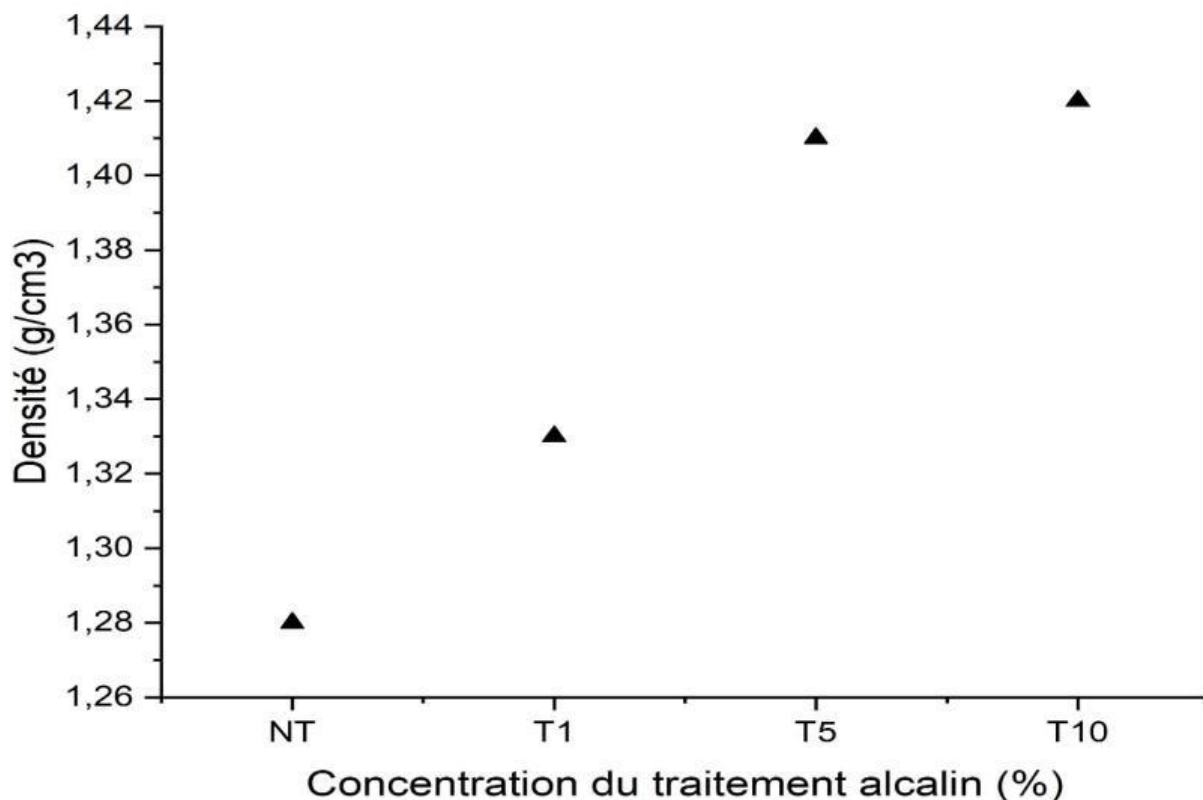


Figure 55 : Variation de la densité des fibres en fonction de la concentration du traitement la soude.

La densité a augmenté de $1,28 \text{ g/cm}^3$ pour les fibres non traitées à $1,33 \text{ g/cm}^3$, $1,41 \text{ g/cm}^3$ et $1,42 \text{ g/cm}^3$ pour les fibres traitées par NaOH 1%, 5% et 10% respectivement. Après le traitement alcalin, l'augmentation de la densité se produit en raison de l'élimination des zones moins denses (hémicellulose, humidité et autres extractibles) ayant ainsi comme conséquence l'augmentation de la teneur en cellulose dans la composition chimique qui est le plus dense, puisque la densité des cristaux de cellulose parfaits est située autour de $1,582\text{-}1,599 \text{ g/cm}^3$ [49].

III.3. Etude de l'évolution de la microstructure des bio-composites par microscopie optique

Le microscope optique OPTIKA a permis d'analyser les différents échantillons en utilisant les objectifs x4, x10, x40 et d'observer l'évolution qui a lieu au cours des différents traitements 1%, 5%, 10% au niveau de la microstructure des fibres ainsi qu'à l'interface fibre-matrice.

III.3.1. Analyse des fibres Lygeum Spartum

L'observation des fibres non traitées a montré une surface pleine de taches et d'impuretés comme le montre la figure 56.a, tandis que l'analyse des fibres traitées 1% montre une légère modification de la surface qui devient plus propre. De plus, un léger changement de couleur est aussi remarqué. Pour les fibres traitées 5%, la surface devient clairement plus propre et on remarque que les fibres cellulosiques, qui prennent la forme d'un faisceau de fibres, sont séparées les unes des autres, formant des micro-fibrilles comme la montre la figure 56.c. Enfin, les fibres traitées 10% deviennent plus étroites et plus courtes après la séparation des microfibrilles qui constituent une même fibre.

Donc, en fonction d'une concentration de NaOH croissante, la surface des fibres devient de plus en plus propre et les microfibrilles constituant une même fibre se séparent, rendant la fibre plus courte et étroite comme le montre la figure 56.d. Cela est due au traitement alcalin qui élimine la pectine et la cire qui recouvrent la surface des fibres ainsi que l'hémicellulose et la lignine qui forment la lamelle moyenne qui lie les microfibrilles [42].

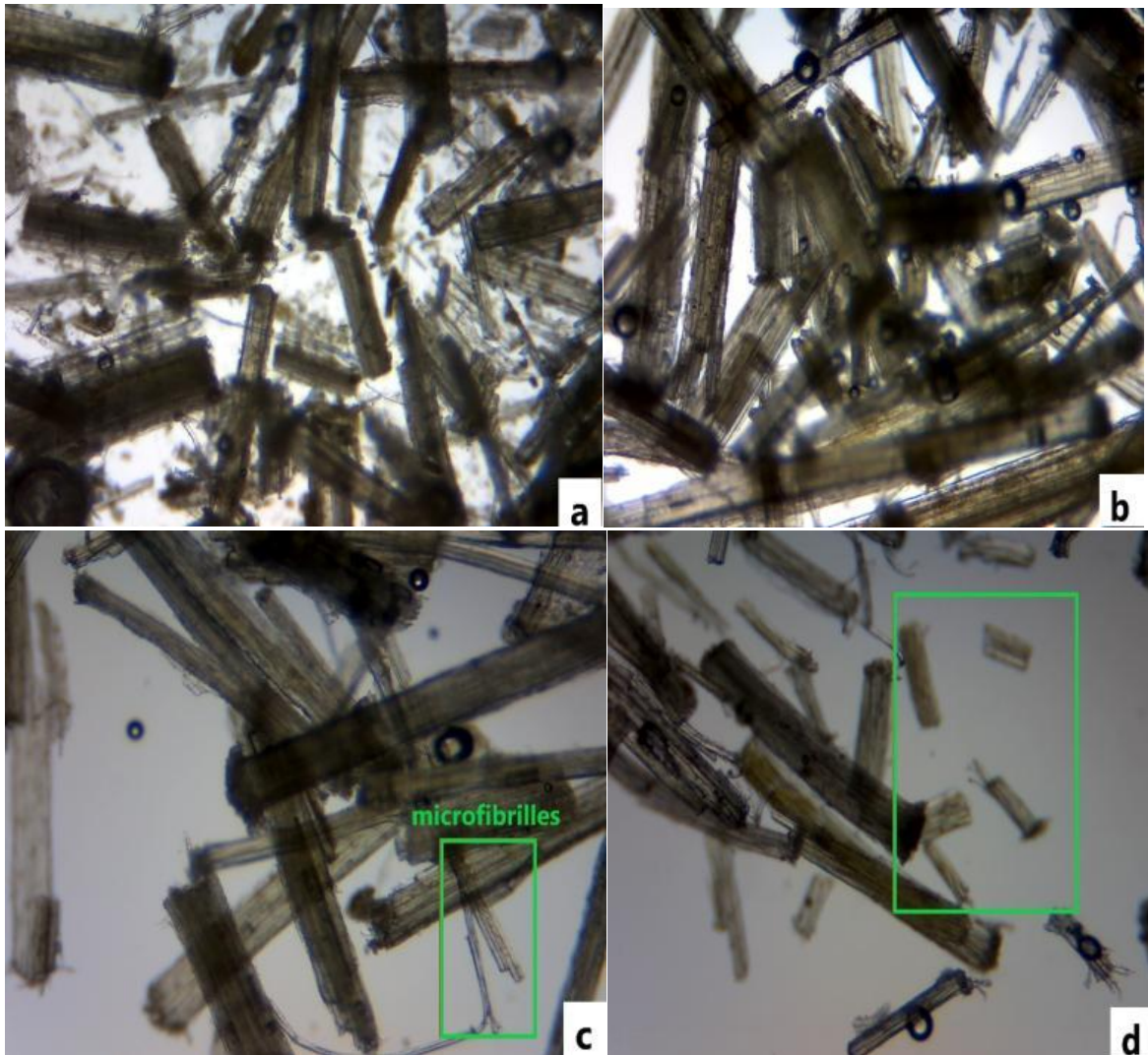


Figure 56: Images optiques des fibres (a) : non traitées, (b) : T1, (c) : T5, (d) : T10 avec objectif X4.

III.3.2. Analyse des composites renforcés par la fibre Lygeum Spartum

La figure 57 montre la microstructure du PLA seul, dont la structure cristalline apparaît comme un arrangement sphérique appelé sphérulites. Les figures 58 et 59 montrent que le diamètre des sphérulites diminue de plus en plus à mesure que la concentration du traitement alcalin augmente.

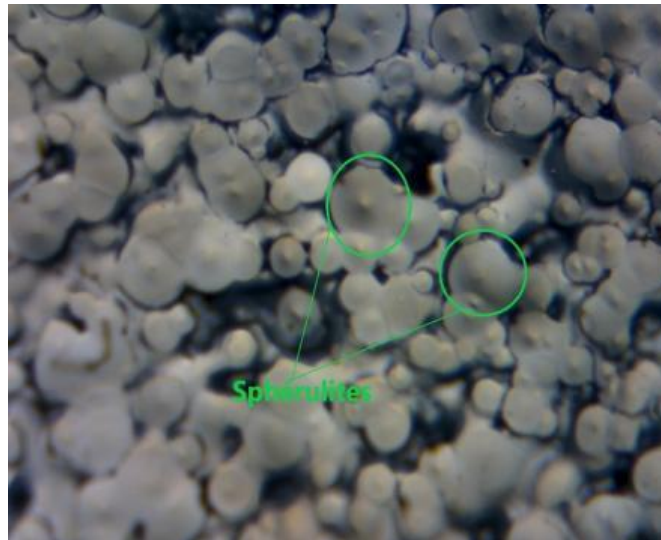


Figure 57: Image optique du PLA seul.

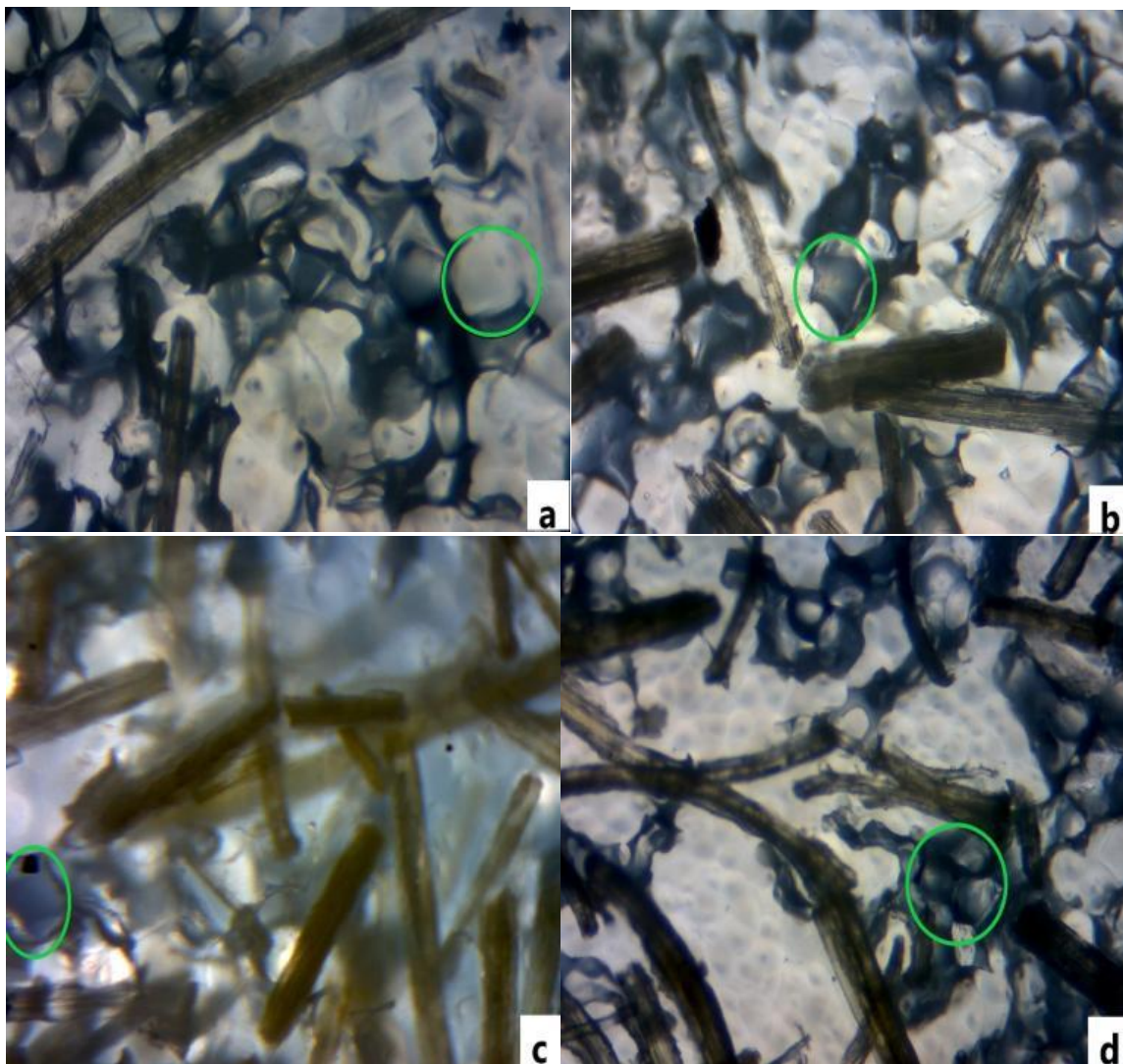


Figure 58: Images optiques montrant la variation de la taille des sphérolites des bio composites à $R=1\%$ et (a) : non traitées, (b) : T1, (c) : T5, (d) : T10 avec objectif X4.

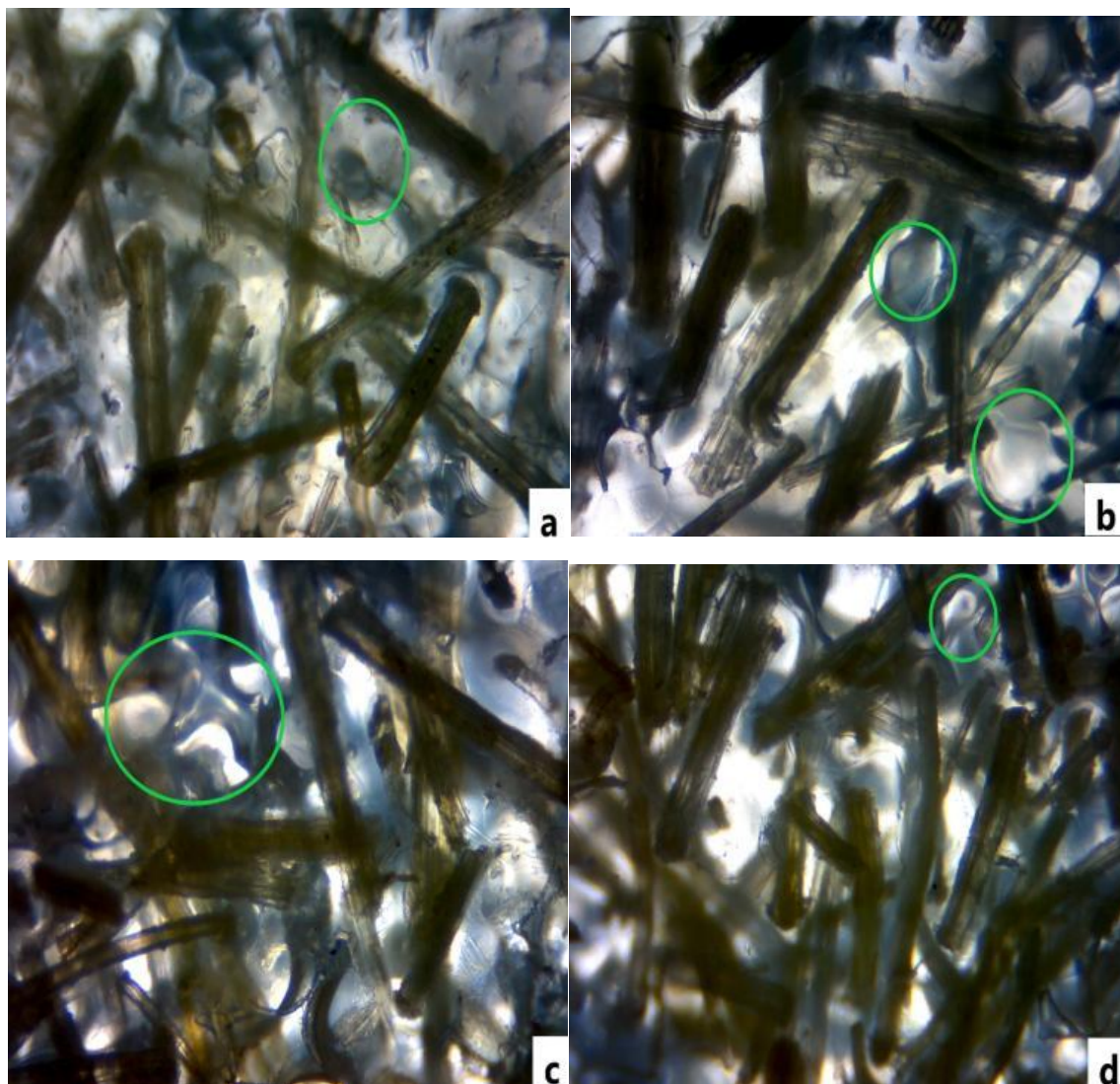


Figure 59: Images optiques montrant la variation de la taille des sphérulites des bio-composites à R=5% et (a) : non traitées, (b) : T1, (c) : T5, (d) : T10 avec objectif X4.

Ainsi, dans le cas des bio-composites non traités, on remarque une agglomération des fibres comme le montre la figure 60 qui peut même être observée à l'œil nu dans le cas des bio-composites à taux de fibre élevé. Or, pour les bio-composites à fibres traitées, les fibres sont bien dispersées dans tout le volume de la matrice surtout pour des taux de fibre inférieure ou égale à 5% et cette dispersion s'améliore et devient plus uniforme avec l'augmentation de la concentration du NaOH.

La diminution du diamètre des sphérulites et l'amélioration de la dispersion est due à la création de liaisons fibre-matrice ce qui a engendré une modification de la morphologie de la matrice. L'élimination partielle de l'hémicellulose et de la lignine, sous l'effet du traitement alcalin, qui étaient initialement liés à la cellulose a permis la libération des groupements hydroxyle de cette dernière ce qui lui a permis de se lier à la matrice et donc améliorer la dispersion [50].

En outre, ces même (OH) libérés peuvent se lier avec de l'humidité (H_2O) créant une rétention d'eau comme l'explique le test d'absorption d'eau.

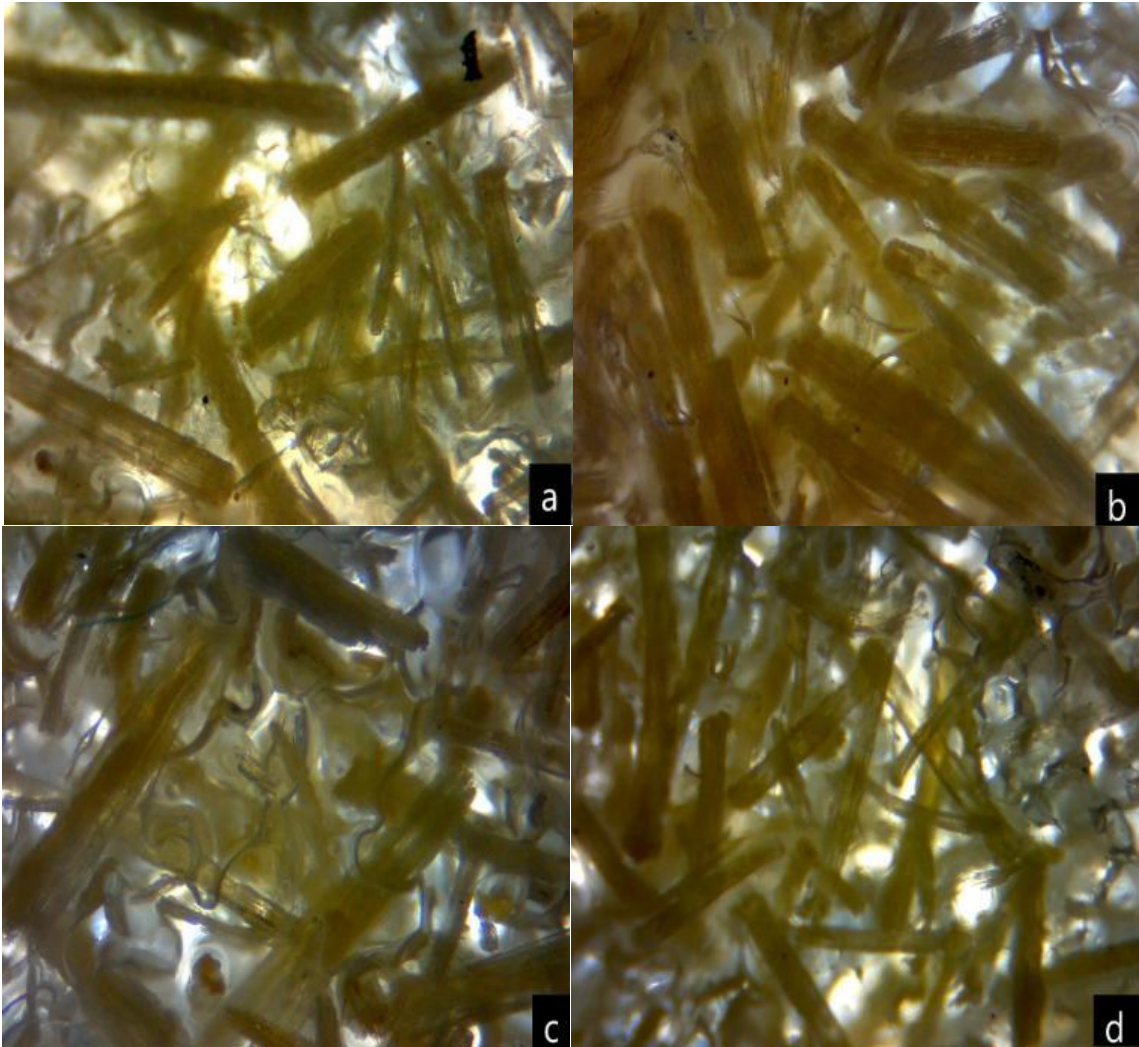


Figure 60: Images optiques des bio-composites à $R=10\%$ et (a) : non traitées, (b) : T1, (c) : T5, (d) : T10 avec objectif $x4$ montrant la différence de répartition des fibres.

III.4. Essai de dureté Shore D

Les valeurs moyennes de la dureté sont regroupées dans le tableau 7.

Tableau 7: Valeurs de la dureté Shore D des échantillons.

Echantillons	Moyenne
T0R0	70,00 ± 1,55
T0R1	67,67 ± 2,66
T0R5	69,67 ± 1,79
T0R10	67,00 ± 0
T0R15	65,67 ± 3,53
T1R1	70,33 ± 0,66
T1R5	72,33 ± 0,66
T1R10	64,00 ± 1,55
T1R15	63,33 ± 1,76
T5R1	71,67 ± 2,91
T5R5	68,33 ± 2,91
T5R10	62,33 ± 1,33
T5R15	59,33 ± 1,55
T10R1	71,00 ± 3,05
T10R5	69,00 ± 1,76
T10R10	61,67 ± 3,33
T10R15	54,67 ± 1,76

La figure 61 représente les histogrammes de la dureté shore D en fonction du taux de fibre (%) pour les différents traitements chimiques considérés.

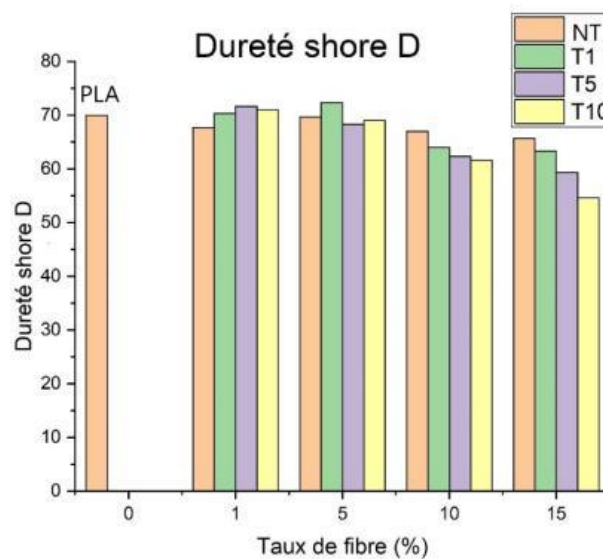


Figure 61: : Variation de la dureté shore D en fonction du taux de fibre pour différents traitements chimiques.

Les valeurs de la dureté Shore D des bio-composites contenant des taux de fibres traitées de 1 et 5% et celles des bio-composites à fibres non traitées varient peu par rapport au PLA.

Pour les taux de fibres de 1 et 5 %, la dureté des bio-composites à fibres traitées est supérieure à celle des bio-composites à fibres non traitées. Cela est dû au traitement alcalin qui améliore la dispersion des fibres dans la matrice et diminue les bulles d'air rendant ainsi le composite plus résistant [51]. En revanche, une diminution considérable est remarquée pour les taux de fibres de 10 et 15%. Cela est dû aux fortes charges qui affectent la dispersion, d'une part, et à la forte concentration du traitement (10%) qui altère les propriétés de la fibre, d'autre part ce qui fragilise le matériau.

Les meilleurs résultats ont été observés pour les composites T1R5 et T5R1 pour lesquels les valeurs de la dureté sont très proches et maximale.

III.5. Etude de l'absorption d'eau des composites

L'absorption d'eau a été étudiée en fonction du temps d'immersion pour les échantillons de PLA et composites PLA/fibre à différentes concentrations de traitement NaOH (T) et pour différents taux de fibres (R).

Les résultats d'absorption d'eau sont donnés dans le tableau 8.

Tableau 8: Taux d'absorption d'eau (%) des bio composites.

Echantillon	Taux d'absorption d'eau (%)								
	1j	2j	3j	4j	6j	7j	8j	9j	11j
T0R0	0	1,84	1,20	1,73	1,48	1,73	2,19	1,87	1,69
T0R1	0	0,61	1,22	1,77	2,09	2,27	2,24	2,24	2,60
T0R5	0	2,04	2,39	3,38	3,45	3,83	3,67	3,61	3,61
T0R10	0	3,17	3,97	5,23	4,47	5,65	5,20	5,16	5,43
T0R15	0	4,75	5,34	6,53	6,38	6,94	6,20	6,75	6,86
T1R1	0	2,66	1,91	2,38	2,70	2,90	2,62	2,22	2,22
T1R5	0	2,65	3,48	4,27	4,88	5,53	4,31	3,88	4,24
T1R10	0	2,11	2,86	4,23	4,69	4,31	4,73	4,56	4,98
T1R15	0	6,48	6,71	8,73	6,42	7,80	8,73	8,73	8,64
T5R1	0	0,96	1,30	1,60	1,70	1,93	1,96	1,76	1,80
T5R5	0	1,69	2,13	3,03	3,03	3,76	3,66	3,54	3,70
T5R10	0	2,86	3,60	4,62	4,46	4,70	4,50	4,50	4,50
T5R15	0	3,22	3,57	4,70	4,19	4,58	4,54	3,92	4,19
T10R1	0	1,46	2,30	2,96	3,00	3,22	3,11	2,74	3,22
T10R5	0	1,90	2,05	2,72	3,12	3,12	3,15	3,03	3,09
T10R10	0	3,13	3,70	4,31	4,99	5,10	4,76	4,83	4,76
T10R15	0	3,37	4,05	4,81	5,42	5,56	5,42	5,31	4,81

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

La figure 62, représente le taux d'absorption d'eau (%) en fonction du temps d'immersion (jours), dans chaque cas le taux de fibres a été fixé.

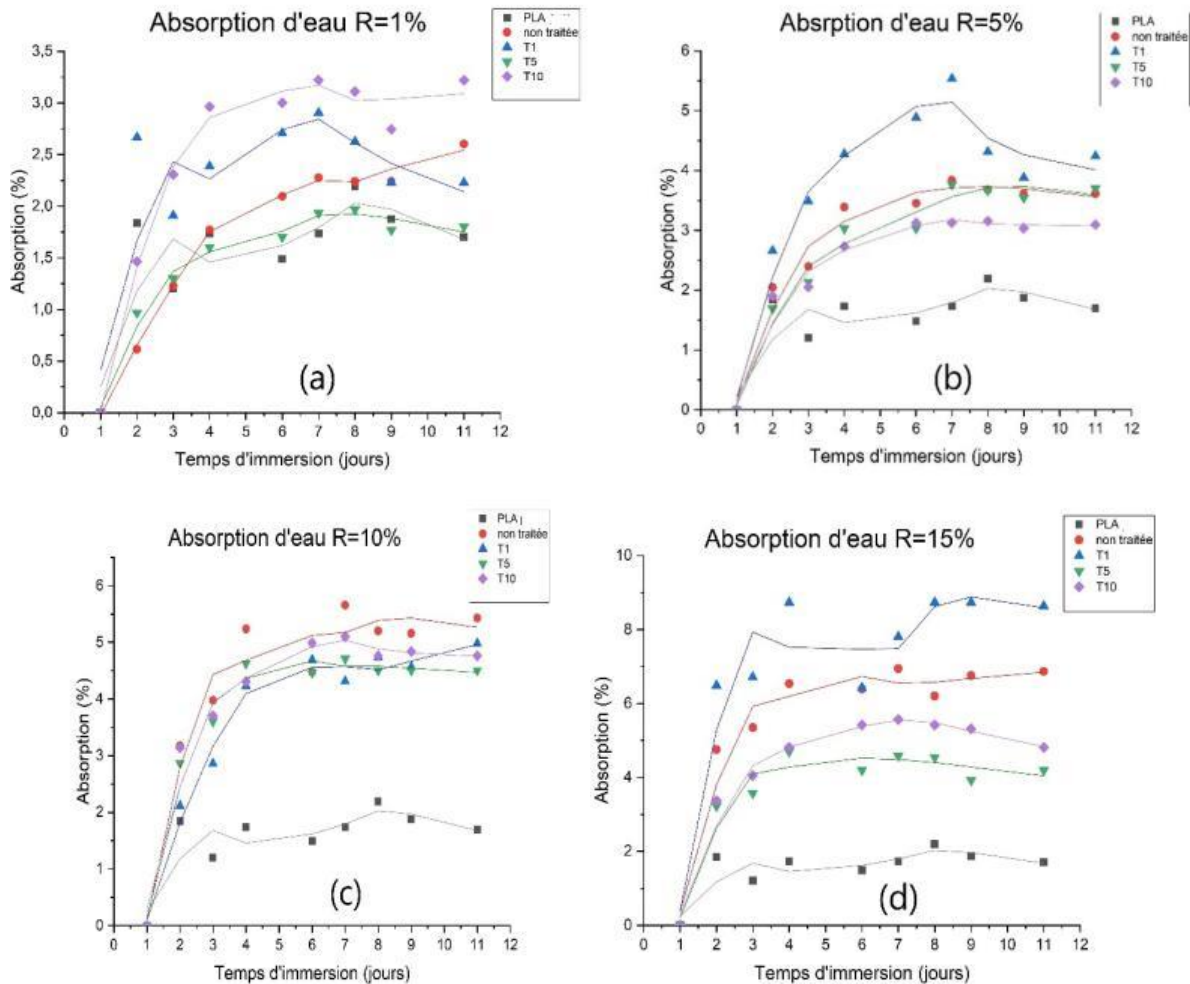


Figure 62: Courbes d'absorption d'eau des bio-composites à différents taux de fibres (a) : 1%, (b) : 5%, (c) : 10%, (d) : 15%.

On remarque que pratiquement toutes les courbes ont la même allure constituée principalement de 3 étapes :

1^{ère} étape : la courbe est une droite linéaire, ce qui signifie que la vitesse d'absorption est constante et maximale.

2^{ème} étape : l'allure est courbée, ce qui fait que la vitesse d'absorption ralentit.

3^{ème} étape : la courbe devient constante ou à l'état stationnaire.

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

Le début de la 3^{ème} partie correspond au temps et à la valeur pour laquelle l'échantillon est saturé.

Les échantillons traités avec du NaOH à 1%, 5% et 10 % seaturent en moyenne après 8 jours, 5-7 jours et 4 jours respectivement. Les échantillons à fibres non traitées seaturent après 6-8 jours et le PLA seul seature après 3jours.

A la fin de l'expérience, les taux d'absorption d'eau de chaque composite sont mentionnés dans le tableau 9 sous forme d'intervalles

Tableau 9: Valeurs des taux d'absorption d'eau des bio-composites.

Taux de fibre	Taux d'absorption d'eau (%)			
	T0	T1	T5	T10
R=0%	1,60-2,10	-	-	-
R=1%	2,20-2,55	2,25-2,50	1,75-1,80	2,75-3,25
R=5%	3,50-3,75	3,80-4,20	3,50-3,70	3,00
R=10%	5,10-5,50	4,50-5,00	4,50	4,70-4,80
R=15%	6,50	8.50	4,00-4,50	5,00-5,50

On remarque que la quantité d'eau absorbée augmente avec l'augmentation du taux de fibres pour une même concentration de traitement.

Dans certains cas, le traitement des fibres diminue l'absorption d'eau par rapport aux composites à fibres non traitées ; il s'agit de l'échantillon T5 pour le taux de fibre R=1%, des échantillons T5 et T10 pour le taux de fibres R=5%, de tous les traitements pour R=10% et des échantillons T5 et T10 pour R=15%. Cette diminution est due à l'effet du NaOH, car la fibre végétale ligno-cellulosique est une fibre hydrophile puisqu'elle est constituée principalement de cellulose, composé hydrophile, et de l'hémicellulose qui est un composé très hydrophile. Aussi, d'après les résultats de la spectroscopie FTIR et l'analyse au microscope optique, le traitement alcalin élimine les composés non cellulosiques amorphes (hémicellulose, lignine, cires) et, plus la concentration du traitement est élevée, plus la quantité éliminée est plus importante et donc le composite perdra au fur et à mesure son caractère hydrophile.

Dans d'autres cas, il y a une augmentation de l'absorption des composites à fibres traitées comparés à ceux à fibres non traitées ; il s'agit des échantillons T1 et T10 pour R=1%, des échantillons T1 pour R=5% et T1 pour R=15%. Dans le cas de l'échantillon T1, l'augmentation est insignifiante et les valeurs sont très voisines à celles de l'absorption des composites non

traités vu que le traitement T1 est relativement faible. Les fibres ont donc presque les mêmes propriétés que les fibres non traitées.

Pour l'augmentation de l'absorption dans le cas de l'échantillon T10 à R=1%, elle est expliquée comme étant la conversion de la cellulose 1 en cellulose 2 plus stable et plus hydrophile sous l'effet de la forte concentration alcaline et sous conditions de température et de temps de traitement précises. Ce phénomène a été expliqué par plusieurs auteurs en se basant sur des analyses de diffraction des rayons X [52].

Sous l'effet de l'humidité, l'eau entre à travers le réseau cristallin dans la cellulose 2, ce qui n'est pas le cas dans la cellulose 1 dont la reprise d'eau se fait uniquement à la surface de la cellulose cristalline à cause de l'arrangement cristallin différent. De ce fait, la cellulose 2 est plus absorbante que la cellulose 1 [52].

Pour les fibres d'Abaca, la conversion ne commence qu'à partir d'une concentration de traitement alcalin supérieure ou égale à 12% pour une durée de 30 min à la température ambiante [53]. Pour les fibres de Coton, la conversion du cellulose commence à 9% de NaOH et se termine à 16% à température ambiante [54]. Dans le cas des fibres de sisal, la mercerisation commence à 5% et se termine à 15% pour une durée de 1h et à une température de 30°C [55].

Le mécanisme de transformation de la cellulose 1 en cellulose 2 passe par la formation de plusieurs formes intermédiaires et complexes.

Initialement, le Na⁺ va se lier avec la cellulose native durant le traitement en substituant un atome d'hydrogène selon la réaction ci-dessous :



Après le rinçage, des complexes se forment et la cellulose 2 est obtenue après le séchage [56].

Dans notre étude, la conversion de la cellulose 1 en cellulose 2 commence à une concentration de 10% de NaOH pour une durée de traitement de 1 h 30 min à la température ambiante dans le cas de R=1%, où le phénomène de conversion de la cellulose a été remarqué.

Le taux d'absorption pour les échantillons à R=10% a augmenté considérablement en comparant à R=5% où l'absorption est inférieure à 4,5% pour tous les échantillons contrairement à R=10% où l'absorption est supérieure ou égale à 4,5%. Cette augmentation affecte négativement les propriétés des matériaux bien que l'absorption des échantillons traités

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

fût inférieure à celles des échantillons non traités. Donc, le choix des conditions optimales dépend de l'efficacité du traitement à diminuer l'absorption d'eau par rapport aux échantillons à fibres non traitées mais aussi à la quantité d'eau absorbée qui est étroitement liée au taux de fibres.

D'après les résultats obtenus, l'échantillon qui peut être qualifié comme étant optimal est R=1% et T=5% où le taux d'absorption est d'environ 1,8% ce qui est très proche de l'absorption du PLA seul.

Conclusion générale

L'étude réalisée dans ce travail avait pour objectif d'élaborer de nouveaux bio-composites à base de PLA renforcés par des fibres ligno-cellulosiques extraites de la plante *Lygeum Spartum*. Nous nous sommes intéressés au rôle de la fibre de *Lygeum Spartum* en tant que renfort, et aussi au phénomène d'adhésion à l'interface fibre/matrice. Par ailleurs, un traitement alcalin avec différentes concentrations de solutions NaOH a été choisi. La mise en évidence de la modification a été examinée par l'analyse spectroscopique FTIR-ATR et l'analyse microscopique. De même, l'impact des traitements sur l'absorption d'eau, la dureté et la densité ont été de même étudiés.

Compte tenu des résultats obtenus, nous avons conclu que :

- ✓ Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont montré que la structure de la fibre *Lygeum Spartum* a changé après traitement. Cette modification a été traduite par la disparition des bandes à 1730 cm^{-1} , 1508 cm^{-1} et 1238 cm^{-1} après le traitement alcalin. L'augmentation des bandes des liaisons (O-C-O) indique l'efficacité des traitements dans le cas des spectres des composites.
- ✓ La densité des fibres a augmenté avec la concentration du traitement au NaOH en raison de l'élimination des parties plus denses et l'augmentation de la teneur en cellulose.
- ✓ Les résultats de l'étude microscopique ont montré que le traitement alcalin a permis de réduire la quantité d'hémicellulose et de lignine et de rendre donc la surface propre. Cependant, une forte concentration peut provoquer une élimination excessive des matériaux de couverture de la surface de la cellulose et délignifier extrêmement la fibre, ce qui peut affecter négativement la résistance de cette dernière. Quant aux composites, les micrographies ont montré qu'il y a une meilleure adhésion de la fibre à la matrice dans le cas où elle est traitée au NaOH.
- ✓ Le traitement alcalin pour les taux de fibre R=1% et R=5% a amélioré la dureté des bio-composites, les meilleurs résultats sont ceux des bio-composites T1R5 et T5R1 qui présentent des valeurs très proches.
- ✓ Les résultats d'absorption d'eau ont montré que tous les composites présentent le même profil d'absorption. Les composites renforcés par des fibres traitées à 1% et 5% ont présenté des taux d'absorption faibles comparés à ceux renforcés par des fibres non traitées, le bio-composite qui présente les meilleurs résultats est T5R1 dont l'absorption est très proche de celle du PLA pure. Ce qui montre que le traitement alcalin agit

Conclusion et perspectives

positivement sur l'hydrophilie du matériau. De plus, les composites renforcés par des fibres traitées à 10% ont présenté le plus haut taux d'absorption d'eau à cause de l'élimination des constituants non-cellulosiques qui rend les groupements hydroxyles des chaînes de cellulose libres et renforce le caractère hydrophile

A la lumière de ces conclusions, il est intéressant de recommander de :

- ✓ Réaliser des tests mécaniques afin de déterminer les performances mécaniques des composites élaborés ainsi que les paramètres optimaux
- ✓ Optimiser les traitements effectués et suivre leurs impacts
- ✓ Réaliser des tests d'évaluation de la stabilité et des propriétés thermiques des composites
- ✓ Réaliser le test de vieillissement ainsi qu'une caractérisation à l'aide d'un microscope à balayage
- ✓ Elaborer les composites à l'aide d'autres procédés de mise en œuvre
- ✓ Faire l'étude de la biodégradation des composites réalisés
- ✓ Réaliser la même étude avec un autre type de matrice naturelle tel que le polycaprolactone (PCL) ou un mélange de biopolymères tels que le mélange PLA et PBS (polybutylène succinate) [57].

D'un point de vue applications futures, il serait intéressant de considérer les aspects suivants :

Le PLA est le matériau le plus répandu dans l'impression 3D. Il est essentiellement utilisé pour la réalisation de prototypes et de maquettes. Les bio-composites réalisés peuvent être utilisés pour la réalisation de pièces nécessitant une résistance plus importante telles que les prothèses des mains ou des pieds, ce qui permettra de réduire le coût et le temps de production par rapport aux méthodes conventionnelles.

Nos bio-composites peuvent être optimisés par rajout de plastifiants et d'élastomères afin de les rendre compatibles avec des applications dans le domaine de l'automobile [58].

Références bibliographiques

- [1] K.S.e. al, AtTLAS DU PLASTIQUE 2020: Faits et chiffres sur le monde des polymères synthétiques., (2020).
- [2] S.-J. Royer, S. Ferrón, S.T. Wilson, D.M. Karl, Production of methane and ethylene from plastic in the environment, *PLoS One* 13(8), 2018.
- [3] M. Werchefani, A. Elloumi, C. Lacoste, H. Belguith, A. Gargouri, C. Bradai, Influence des traitements chimique et biologiques sur les propriétés mécaniques des bio-composites Cereplast-fibres d'Alfa, Congrès français de mécanique, AFM, Association Française de Mécanique, 2017.
- [4] J.-L. Wertz, A. Richel, Les biocomposites et composites polymère-chanvre en particulier, Rapport d'unité de Chimie biologique industrielle, Valbiom, Université de Liège–Gembloux Agro-Bio Tech, Belgique, 2014.
- [5] S. Ariadurai, Bio-Composites: Current Status and Future Trends, 5th International Technical Textiles Conference, pp. 1-16, 2012.
- [6] H. Saad, Développement de bio-composites à base de fibres végétales et de colles écologiques, Thèse de doctorat, Université Pau et des pays de l'Adour, 2013.
- [7] L. El Hadji Babacar, Nouveaux matériaux composites thermoformables à base de fibres de cellulose, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 2008.
- [8] L. Gornet, Généralités sur les matériaux composites, Document de cour, Ecole Central de Nante, 2008.
- [9] A. Sauget, Développement de matériaux composites fibreux hautes performances à matrice bio-sourcée, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [10] C. Paris, Étude et modélisation de la polymérisation dynamique de composites à matrice therm durcissable, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2011.
- [11] R. Kueny, Biocomposites: composites de hautes technologies en renfort de fibres naturelles et matrice de résines naturelles, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2013.
- [12] M. Jawaid, M.S. Salit, O.Y. Allothman, Green biocomposites: design and applications, Springer, 2017.
- [13] M.J. John, S. Thomas, Biofibres and biocomposites, *Carbohydrate polymers* 71(3), 343-364, 2008.

Références bibliographiques

- [14] A.K. Mohanty, M. Misra, L.T. Drzal, Natural fibers, biopolymers, and biocomposites, CRC press, 2005.
- [15] K.B. Hamou, Extraction de nanofibrilles de cellulose à structure et propriétés contrôlées: caractérisation, propriétés rhéologiques et application nanocomposites, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2015.
- [16] M. Jawaid, S.M. Sapuan, O.Y. Althman, Green Biocomposites: Manufacturing and Properties, Springer, 2016.
- [17] G. Koronis, A. Silva, M. Fontul, Green composites: A review of adequate materials for automotive applications, Composites Part B: Engineering 44(1), 120-127, 2013.
- [18] N. Ginsac, Caractérisation de matériaux composite polyacide lactique-bioverre pour application dans la réparation osseuse, Thèse de doctorat, Institut National de Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [19] G. CASTELAN, Polymères biodégradables, Technique de l'Ingénieur Bio(4150), 2010.
- [20] M. Ragoubi, 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, 2010.
- [21] M. Sanjay, P. Madhu, M. Jawaid, P. Sentharaikannan, S. Senthil, S. Pradeep, Characterization and properties of natural fiber polymer composites: A comprehensive review, Journal of Cleaner Production 172, 566-581, 2018.
- [22] V.V. Do Thi, Matériaux composites à fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2011.
- [23] K.L. Pickering, M.A. Efendy, T.M. Le, A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 83, 98-112, 2016.
- [24] T. Gurunathan, S. Mohanty, S.K. Nayak, A review of the recent developments in biocomposites based on natural fibres and their application perspectives, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 77, 1-25, 2015.
- [25] C. Johansson, J. Bras, I. Mondragon, P. Nechita, D. Plackett, P. Simon, D.G. Svetec, S. Virtanen, M.G. Baschetti, C. Breen, Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications—a review of recent developments, BioResources 7(2), 2506-2552, 2012.
- [26] G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications, Polymers 2(4), 728-765, 2010.

Références bibliographiques

- [27] M. Fan, Future scope and intelligence of natural fibre based construction composites, *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, Elsevier, pp. 545-556, 2017.
- [28] Y. Mottiar, R. Vanholme, W. Boerjan, J. Ralph, S.D. Mansfield, Designer lignins: harnessing the plasticity of lignification, *Current Opinion in Biotechnology* 37, 190-200, 2016.
- [29] F.T. Guedes, Vers l'identification des acteurs moléculaires responsables des propriétés mécaniques du bois de tension de peuplier, Thèse de doctorat, Université d'Orléan, 2013.
- [30] N.A.M. Martin, Contribution à l'étude de paramètres influençant les propriétés mécaniques de fibres élémentaires de lin: Corrélation avec les propriétés de matériaux composites, Thèse de doctorat, Université Bretagne-Sud, 2014.
- [31] L. Sisti, G. Totaro, M. Vannini, A. Celli, Retting process as a pretreatment of natural fibers for the development of polymer composites, *Lignocellulosic composite materials*, Springer, pp. 97-135, 2018.
- [32] N. Le Moigne, B. Otazaghine, S. Corn, H. Angellier-Coussy, A. Bergeret, *Surfaces and Interfaces in Natural Fibre Reinforced Composites: Fundamentals, Modifications and Characterization*, Springer, 2018.
- [33] K.P. Kumar, A.S.J. Sekaran, Some natural fibers used in polymer composites and their extraction processes: A review, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 33(20), 1879-1892, 2014.
- [34] M.E.H. Bourahli, Caractérisation d'un composite verre époxy, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 2018.
- [35] O. Faruk, A.K. Bledzki, H.-P. Fink, M. Sain, Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, *Progress in polymer science* 37(11), 1552-1596, 2012.
- [36] M. Kabir, H. Wang, K. Lau, F. Cardona, Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview, *Composites Part B: Engineering* 43(7), 2883-2892, 2012.
- [37] S. Kalia, B. Kaith, I. Kaur, Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—a review, *Polymer Engineering & Science* 49(7), 1253-1272, 2009.
- [38] R. Hajj, Procédés de Modification des Fibres naturelles (PROMOF), Thèse de doctorat, Ecole doctorale science chimique Balard, 2018.

Références bibliographiques

- [39] Y. Xie, C.A. Hill, Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 41(7), 806-819, 2010.
- [40] C.-N.A. Laboratories, *Resin Transfer Moulding Processes*, 2018.
<https://www.nal.res.in/en/techniques/resin-transfer-moulding-processes>.
- [41] N.-G. GmbH, *Thermal Properties of Polymer Materials at a Glance*, 12-May-2011.
<https://www.chemeurope.com/en/news/132428/thermal-properties-of-polymer-materials-at-a-glance.html>.
- [42] Z. Belouadah, A. Ati, M. Rokbi, Characterization of new natural cellulosic fiber from *Lygeum spartum* L, *Carbohydrate polymers* 134, 429-437, 2015.
- [43] P. Garside, P. Wyeth, Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy-thread and single fibre analysis by attenuated total reflectance, *Studies in conservation* 48(4),269-275, 2003.
- [44] A. Balaji, K. Nagarajan, Characterization of alkali treated and untreated new cellulosic fiber from Saharan aloe vera cactus leaves, *Carbohydrate polymers* 174, 200-208, 2017.
- [45] V. Fiore, T. Scalici, A. Valenza, Characterization of a new natural fiber from *Arundo donax* L. as potential reinforcement of polymer composites, *Carbohydrate polymers* 106, 77-83, 2014.
- [46] A. Benyahia, A. Merrouche, M. Rokbi, Z. Kouadri, Study the effect of alkali treatment of natural fibers on the mechanical behavior of the composite unsaturated Polyester-fiber Alfa, *composites* 2(3) 2013.
- [47] N. Sgriccia, M. Hawley, M. Misra, Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39(10), 1632-1637, 2008.
- [48] N. Wang, X. Zhang, X. Ma, J. Fang, Influence of carbon black on the properties of plasticized poly (lactic acid) composites, *Polymer Degradation and Stability* 93(6), 1044-1052, 2008.
- [49] A. Orue, A. Jauregi, U. Unsuain, J. Labidi, A. Eceiza, A. Arbelaiz, The effect of alkaline and silane treatments on mechanical properties and breakage of sisal fibers and poly (lactic acid)/sisal fiber composites, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 84, 186-195, 2016.
- [50] G. Bogoeva-Gaceva, M. Avella, M. Malinconico, A. Buzarovska, A. Grozdanov, G. Gentile, M. Errico, Natural fiber eco-composites, *Polymer composites* 28(1), 98-107, 2007.

Références bibliographiques

- [51] J. Gu, J.M. Catchmark, Polylactic acid composites incorporating casein functionalized cellulose nanowhiskers, *Journal of biological engineering* 7(1), 31, 2013.
- [52] G. Beckermann, K.L. Pickering, Engineering and evaluation of hemp fibre reinforced polypropylene composites: fibre treatment and matrix modification, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39(6), 979-988, 2008.
- [53] M. González-López, A. Pérez-Fonseca, R. Manríquez-González, M. Arellano, D. Rodrigue, J. Robledo-Ortíz, Effect of surface treatment on the physical and mechanical properties of injection molded poly (lactic acid)-coir fiber biocomposites, *Polymer composites* 40(6), 2132-2141, 2009.
- [54] G.T. Pott, Natural fibers with low moisture sensitivity, *Natural fibers, plastics and composites*, Springer, pp. 105-122, 2004.
- [55] M. Cai, H. Takagi, A.N. Nakagaito, M. Katoh, T. Ueki, G.I. Waterhouse, Y. Li, Influence of alkali treatment on internal microstructure and tensile properties of abaca fibers, *Industrial Crops and Products* 65, 27-35, 2015.
- [56] F.J. Kolpak, M. Weih, J. Blackwell, Mercerization of cellulose: 1. Determination of the structure of mercerized cotton, *Polymer* 19(2), 123-131, 1978.
- [57] A. Bhatia, R.K. Gupta, S.N. Bhattacharya, H. Choi, Compatibility of biodegradable poly (lactic acid)(PLA) and poly (butylene succinate)(PBS) blends for packaging application, *Korea-Australia rheology journal* 19(3), 125-131, 2007.
- [58] D. NOTTA-CUVIER, A. BOUZOUITA, L'acide polylactique (PLA) pour des applications automobiles, *Technique de l'Ingenieur*, 2018.