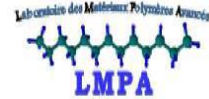


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE



SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE A. MIRA DE BEJAIA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

Mémoire de fin de cycle

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des polymères

Thème

**Matériaux biocomposites à matrice biopolymère renforcés
par des fibres végétales : Relation structure - propriétés**

Réalisé par :

BAKHOUCHE Soria
MAYOUT Ferroudja

Soutenu le 30/09/2020 devant un jury composé de :

Dr. Nadjet DEHOUCHE
Pr. Mustapha KACI
Dr. Idris ZEMBOUAI
Dr. Naima TOUATI

Président
Examineur
Encadreur
Co-encadreur

Promotion 2020

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire des Matériaux Polymères Avancés (LMPA) sous la direction du professeur Mustapha KACI

On tient à la fin de ce travail à remercier Dieu le miséricordieux de nous avoir donné la patience et la santé pour réaliser ce travail.

On remercie **Dr. ZEMBOUAI Idris** notre encadreur pour nous avoir guidé et qui nous a aidé jusqu'à la fin de ce travail. et aussi à notre co-encadrante **Dr.**

TOUATI Naima.

Nos sincères remerciements au président et aux membres de jury pour avoir accepté de corriger et juger notre travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes frères et sœurs qui m'ont aidé durant tout mon parcours et m'ont soutenu à réaliser le projet malgré tous les obstacles.

Toute ma famille, proche et amie par leurs conseils et orientations.

A Mon binôme Soria et toute sa famille Bekhouche.

FERROUDJA

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes frères et sœurs qui m'ont aidé durant tout mon parcours et m'ont soutenu à réaliser le projet malgré tous les obstacles.

Toute ma famille, proche et amie par leurs conseils et orientations.

Mon binôme Ferroudja et toute sa famille Mayout.

SORIA

ATG : Analyse thermogravimétrique

DSC: Differential scanning calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)

DTG :Differential thermal analysis (analyse thermogravimétrique différentielle)

FAV : Fibre d'Aloe Vera

MEB : Microscopie électronique à balayage.

PBAT: Poly (butylène adipate téréphtalate)

PBSA: Poly (butylène succinate adipate)

PCL :poly (ϵ -caprolactone)

PEA: poly (ester amide)

PEBD : Polyéthylène basse densité

PHA: Polyhydroxyalkanoate

PHB: Polyhydroxybutyrate

PHBHHx: Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)

PHBV: Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalérate)

PHV: Poly (Hydroxy Valérate)

PLA : Poly (acide lactique)

PP : Polypropylène

Tf: Température de fusion

Tg: Temperature de transition vitreuse

OFI : Opuntia Ficus Indica

Tableau I.1 : Commercialisation des PHA.	10
Tableau I.2 : Caractéristiques mécaniques des PHA	11
Tableau I.3 : Fractions massiques des constituants de différentes fibres végétales.....	13
Tableau I.4 : Caractéristiques morphologiques de quelques fibres végétales.....	18
Tableau I.5 : Angles microfibrillaires de quelques fibres végétales.	19
Tableau I.6 : Propriétés mécaniques et masses volumiques de quelques fibres végétales et synthétiques.	20
Tableau I.7 : Taux d'absorption d'eau de fibres de cactus et quelques fibres végétales	34
Tableau II.1 : Variation de WVR des fibres de sisal traitées avec de l'acide stéarique à différentes concentrations	52

Figure I.1 : Classification des polymères biodégradables	6
Figure I.2 : Granules de PHA au sein d'une bactérie observée au microscope électronique à transmission.....	9
Figure I.3 : Structure chimique du PHA.....	9
Figure I.4 : Synthèse par voie enzymatique des PHBV	10
Figure I.5 : Classification des fibres naturelles en fonction de leur origine.....	12
Figure I.6 : Structure chimique de la cellulose.....	14
Figure I.7 : Structure moléculaire de l'hémicellulose.	14
Figure I.8 : Représentation schématique d'une structure de lignine	15
Figure I.9 : Structure d'une fibre végétale.....	16
Figure I.10 : Représentation schématique de la hiérarchie structurale dans une fibre végétale	17
Figure I.11 : Présentation de l'angle micro-fibrillaire.....	18
Figure I.12 : Processus de dégradation thermique de fibres de Lin (Thermogrammes ATG/DTG)	21
Figure I.13 : Technique de rouissage	23
Figure I.14 : Andains de lin en cours de rouissage au champ. (a) Lin vert après l'arrachage. (b) Lin en fin de rouissage.....	24
Figure I.15 : Rouissage à l'eau.....	25
Figure I.16 : Rouissage enzymatique après 20 jours.....	25
Figure I.17 : Machine de décortication.....	26
Figure I.18 :Rouissage chimique de fibre d'Alfa	27
Figure I.19 : Propriétés médicinales du cactus.....	29
Figure I.20 : Plante d'opuntia Ficus-Indica (Cactus).....	29
Figure I.21 : Distribution géographique de la plante d'Opuntia Ficus Indica (Cactus) dans le monde.	30
Figure I.22 : Image de cladode (a) et fibres de cactus (b)	30
Figure I.23 : Répartition du nombre de couches de réseaux fibreux en fonction de la position de cladode.....	31
Figure I.24 : Procédé d'extraction des fibres de Cactus à partir de la cladode.....	32
Figure I.25 : Procédé d'extraction des fibres de Cactus par rouissage à l'eau à partir de la tige	32
Figure I.26 : Architectures de fibres de Cactus.....	33
Figure I.27 : Evolution du module d'Young des fibres de Cactus en fonction de l'épaisseur.....	34

Figure II.1 : Classification schématique des différents types de composites.....	43
Figure II.2 : Structure d'un matériau composite	44
Figure II.3 : Evolution des propriétés mécaniques des biocomposites PE/Fibres de bois en fonction du taux de fibres.	45
Figure II.4 : Micrographies en MEB de fibre de coton, grossissement 2000x : (a) fibre de tissu de coton non traité ;(b) fibre après traitement à l'oxygène et à l'acide acrylique dans le procédé plasma (procédé O ₂ /AAC	49
Figure II.5 : Schématisation du mercerisage de la fibre naturelle.....	51
Figure II.6 : Essai de traction sur des fibres de jute traitées avec différentes solutions de soude.....	51
Figure II.7 : Modification chimique de la cellulose pour comptabilisation avec la matrice PP	53
Figure II.8 : Exemples d'applications des biocomposites, (a) : emballage alimentaire, (b) : valise, (c) : lunettes, (d) : panneaux de portières de voitures, (e) : lavabo	56
Figure II.9 : modules de traction des composites PLA/lin par rapport au PP/lin.....	57
Figure II.10 : Thermogrammes ATG :(a) PLLA, (b) PLLA/KF (90/10), (c) PLLA/KF (80/20), (d) PLLA/KF (70/30), and (e) KF	59
Figure II.11 : Les traces de DSC des échantillons non isothermiques cristallisés à la vitesse de refroidissement spécifiée.	60
Figure II.12 : Evolution de la viscosité complexe et module de perte des biocomposites PHBHHx/Fibres Aloe Vera	61
Figure II.13 : Comparaison des courbes maîtresses des matrices avec celles des mélanges pour une température de référence : (a) 180 °C pour le PLA.....	61
Figure II.14 : Evolution des propriétés mécaniques de PLA à base PLA/OFI biocomposites	62

Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre I : Etat de l'art : Les biopolymères et les fibres végétales	
I.1. Polymères biosourcés et/ou biodégradables.....	4
I.1.1. Définition d'un biopolymère	5
I.1.2. Les différentes sources de polymères biodégradables.....	5
I.1.3. Application des polymères biodégradables	7
I.1.3.1. En médecine et pharmacie	7
I.1.3.2. En agriculture	7
I.1.3.3. En emballage	7
I.1.4. Les polyhydroxyalcanoates (PHA)	8
I.1.4.1. Synthèse des PHAs	8
I.1.4.2 Production commerciale et propriétés des PHA	9
I.2. Fibres naturelles.....	11
I.2.1. Classification des fibres naturelles.....	11
I.2.2. Les fibres naturelles végétales.....	12
I.2.3. Définition d'une fibre végétale.....	12
I.2.4. Composition chimique des fibres végétales.....	13
a).Cellulose.....	13
b). Hémicelluloses	14
c). Lignine.....	14
d). Les protéines et les extractibles	15
e). Les inorganiques	15
I.2.5. Structure de la fibre végétale	16
I.2.6. Propriétés des fibres végétales.....	17
I.2.6.1.Propriétés physiques des fibres végétales	17
I.2.6.2. Propriétés mécaniques des fibres végétales.....	19
I.2.6.3. Stabilité thermiques des fibres végétales	20
I.2.6.4. Biodégradation des fibres naturelles.....	21
I.2.6.5. Hygroscopie	22
I.2.7. Extraction des fibres végétales	22

I.2.7.1. Les prétraitements	22
I.2.7.2. Rouissage	23
a) Rouissage microbiologique	23
b). Rouissage enzymatique.....	25
c) Rouissage mécanique	26
d). Rouissage chimique.....	26
I.3. Plante d'Opuntia Ficus Indica (Cactus).....	28
I.3.1. Composition chimique d'une fibre de cactus	30
I.3.2 Extraction et morphologie des fibres de cactus.....	31
I.3.3 Propriétés mécaniques et absorption d'eau.....	33

Chapitre II : Eléments bibliographiques sur les biocomposites

II.1. Définitions.....	43
II.2. Renfort naturel.....	44
II.2.1. Effet du pourcentage de renfort	44
II.2.2. Effet de la morphologie de renfort	45
II.2.3. Effet de l'orientation et de la dispersion du renfort	46
II.2.4.Effet de l'humidité	46
II.3. Matrice.....	46
II.4. Performances des biocomposites	46
II.5. Adhésion fibre –matrice	47
II.6.Traitement des fibres végétales	47
II.6.1 Traitements physiques.....	48
a). Traitement plasma.....	48
b). Traitement Corona.....	50
II.6.2. Traitements chimiques	50
a). Traitement à la soude.....	50
b) Traitement par acide stéarique	52
c). Traitement au silane	52
d) Traitement aux anhydrides	53
e). Traitement au permanganate	54
II.7. Caractérisation de l'adhésion de l'interface Fibre-Matrice	54
II.8. Mise en œuvre des biocomposites	55
II.9. Domaine d'application	56

II.10. Propriétés des biocomposites	56
II.10.1. Propriétés mécaniques.....	57
II.10.2. Propriétés thermiques.....	58
II.10.3. Propriétés rhéologiques.....	60
II.11. Potentiel de fibres de Cactus comme renfort des matériaux biocomposites	62
Conclusion générale.....	68

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation d'agroressources pour la fabrication de matériaux se pratique depuis des siècles (bois, torchis, ...) et connaît un regain d'intérêt depuis quelques années, justifié par des considérations écologiques et surtout économiques [1].

Les biocomposites renforcés par des fibres végétales sont actuellement en forte expansion en raison de l'intérêt croissant que leur accorde l'industrie [2]. Un des principaux challenges dans le développement de ces matériaux est de substituer les matières plastiques issues des énergies fossiles par des plastiques biosourcés et biodégradables [3]. Le recours au bioplastique prend une place de plus en plus importante. En ce moment, c'est l'un des produits de substitution recommandés et proposés pour réduire les incidences de la problématique environnementale causée par le plastique pétrochimique [4]. Le nombre d'études concernant les matériaux biocomposites à matrice biopolymères est en continuelle augmentation et leur développement représente un enjeu important [5,6].

La caractérisation des biocomposites commence par la compréhension du comportement du renfort et de celui de la matrice, puis de leurs interactions respectives une fois sous forme de composite [7]. Il existe de nombreuses plantes à fibres, l'utilisation privilégiée de ces fibres végétales pour la conception des biocomposites posent fréquemment des problèmes de compatibilité avec la matrice qui se traduit par la faible aptitude de transfert de charge au niveau de l'interface, et donc des propriétés médiocres [8]. Il est donc nécessaire de modifier la matrice ou les fibres au moyen de méthodes physiques ou chimiques [9,10].

Ce manuscrit constitue une recherche bibliographique qui traite essentiellement les matériaux biocomposites à matrices biopolymères renforcés par des fibres végétales. Cette revue bibliographique se subdivise en deux chapitres :

Le premier chapitre traite essentiellement les différents constituants utilisés pour la mise en forme des matériaux composites. En premier lieu, nous proposons un rappel sur les biopolymères, en particulier les PHA: on rappellera dans un premier temps les enjeux du développement de ces bioplastiques, quelques définitions, leurs propriétés et leurs différents domaines applications. Nous exposons dans une seconde partie, les fibres naturelles végétales en général et les fibres de Cactus en particulier : leur structure chimique et morphologique, leur disponibilité, leurs propriétés d'usage et les différentes techniques d'extraction de ces fibres à partir de la plante.

Le deuxième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur les matériaux biocomposites renforcés par des fibres végétales. La première partie est un bref rappel sur les matériaux biocomposites et leurs domaines d'applications ainsi que les différentes techniques de mise en œuvre. Nous faisons état des différents travaux consacrés aux matériaux biocomposites et plus spécialement à l'utilisation de fibres végétales dans diverses matrices, nous présentons une brève synthèse sur les mécanismes d'adhésion fibre-matrice et l'influence de traitements des fibres végétales sur les différentes propriétés de ces matériaux.

Nous terminons en fin par la description de quelques résultats obtenus dans la littérature en ce qui concerne les propriétés de ces systèmes biocomposites biopolymères/fibres végétales.

Une conclusion générale clôturera notre manuscrit avec également quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] Le Duc A., Comportement Et Rupture De Fibres Cellulosiques Lors De Leur Compoundage Avec Une Matrice Polymère. Thèse De L'école Nationale Supérieure Des Mines De Paris ,2013.
- [2] Privas, E. Matériaux ligno-cellulosique « Elaboration et Caractérisation ». Thèse de doctorat Paris Tech. L'école nationale supérieure des mines de Paris, 2013.
- [3] Le Duigou A., Bourmaud A., Baley C., In-Situ Evaluation Of Flax Fibre Degradation During Water Ageing. *Industrial Crops And Products* 70, 204–210,2015.
- [4] Spinu, M. Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose. Thèse de doctorat. L'école nationale supérieure des mines de paris, 2010.
- [5]Thiebaud, S, “Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux”, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse, Sciences des Agroressources, 1995.
- [6] Habibi Y., L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications, *Chem. Rev.* 110 (6) (2010) 3479–3500.
- [7] Klason, C., J. Kubat, and H-E. Strömvall. "The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1. Filling without processing aids or coupling agents." *International journal of polymeric materials* 10.3 (1984): 159-187.
- [8] Panaitescu D , Iorga M, Effect of interface In natural fiber-polymer composites *Revue Roumaine de Chimie* 52(4):409-41,2007.
- [9] Klason C, Kubata J. et H.E. Stromva The Efficiency of Cellulosic Fillers in Common Thermoplastics. Part 1. Filling without Processing Aids or Coupling Agents, *international Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 3,10,2006.
- [10] C.P.L. Chow, X.S. Xing et R.K.Y. Li. «Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites», *Composites Science and Technology.*, Vol.67,2007, pp. 306-313.

CHAPITRE I

**Etat de l'art : Les biopolymères et les fibres
végétales**

CHAPITRE I

Etat de l'art : Les biopolymères et les fibres végétales

I.1. Polymères biosourcés et/ou biodégradables

L'amélioration de la qualité de notre vie quotidienne constitue depuis toujours une des préoccupations majeures. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche de produire de nouveaux matériaux plus respectueux de l'environnement. En effet, de par leurs bonnes propriétés mécaniques, leur faible coût, leurs grandes cadences de fabrication et leur grande souplesse d'emploi, l'utilisation des plastiques synthétiques d'origine pétrochimique n'a cessé d'augmenter depuis plusieurs décennies. Ainsi, ces polymères synthétiques sont employés dans des domaines très divers : le transport, la construction, l'emballage, l'électronique, les applications médicales, etc. Néanmoins, ces plastiques se sont avérés être une source de pollution considérable tant au niveau visuel que de la préservation de nos milieux naturels, [1]. La réglementation récente sur la protection de l'environnement et les préoccupations sociétales en la matière ont poussé les industriels à fournir plus d'efforts pour développer de nouveaux produits plastiques et des procédés de transformations respectueux de l'environnement.

La substitution des plastiques conventionnelles non biodégradables par des plastiques biodégradables est une approche appropriée et éco-efficace pour réduire au maximum les déchets plastiques jetés dans les décharges. Aujourd'hui, les plastiques biodégradables sont commercialisés et touchent plusieurs secteurs d'activités tels que les emballages (sacs poubelles, emballages alimentaires et techniques, mousse en vrac, assiettes et papier laminé), le textile (tissus d'ingénierie), les produits d'hygiène (couche-culotte, des feuilles et des tampons de coton), les biens de consommation (vaisselles fast-food, conteneurs, boîtes d'œufs, poignées de rasoir et jouets) et l'agriculture (films de paillage et jardinières) [2,3]. Malheureusement, l'utilisation des plastiques biodégradables reste encore confrontée à certains problèmes tels que le coût de production relativement élevé et la faiblesse de leurs propriétés thermomécaniques [4]. Pour élargir les applications commerciales de ces matériaux biosourcés et surmonter la contrainte liée à leur fragilité inhérente, les polymères biodégradables peuvent être améliorés grâce à l'incorporation des fibres naturelles comme renfort. Il existe une grande variété de fibres naturelles qui peuvent être utilisées pour le renforcement de ces matériaux. Dans ce manuscrit, nous nous sommes focalisés uniquement sur les fibres naturelles végétales.

Chapitre I

I.1.1. Définition d'un biopolymère

Le terme « bioplastique » est un terme qui qualifie deux réalités très différentes : l'origine biosourcée du matériau, (i.e. ressource renouvelable), et la gestion de sa fin de vie (i.e. biodégradable). Il regroupe 3 familles de polymères : les polymères biosourcés et biodégradables, les polymères biosourcés et non-biodégradables et les polymères non-biosourcés mais biodégradables.

D'après l'EuropeanBioplastics Association, un biopolymère doit satisfaire au moins l'une des conditions suivantes : une part significative du carbone du matériau doit provenir d'une ressource renouvelable et/ou le matériau doit être biodégradable [5].

Un biopolymère est défini comme étant constitué par des biomacromolécules, elles-mêmes formées par des organismes vivants. C'est le cas des protéines, des acides nucléiques ou encore des polysaccharides. Lorsque l'on parle de polymère biosourcé, le terme biosourcé signifie que le polymère est composé ou issu, en partie ou complètement, de la biomasse. Cette caractéristique présente un avantage certain puisqu'elle limite l'utilisation des ressources fossiles. Cependant, il est important de noter qu'un polymère biosourcé n'est pas nécessairement respectueux de l'environnement, ni biodégradable, ni biocompatible [6,7].

Quant aux polymères biodégradables, ils doivent se décomposer en CO_2 (ou CH_4) et H_2O dans des conditions bien spécifiques, en donnant lieu à la création d'une nouvelle biomasse. Cette caractéristique du matériau lui confère un réel avantage en termes de gestion de fin de vie. En revanche, les polymères biodégradables ne sont pas nécessairement issus de ressources renouvelables mais peuvent également être obtenus par voie pétrochimique. Le terme de biodégradation rassemble les phénomènes biotiques et abiotiques que le matériau subit lorsqu'il est placé dans un milieu particulier pour être traité en fin de vie, sans distinction d'origine [8].

I.1.2. Les différentes sources de polymères biodégradables

Comme le montre la figure I.1, De nombreux polymères biodégradables sont répertoriés et peuvent être classés en quatre catégories: Les polymères issus d'agro-ressources extraites directement de la biomasse comme les polysaccharides (amidon, cellulose...) ou les protéines (caséine, zéine...),

- Les polymères synthétisés à partir de monomères issus de la biomasse à l'aide de réactions chimiques classiques tels que le poly (acide lactique) (PLA),

Chapitre I

- Les polymères issus de micro-organismes naturels ou génétiquement modifiés tels que ceux appartenant à la famille des PHA,
- Les polymères issus de ressources non renouvelables tels que le poly(ϵ -caprolactone) (PCL).

Les polymères biodégradables sont d'autant plus attrayants s'ils sont biosourcés, c'est-à-dire issus de ressources renouvelables. Ils permettent de limiter, d'une part, la production de gaz à effet de serre comme le dioxyde de carbone, et d'autre part, le recours aux ressources fossiles dont le prix et l'approvisionnement sont de plus en plus sujets à variations. Cependant, malgré l'enthousiasme que suscitent ces matériaux, ces derniers ne constituent pas encore une alternative aux plastiques conventionnels du fait de propriétés physiques jugées insuffisantes pour de nombreuses applications industrielles [9]. Le challenge est donc d'améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et barrières de ces matériaux biodégradables et biosourcés, afin d'obtenir des produits avec des caractéristiques similaires à leurs concurrents synthétiques [10].

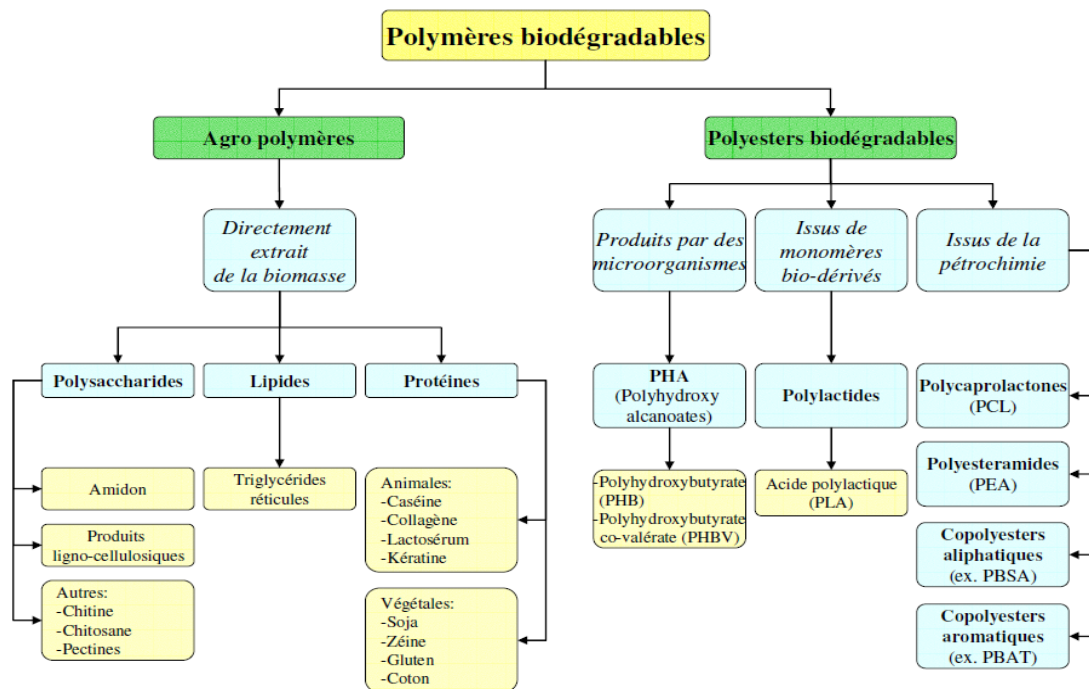


Figure I.1 : Classification des polymères biodégradables [11].

Les sources renouvelables des matériaux polymères offrent une alternative au maintien d'un développement durable d'une technologie attractive écologiquement et économiquement. Les innovations dans le développement des matériaux à partir des polymères biodégradables, la préservation de matières premières fossiles complètent la dégradabilité biologique, la réduction dans le volume de déchet dans le cycle naturel, protection du climat par la réduction du dioxyde de carbone libéré, aussi bien que les

Chapitre I

possibilités d'application des ressources d'agriculture pour la production des matériaux verts sont quelques-unes des raisons pour lesquelles ces matériaux ont suscité l'intérêt académique et industriel. Parmi les polymères biodégradables à base de sources renouvelables, on trouve le polylactide (PLA), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) et ses copolymères, l'amidon thermoplastique, etc. [12]. Dans cette étude, nous nous focaliserons sur des biopolymères biosourcés et biodégradables à savoir les polyhydroxyalkanoates (PHA).

I.1.3. Application des polymères biodégradables

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages.

I.1.3.1. En médecine et pharmacie

Les premières applications des biopolymères sont médicales d'autant plus que leurs coûts élevés de départ se justifient dans ces applications à haute valeur ajoutée. Leurs propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à leur résistance mécanique [10] sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans ce domaine [11]. Plusieurs types de biopolymères sont actuellement employés dans le domaine médical. Les polyesters de synthèse tels que les polylactides (PLA), les PHA et les polyglycolides (PGA) ainsi que leurs copolymères polylactide-co-glycolide (PLGA) sont connus et utilisés pour les fils de suture et les implants médicaux. Ces biopolymères sont bien tolérés et ne présentent aucune toxicité pour l'organisme [12,13].

D'autres biopolymères comme les polyhydroxyalcanoates (PHA), la cellulose ou les polyacides aminés conviennent aussi pour les applications médicales [14-15].

I.1.3.2. En agriculture

En agriculture, la propriété de biodégradabilité des biopolymères est essentielle dans les applications. Dans ce domaine, les films de paillage agricole à base de biopolymères s'imposent progressivement en remplacement de films fabriqués à l'aide de polymères conventionnels. Les polymères à base d'amidon sont les plus utilisés dans le domaine de l'agriculture. Des travaux d'enlèvement, de nettoyage et de traitement des déchets plastiques sont dès lors indispensables par la suite. Ainsi, les paillis en polymères biodégradables évitent le ramassage et le traitement des déchets [16]. En effet, l'utilisation des polymères biodégradables offre la possibilité de maîtriser la fin de vie de ces matériaux et ainsi de réduire l'impact des déchets sur l'environnement. Par ailleurs, leur biodégradation rapide évite l'incinération habituelle des films de paillage conventionnels, productrice d'éléments toxiques dans l'environnement et augmentant le coût de main d'œuvre [17]. Les biopolymères

Chapitre I

peuvent être employés pour confectionner des cordes et des filets de pêche. Ils sont également utilisés comme supports pour les cultures marines [17].

I.1.3.3. En emballage

Le secteur de l'emballage est un autre créneau important pour le marché des polymères biodégradables. Ces derniers apportent une solution aux problèmes de déchets mais nécessitent toutefois la mise en place d'une filière de gestion des déchets adéquate à ce type de produits. Outre leur biodégradabilité, les biopolymères présentent d'autres propriétés intéressantes pour les applications dans le domaine de l'emballage [18]. À part leur fonction première de protection des produits, les biopolymères offrent aux emballages d'autres fonctions grâce à leurs propriétés intrinsèques. On peut citer, par exemple, leur perméabilité à la vapeur d'eau intéressante pour emballer les produits frais comme les fruits et les légumes [20,21]. Trois types de biopolymères, le PLA, les polymères à base d'amidon et les polymères à base de cellulose, connaissent actuellement un développement industriel important pour la fabrication des emballages.

I.1.4. Les polyhydroxyalcanoates (PHA)

Cette section résume l'historique, la synthèse et les propriétés des PHA.

I.1.4.1. Synthèse des PHAs

Les PHA sont des polyesters linéaires qui sont souvent des copolymères statistiques dont plus de 150 types de monomères ont été identifiés depuis la découverte du premier d'entre eux, le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) par Maurice Lemoigne à l'Institut Pasteur en 1926. Les PHA constituent une famille de polyesters thermoplastiques biodégradables que l'on peut produire notamment de manière biologique par fermentation à l'aide de bactéries. Les PHA sont produits naturellement par certaines bactéries sous forme de microgranules intracellulaires [19,20]. Ils sont emmagasinés en réponse à un stress et servent de réserve d'énergie aux bactéries. Le type de PHA produit dépend de l'espèce bactérienne et du substrat dont elle s'alimente. Actuellement, une centaine de bactéries sont recensées comme étant capables de produire des PHA. Ces bactéries mises en présence d'une source de carbone (glucose, dextrose, acide propanoïque...) et de nutriments (azote, phosphore et oxygène) vont se multiplier. L'apport d'éléments nutritifs est ensuite réduit pour leur provoquer un état de stress. Pour répondre à cette situation, les bactéries vont convertir par voies enzymatiques les sources de carbone disponibles en PHA qui vont être stockés comme réserves alimentaires, sous forme de granules, à l'intérieur des cellules (Figure I.4). Les bactéries les plus à même de

Chapitre I

produire suffisamment de PHA pour une production à grande échelle sont les bactéries *Ralstonia eutropha*, *Alcaligenes latu* et *Pseudomonas oleovorans* [21,22]. La recombinaison génétique des souches bactériennes permet à l'heure actuelle de produire jusqu'à 90 % en poids sec de PHA par bactérie. Notons, qu'il est également possible de produire des PHA à partir d'algues ou de plantes transgéniques comme le tabac [23,24]. La structure générique du PHA est présentée dans la figure I.2.

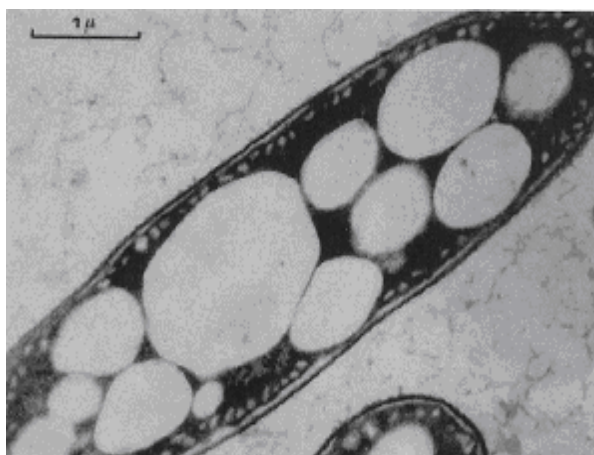


Figure I.2: Granules de PHA au sein d'une bactérie observée au microscope électronique à transmission [25].

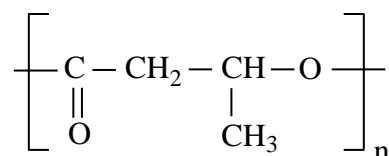


Figure I.3 : Structure chimique du PHA [26].

I.1.4.2 Production commerciale et propriétés des PHA

Désormais disponible à l'échelle commerciale, le PHA est fabriqué par différentes compagnies sous différentes grades (Tableau I.1). En 2011, les PHA ont représenté seulement 1,6 % des capacités mondiales de production de bioplastiques, soit un peu moins de 20 000 tonnes [27]. De nombreux projets d'augmentation des capacités de production de PHA ont été annoncés ces dernières années. Cependant, il faudra encore du temps pour que les PHA prennent une place relativement importante au sein des bioplastiques.

Tableau I.1 : Commercialisation des PHA.[28]

Nom des PHA commercialisés	Entreprises
Biopol (PHBV,PHB)	Monsanto (USA)
Mirel (PHBV,PHB)	Metabolix/ADM (USA)
Biocycle (PHBV,PHB)	PHB Industrial (Brazil)
Biomer (PHBV,PHB)	Biomer (Germany)
Enmat (PHBV,PHB)	Tianan (China)
Nodax (PHBHx,PHBO,PHBOd)	Procter et Gamble (USA)
Green Bio (P3HB-co-4HB)	DSM Meredian (USA)

De nombreux copolymères dérivés du PHB peuvent être synthétisés selon la nature du substrat et la bactérie utilisée [28]. Actuellement, plus d'une centaine de polyesters différents composent la famille des PHA [29] mais seul quelques-uns de ces copolymères sont produits industriellement et commercialisés [30].

Les PHBV sont des polymères thermoplastiques semi-cristallins dans lesquels la distribution des unités 3-hydroxyvalérate (3HV) est purement statistique [31]. La synthèse des PHBV se fait en présence d'enzymes telles que la Co-enzyme A et la NADP (figure I.4). La proportion en unité 3HV est contrôlée par la quantité d'acide propanoïque introduite dans le substrat du milieu de culture des bactéries [32,33]. L'incorporation d'unités 3HV conduit à de fortes modifications au niveau des caractéristiques physiques par rapport à l'homopolymère PHB ce qui permet d'élargir la gamme des applications possibles. De même, des changements importants des propriétés fonctionnelles sont observés suivant la proportion en unité 3HV.

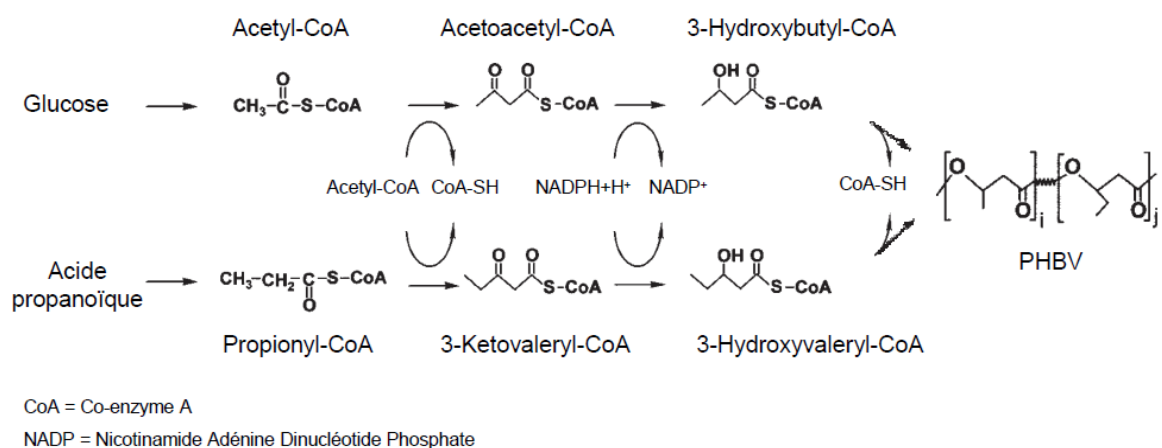


Figure I.4 : Synthèse par voie enzymatique des PHBV [34, 35].

Chapitre I

Les propriétés mécaniques du PHB (Tableau I.2) telles que le module d'Young (3,5 GPa) et la contrainte à la rupture (40 MPa) sont proches de celles du polypropylène (1,7 GPa et 38 MPa). En revanche, son allongement à la rupture (4%) est très inférieur à celui du polypropylène (400%). C'est donc un matériau plus rigide et plus cassant que le polypropylène [36,37]. L'introduction d'unités 3HV entraîne une diminution de la rigidité. En effet, le module d'Young diminue, de 2,9 GPa pour un PHBV contenant 3% de 3HV à 0,7 GPa pour 25% de 3HV.

Tableau I.2 : Caractéristiques mécaniques des PHA [38].

Composition (% mol)		Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
3HB	3HV			
100	-	3,5	40	4
97	3	2,9	38	5
91	9	1,9	37	8
86	14	1,5	35	12
80	20	1,2	32	50
75	25	0,7	30	-

I.2. Fibres naturelles

Les fibres naturelles sont utilisées depuis 3000 ans dans les composites, par exemple dans l'ancienne Égypte, où la paille et d'argile étaient mélangés pour construire des murs. Au cours de la dernière décennie, les composites renforcés de fibres naturelles ont reçu une attention croissante auprès des scientifiques et industriels. Les fibres naturelles présentent certains avantages comparées aux fibres synthétiques comme les fibres de verre ou de carbone, comme un coût énergétique de production plus faible [39].

I.2.1. Classification des fibres naturelles

Les fibres naturelles sont classifiées en trois grands groupes selon leur origine [40, 41]. (figure I.5):

- Les fibres végétales qui comprennent les fibres provenant des poils séminaux de graines (coton), les fibres extraites des tiges de plantes (lin, chanvre, jute), les fibres extraites des feuilles (sisal), les fibres extraites de troncs (palmier), ou d'enveloppes de fruits (noix de coco).

Chapitre I

- Les fibres animales qui proviennent soit des poils des animaux, soit des sécrétions tel que la soie
- Les fibres minérales telles que le basalt

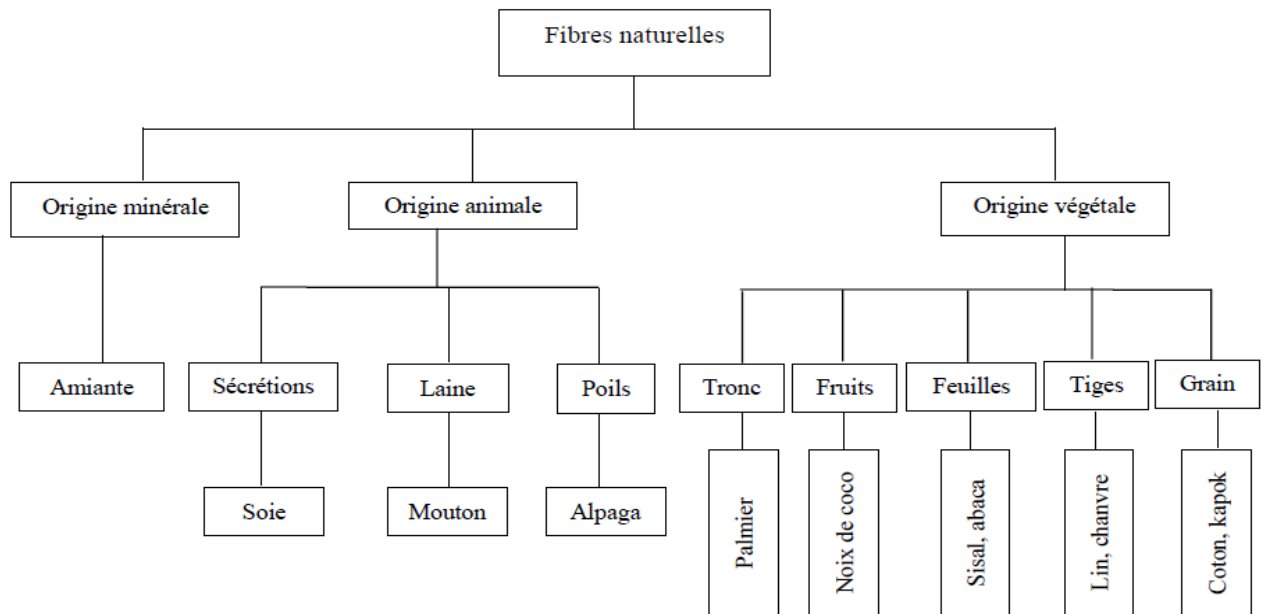


Figure I.5: Classification des fibres naturelles en fonction de leur origine [41].

I.2.2. Les fibres naturelles végétales

Depuis plusieurs siècles, les fibres végétales sont utilisées dans de nombreux domaines d'application tels que le papier et le textile (habillement, ameublement). Actuellement, avec l'intérêt croissant pour les produits respectueux de l'environnement, des fibres naturelles sont destinées à de nouvelles applications comme renfort de matrices polymères biodégradables ou non [48]. Les principaux secteurs d'application de ces nouveaux matériaux sont : le bâtiment, l'automobile, les équipements industriels, l'électronique [42].

I.2.3. Définition d'une fibre végétale

Une fibre végétale est une expansion cellulaire morte de la plante, de forme allongée et de structure biologique fibrillaire.

Les fibres végétales sont classées selon leur provenance. On peut citer alors les fibres issues du bois (chêne zeen et bois blanc dans de notre cas) et les fibres dites agricoles qui sont, dans notre cas, issues des tiges (roseau) et des fruits (grignon d'olive) [43].

Chapitre I

I.2.4. Composition chimique des fibres végétales

La composition chimique des fibres végétales varie selon la nature des fibres, et comporte principalement la cellulose, l'hémicellulose et de la lignine [44,45]. Elles contiennent aussi des quantités faibles en protéines, extractibles et quelques composés inorganiques. La proportion de cellulose, d'hémicelluloses et de lignine varie d'une espèce à une autre [46]. (tableau I.3)

Tableau I.3: Fractions massiques des constituants de différentes fibres végétales [47].

Type de fibre	Cellulose (%)	Lignine (%)	Hémicellulose (%)	Pectine (%)	Cendres (%)
Lin	71	2,2	18,6 - 22,6	2,3	-
Kenaf	31 – 57	15 – 19	21,5 – 23	-	2 – 5
Jute	45 – 71,5	12 – 26	13,6 – 21	0,2	0,5 – 2
Chanvre	57 – 77	3,7 – 13	14 – 22,4	0,9	0,8
Ramie	68,6 – 91	0,6 – 0,7	5 – 16,7	1,9	-
Abaca	56 – 63	7 – 9	15 – 17	-	3
Sisal	47 - 78	7 - 11	10 – 24	10	0,6 – 1

a) Cellulose

La cellulose est un des constituants polysaccharidiques de la paroi des cellules des plantes de formule empirique $(C_6H_{10}O_5)_n$. La cellulose est le composant principal des fibres naturelles. On en trouve abondamment dans le bois, le coton et d'autres matériaux fibreux, ce qui en fait le matériau organique le plus abondant sur terre avec plus de 50% de la biomasse. La cellulose est un polymère linéaire à base de monomère de glucose lié entre eux par des liaisons β -(1→4) (figure I.6) d'où son autre appellation poly (β -1,4-glucopyranosyl). Le degré de polymérisation de la cellulose varie fortement selon son origine, mais elle varie généralement entre 300 et 1000 mais peut atteindre 15 000 molécules de glucoses par macromolécule. Sa masse molaire varie par conséquent entre 540 000 et 1 800 000g/mol [48].

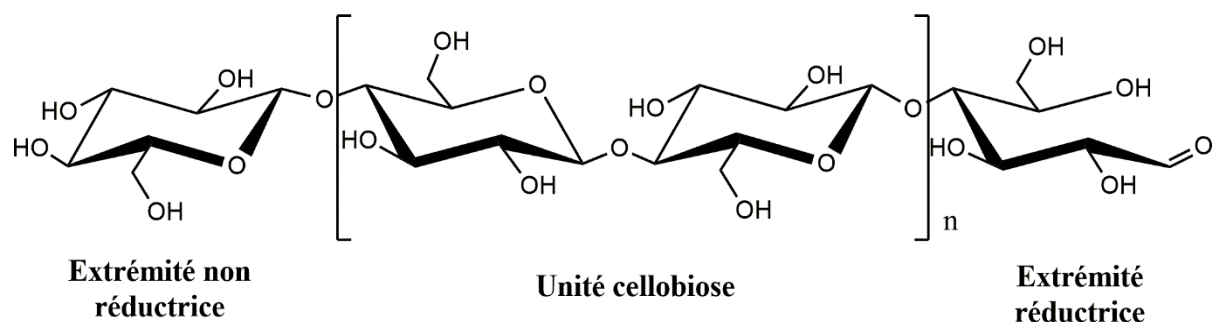


Figure I.6 : Structure chimique de la cellulose [47,48].

b).Hémicelluloses

Les hémicelluloses regroupent un ensemble de polysaccharides, tels que le glucomannane, le xylane et le xyloglucane, dont le degré de polymérisation est compris entre 100 et 800 [49]. Ce sont des polymères non linéaires très hydrophiles, responsables de l'absorption d'eau. Leur module d'élasticité varie significativement en fonction de l'humidité relative : de 8 GPa sous atmosphère sèche, il peut chuter jusqu'à 0,01 GPa quand le taux d'humidité approche la saturation. Les hémicelluloses sont fortement liées aux molécules de cellulose et constituent l'interphase entre le ciment pectique et les microfibrilles. Elles peuvent être extraites de la fibre grâce à des alcalis (figure I.7) [50].

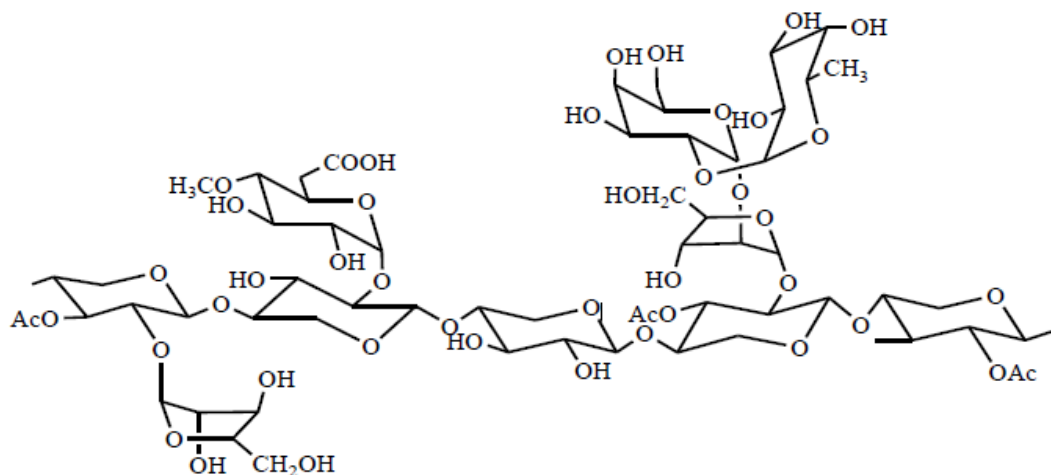


Figure I.7: Structure moléculaire de l'hémicellulose [49,50].

c). Lignine

La lignine est un copolymère tridimensionnel complexe constitué de composés aromatiques et aliphatiques à très haut poids moléculaire. Elle est constituée de trois unités différentes de type phénylopropane à savoir les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique (Figure I.8). C'est un matériau amorphe et hydrophobe de nature. Sa chimie n'a

Chapitre I

pas encore été précisément établie, mais la plupart de ses groupes fonctionnels et les unités structurales de la macromolécule ont été identifiés. Elle est caractérisée par la forte teneur en carbone mais une faible teneur en hydrogène [51]. La lignine confère la résistance et la rigidité aux parois cellulaires en plus d'une protection contre les agents pathogènes microbiens. La teneur de la lignine dans les plantes est très variée étant donné qu'elle dépend souvent de la méthode d'analyse. Les lignines sont intimement associées à l'hémicellulose et la cellulose dans les parois cellulaires des plantes. Elle joue le rôle d'agent incrusté dans la matrice cellulose/hémicellulose, pour cette raison, la lignine est souvent dénommée l'adhésif de la paroi cellulaire végétale. En plus de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, les parois cellulaires des plantes contiennent d'autres molécules organiques comme les protéines, les tanins, les pectines, les cires, les composés aromatiques et les glucides de faible poids moléculaire.

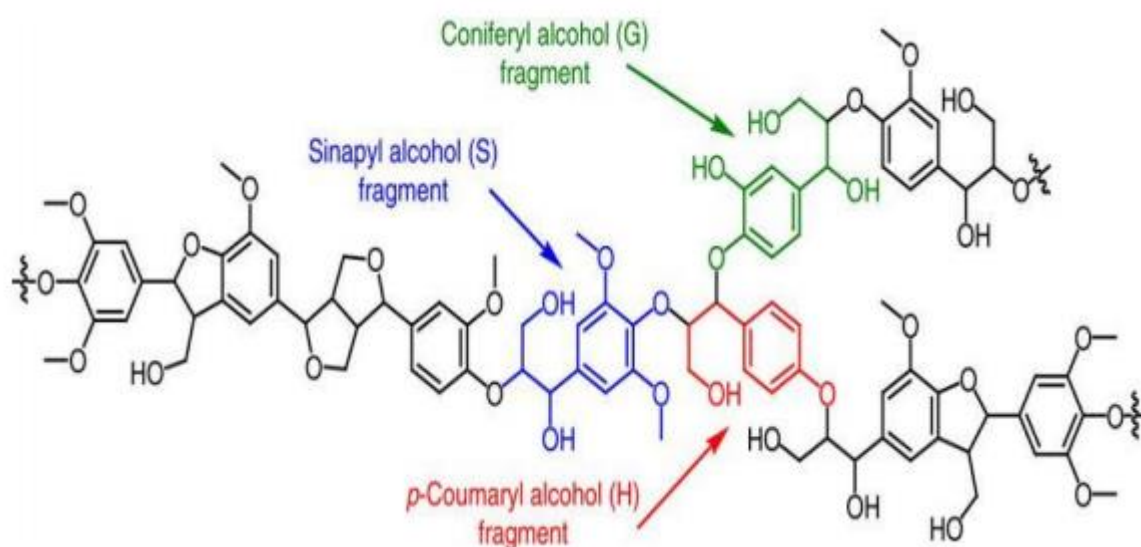


Figure I.8: Représentation schématique d'une structure de lignine [51].

d). Les protéines et les extractibles

Les protéines sont des polymères d'acides aminés parmi lesquels on trouve les enzymes et les toxines. Souvent, la quantité des protéines est considérée comme étant une partie du contenu de la lignine puisque les deux sont isolés par la même procédure [52].

Les extractibles constituent en général entre 0,3 et 3% de la masse des fibres naturelles. Ils constituent les membranes cellulaires telles que la graisse, les acides gras, les alcools gras, les terpènes, les stéroïdes, les résines et les cires. Ils peuvent être des monomères, dimères et polymères [53].

Chapitre I

e). Les inorganiques

La quantité des inorganiques est connue d'après la quantité de cendres obtenue après la dégradation des fibres à une température de 575 ± 25 °C sous air. Ce sont des sels minéraux et d'autres matières inorganiques. Leur quantité est généralement élevée dans les plantes contenant de grandes quantités de silice [54]. Les fibres de lin, kénafe, coton et sisal sont pauvres en inorganiques (entre 0,8 et 5 % en masse), tandis que les différentes variétés de miscanthus contiennent entre 2 et 6 %m d'inorganiques et les fibres de bambou en contiennent entre 5 et 17 % en masse [55].

I.2.5. Structure de la fibre végétale

Une fibre végétale est un empilement de plis composites renforcés par des fibrilles de cellulose. La couche extérieure est composée d'une paroi primaire (P) (0.1-0.5 μ m) et d'une paroi secondaire, elle-même constituée de trois couches repérées S1 (0.5-2 μ m), S2 (5-10 μ m) et S3 (0.5-1 μ m) (voir figure I.9). Au centre il peut exister une cavité appelée lumen. La couche S2 de la paroi secondaire représente environ 80% de la section et conditionne le comportement mécanique [56].

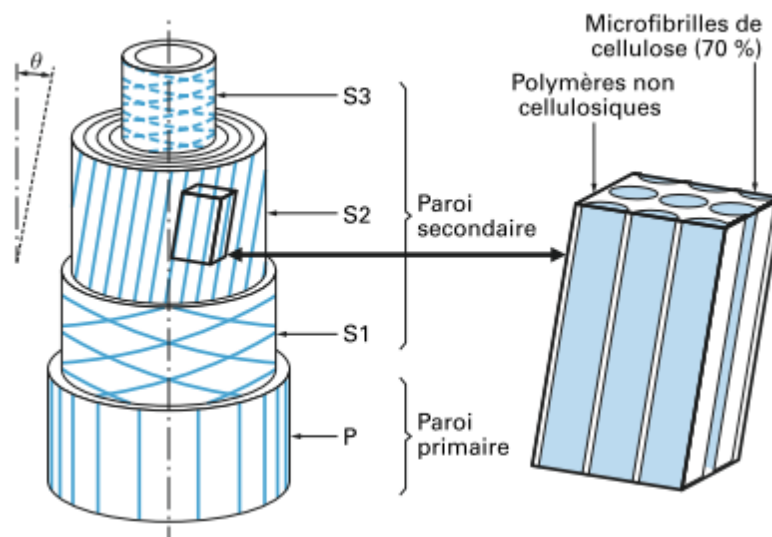


Figure I.9 : Structure d'une fibre végétale [56].

La fibre végétale peut être assimilée à un matériau composite dont le renfort est assuré par fibrilles de cellulose enrobées d'une matrice formée d'hémicellulose et de lignine qui est une structure très rigide [57].

Chapitre I

Les chaînes de cellulose sont rassemblées en structures basiques appelées microfibrilles (Figure I.10) qui ont des diamètres de 2 à 20 nm. Chaque microfibrille peut être considérée comme des chaînes de cristaux de cellulose liés par des domaines amorphes. Contrairement aux autres composants des fibres qui possèdent une structure amorphe, la cellulose possède en effet une structure en grande partie cristalline. La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant le module d'élasticité le plus élevé, soit environ 136 GPa à comparer aux 75 GPa de la fibre de verre

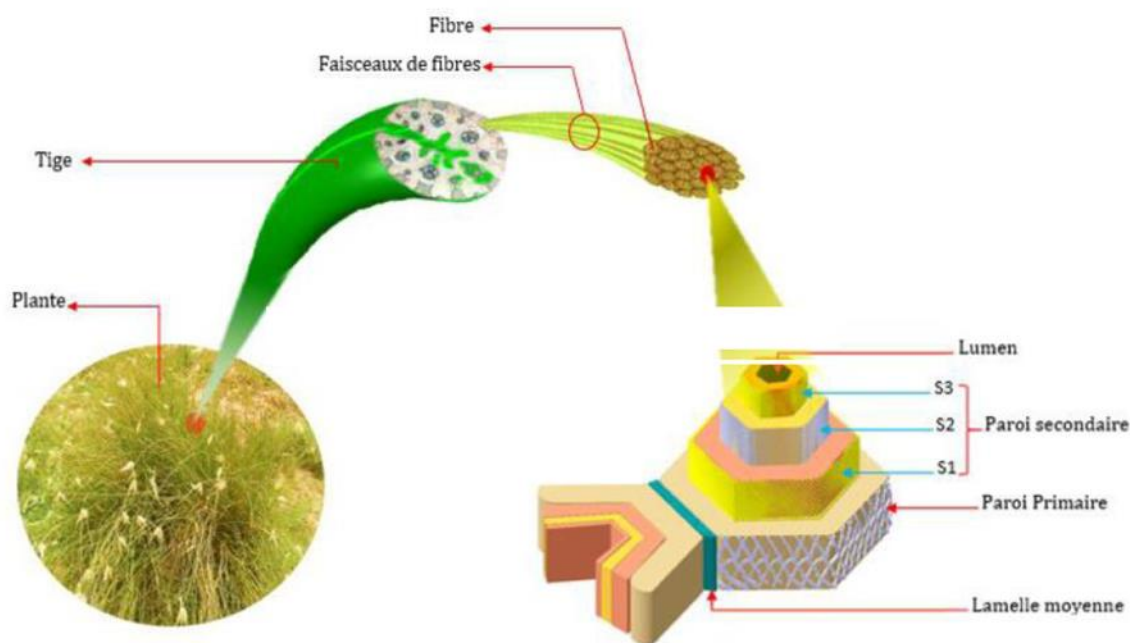


Figure I.10: Représentation schématique de la hiérarchie structurale dans une fibre végétale [57].

I.2.6. Propriétés des fibres végétales

La structure, les dimensions des cellules, les défauts, et la composition chimique des fibres sont les principales variables qui conditionnent l'ensemble des propriétés des fibres. En règle générale, la résistance à la traction et le module d'Young des fibres croît avec l'augmentation de la teneur en cellulose [58].

I.2.6.1. Propriétés physiques des fibres végétales

En général les fibres végétales sont caractérisées physiquement par leur longueur, leur diamètre, et leur densité. Le tableau I.4 regroupe les caractéristiques morphologiques de quelques fibres végétales. La variabilité des paramètres géométriques comme la longueur et le diamètre des fibres végétales s'explique de la même manière que celle de sa composition chimique, à savoir par l'influence d'une multitude de facteurs sur son développement agricole

Chapitre I

mais aussi sur sa transformation industrielle. Par comparaison avec d'autres fibres végétales, les fibres de lin sont parmi les plus fines et les plus longues [59].

Tableau I.4 : Caractéristiques morphologiques de quelques fibres végétales [40,59]

fibre	Longueur (mm)		Diamètre (μm)		L/d
	Longueur	Diamètre	Longueur	Diamètre	
lin	4 - 80	33	5 - 76	19	1500
jute	0,8 - 6	3	15 - 25	20	150
chanvre	5 - 55	25	10 - 51	25	1000
ramie	40 - 250	120	16 - 126	50	2400
coton	15 - 56	18	12 - 25	20	900
Noix de coco	0,3 - 1	0,7	12 - 24	20	350

L'angle micro-fibrillaire est également un point de différenciation très déterminant parmi les propriétés physiques d'une fibre. Les bonnes propriétés mécaniques de la fibre peuvent s'expliquer en partie sur la base de l'organisation micro-fibrillaire [50,59]. Les fibres végétales se distinguent les unes des autres du point de vue de l'orientation des microfibrilles dans leurs parois. (figure I.11)

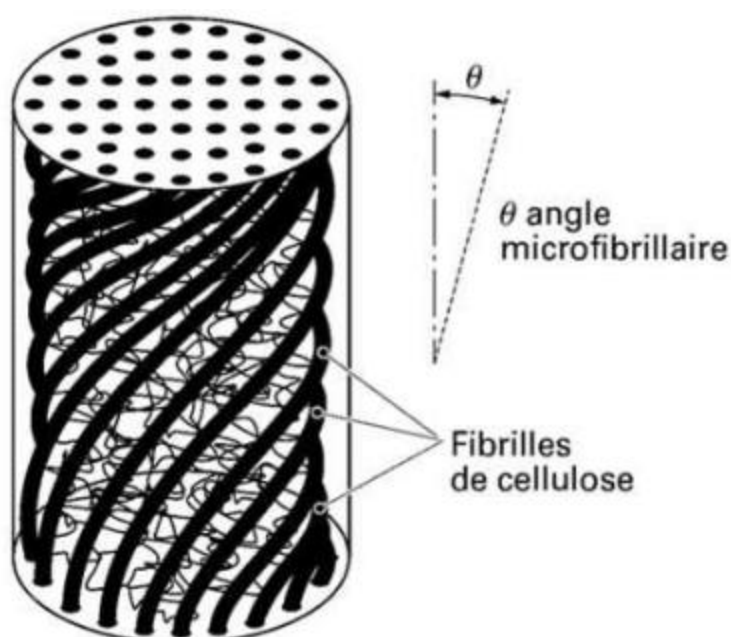


Figure I.11 : Présentation de l'angle micro-fibrillaire [50,59].

Chapitre I

Les angles microfibrillaires principaux de quelques fibres végétales sont donnés dans le tableau I.5. On remarque dans ce tableau que cette désorientation est minimale pour les fibres de lin, de jute, de chanvre et de ramie. Les bonnes propriétés mécaniques de la fibre de lin peuvent s'expliquer en partie sur la base de cette organisation microfibrillaire [60].

Tableau I.5 : Angles microfibrillaires de quelques fibres végétales [50,60].

Fibre	Angle microfibrillaire principal (°)
Lin	6 – 11
Jute	7,5 – 8
Chanvre	6 – 7,5
Ramie	3 – 7,5
Sisal	20 – 36
Coton	1 – 45
Noix de coco	40 – 45

I.2.6.2. Propriétés mécaniques des fibres végétales

Les propriétés mécaniques des fibres végétales sont induites par les caractéristiques intrinsèques de ces fibres (composition chimique ; cellulose, hémicellulose, lignine et pectines; structure de la fibre : section, porosité, angle micro-fibrillaire, facteur de forme, rapport longueur/diamètre, etc...), par des caractéristiques anthropiques (type de défibrage, itinéraire technique, etc...) ou par des caractéristiques indépendantes et variables (taux d'humidité, localisation des fibres dans la tige, défauts naturels, conditions de croissance, etc...). Globalement, même s'il existe des variations inter-espèces, le module d'Young des fibres végétales est similaire à celui des fibres de verre et les propriétés spécifiques rapportées à la densité sont meilleures que celles des fibres de verre. Le comportement mécanique en traction des fibres végétales conditionne l'effet de ce renfort sur le comportement final du composite. Le tableau I.6 présente les valeurs de la déformation à la rupture, de la résistance à la traction et du module d'Young de fibres végétales les plus testés [59-61].

Chapitre I

Tableau I.6 : Propriétés mécaniques et masses volumiques de quelques fibres végétales et synthétiques [59-61].

		σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (GPa)	P (g.cm ⁻³)
Végétales	Lin	400 – 2000	1,2 – 3	30 – 110	1,5
	Lin (faisceau)	600 – 700		50 – 60	1,5
	Coton	300 – 600	7 – 8	6 - 13	1,5
	Sisal	600 – 700	2 - 3	28 - 38	1,3
	Noix de coco	220	15 – 25	6	1,3
	Jute	400 – 800	1,8	10 - 30	1,5
	Ramie	550	2	44	1,5
	Chanvre	550 – 1100	1,6- 1,8	60 – 70	1,5
	Ortie	370 – 2200	1,3 – 2,9	25 – 105	1,5
Synthétiques	Verre-E	2300 - 2500	3,2 – 3,5	72 – 74	2,5
	Kevlar 49	2900	2,3	130	1,5
	Aramide	3620	2,9	124	1,4
	Carbone	2500 - 3200	0,6 – 1,3	230 – 390	1,8

I.2.6.3. Stabilité thermiques des fibres végétales

En raison de leur structure chimique, chacune des trois composantes (cellulose, hémicelluloses et lignine) réagit différemment au cours du processus de dégradation thermique. La fibre végétale commence à se dégrader à environ 240 °C. La dégradation thermique des fibres naturelles est un processus en trois étapes [62] :

- Le processus de dégradation à faible température (100-180 °C), associé à la dégradation d'hémicellulose ;
- Le processus de dégradation à haute température (280-400 °C), dû à la dégradation de la cellulose.
- La lignine se dégrade avec une cinétique plus lente que les autres constituants

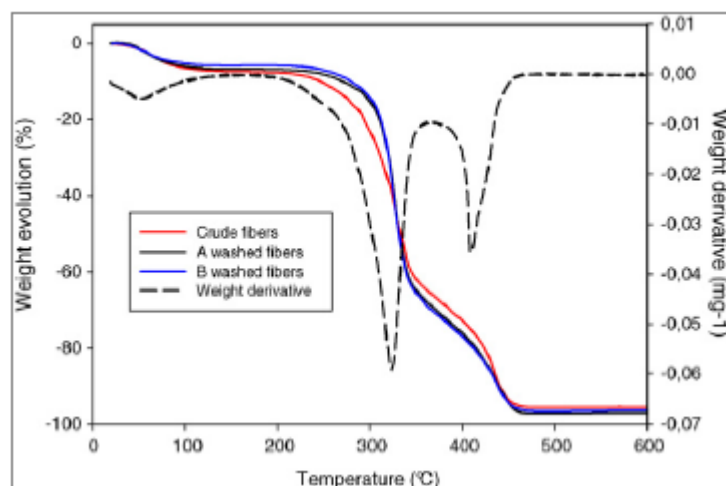


Figure I.12 : Processus de dégradation thermique de fibres de Lin (Thermogrammes ATG/DTG) [62].

Bourmaud et al.,[63] ont étudié la stabilité thermique sous air d'un échantillon de 40 mg de fibres brutes de lin. Les courbes d'évolution de masse (%) et de dérivée d'évolution de masse (mg⁻¹) sont présentées dans la Figure I.12 et montrent l'existence de trois pics endothermiques. Après une première perte de masse à 63,2°C associée à l'évaporation de l'eau, les auteurs ont constaté une perte de masse de 59,7% à 329,6°C qu'ils ont attribué à dégradation des composants celluloses, soit la cellulose et les hémicelluloses. La troisième perte est de 28,3% à une température de 432,5°C, elle est attribuée à une dégradation de la matière non cellulosique comme la lignine.

La stabilité thermique limitée des fibres végétales est l'un des inconvénients majeurs, principalement dans le cas de leur utilisation dans les composites. De nombreuses études ont montré que la modification chimique des fibres celluloses peut modifier leur stabilité thermique [63].

I.2.6.4. Biodégradation des fibres naturelles

Les fibres végétales sont biodégradables par des enzymes très spécifiques capables d'hydrolyser la cellulose et les hémicelluloses présents dans la paroi cellulaire. En contact avec les rayons UV, les fibres végétales subissent une dégradation photochimique. La photo-dégradation se déroule principalement au niveau de la lignine qui est responsable du changement de couleur. Ainsi, la surface devient plus riche en cellulose. La résistance à la photo dégradation et à la biodégradation peut être améliorée par modification chimique de la fibre naturelle [64].

I.2.6.5. Hygroscopie

Les fibres végétales sont de nature hygroscopique imposée par la présence des groupements hydroxyles des polymères organiques de la paroi cellulaire. Les hémicelluloses sont les principaux responsables de l'hygroscopie des fibres, en raison de leurs courtes chaînes ramifiées, de leur structure ouverte et de leur emplacement à la surface de microfibrilles, augmentant ainsi la disponibilité des groupements OH. Bien que la cellulose soit riche en OH, la présence de liaisons inter et intra-moléculaires à l'intérieur des microfibrilles empêche l'absorption de l'humidité dans les zones cristallines de la cellulose. Quant à la lignine, elle a un caractère hydrophobe [65].

I.2.7. Extraction des fibres végétales

L'extraction de fibres végétales est un procédé classique. Le filage des fibres nécessite des transformations : extraction et purification la matière première ou brute en une forme filable. Vu la diversité des matières brutes, le procédé d'extraction diffère d'un type à l'autre. Pour le coton, les fibres sont sous une forme plus ou moins filable. Certains traitements sont indispensables (élimination des graines etc...). Par contre, d'autres types se récoltent sous forme de tiges. Donc l'extraction des fibres ultimes (filables) est nécessaire. Au cours de l'extraction, on élimine les liants comme les pectines et la lignine. Les fibres obtenues sont appelées les fibres ultimes [66].

I.2.7.1. Les prétraitements

Avant de commencer l'extraction des fibres, un travail préliminaire s'impose afin de mieux les préparer aux différents traitements, cette préparation va faciliter et augmenter l'efficacité des prochaines opérations d'extraction. La matière première arrive sous la forme de bottes (de 1-5 kg), cette matière première contient parfois de la terre, des racines, de la poussière ou tout autre type d'impuretés, des tiges mortes sont quelque fois présentes dans le lot, la première opération consiste à éliminer toutes ces impuretés et/ou corps étrangers de façon à n'avoir que des tiges propres et utilisables [67].

I.2.7.2. Rouissage

Le rouissage est un processus de dégradation, qui permet de séparer la fibre du noyau en bois (ligneux). Ce processus peut être physique, biologique, mécanique ou chimique. Cependant, le processus le plus couramment utilisé dépend de micro-organismes (bactéries et champignons) qui se nourrissent de pectine cohésion des fibres. Ce processus est

Chapitre I

principalement mené dans la région présentant dans une plage d'humidité et de température appropriée, propice au développement de micro-organismes sur les tiges (alternance de solaire et de la pluie et du vent) [68]. (Figure I.13)

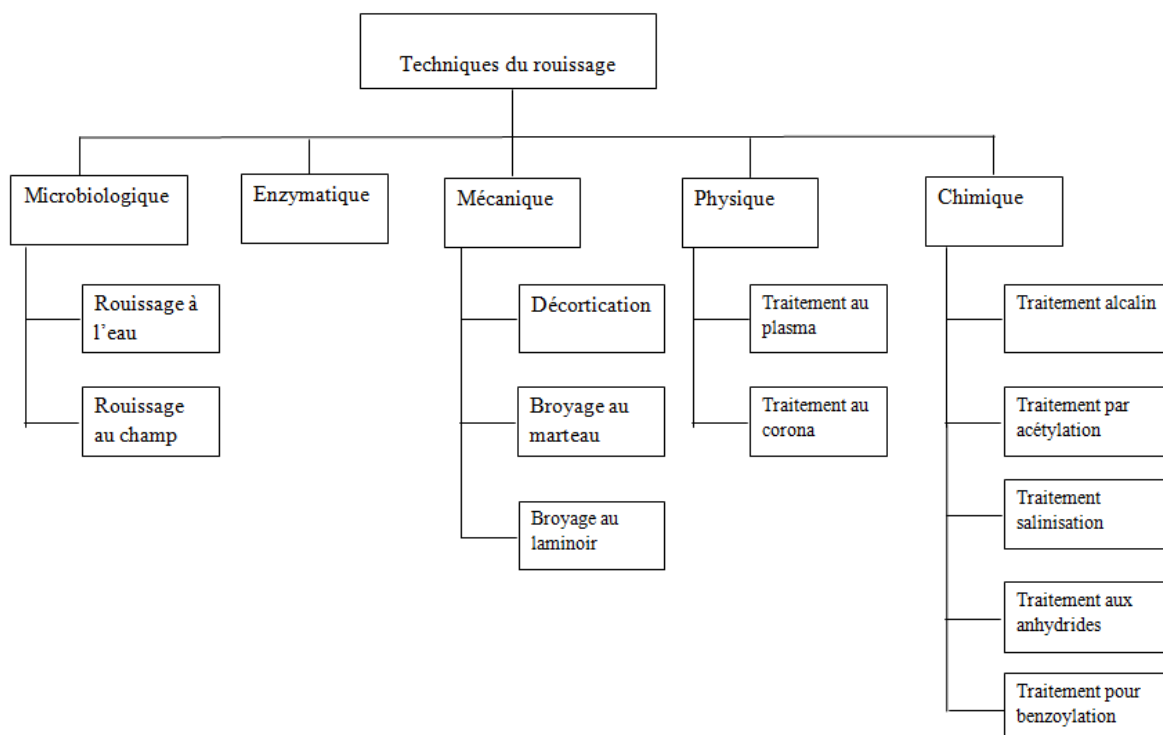


Figure I.13: Technique de rouissage [68].

a) Rouissage microbiologique

C'est une méthode d'extraction traditionnelle. Le principe repose sur l'utilisation des bactéries de l'environnement pour dissoudre les extractibles et libérer les faisceaux de fibres. Certaines bactéries, telles que Bacillus et Clostridium [69,70]. On distingue deux types de rouissage microbiologique: rouissage au champ et rouissage à l'eau.

✓ Rouissage au champ

Le rouissage à terre (au champ) est un procédé naturel destiné à favoriser l'extraction des fibres, il consiste à étaler les tiges dans un champ après sa récolte, afin de bénéficier de l'action combinée du soleil et de la pluie ce qui va favoriser le développement de microorganismes capables de dissocier les éléments non celluloses de la partie fibreuse de la plante par élimination des liaisons qui les relient ensemble. Cette opération peut durer 6 à 8 semaines en fonction de la météo [71] (figure I.14). Mais, en raison de faibles coûts de la main-d'œuvre et du rendement élevé de la fibre, le rouissage à terre demeure une pratique attrayante pour les agriculteurs [72] soufflé trop fort, les tiges sont emportées vers l'extrémité du champ,

Chapitre I

mais il est nécessaire au séchage, c'est donc l'alternance des périodes de sec et d'humidité avec un vent léger qui favorise un bon rouissage.



(a)



(b)

Figure I. 14 : Andains de lin en cours de rouissage au champ. (a) Lin vert après l'arrachage.
(b) Lin en fin de rouissage.

✓ Rouissage à l'eau

Dans cette technique, les tiges sont trempées dans l'eau ou dans l'eau de mer (figure I. 15). Cette eau pénètre dans les parties centrales de la tige et rompt la couche la plus externe, ce qui augmente l'absorption de l'humidité et de la communauté bactérienne Pectinolytique développée [73]. Généralement, les fibres extraites par rouissage à l'eau sont très longues (longue comme la longueur de la tige) et sont relativement fortes. Athijayamani et al. [74] ont extrait les fibres de roselle et de sisal par le rouissage dans l'eau pendant 3-4 jours suivis d'un lavage à l'eau courante. El Oudiani et al [75] ont procédé à l'extraction des fibres d'Agave americana en utilisant trois méthodes : manuelle, rouissage à l'eau distillée à l'eau de mer. Ils ont constaté que les fibres extraites manuellement présentent des propriétés mécaniques élevées.



Figure I. 15 : Rouissage à l'eau [76].

b). Rouissage enzymatique

Le traitement enzymatique est une modification de l'encrassement, dans lequel des enzymes dégradantes sont directement ajoutées à l'eau du réservoir ou dans un bioréacteur. Il a été démontré que cette technique constituait un remplacement prometteur des méthodes de rouissage traditionnelles en termes de gain de temps [77]. C'est un procédé peu polluant et très reproductible (figure I. 16).



Figure I.16 : Rouissage enzymatique après 20 jours [77]

Sharma (1986) [78] a étudié l'activité enzymatique sur des tiges de lin en cours de rouissage. Les enzymes produites sont d'abord en majorité des polygalacturonases, pectin-lyases et xylanases (paroi primaire). Leurs activités atteignaient un maximum pour 22 jours de rouissage puis diminuaient. Après 8 jours, l'activité des cellulases débute et augmente pour

Chapitre I

atteindre un maximum de 100 $\mu\text{g}/\text{mL}/\text{h}$ le 28^e jour puis était stable jusqu'à la fin du test. Des essais *in vitro* sur des tiges de lin ont montré qu'*Eppicocumnigrum* avait un plus fort potentiel de production de cellulases et pouvait être responsable de la dégradation de la cellulose

c) Rouissage mécanique

Les méthodes mécaniques d'extraction des fibres végétales sont des procédés permettant de séparer les faisceaux de fibre qui se trouvent dans la plante, parmi ses techniques mécaniques, on distingue la technique manuelle, le décortiquage, le laminage ou le pressage. Dans la technique "décortication mécanique" on utilise des machines basées soit sur le principe des moulins broyeurs (à marteau ou au laminoir) soit sur le principe des rouleaux concasseurs rotatifs profilés [79]. La figure I.17 présente une machine de décortication utilisée pour extraire les fibres de canne sucre.



Figure I.17 : Machine de décortication [79].

d). Rouissage chimique

Des solutions alcalines ou faiblement acides sont généralement utilisées pour le rouissage; et l'introduction des enzymes accélère le processus de libération des fibres. L'alcali le plus couramment utilisé est la soude caustique, et Les acides légers (tels que l'acide sulfurique, acide oxalique) combinés avec des détergents peuvent également être utilisés pour l'extraction des fibres [80] (figure I.18).



Figure I.18 : Rouissage chimique de fibre d'Alfa [80]

✓ **Procédé Kraft**

Ce procédé alcalin visant à éliminer la lignine, les pectines et les hémicelluloses sous l'action d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de sulfure de sodium (Na_2S), ce dernier est un réducteur, il protège la cellulose et évite son oxydation, la température de cuisson est comprise entre 170 et 175 °C pour une durée de 2 à 4 heures, lors de la cuisson le sulfure de sodium est hydrolysé en soude en NaHS et en H_2S , les différents composés soufrés présents réagissent avec la lignine pour donner des thiolignines plus facilement solubles, la soude joue aussi un rôle de délignification qui s'associe à celui du sulfure et de ses dérivés, la liqueur appliquée au matériau est appelée liqueur blanche et la liqueur extraite du réacteur contenant les composés éliminés de la paroi est appelée liqueur noire [81].

✓ **Procédé au bisulfite**

Le procédé au bisulfite permet de séparer la lignine des fibres de cellulose en utilisant divers sels de l'acide sulfureux, les sels utilisés dans le processus de réduction sont en fonction du pH: des sulfites (SO_3^{2-}) ou bisulfites (HSO_3^-), il est basé sur la réaction sur la lignine de l'hydrogénosulfite de calcium, sodium, ammonium ou magnésium contenant de l'anhydride sulfureux libre, l'anhydride sulfureux est préparé par combustion à partir du soufre dans un excès d'air, le bisulfite est directement obtenu par réaction de l'anhydride sulfureux, le pH est situé entre 1.5 et 5 (sulfites ou bisulfites), la durée est entre 4 et 14 heures et la température de 130 jusqu'à 160°C qui sont aussi en fonction de la base utilisée [82].

✓ **Procédé acide**

Les composants non cellulosiques sont éliminés par l'action d'un acide de préférence fort tel que l'acide sulfurique qui transforme la lignine en acide lignosulfonique soluble, ou l'acide chlorhydrique qui grâce à ses ions chlorates, forme des chlorolignines solubles dans l'hydroxyde de sodium [83].

Chapitre I

✓ Procédé Soude-Anthraquinone

Le procédé Soude-Anthraquinone ou Kraft-Anthraquinone utilise un catalyseur tel que les composés quiconque dont fait partie l'antraquinone, de ce fait le temps de cuisson peut être réduit et le rendement en pâte augmenté, les propriétés de ces pâtes sont comparables à celles des pâtes kraft [84].

✓ Procédé à la soude

Ce procédé n'utilise que la soude NaOH pour dissoudre les substances non cellulosiques telles que la lignine, la pectine et l'hémicellulose ainsi que les différents constituants formant la réserve et la paroi extérieure de la tige de plante, la température, la pression, la concentration et la durée du traitement sont à définir en fonction du lot, l'âge et le type de la plante de telle façon à ne pas dégrader les fibres cellulosiques, il est conseillé de contrôler le pH de la solution et l'ajuster autour de 7, des réducteurs peuvent être rajoutés pour empêcher l'oxydation de la cellulose [85].

✓ Procédé au sulfate neutre de sodium

Les fibres sont extraites à l'aide d'une solution de sulfate de sodium avec de carbonate de sodium à une température de 170° à 180°C sous pression (en autoclave), les substances ligneuses sont ainsi délignifiées, sulfonées et dépolymérisées et les hémicelluloses sont dissoutes, les fibres cellulosiques sont alors libérées [86].

I.3.Planted'Opuntia Ficus Indica (Cactus)

Le cactus est une plante arborescente robuste de (3 à 5 m) de hauteur, possède un tronc épais et ligneux et une organisation en articles aplatis, de forme elliptique ou ovoïdale de couleur vert-mat, ayant une longueur de 30 à 50 cm, une largeur de (15 à 30 cm) et une épaisseur de (1.5 à 3 cm) appelés cladodes ou raquettes [87].

Largement disponibles en Algérie, le Cactus est encore pour principal débouché l'industrie cosmétique et pharmaceutique. Les fibres de Cactus possèdent de bonnes propriétés mécaniques et leur faible densité par rapport à celles des fibres synthétiques permettent de les envisager dans le secteur des composites comme renfort de matrices polymères, susceptibles de produire des matériaux plus légers et plus écologiques.

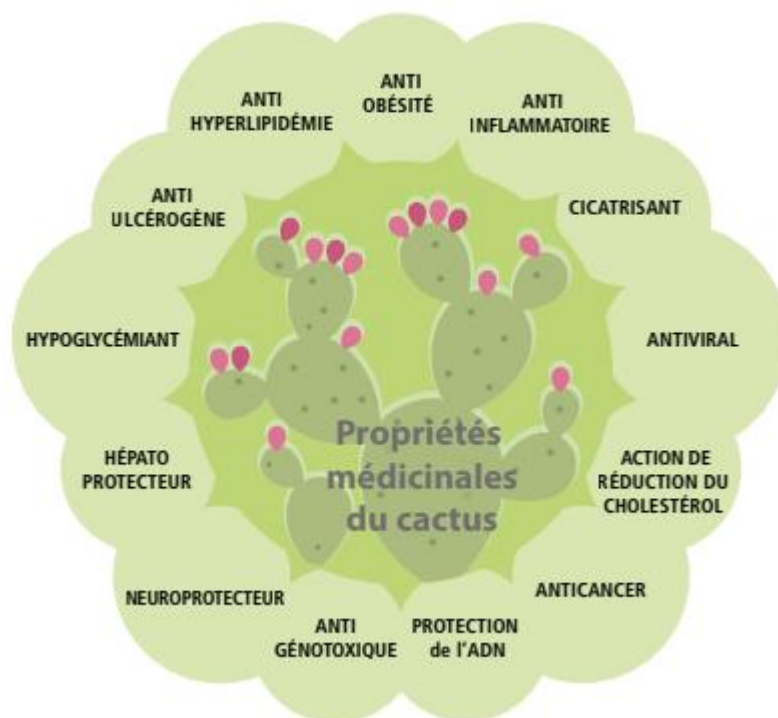


Figure I.19: Propriétés médicinales du cactus



Figure I. 20 : Plante d'opuntia Ficus-Indica (Cactus)

Historiquement, La plante de Cactus est une plante originaire des régions arides et semi-arides du Mexique et le sud des Etats unis, qui a été introduite en Europe et en Afrique du Nord vers le 16^{ème} siècle par les expéditeurs et ensuite diffusée rapidement dans le bassin méditerranéen (figure I.21) [88]. Les plantations du Figuier de Barbarie ou Cactus en Algérie sont réparties dans les hauts plateaux. Du centre à l'Ouest, les plantes de Cactus occupent une superficie dépassant les 25.000 hectares. De plus, la culture algérienne du Cactus est largement représentée dans le paysage rural en plantation plus au moins régulières, autour des villages,

Chapitre I

en haies limitant les parcelles de culture ou de vergers. La culture de cactus se trouve parfaitement intégrée dans le système d'exploitation traditionnel [89].

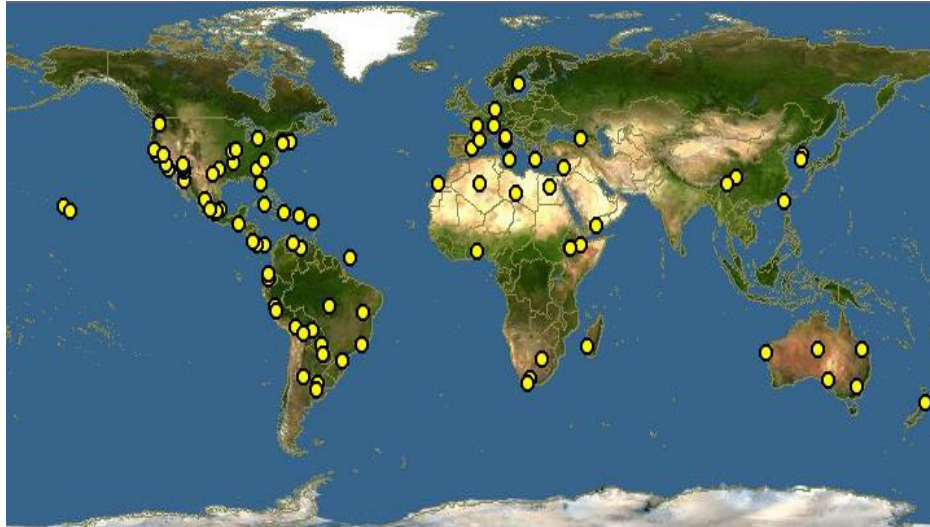


Figure I.21 : Distribution géographique de la plante d'Opuntia Ficus Indica (Cactus) dans le monde.

I.3.1. Composition chimique d'une fibre de cactus

Le Cactus n'est pas suffisamment étudié. Il y a peu de références bibliographiques traitant cette Plante. La fibre de Cactus est constituée majoritairement de cellulose (50%) [90]. La fibre de Cactus est accompagnée d'une quantité plus ou moins grande d'autres matières.



Figure I.22: Image de cladode (a) et fibres de cactus (b).

I.3.2. Extraction et morphologie des fibres de cactus

La plante de Cactus est formée de branches multi-cladodes organisées de bas en haut selon les années de croissance (Figure I.23). Les fibres cellulosiques se développent mieux dans les raquettes âgées.

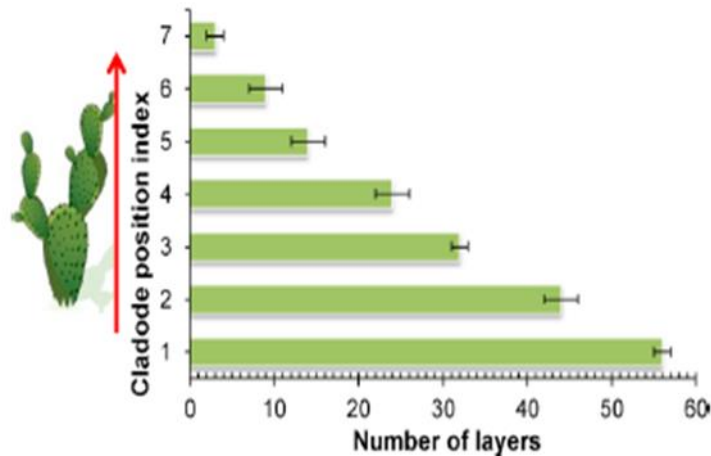


Figure I.23 : Répartition du nombre de couches de réseaux fibreux en fonction de la position de cladode [28].

Différentes techniques peuvent être utilisées pour l'extraction des fibres de Cactus, impliquent des solutions chimiques, rouissage au champ ou dans l'eau [76].

Bouakba et al.[90] ont utilisé la technique de rouissage au champ pour extraire des fibres de Cactus à partir des cladodes. Le procédé consiste à l'enfouissement pendant 15 jours des raquettes de Cactus à une profondeur de 30 cm (à une température 27°C et une humidité à environ 25%).

D'après les auteurs, l'enfouissement favorise la fermentation de l'oxalate de calcium qui rend l'extraction des fibres facile, les différentes étapes d'extraction sont regroupées en figure I.24.

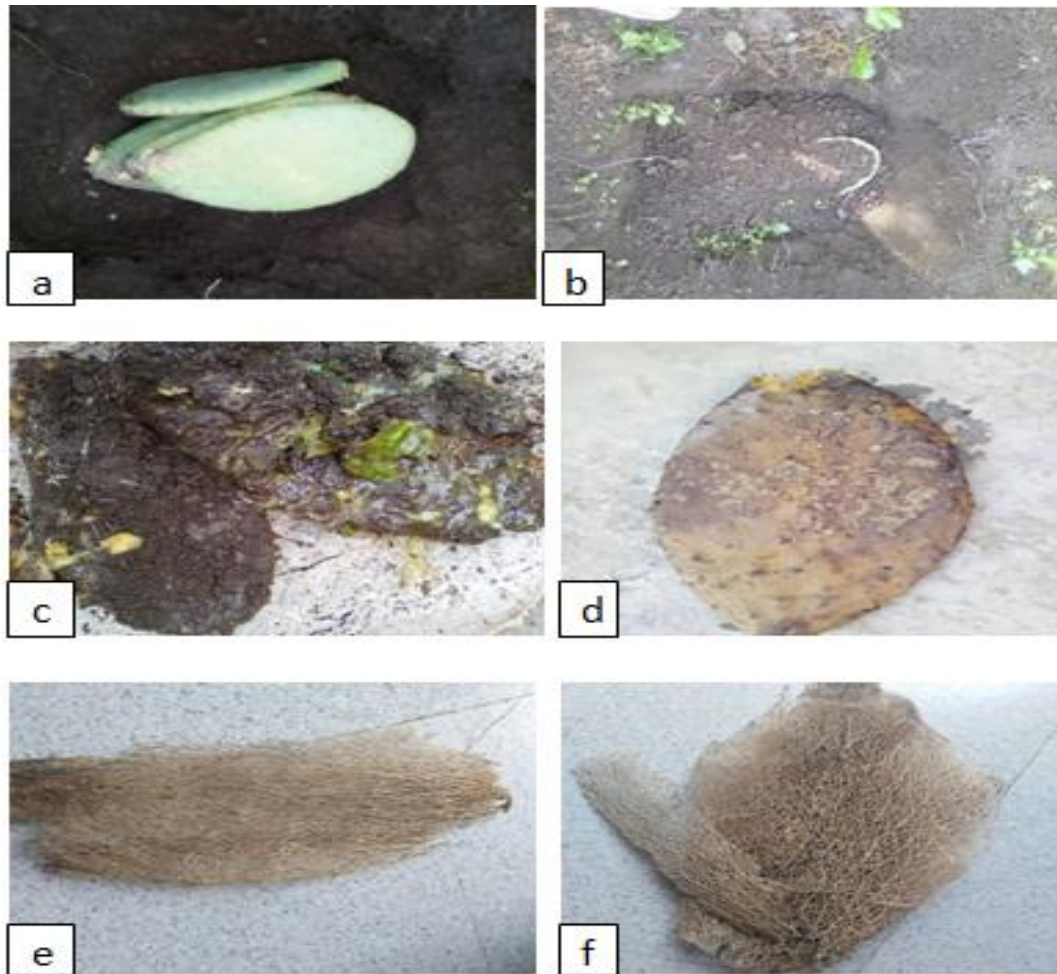


Figure I.24: Procédé d'extraction des fibres de Cactus à partir de la cladode.

Par ailleurs, FatenMannaia et al[91] ont procédé à l'extraction des fibres à partir des tiges de cactus avec la technique de rouissage à l'eau (Figure I.25)

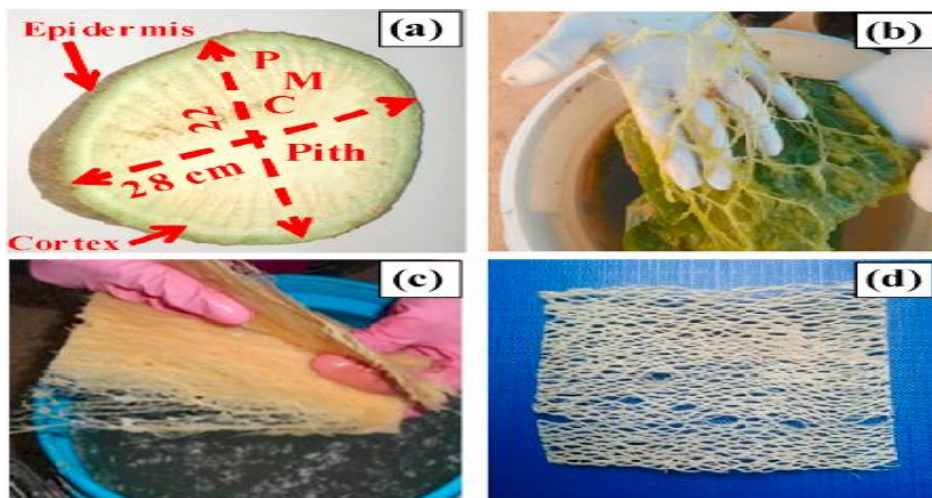


Figure I.25 : Procédé d'extraction des fibres de Cactus par rouissage à l'eau à partir de la tige [91].

Chapitre I

Les fibres de cactus forment un réseau fibreux (fibres première et secondaire), séparées par des pores (vides)(figure I.26). Différentes architectures de fibres peuvent être rencontrées (conditions de croissance, de l'âge de la plante, des conditions climatiques, ect).

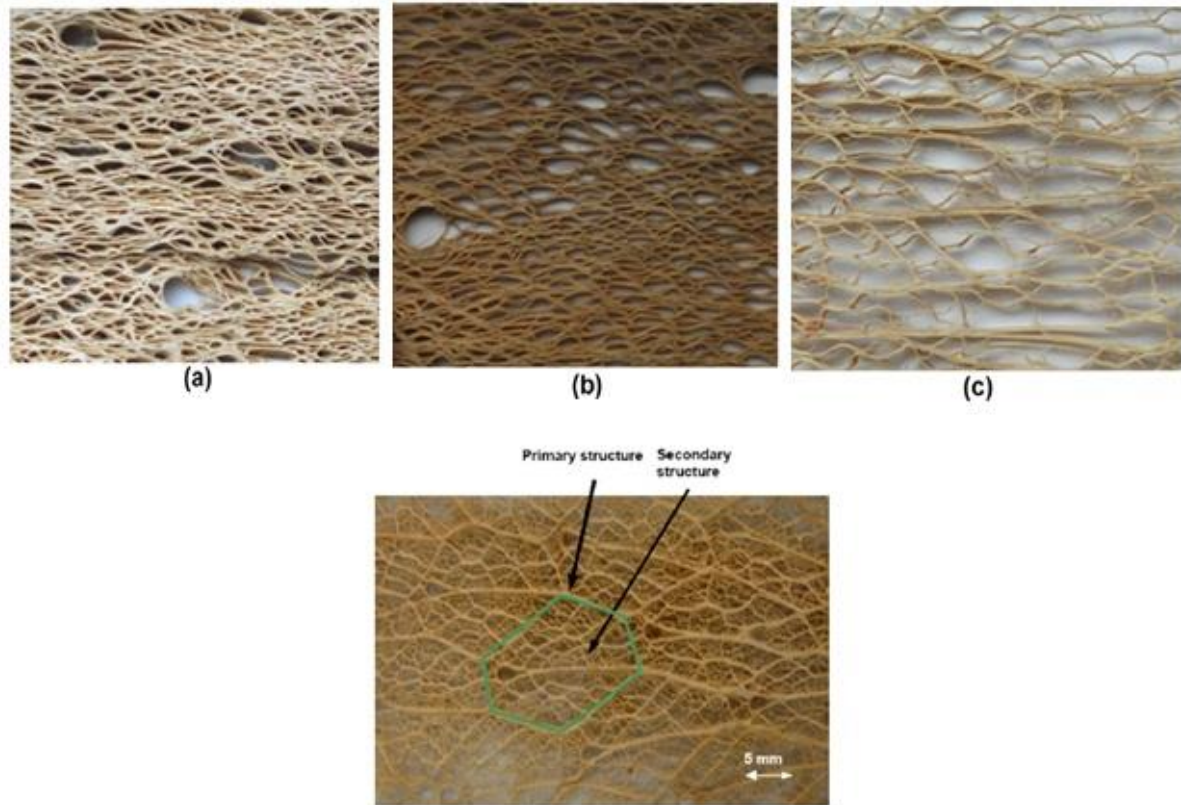


Figure I.26 : Architectures de fibres de Cactus [91]

I.3.3. Propriétés mécaniques et absorption d'eau

Faten Mannaia et al. [78] ont rapporté une étude sur les propriétés mécaniques des fibres de Cactus (figure I.27). Ils ont remarqué que le module d'Young de ces fibres dépend de leur emplacement dans la cladode. Un module de Young élevé est obtenu avec des fibres situés dans la zone périphérie par rapport aux fibres de la zone intermédiaire. Cependant, les fibres de la zone centre présente un module faible par rapport aux autres. De plus, les valeurs de module d'Young varient en fonction de l'épaisseur des fibres de Cactus.

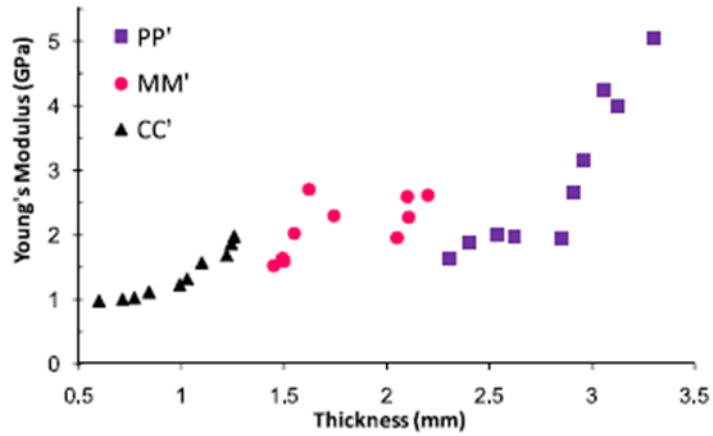


Figure I.27 : Evolution du module d'Young des fibres de Cactus en fonction de l'épaisseur [91].

De plus, les auteurs ont rapporté le taux d'absorption d'eau de fibres de cactus comparé avec ceux obtenus pour quelques fibres végétales. Le taux d'absorption d'eau des fibres de cactus est plus élevé par rapport aux fibres d'Alfa, Bambou, Coir, et inférieure à ceux des fibres de Sisal, Jute et se rapproche à celui obtenu pour les fibres de Malva (Tableau I.5).

Chapitre I

Tableau I.7 : Taux d'absorption d'eau de fibres de cactus et quelques fibres végétales [91]

Natural fibers	water uptake (%)
Hibiscus cannebinus Ramakrishma and Sundararajan (2005)	285
Jute Ramakrishma and Sundararajan (2005)	281
Sisal filho et al. (2005)	190-250
Date palm kriker et al. (2005)	97-203
Malvasavastano et al. (1999)	182
Opuntia ficus-indica (this work)	180
Rush Hamza et al. (2013)	160
Bamboosavastano et al. (1999)	145
Coir savastano et al. (1999)	94
Alfa Hamza et al. (2013)	63
Pine wayne et al. (2003)	50.5

Le gonflement des fibres a été évalué dans des conditions précises, ce qui a permis de préparer les échantillons à partir des réseaux fibreux isolés. Les tests de gonflement des réseaux fibreux ont été effectués conformément à la norme ASTM D (2002) de l'American Society for Testing and Materials. Le test d'absorption a été effectué en immergeant chaque échantillon dans de l'eau distillée, puis en le plaçant dans une pièce climatisée (50 % d'humidité) à une température ambiante (25 ± 2 °C). La rupture de l'eau a été déterminée par gravimétrie et les paramètres morphologiques (largeur, surface des pores, angle des pores et épaisseur des couches) ont été mesurés à l'aide d'un microscope à champ clair. Les échantillons ont été retirés de l'eau, essuyés, épluchés pour enlever l'excès d'eau à la surface, et pondérée. La différence de poids a été mesurée à différents intervalles de temps (selon la norme DIN 53495), puis l'absorption totale d'eau a été calculée à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Water uptake (\%)} = ((W_w - W_d) / W_d) \times 100$$

Où W_d est le poids de l'échantillon sec initial et W_w est le poids après exposition à l'eau

Références bibliographiques

- [1] www.european-bioplastics.org/bioplastics
- [2] Pagga U., Beimborn D, Yamamoto M, Biodegradability and compostability of polymers - Test methods and criteria for evaluation. *Journal of Environmental Polymer Degradation* 1996; 4: 173-178.
- [3] Calmon-Decriaud A., Bellon-Maurel V. and. Silvestre F. Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives, in *Blockcopolymers Polyelectrolytes Biodegradation* 1998:207-226.
- [4] Lenz R.W. Biodegradable Polymers. *Advances in Polymer Science*.1993;107:1-40
- [5] Tharanathan R.N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends Food Sci. Tech.*2003; 14:71-78.
- [6] Avérous L. Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *J. Macromol. Sci.—Part C, Polym. Rev.*2004; 3:231-274.
- [7] Rutot D., Dubois P., Les (bio)polymères biodégradables : l'enjeu de demain, *Chim. Nouv.*2004; 86 : 66–75.
- [8] Feuilloley P., Cesar G., Benguigui L., Grohens Y., Pillin H., Bewa S., Jamal M., Degradation of polyethylene used for agricultural purposes, *J. Polym. Environ.*2005;13: 349-355.
- [9] Mohanty AK, Drzal L.T, Misra M. Nano-reinforcement of bio-based polymers—the hope and reality. *Polym. Mater. Sci. Eng.*2003; 88: 60–61.
- [10] Leroy A, Pinese C, Bony C, Garric X, Noël D, Nottelet B, et al. Investigation on the properties of linear PLA-ploxamer and star PLA-ploxamine copolymers for temporary biomedical applications. *Mater Sci Eng C* 2013;33:4133–4139.
- [11] Martin D.P., Williams S.F., Medical applications of poly-4-hydroxybutyrate: a strong flexible absorbable biomaterial, *Biochem. Eng. J.* 2003; 16: 97–105.
- [12] www.vpm.fr.
- [13] Ulery BD, Nair LS, Laurencin CT. Biomedical Applications of Biodegradable Polymers. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2011; 49:832–864.
- [14] Pillai O., Polymers in drug delivery, *Curr. Opin. Chem. Biol.*,2001; 5: 447–451.
- [15] James Lee L., Polymer Nanoengineering for Biomedical Applications, *Ann. Biomed. Eng.*2006; 34:75–88.
- [16] Chen G.Q., Wu Q., The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials, *Biomaterials*.2005; 26: 6565–6578.

- [17] Chiellini E., Solaro R., Biodegradable polymers and plastic, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New-York, USA.2003.
- [18] Doi Y., Steinbüchel A., Biopolymers, Wiley-VCH, Weinheim, Germany.2002.
- [19] Mazollier C., Taullet A. Paillages et ficelles biodégradables: une alternative pour le maraîchagebio. *Alter. Agri.*2003; 59: 10–13.
- [20] Deroiné M, Le Duigou A, Corre Y-M, Le Gac P-Y, Davies P, César G, et al. Accelerated ageing of polylactide in aqueous environments: Comparative study between distilled water and seawater. *Polym Degrad Stab* DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.020.
- [21] Petersen K., Vaeggemose N.P., Bertelsen G., Lawther M., Olsen M.B., Nilsson N.H., Mortensen G., Potential of biobased materials for food packaging, *Trends in Food Sci. Technol.*1999; 10: 52–68.
- [22] Chen B-K, Shih C-C, Chen AF. Ductile PLA nanocomposites with improved thermal stability. *Compos Part Appl Sci Manuf* 2012;43:2289–2295.
- [23] Madison, L. L., Huisman, G. W.. Metabolic engineering of poly(3-hydroxyalkanoates): From DNA to plastic. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 1999;63:21-53.
- [24] Zinn, M., Witholt, B., Egli, T. Occurrence, synthesis and medical application of bacterial polyhydroxyalkanoate. *Advanced Drug Delivery Reviews*,2001; 53:5-21.
- [25] Timm A, and A. Steinbüchel. Formation of polyesters consisting of medium-chain-length 3-hydroxyalkanoic acid from gluconate by *Pseudomonas aeruginosa* and other pseudomonads. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1990;56, 3360-3367
- [26] Lee, Y., Lee, S. Y. Enhanced production of poly(3-hydroxybutyrate) by filamentation-suppressed recombinant *Escherichia coli* in a defined medium. *J. Environ. PolymerDegrad.*1996; 4:131–134
- [27] Zembouai I, Bruzard S, Kaci M, Benhamida A, Corre Y-M, Grohens Y, et al. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate)/Polylactide Blends: Thermal Stability, Flammability and Thermo-Mechanical Behavior. *J Polym Environ* 2014;22:131-139
- [28] Zembouai I, Bruzard S, Kaci M, Benhamida A, Corre Y-M, Grohens Y, et al. Synergistic effect of compatibilizer and Cloisite 30B on the functional properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/polylactideblends.*PolymEngSci*2013.DOI: 10.1002/j.polymengsci.23776
- [29] Clarinval A.M., Monfort F. Les polymères biodégradables. *CRIF* 2003;79.
- [30] Lenz R. W. and Marchessault R. H., *Biomacromolecules.*2005;6:1-8.
- [31] Lemoigne M., *Annales de l'Institut Pasteur (Paris)*. 1927;41: 148-165.
- [32] Forsyth W. G. C., Hayward A. C. and Roberts J. B., *Nature.*1958;182: 800-801.

- [33] Corre Y-M, Bruzaud S, Grohens Y. Poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate) and Poly(propylene carbonate) Blends: an Efficient Method to Finely Adjust Properties of Functional Materials: Poly(3-hydroxybutyrate- co -3-hydroxyvalerate) and Poly(propylene carbonate) Blends: *Macromol Mater Eng* 2013;298:1176–1183.
- [34] Bruzaud S, Bourmaud A. Thermal degradation and (nano) mechanical behavior of layered silicate reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)nanocomposites. *Polym Test* 2007; 26:652–659.
- [35] Vink E.T.H., Rabago K.R., Glassner D.A., Gruber P.R. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polym. Deg. Stab.*2003; 80: 403-419.
- [36] Drumright R.E.; Gruber P.R., Henton D.E. *Polylactic Acid Technology. Advanced Materials.*2000;12:1841-1846.
- [37] Amass, A.J, K.L. N'Goala, B.J. Tighe and F. Schué. Poly(lactic acids produced from L- and DL-lactic acid anhydrosulfite: stereochemical aspects. *Polym*,1999;40:5073-5078.
- [38] Wolf, O. (Ed). *Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe*. Seville: Institute for Prospective Technological Studies: Technical Report Series, 2005.
- [39] J. S. Han and J. S. Rowell, “Chemical Composition of Fibers,” in *Paper and composite from agro-based resources*, vol. 283, 2008, pp. 83–134.
- [40] T. H. Mokhothu and M. J. John, “Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 131, pp. 337–354, 2015
- [41] Le Duigou A., Bourmaud A., Baley C., In-Situ Evaluation Of Flax Fibre Degradation During Water Ageing. *Industrial Crops And Products* 70, 204–210,2015.
- [42] Le Duc A., *Comportement Et Rupture De Fibres Cellulosiques Lors De Leur Compoundage Avec Une Matrice Polymère*. Thèse De L'école Nationale Supérieure Des Mines De Paris ,2013
- [43] Privas, E. *Matériaux ligno-cellulosique « Elaboration et Caractérisation »*. Thèse de doctorat Paris Tech. L'école nationale supérieure des mines de Paris, 2013
- [44] Spinu, M. *Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose*. Thèse de doctorat. L'école nationale supérieure des mines de paris, 2010.
- [45]Thiebaud, S, “Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux”, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse, Sciences des Agroressources, 1995.

- [46] Hatakeyama T., Hatakeyama H. (2004). Thermal properties of green polymers and biocomposites, Kluwer Academic Publishers, 331 p
- [47] Baley C., 2002. Analysis of the flax fibers tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. *Compos. Appl. Sci. Manuf.* 33 : 939–948.
- [48] Doan Thi Thu Loan; Investigation on jute fibres and their composites based on polypropylene and epoxy matrices; Thèse de doctorat, l'université de Dresden, 2006.
- [49] Ragoubi, M. 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.
- [50] Charle K., morvan C., Bréard J., Jernot JP., Gomina M., 2006. Etude morphologique d'un composite naturel la fibre de lin. *Comp. Mater.* 16 :11-24.
- [51] Nguyen Huy Tung, Hiroshi Yamamoto, Takashi Matsuoka, Toru Fujii, 2004; Effect of surface treatment on interfacial strength between bamboo fiber and PP resin; *JSME International Journal, Series A, Vol. 47, No. 4, 561-565.*
- [52] Sbiai, A. Matériaux composites a matrice Epoxyde chargée par des fibres de palmier dattier effet de l'oxydation au tempo sur les fibres. Thèse de doctorat. Paris. L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [53] Privas, E. Matériaux ligno-cellulosique « Elaboration et Caractérisation ». Thèse de doctorat Paris Tech. L'école nationale supérieure des mines de Paris, 2013
- [54] Habibi Y., L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications, *Chem. Rev.* 110 (6) (2010) 3479–3500.
- [55] Kian L.K. , N. Saba , M. Jawaid , M.T.H. Sultan A review on processing techniques of bast fibers nanocellulose and its polylactic acid (PLA) nanocomposites. *International Journal of Biological Macromolecules* 121 (2019) 1314–1328
- [56] Fernandes,A.N. L.H. Thomas, C.M. Altaner, P. Callow, V.T. Forsyth, D.C. Apperley, Nanostructure of cellulose microfibrils in spruce wood, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 108 (2011) 1195–1203.
- [57] Yahiaoui L. Caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss). Mémoire de magister. Sétif. Université de Sétif 1, 2011.
- [58] Martin N.A.M., Contribution à l'étude de paramètres influençant les propriétés mécaniques de fibres élémentaires de lin: Corrélation avec les propriétés de matériaux composites, PhD Thesis, Université de Bretagne Sud, 2014

- [59] Talal, B. Utilisation d'une méthode optique sans contact pour décrire le comportement mécanique de composites Bois/Plastiques "WPC". Thèse de doctorat de l'université de Pau et des pays de l'Adour, 2011.
- [60] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, and N. R. Bose, "Effect of alkali treated jute fibers on composite properties," *Bulletin of Materials Science*, vol. 24, no. 2, p. 129, 2001.
- [61] Abir, M. Etude de la production et de la caractérisation de composites Bois-Plastiques. Mémoire de maîtrise en génie chimique. Québec, CANADA, 2013.
- [62]. Bourmaud, J Beaugrand, DU Shah, V Placet, C Baley Towards the design of high-performance plant fibre composites *Progress in Materials Science* 97, 347-408,2018
- [63] Bourmaud, A, Morvan C, Baley C Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber, *Materials letters* 122, 159-161,2010.
- [64] Albertsson A.C., Barenstedt C., Karlsson S., Lindberg T., Degradation Product Pattern And Morphology Changes As Means To Differentiate Abiotically And Biotically Aged Degradable Polyethylene. *Polymer* ,36,3075–3083,1995.
- [65] Beg M.D.H., Pickering K.L., Reprocessing Of Wood Fibre Reinforced Polypropylene Composites. Part Ii: Hygrothermal Ageing And Its Effects. *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 39 ,1565–1571,2008.
- [66] Azwa Z.N., Yousif B.F., Manalo A.C., Karunasena W., A Review On The Degradability Of Polymeric Composites Based On Natural Fibres. *Materials And Design* 47 424–442,2013
- [67] Ausias G., Bourmaud A., Coroller G., Baley C., Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites. *Polymer Degradation and Stability* 98 ,1216–1224,2013.
- [68] Govin A., Aspects Physico-Chimiques De L'interaction bois - Ciment. Modification De L'hydratation Du Ciment Par Le Bois. Thèse De L'école Nationale Supérieure des Mines De Saint-Etienne Et de L'université Jean Monnet De Saint-Etienne ,2004.
- [69] Gregorova A., Cibulkova Z., Kosikova B., Simon P., Stabilization Effect Of Lignin In Polypropylene And Recycled Polypropylene. *Polymer Degradation And Stability* 89 , 553–558,2005.
- [70] Talal, B. Utilisation d'une méthode optique sans contact pour décrire le comportement mécanique de composites Bois/Plastiques "WPC". Thèse de doctorat de l'université de Pau et des pays de l'Adour, 2011.
- [71] Yahiaoui, L. caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (Diss). Mémoire de magister. Sétif. Université FERHAT ABBAS- SETIF, 2011.

- [72] Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc J, Olayo R, Herrera-Franco P. Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Comp Part B: Eng*, 30,309–20,1999.
- [73] Malherbe S., Cloete T.E., Lignocellulose Biodegradation: Fundamentals And Applications. *Reviews In Environmental Science And Biotechnology* 1 (2) ,105–14,2002.
- [74] Athijayamani A, Effect of moisture absorption on properties polyester/fibers *Polymer engendering and sciences*,517,344-353,2009.
- [75] El Oudiani¹A, Msahli S. Variability in Mechanical Properties of Agave Americana L. Fiber "Intra-Plant Study *Advances in Materials* 4, 15-29,2015.
- [76] Henriksson G, Akin DE, Hanlin RT, Rodriguez C, Archibald DD, Rigsby LL, et al. Identification and retting efficiencies of fungi isolated from dew-retted flax in the United States and europe. *Appl Environ Microbiol* 63,3950-6, 1997.
- [77] Sisti L, Totaro G, Vannini M, Celli A. Retting process as a pretreatment of natural fibers for the development of polymer composites. *Lignocellulosic composite materials* 97-135, 2018.
- [78] Sharma, H.S.S., An alternative method of flax retting during dry weather. *Ann. Appl. Biol.* 109, 605–611, 1986.
- [79] Thiebaud, S, ‘‘Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux’’, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse, Sciences des Agroressources, 1995.
- [80] KHIRI A; BOUCHIBA M, Effet des techniques d'extraction des fibres végétales sur leurs caractéristiques physiques chimiques et mécaniques *Universite Mohamed Doudiaf-M'sila* 2019.
- [81] Avérous L, Le Digabel F. Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers. *Carbohydr Polym.*; 66,480–93. 2006
- [82] Curveloa AA, de Carvalho AJ, Agnelli JA. Thermoplastic starchcellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydr Polym.*45, 183–8. 2001
- [83] Xiaofei M, Jiugao Y, Kennedy JF. Studies on the properties of natural fibers-reinforced thermoplastic starch composites. *Carbohydr Polym.* 6 J 2:19–24, 2005.
- [84] Marais S., Gouanvé F., Bonnesoeur A., Grenet J., Poncin-Epaillard F., Morvan C., Métayer M., ‘‘Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties’’, *Composites : Part A* 36, 975-986,2005.

- [85] Sreekala M.S., Kumaran M.G, S. Joseph, M. Jacob, S. Thomas, Oil palm fibre reinforced phenol formaldehyde composites: influence of fibre surface modifications on the mechanical performance, *Appl. Compos. Mater.* 7 ,295–329,2000.
- [86] Raymond H. Procédés de Modification des Fibres naturelles. Thèse de doctorat.Ecole Mines d'Alès, 2018.
- [87] Barka N.Ouzaouit, M.Abdennouri, Makhfouk M.E. Dried prickly pear cactus (*Opuntia ficus indica*) cladodes as a low-cost and eco-friendly biosorbant for dyes removal from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan institute of Chemical Engineers* 44 ,52-60,2013.
- [88] <http://www.efloras.org/flora>
- [89] Malainine ME, Dufresne A, Dupeyre D, Mahrouz M, Vuong R, Vignon MR. Structure and morphology of cladodes and spines of *Opuntia ficus-indica*. Cellulose extraction and characterisation. *Carbohydr Polym* ,51,77–83,2003.
- [90] Bouakba M , Bezazi A, Boba K , Scarpa F ,Stuart Bellamy, *Composites Science and Technology* 74, 150–159,2013.
- [91] Mannai, Faten, et al. "Green process for fibrous networks extraction from *Opuntia* (Cactaceae): Morphological design, thermal and mechanical studies." *Industrial Crops and Products* 126 347-356, 2018.

CHAPITRE II

Eléments bibliographiques sur les biocomposites

CHAPITRE II

Eléments bibliographiques sur les biocomposites

II.1. Définitions

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de plusieurs matériaux de natures différentes. Les composites sont le plus souvent constitués d'une matrice dans laquelle nous dispersons de façon contrôlée ou non des renforts. La matrice maintient les renforts et assure les transferts de charge, tandis que les renforts apportent principalement leurs caractéristiques mécaniques élevées (modules et limites d'élasticité, résistance mécanique...). Cette association a pour but d'obtenir un matériau dont les propriétés spécifiques sont supérieures à celles des composants pris séparément. Le concept de matériau composite, par le choix des constituants et de leurs proportions respectives, ainsi que par le choix de la forme, des dimensions et de la disposition des renforts, permet donc de concevoir un matériau présentant les caractéristiques spécifiques recherchées [1,2]. La figure II.1 présente une classification schématique des matériaux composites.

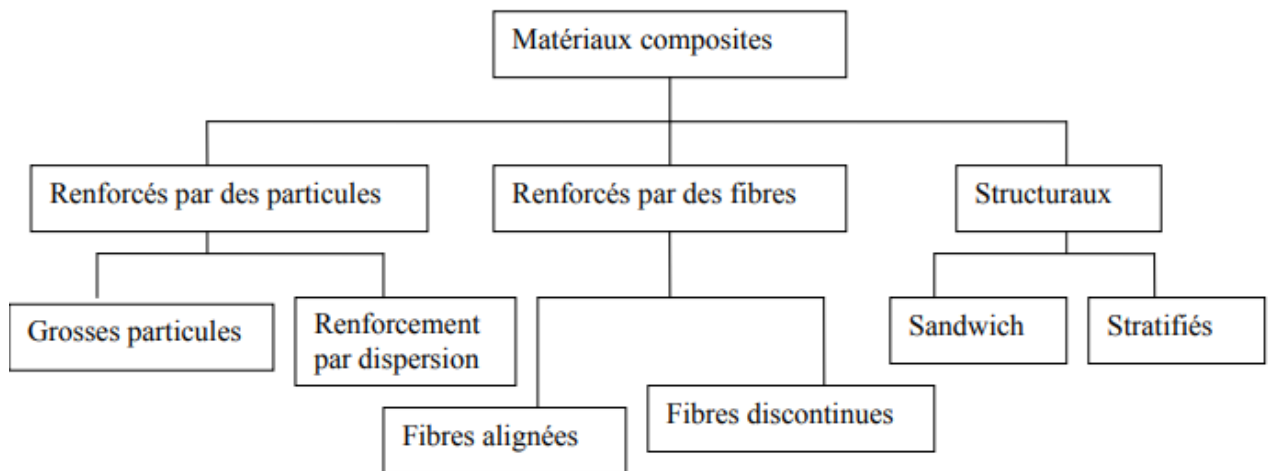


Figure II.1: Classification schématique des différents types de composites [2].

Par ailleurs, les biocomposites sont des matériaux composites dont l'une des parties au moins, renfort ou matrice, est issue de ressources renouvelables. Nous nous intéressons dans ce mémoire aux biocomposites "vert-vert", autrement dit dont la composition à matrice et renforts biosourcés : une matrice en biopolymère et un renfort en fibres naturelle végétale [3]. (figure II.2).

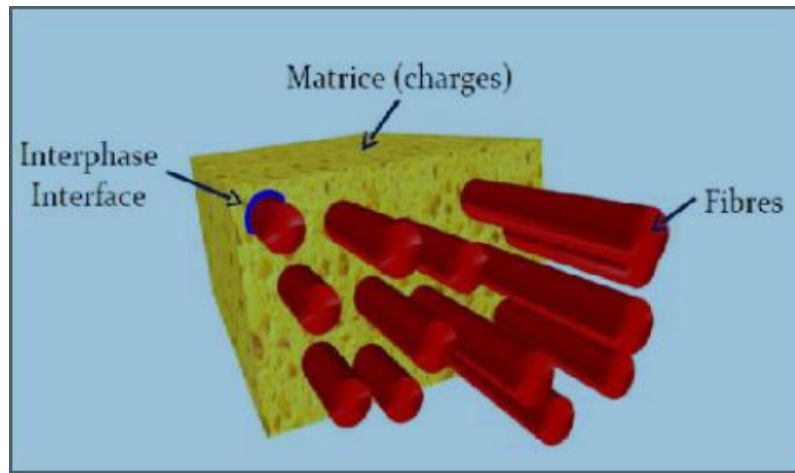


Figure II.2 : Structure d'un matériau composite [4]

II.2. Renfort naturel

C'est le principal porteur constitutif dans le composite (forme, volume). Il confère aux composites leurs caractéristiques mécaniques : rigidité, résistance à la rupture, dureté. Les renforts peuvent être d'origine minérale (verre, bore, céramique...) ou organique (carbone ou aramide). Les plus employées sont les fibres de verre. Les fibres de carbone sont privilégiées [5].

La longueur et la géométrie des fibres jouent un rôle décisif dans les composites. Une altérité de fibres végétales est leur flexibilité par rapport aux fibres de verre permettant d'avoir le facteur de forme souhaitable et qui peut être maintenu même après le processus de transformation [6]. Toutefois, les fibres naturelles sont principalement utilisées comme fibres courtes discontinues ou broyées en fines particules avec des facteurs de forme L/D relativement faibles.

II.2.1. Effet du pourcentage de renfort

L'augmentation du pourcentage de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus difficile qui conduit à une baisse de performances dans certains cas. L'augmentation du taux de renforts améliore quasi systématiquement la rigidité d'un composite. Cependant, une trop grande quantité de renforts implique une adhésion plus difficile et à une baisse de performances dans certains cas.

Chapitre II

Klason et al.[7] ont rapporté une étude sur l'effet de la teneur en fibres sur les propriétés mécaniques des biocomposites PE/fibres. L'évolution du module de traction et de résistance à l'impact est montrée en figure II.3. Les auteurs ont observé que la rigidité du matériau augmente en fonction du taux de fibres. Lorsque le taux varie de 30 à 60%, la rigidité passe du simple au double. De même, la résistance à l'impact augmente de 70%. Par ailleurs, à partir d'un taux de 50% en fibres, les auteurs ont remarqué que le matériau devient rugueux et la surface présente des fissurations.

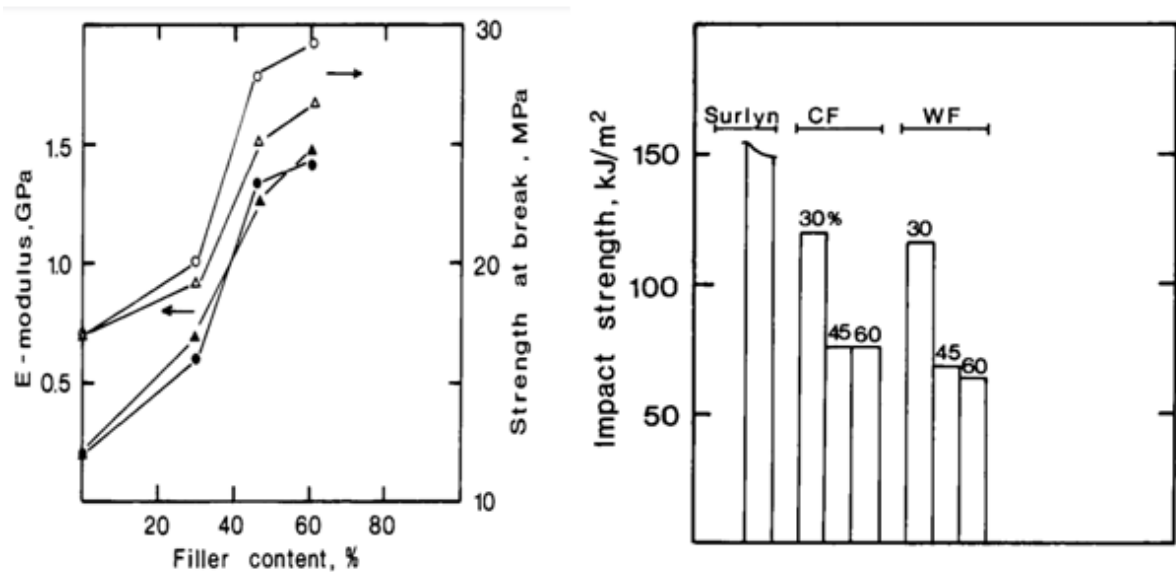


Figure II.3: Evolution des propriétés mécaniques des biocomposites PE/Fibres de bois en fonction du taux de fibres.

Panaitescu et al.[8] ont étudié l'effet du taux de la charge sur les propriétés mécaniques du composite PP/fibres de sisal. Les auteurs ont constaté que la résistance à la traction et le module d'élasticité augmentent avec le taux des fibres de sisal.

II.2.2. Effet de la morphologie de renfort

La taille de l'élément renforçant a naturellement une influence sur le procédé de fabrication mais aussi sur les propriétés mécaniques du composite. Le facteur de forme (L/d) est le paramètre le plus important. Des études consacrées à la comparaison entre des farines, des particules et des fibres ont montré que pour des facteurs de forme faibles (concentration des contraintes est plus importante).

II.2.3. Effet de l'orientation et de la dispersion du renfort

Il est évident que la dispersion du renfort qui conduit à un mélange plus ou moins intime des composants est un paramètre qui influence les propriétés physico-mécaniques du composite. En effet les particules ou renforts ont tendance à se regrouper et à s'agglomérer ce qui crée des défauts [9].

Klason et al [9]. Ont étudié à l'aide de deux extrudeuses le rôle de la dispersion des renforts (farines, fibres). Les deux types de mélanges ont été réalisés afin de déterminer l'importance du ratio géométrique et de l'homogénéisation du mélange. Les résultats montrent que l'amélioration du processus de mélange permet une augmentation du module d'élasticité et de l'élongation à la rupture supérieure à 10%.

II.2.4. Effet de l'humidité

Le séchage des fibres avant renforcement est une opération importante car l'eau présente à la surface de la fibre agit comme un agent de détérioration de l'adhérence à l'interface fibre/matrice. Cet aspect est d'autant plus important que des vides ou pores naissent dans la matrice pendant la polymérisation. La plupart des résines thermodurcissables ont une température de polymérisation supérieure à 100 °C, celles des thermoplastiques se situent bien au-dessus de la température de vaporisation de l'eau.

Pour les composites jute/époxyde par exemple, la résistance à la traction des fibres préalablement séchées à 1% d'humidité augmente d'environ 10% comparée à celle des fibres faiblement séchées à 10% (poids) d'humidité [10].

II.3. Matrice

La matrice permet de lier les fibres du renfort fibreux entre elles, ainsi que de répartir les efforts (résistance à la compression ou à la flexion). La matrice est facilement déformable et assure la protection chimique des fibres [11]. Généralement, c'est un polymère ou une résine organique. Le rôle de la matrice est de transmettre les efforts mécaniques aux fibres et d'assurer leurs protections chimiques et de donner la forme au produit final. La matrice détermine en général la limite de l'environnement de service du matériau et la température d'utilisation de ce matériau [12].

II.4. Performances des biocomposites

Les performances des biocomposites sont régies par la synergie de plusieurs facteurs. En effet, les fibres naturelles constituant l'armature du biocomposite, leur facteur de forme, orientation et dispersion vont gouverner le comportement du matériau lors des différentes

Chapitre II

sollicitations. De plus, la différence entre la nature hydrophile de ces fibres et de celle hydrophobe de la matrice va impliquer des problèmes à l'interface fibre-matrice qu'il faut inéluctablement prendre en compte lors de la conception [13].

II.5. Adhésion fibre –matrice

L'adhésion est un phénomène complexe qui consiste en la formation d'un contact interfacial au niveau moléculaire entre les différents composés. Les molécules se déplacent ensuite pour atteindre l'équilibre d'adsorption en formant des liaisons physiques, plus ou moins fortes selon leur nature et/ou réagissent chimiquement pour former des liaisons covalentes. L'adhésion est donc affectée par des phénomènes de mouillabilité, de diffusion, d'adsorption, de réactivité chimique et elle peut aussi être d'origine mécanique. En effet, la surface conditionne fortement les possibilités de liens chimiques ou mécaniques à l'interface entre des matériaux. L'interface peut prendre différentes formes et conduire au concept d'interphase, l'interphase étant une zone plus ou moins large entre les deux adhérents, dans laquelle il existe un gradient de concentration de propriétés des deux composants [14].

Le principal verrou à l'utilisation des fibres végétales dans les applications composites est leur faible interface fibres/matrice qui est due à la nature hydrophile et polaire intrinsèque des fibres végétales. Ainsi, elles ne sont pas ou peu compatibles avec la plupart des matrices polymères (qui sont apolaires). L'amélioration de la compatibilité fibre/matrice fait l'objet d'une littérature prolifique.

Diverses stratégies de traitement des fibres ou de la matrice par des voies chimiques ou physiques sont développées [15]. Concernant le traitement des fibres naturelles, la présence de groupes hydroxyles (-OH) à leur surface constitue un site réactif d'intérêt pour différents types de réactions. Ainsi, partant de ce principe, il existe des traitements modifiants la structure interne de la fibre, des traitements améliorant l'hydrophobie et des traitements introduisant des agents de couplage en surface. Ceux-ci ont pour objectifs d'améliorer les propriétés mécaniques et la durabilité des biocomposites.

II.6. Traitement des fibres végétales

Les fibres végétales sont incompatibles avec les polymères hydrophobes, or la qualité de l'interface fibre-matrice est importante pour l'utilisation des fibres végétales comme renfort pour les polymères. Il est donc très souvent nécessaire de modifier la surface des fibres pour optimiser cette interface. Les fibres de renfort peuvent être modifiées par des méthodes physiques ou chimiques. Les méthodes physiques telles que l'étirage, le calandrage, le traitement thermique, l'action des rayons laser, gamma, et UV, modifient les propriétés

Chapitre II

structurelles et de surface de la fibre et influencent ainsi les liaisons avec les polymères [1617]. Les modifications chimiques comprennent des traitements avec de la soude, du silane (alcoxyde de silicium fonctionnalisé), de l'acide acétique, ou encore des molécules à base de benzoyl, d'isocyanate, etc. La méthode de couplage chimique est l'une des méthodes chimiques importantes, qui permet l'amélioration de l'adhérence inter-faciale. La composition chimique des agents de couplage leur permet de réagir avec la surface des fibres formant un pont de liaisons chimiques entre matrice-renfort [18]. Dans cette partie, nous allons discuter quelques procédés de modification des fibres naturelles présentés dans la littérature.

II.6.1 Traitements physiques

Les procédés physiques peuvent être utilisés sur la surface du renfort ou de la matrice pour diverses raisons : Nettoyage et purification de la surface ; Oxydation et activation des sites sur la surface ; Ces méthodes entraînent un changement physique et chimique des propriétés structurelles du composé. On distingue les traitements par décharges diélectriques tels que le Corona et le plasma froid et par exposition aux rayonnements laser, ultra-violet ou gamma. La plupart de ces traitements sont aussi des voies de greffage et de copolymérisation. Dans ce qui suit, nous présentons une description des différentes techniques ainsi que leur effet physico chimique sur la surface et leurs utilisations dans le domaine des composites.

Les méthodes physiques induisent un changement des propriétés structurelles et surfaciques de la fibre cellulosique. Parmi ces méthodes on cite le calandrage, l'étirement, les traitements thermiques. Ces techniques ne causent pas de modifications chimiques. Dans ce qui suit on cite quelques techniques très répandus pour le traitement physique des fibres végétales [19]. Les plus utilisés sont le traitement plasma et le traitement corona [20].

a). Traitement plasma

Le traitement plasma à faible énergie fait partie des traitements de surface applicables aux fibres. A haute énergie, le procédé plasma peut atteindre le cœur de la fibre mais il la détériore [21]. Le plasma peut être appliqué sous atmosphère d'oxygène, connu sous le nom de plasma oxygène. Ce dernier change la composition de la surface des fibres naturelles en l'enrichissant en fonctions $-C=O$, $-COOH$ et $-CO_2$ [22]. Il est utilisé pour le nettoyage et l'activation plasma des surfaces à des temps très courts. Ainsi, la surface devient plus accessible aux molécules de modification. A des temps plus prolongés, ce procédé cause des fissures à la surface des fibres.

Chapitre II

Ražić et al. [23]. ont étudié l'efficacité du procédé plasma à basse pression pour améliorer le processus de déposition de polymères à la surface des tissus de coton activée chimiquement. Les tissus de coton ont été soumis à des prétraitements au plasma oxygène pendant 5 minutes. Ensuite, le procédé de polymérisation au plasma a été réalisé en utilisant des vapeurs d'acide acrylique comme précurseur (monomère). Les vapeurs de monomère d'acide acrylique pur ont été introduites dans la chambre à vide à une pression de 0,3 mbar.

Les observations MEB ont montré que la surface des fibres prétraitées est plus propre et lisse par rapport aux fibres de coton non traitées. La surface devient donc plus accessible pour lier divers agents chimiques. La surface des fibres de coton traitées avec l'acide acrylique est devenue plus hydrophobe. L'analyse micro-morphologique de la surface des fibres de coton non traitées et traitées par MEB est présentée dans la figure II.4

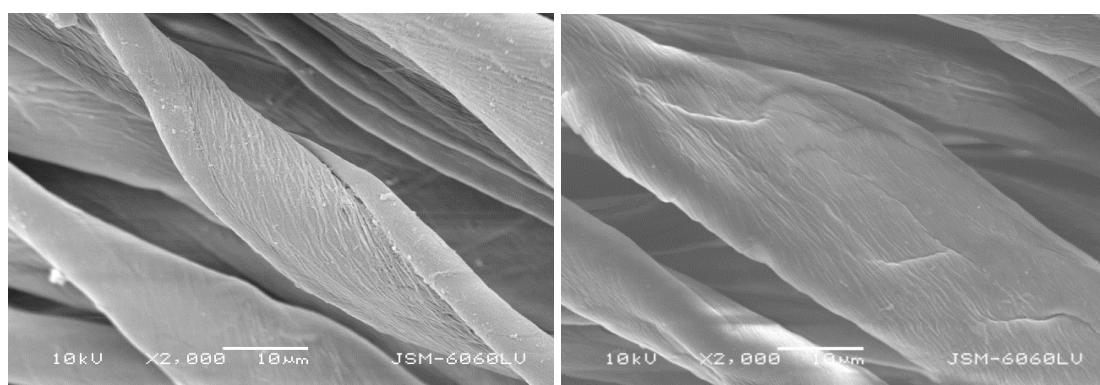


Figure II.4 : Micrographies en MEB de fibre de coton, grossissement 2000x : (a) fibre de tissu de coton non traité ;(b) fibre après traitement à l'oxygène et à l'acide acrylique dans le procédé plasma (procédé O₂ /AAC).

Sever et al. [24] ont traité la surface des tissus de jute au plasma oxygène à différentes puissances de décharge (30, 60 et 90 W), pendant 15 min, pour améliorer les propriétés mécaniques des composites jute/PEHD (polyéthylène haute densité). Les observations MEB ont indiqué que l'adhérence interfaciale entre les fibres de jute non traitées et la matrice de PEHD est très faible. Cette dernière a été améliorée par le traitement au plasma. Les essais mécaniques ont montré une amélioration des propriétés mécaniques des composites avec jute-traité par rapport au jute non-traité. L'augmentation de la puissance de décharge améliore l'adhésion fibres-matrice et donc les propriétés fonctionnelles des composites.

b). Traitement Corona

Cette technique est également un traitement de surface. La décharge corona produit de nombreux sites actifs sur les longues chaînes polymériques qui pourraient réagir avec l'oxygène pour créer des défauts de surface. Autrement dit, une augmentation de la rugosité de la surface du matériau peut être provoquée par la formation de micro-trous et de cavités [25]. Ce traitement peut augmenter l'adhésion des fibres naturelles avec la matrice.

Ragoubi et al. [25] ont étudié l'impact d'une décharge corona sur les propriétés mécaniques des composites de fibres de chanvre/polypropylène. Les fibres de chanvre et le polypropylène (PP) ont subi un traitement corona avant la préparation des composites. Lorsque les fibres ont été traitées, la résistance à la rupture en essais de traction des composites a significativement augmenté. Inversement, lorsque le PP a été traité, la résistance à la rupture.

Zhang et al [26] ont étudié l'influence du traitement Corona sous air sur des films de polyoléfines et les modifications physico chimiques résultantes. Ils affirment que le principal effet du traitement corona est l'oxydation superficielle qui génère des groupes polaires. Il en résulte un accroissement de l'énergie de surface ce qui améliore l'adhésion et la mouillabilité.

II.6.2. Traitements chimiques

Le rôle du traitement chimique des fibres végétale est l'élimination de certains composés comme l'hémicelluloses, la lignine, la pectine et d'autre impuretés de la surface des fibres afin de réduire leur caractère hydrophile et d'améliorer l'adhésion interfaciale fibre/matrice. Plusieurs techniques de traitement chimique des fibres naturelles sont rapportées dans la littérature telles que : la technique à la soude, du silane (alcoxyde de silicium fonctionnalisé), de l'acide acétique [27].

a). Traitement à la soude

Le traitement à la soude ou mercerisage est l'un des traitements chimiques les plus utilisés avec les fibres naturelles [28] lorsqu'elles sont utilisées pour renforcer les thermoplastiques et thermodurcissables [29]. Ce traitement consiste à immerger la fibre dans une solution alcaline telle qu'une solution d'hydroxyde de potassium (KOH), d'hydroxyde de lithium (LiOH) ou encore de soude (NaOH). Ce traitement enlève également une partie des hémicelluloses, de la lignine, de la pectine, de la cire et des huiles. Par conséquent, la surface de la fibre devient propre et plus uniforme. Il réduit également le diamètre de la fibre et augmente ainsi le rapport longueur/diamètre de la fibre. Ceci augmente la surface efficace des

Chapitre II

fibres pour une bonne adhérence avec la matrice. Les comportements mécaniques et thermiques des composites sont significativement améliorés par ce traitement. Si la solution est trop concentrée, elle cause une délignification excessive de la fibre ce qui entraîne une détérioration des fibres [30]. (figure II.5)

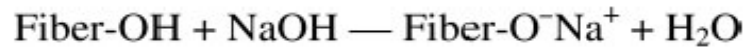


Figure II.5: Schématisation du mercerisage de la fibre naturelle [31].

Doanet al. [32] ont étudié la modification de surface des fibres de jute avec une solution NaOH. Ils ont montré que le traitement à la soude (NaOH 1%, 4 heures) améliore la résistance mécanique de la fibre (figure II.6). A cause du traitement alcalin, l'hémicellulose et la lignine sont supprimées, la région inter fibrillaire est moins dense et moins rigide, ce qui permet aux fibrilles de se réorganiser dans le sens de la traction. Lorsque les fibres sont étirées, de tels arrangements entre les fibrilles se traduiraient par un meilleur partage de la charge.

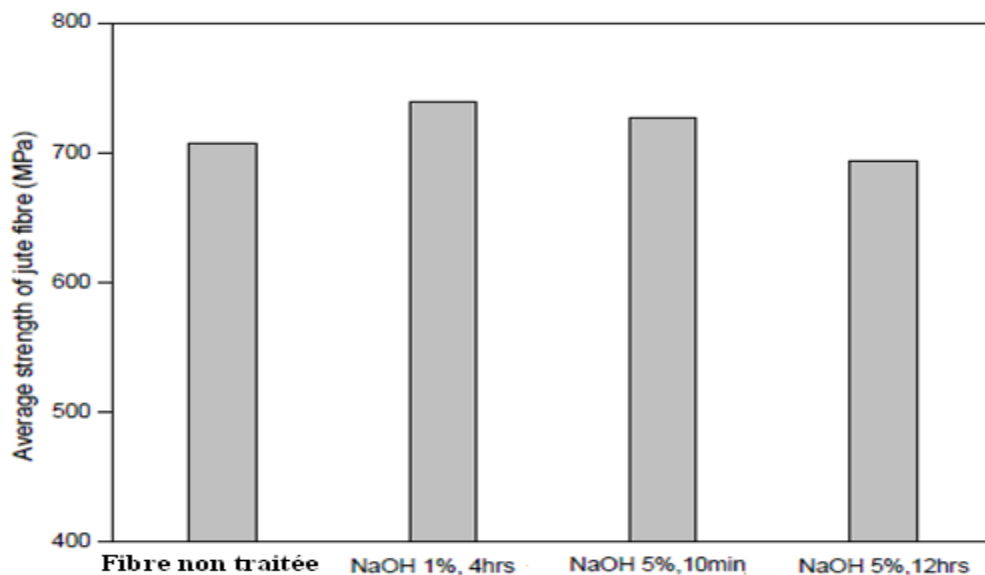


Figure II.6 : Essai de traction sur des fibres de jute traitées avec différentes solutions de soude [32].

b) Traitement par acide stéarique

Le traitement par acide stéarique est une autre technique de traitement des fibres végétales. L'acide stéarique de formule $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ est utilisé pour modifier la surface des fibres. Le groupement carboxyle $-\text{COOH}$ de l'acide stéarique réagit avec les groupements hydroxyles hydrophiles de la fibre et réduit sa sensibilité à l'humidité. Ce traitement peut conférer aux fibres un caractère extrêmement hydrophobe. Cependant, il élimine certains constituants de la structure de la fibre (pectine, cire, etc.). Par conséquent, les faisceaux de fibres se décomposent et des phénomènes de défibrillation se produisent. Pour des applications composites, ce traitement favorise une meilleure liaison à l'interface fibres-matrice et fournit des meilleurs propriétés des composites.

En 2004, Kalaprasad et al. [33] ont traité les fibres de sisal avec de l'acide stéarique à différentes concentrations dans l'éthanol. Les résultats indiquent que la surface de la fibre devient de plus en plus hydrophobe avec l'augmentation de la concentration de l'acide stéarique (Tableau II.1). Ce caractère hydrophobe conféré à la fibre de sisal la rend plus compatible avec le polyéthylène qui est également hydrophobe. Les auteurs ont rapporté également que la résistance à la traction et le module d'Young de ces composites à fibres de sisal ont été améliorés avec ce traitement. De plus, selon les auteurs, l'augmentation de la résistance à la traction est due au plus haut degré de dispersion des fibres de sisal traitées à l'acide stéarique.

Tableau II.1 : Variation de WVR des fibres de sisal traitées avec de l'acide stéarique à différentes concentrations [33].

Concentration of stearic acid (Mt %)	Weight of wet fibres, W_1 (g)	Weight of dry fibres, W_2 (g)	WRV $W_1 - W_2/W_2$
0	5.0372	1.2373	3.0711
1	4.5511	1.2215	2.7258
2	4.3431	1.2193	2.5619
3	4.3201	1.2150	2.5556
4	4.2711	1.2103	2.5289
5	4.1981	1.2097	2.4703
6	4.0799	1.2093	2.3737

c). Traitement au silane

La modification des fibres végétales par les silanes est une technique qui a été largement étudiée [34,35]. Les silanes sont des composés chimiques de formule $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, comme les alcoxydes de silicium. Ils sont de nature hydrophile avec différents groupements associés au

Chapitre II

silicium tels qu'une extrémité va interagir avec la fibre hydrophile et l'autre avec la matrice, jouant ainsi le rôle d'agent de pontage entre les phases du composite. L'absorption de silane dépend de plusieurs facteurs, comme la température et le pH, le temps d'hydrolyse et la fonctionnalité.

Agrawal *et al.*, (2000) [36] Ont étudié l'effet de la modification chimique des fibres de palmier par le silane. Ils ont démontré que ce type de traitement augmente la compatibilité entre les fibres et la résine, tout en générant une amélioration de la résistance à la traction et de la stabilité thermique des composites.

d) Traitement aux anhydrides

Parmi les agents de couplage organiques, les anhydrides comme l'anhydride maléique, l'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique sont les agents de couplage les plus utilisés pour les composites renforcés fibres de bois. L'anhydride acétique, l'anhydride succinique et l'anhydride phtalique ont deux groupements fonctionnels (ex : les groupes carboxylate-COO-), qui peuvent être liés aux fibres de bois par estérification et liaison hydrogène [37]. L'anhydride maléique est un composé carbonyle insaturé contenant une double liaison carbone-carbone (-C = C-) et deux groupements carboxylates (-COO-). Cette structure augmente considérablement la réactivité de la liaison carbone-carbone avec la matrice hydrophobe, résultant en une réaction ou une forte adhésion à l'interface [37]. (figure II.7)

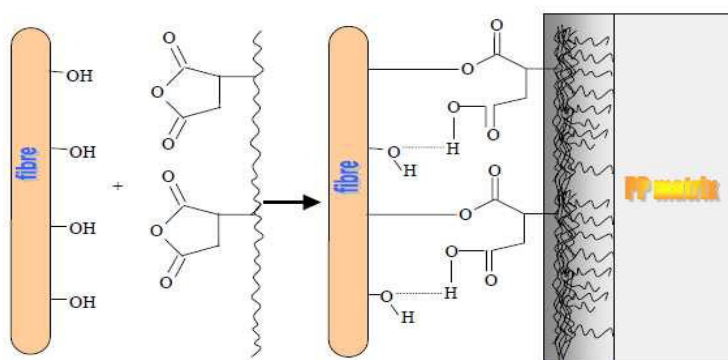


Figure II.7 : Modification chimique de la cellulose pour comptabilisation avec la matrice PP [38].

Au niveau des propriétés macroscopiques des composites, l'utilisation de polypropylène sur lequel sont greffés des fonctions anhydride maléique permet d'améliorer les performances en traction de composites Lin/PP.

e). Traitement au permanganate

Le principe du traitement au permanganate (ions MnO_4^-) consiste en la création de sites radicalaires dans la cellulose des fibres naturelles, ce qui va permettre d'accroître sa réactivité avec les matrices polymères [39]

D'une manière générale ce type de traitement est réalisé en utilisant le permanganate de potassium ($KMnO_4$) en solution (dans l'acétone) à différentes concentrations avec une durée de trempage de 1 à 3 minutes, après un prétraitement alcalin. Ainsi, le caractère hydrophile des fibres naturelles s'amenuise et par conséquent, l'absorption d'eau du composite renforcé par ces fibres se réduit. La tendance hydrophile de la fibre diminue avec l'augmentation de la concentration du $KMnO_4$. Néanmoins, aux concentrations supérieures à 1%, on induit la dégradation de la fibre naturelle [39].

II.7. Caractérisation de l'adhésion de l'interface Fibre-Matrice

D'après nos recherches bibliographiques, il existe différents techniques de caractérisation des propriétés interfaciales liées à l'adhésion des composés avant ou après traitement des surfaces. De plus, elles fournissent une information plus ou moins directe sur l'efficacité du traitement de la fibre. Parmi les techniques, on distingue entre autres les techniques microscopiques et spectroscopiques [40,41].

Les techniques microscopiques nous renseignent sur la nature physique de l'adhésion. Ils'agit, pour partie, d'imagerie de l'interface (MEB, microscopie par fluorescence ou optique, microscopie à force atomique AFM). La microscopie électronique est suffisamment puissante pour permettre une observation détaillée des fibres, de leur surface, de leur paroi, ainsi que de la morphologie de l'interface avec une très grande résolution. C'est certainement la technique la plus largement utilisée dans l'étude des composites à base de renforts fibreux [40].

D'autres techniques de caractérisation peuvent être utilisées pour évaluer les propriétés d'interfaces. Par exemple, les techniques spectroscopiques (spectroscopie de photoélectrons X) donnent davantage d'informations sur la nature ou la composition chimique à l'interface [42,43]. En outre, la caractérisation des liaisons à l'interface peut aussi s'effectuer via des techniques plus spécifiques comme la mesure de l'angle de contact. Dans ce cas particulier, il s'agit de techniques de caractérisation de surface, pas d'interface.

En fin, les analyses mécaniques, thermiques(DSC, ATG), et thermomécaniques (DMA) sont aussi précieuses en ce qui concerne l'évaluation des liaisons pour donner des informations qualitatives sur des phénomènes d'interface.

II.8. Mise en œuvre des biocomposites

La faible stabilité thermique des fibres naturelles aux températures de mise en forme des polymères demande une attention particulière. Les fibres végétales sont particulièrement sensibles à la température mais aussi aux temps auxquelles les matériaux sont soumis. Le procédé de mise en œuvre choisie est largement déterminé selon la nature du polymère, sa viscosité et les contraintes thermiques et mécaniques. Les techniques de mise en œuvre des matériaux composites renforcés par des fibres naturelles sont celles couramment utilisées par ailleurs pour la fabrication de pièces à renforts classiques. Il existe plusieurs procédés pour élaborer et mettre en forme les composites qui sont : l'extrusion, très utilisée avec les thermoplastiques ; l'imprégnation, utilisée souvent avec les tissus et les fils ; le dépôt pour les composites en sandwichs. Les procédés de mise en œuvre des composites sont souvent suivis d'un moulage qui détermine les formes du matériau composite [44].

Les techniques plasturgistes sont les plus fréquemment utilisées dans la mise en forme des matériaux composites. Elles ont pour point commun la réalisation du mélange des matières premières à une température correspondant à une phase ramollie des plastiques. Ce mélange à chaud (melt-blending) est obtenu de plusieurs manières et conduit à différents modes de fabrication. Parmi ces procédés de mise en œuvre, on distingue: - Le moulage au contact - Le moulage par compression de mat preimprégné – SMC - Le moulage par injection de compound – BMC - Le moulage par injection basse pression de résine – RTM L'utilisation d'un dispositif de mélange thermocinétique permet de réaliser un mélange homogène à haute température. Une fois celui-ci réalisé, il est possible de fabriquer le produit par thermoformage (moulage sous compression/injection/extrusion). Il est important de noter que les paramètres de fabrication comme la vitesse de rotation du mélangeur, la température, le temps, l'humidité influencent les propriétés du composite produit. L'extrusion d'un mélange de fibres cellulosiques et d'un thermoplastique est une technique qui permet la réalisation complète du composite. Les fibres sont incorporées au thermoplastique fondu à l'aide d'un système de vis. L'ensemble ressort de l'extrudeuse sous la forme d'un profilé. L'injection ou procédé RTM « Resin Transfer Moulding » est une autre façon de produire des composites. Le fait qu'il soit question d'un moulage nécessite l'utilisation de fibres plus longues et généralement implique que la matrice soit de nature thermodurcissable[45].

II.9. Domaine d'application

Les biocomposites présentent de nombreux avantages faisant d'eux des matériaux innovants de choix. En effet, au de-là de leur caractères bio-sourcés et biodégradables, leur légèreté, faible coût de production ainsi que leurs propriétés mécaniques modulables leur permettent de conquérir plusieurs secteurs d'application. Le bâtiment, le biomédical, l'automobile ou encore l'industrie de l'emballage en sont des exemples (figure II. 8). [46]



Figure II. 8:Exemples d'applications des biocomposites, (a) : emballage alimentaire, (b) : valise, (c) : lunettes, (d) : panneaux de portières de voitures, (e) : lavabo. [46]

II.10. Propriétés des biocomposites

L'ajout des fibres végétales à une matrice biopolymère affecte les propriétés des matériaux biocomposites. La plupart des travaux scientifiques s'intéressent à l'étude des performances mécaniques, thermiques, la cristallinité et les propriétés rhéologiques.

Dans cette partie, un bref aperçu des résultats trouvés dans la littérature sur des biocomposites à base de biopolymères et fibres naturelles est donné.

II.10.1. Propriétés mécaniques

L'incorporation des fibres végétales dans une matrice polymère conduit à l'élaboration de biocomposites ayant des propriétés mécaniques intéressantes. Souvent, les matrices présentent une certaine ductilité par rapport aux fibres végétales. Plusieurs travaux dans la littérature ont été consacrés à l'étude des propriétés mécaniques d'une diversité de matériaux biocomposites à matrice polymérique renforcés par des fibres ou des particules végétales (chanvre, lin, jute, sisal, bois etc.).

Oksman et al. (2003)[47] ont étudié l'effet de l'ajout des fibres de lin dans le PLA. Une extrudeuse baxis a été utilisée pour disperser les mélanges contenant jusqu'à 40% en masse de fibres suivi par une opération de mise en forme à l'aide du moulage par compression. Les auteurs ont démontré que la rigidité en flexion du PLA a augmenté de 3,4 à 8,4 GPa avec l'ajout de 30 (% m) de fibres de lin. Le composite de PLA/fibres de lin possède une résistance à la traction 50% plus élevée que celle des composites de polypropylène/fibres de lin qui sont habituellement employés dans plusieurs applications industrielles tel que l'industrie automobile. L'étude au MEB a démontré une bonne dispersion et orientation des fibres de lin dans la matrice PLA ce qui explique l'amélioration des propriétés mécaniques. Mais, l'adhésion inter-faciale fibre/polymère n'était pas excellente et doit être améliorée afin d'optimiser les propriétés mécaniques des biocomposites.

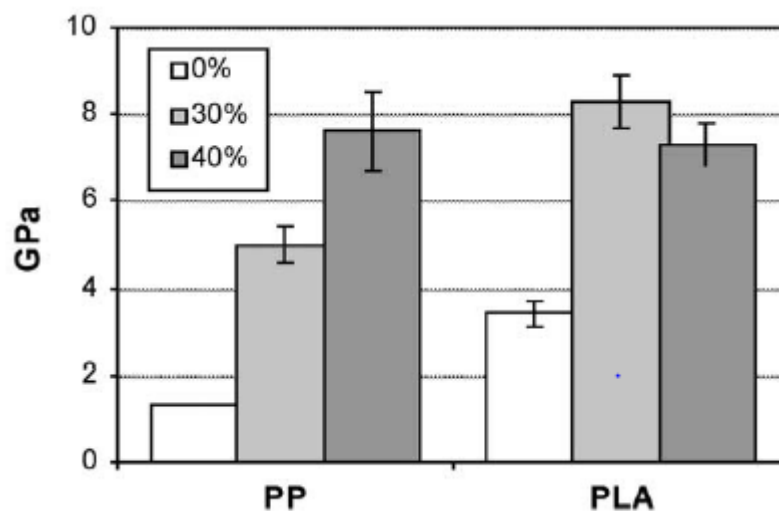


Figure II.9 :modules de traction des composites PLA/lin par rapport au PP/lin.

Chapitre II

A.K. Bledzki et al.[48] se sont proposé dans leur article de suivre les propriétés mécaniques de biocomposites élaborés à base de PLA et de PHBV renforcées de fibres de cellulose, de jute et d'abaca dans les deux cas. Ils ont comparé leurs résultats avec ceux obtenus dans la littérature pour un biocomposite à base de PP et renforcé aux mêmes fibres.

L'évaluation de leurs performances s'est faite par des tests de traction et de choc. Les biocomposites à base de PLA et de PHBV ont présenté des performances similaires à celles du biocomposite à base de PP. En effet, les résistances à la traction et au choc ont été améliorées de plus 50% et 250% respectivement. Les fibres de cellulose ont apporté le meilleur renfort comparées aux autres fibres.

Barkoula et al.[49] ont élaboré des biocomposites à base de PHB et fibres de lin. Ils ont suivi ses propriétés mécaniques ainsi que l'effet du procédé de mise en œuvre. Il apparaît que l'ajout des fibres de lin a permis d'augmenter la rigidité du matériau. Néanmoins, aucun effet sur la résistance à la traction n'a été noté. En ce qui concerne les procédés de mise en œuvre. Les résultats montrent que le moulage par compression permet d'obtenir des matériaux d'une dureté améliorée.

Mohanty et al.[50] se sont intéressés à l'influence de la modification chimique de la surface des fibres de jute sur les propriétés mécaniques des composites polyester/fibres de jute. Les composites à fibres modifiées ont montré de bonnes propriétés mécaniques comparativement au polyester et aux composites à fibres non traitées. De plus, les auteurs ont remarqué que le taux de fibres a une influence sur les propriétés du composite. Un taux de fibres de (30% en poids) présente des propriétés mécaniques optimales.

II.10.2. Propriétés thermiques

Pan et al. [51] ont rapporté l'effet de l'incorporation des fibres courtes de kénaf à des teneurs de 0, 10, 20, et 30% en masse à une matrice biopolymère (PLLA). Les propriétés thermiques des biocomposites élaborés ont été observées par différents techniques (DSC, ATG). L'étude a illustré que la température de transition vitreuse (T_g) ne change pas après l'ajout des fibres de kénaf mais que la température de fusion (T_f) augmente légèrement et que la température de cristallisation (T_c) augmente significativement avec l'augmentation du taux de fibres dans le composite. Les auteurs ont également montré par ATG que la stabilité thermique des biocomposites diminue en comparaison avec le PLA d'autant plus que la teneur en fibres contenue dans le matériau biocomposite est importante.

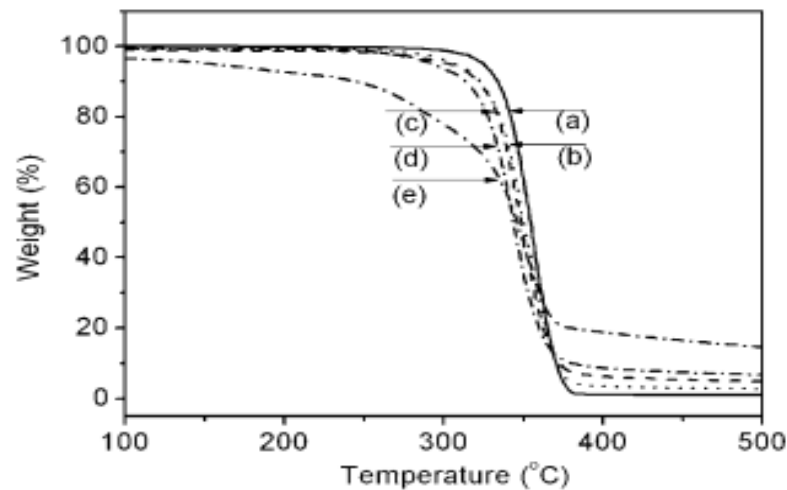


Figure II.10: Thermogrammes ATG :(a) PLLA, (b) PLLA/KF (90/10), (c) PLLA/KF (80/20), (d) PLLA/KF (70/30), and (e) KF

Huang et al. (2010)[52] ont préparé des biocomposites à base de PCL et de fibres de bambou dans un mélangeur interne. Ils ont prouvé par DSC que la température de fusion (T_f) et celle du début de cristallisation (T_{onset}) des biocomposites sont plus élevées que celles de la matrice seule. La cinétique de cristallisation isotherme a été aussi étudiée par DSC. La diminution du temps de demi-cristallisation après l'ajout des fibres a prouvé que la cinétique de cristallisation des biocomposites PCL/fibres de bambou est plus rapide que celle de la matrice pure à une température donnée, ce qui implique que les fibres de bambou ont agi comme un agent de nucléation pour la matrice PCL. Les auteurs concluent aussi que l'ajout de fibres de bambou induit une nucléation hétérogène et augmente la capacité de cristallisation du polymère.

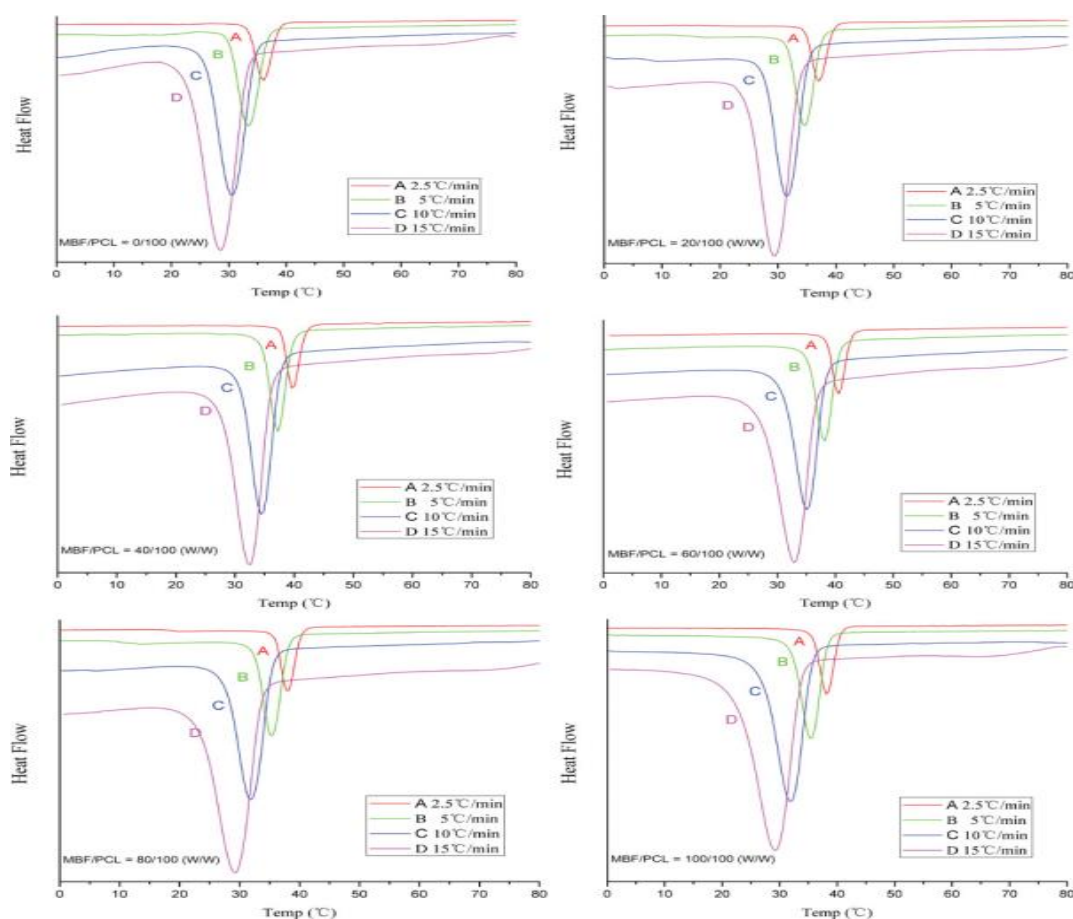


Figure II.11 : Les traces de DSC des échantillons non isothermiques cristallisés à la vitesse de refroidissement spécifiée.

II.10.3. Propriétés rhéologiques

L'addition des fibres végétales à une matrice biopolymère affecte significativement les diverses propriétés physiques des matériaux biocomposites. Cependant, la plupart des recherches dans la littérature s'intéressent à l'étude des performances mécaniques, la dégradation thermique, la cristallinité et la biodégradabilité tout en négligeant les propriétés rhéologiques. Pourtant la caractérisation rhéologique est importante pour la mise en évidence du caractère renforçant ou non des fibres naturelles en comparant la réponse viscoélastique des biocomposites à celle de la matrice pure mais aussi pour détecter la dégradation du matériau, la présence d'agrégats et la présence d'un réseau percolant.

Dehouche et al [53] ont étudié les propriétés rhéologiques des biocomposites à base de PHBHHx et fibres d'Aloe Vera traitées et non traitées. Les auteurs ont rapporté que l'incorporation de 20% de fibre d'Aloe Vera dans la matrice PHBHHx révèle une nette augmentation de la viscosité complexe, du module de conservation et du module de perte et

Chapitre II

cet effet devient encore plus important après modifications chimiques des fibres d'Aloe Vera avec NaOH et silane.

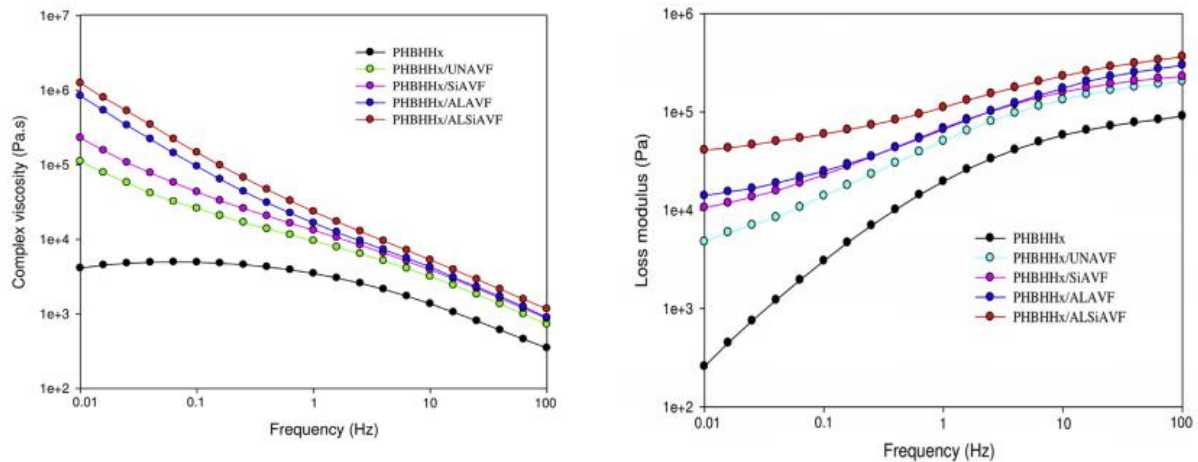


Figure II.12 :Evolution de la viscosité complexe et module de perte des biocomposites PHBHHx/Fibres Aloe Vera [53].

Gaudin *et al.* (2007) [54] ont également étudié les propriétés rhéologiques des biocomposites à base de PLA et des farines de bois. Les auteurs ont mis en évidence, grâce à la caractérisation rhéologique, le caractère renforçant de ces charges en comparant la réponse viscoélastique des biocomposites à celle de la matrice pure, une différence de plus d'une décade sépare leurs modules de conservation.

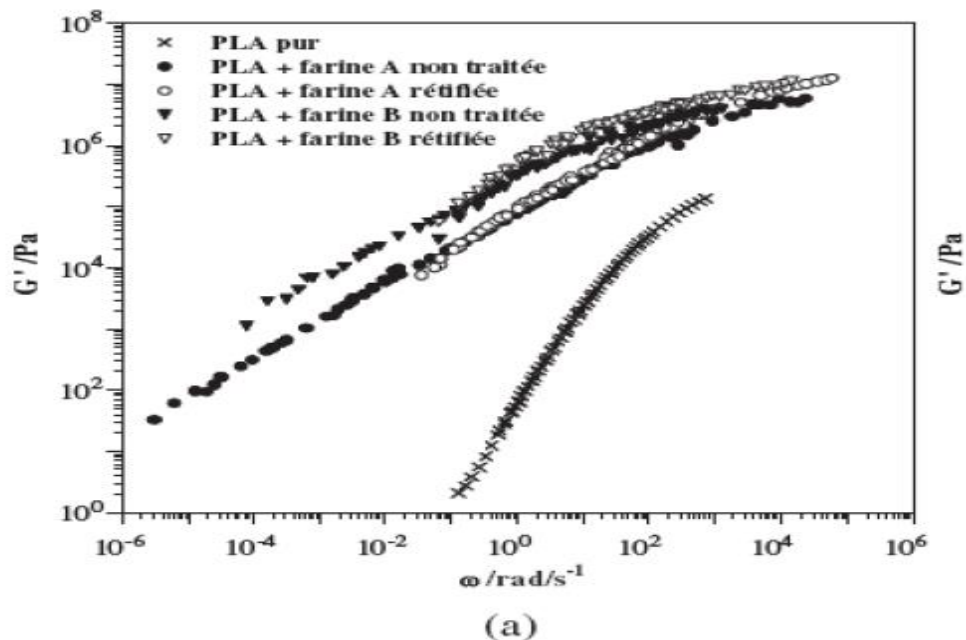


Figure II.13 :Comparaison des courbes maîtresses des matrices avec celles des mélanges pour une température de référence : (a) 180 °C pour le PLA [54].

II.11. Potentiel de fibres de Cactus comme renfort des matériaux biocomposites

D'après nos recherches bibliographiques, le potentiel de la fibre de Cactus dans le domaine des matériaux composites reste encore non dévoilé.

Roberto Scaffaro et al [55] ont rapporté récemment une étude sur des systèmes biocomposites préparés par voie fondue à base de PLA et 10 à 20wt.% de farine lignocellulosique OFI (farine obtenue à partir des fibres de Cactus broyées), les diamètres des fibres utilisés sont 5-150 μm (OFI A) et 150- 300 μm (OFI B). Les auteurs ont remarqué une nette amélioration des propriétés mécaniques des biocomposites PLA/OFI élaborés par rapport au PLA. De plus, la rigidité du matériau a augmenté jusqu'à 135%, ce qui laisse envisager un potentiel prometteur pour ces matériaux biosourcés dans divers domaines d'applications.

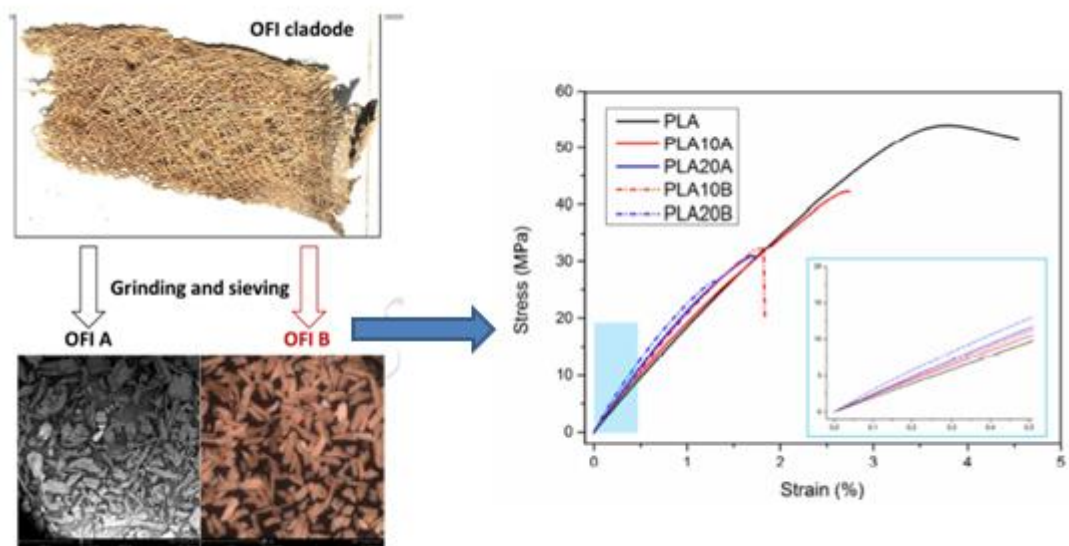


Figure II.14: Evolution des propriétés mécaniques de PLA à base PLA/OFI biocomposites

Références bibliographiques

- [1] Le Duc A., Comportement Et Rupture De Fibres Cellulosiques Lors De Leur Compoundage Avec Une Matrice Polymère. Thèse De L'école Nationale Supérieure Des Mines De Paris ,2013.
- [2] Privas, E. Matériaux ligno-cellulosique « Elaboration et Caractérisation ». Thèse de doctorat Paris Tech. L'école nationale supérieure des mines de Paris, 2013.
- [3] Le Duigou A., Bourmaud A., Baley C., In-Situ Evaluation Of Flax Fibre Degradation During Water Ageing. *Industrial Crops And Products* 70, 204–210,2015.
- [4] Spinu, M. Evaluation des paramètres physiques et physico-chimiques qui influencent l'accessibilité de la cellulose. Thèse de doctorat. L'école nationale supérieure des mines de paris, 2010.
- [5]Thiebaud, S, "Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux", thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse, Sciences des Agroressources, 1995.
- [6] Habibi Y., L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications, *Chem. Rev.* 110 (6) (2010) 3479–3500.
- [7] Klason, C., J. Kubat, and H-E. Strömvall. "The efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part 1. Filling without processing aids or coupling agents." *International journal of polymeric materials* 10.3 (1984): 159-187.
- [8] Panaitescu D , Iorga M, Effect of interface In natural fiber-polymer composites *Revue Roumaine de Chimie* 52(4):409-41,2007.
- [9] Klason C, Kubata J. et H.E. Stromva The Efficiency of Cellulosic Fillers in Common Thermoplastics. Part 1. Filling without Processing Aids or Coupling Agents, *international Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 3,10,2006.
- [10] C.P.L. Chow, X.S. Xing et R.K.Y. Li. «Moisture absorption studies of sisal fibre reinforced polypropylene composites», *Composites Science and Technology.*, Vol. 67,2007, pp. 306-313.
- [11] Abir, M. Etude de la production et de la caractérisation de composites Bois-Plastiques. Mémoire de maîtrise en génie chimique. Québec, CANADA, 2013.
- [12]. Bourmaud, J Beaugrand, DU Shah, V Placet, C Baley Towards the design of high-performance plant fibre composites *Progress in Materials Science* 97, 347-408,2018.
- [13] Ausias G., Bourmaud A., Coroller G., Baley C., Study of the fibre morphology stability in polypropylene-flax composites. *Polymer Degradation and Stability* 98 ,1216–1224,2013.

- [14] Valadez-Gonzalez A, Cervantes-Uc J, Olayo R, Herrera-Franco P. Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Comp Part B: Eng*, 30,309–20,1999.
- [15] Ragoubi, M. 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.
- [16] Privas, E. Matériaux ligno-cellulosique « Elaboration et Caractérisation ». Thèse de doctorat Paris Tech. L’école nationale supérieure des mines de Paris, 2013
- [17] Sbiai, A. Matériaux composites a matrice Epoxyde chargée par des fibres de palmier dattier effet de l’oxydation au tempo sur les fibres. Thèse de doctorat. Paris. L’institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2011.
- [18] D. Ray, B. K. Sarkar, A. K. Rana, and N. R. Bose, “Effect of alkali treated jute fibers on composite properties,” *Bulletin of Materials Science*, vol. 24, no. 2, p. 129, 2001.
- [19] Pastor M.L, Étude d’un traitement chimique de la surface des fibres naturelles sisal sur les propriétés d’interface fibre/matrice. Mémoire de DEA Génie Mécanique et Génie Civil, Université de Clermont-Ferrand II, 2004.
- [20] Talal, B. Utilisation d’une méthode optique sans contact pour décrire le comportement mécanique de composites Bois/Plastiques ‘‘WPC ‘’. Thèse de doctorat de l’université de Pau et des pays de l’Adour, 2011.
- [21] Ragoubi, M. 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.
- [22] Govin A., Aspects Physico-Chimiques De L’interaction bois - Ciment. Modification De L’hydratation Du Ciment Par Le Bois. Thèse De L’école Nationale Supérieure des Mines De Saint-Etienne Et de L’université Jean Monnet De Saint-Etienne ,2004.
- [23] Ražić S. E., Čunko R., Bautista L., and Bukošek V., “Plasma effect on the chemical structure of cellulose fabric for modification of some functional properties,” *Procedia Engineering*, 200, 333–340, 2017.
- [24] Sever K., Erden S., Gülec H. A, Seki, and Sarikanat M., “Oxygen plasma treatments of jute fibers in improving the mechanical properties of jute/HDPE composites,” *Materials Chemistry and Physics*, 129, 1–2, 275–280, 2011.
- [25] Ragoubi M., Bienaimé D., Molina S., George B., and Merlin A., “Impact of corona treated hemp fibres onto mechanical properties of polypropylene composites made thereof,” *Industrial Crops and Products*, 31, 344–349, 2010.

- [26] Zhang J. Xue C. H., S. T. Jia, , and. Tian L. Q, “Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization,” *Thin Solid Films*, 517, 16, 4593–4598, 2009.
- [27]. Kalaprasad G., “Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites,” *Polymer International*, 53, 11, 1624–1638, 2004.
- [28] Ray D., Sarkar B. K., Rana A. K, and Bose N. R., “Effect of alkali treated jute fibers on composite properties,” *Bulletin of Materials Science*, 24, 2, 129, 2001.
- [29] Demir U., Atikler D., Balköse F. The effect of fiber surface treatments H on the tensile and water sorption properties of polypropylene–luffa fiber composites. *Composites: Part A*. 37, 447-456,2006.
- [30] Roy A., Chakraborty S., Kundu S. P., Basak R. K., Basu S. Majumder, “Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model,” *Bioresource Technology*, 107, 222–228, 2012.
- [31] Kalia, Susheel, B. S. Kaith, and Inderjeet Kaur. "Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—a review." *Polymer Engineering & Science* 49.7 (2009): 1253-1272.
- [32] Doan Thi-Thu-Loan ,Jute fibre/epoxy composites: Surface properties and interfacial adhesion, *Composites Science and Technology* ,72,10,1160–1166,2012.
- [33] Kalaprasad G. Effect of fibre length and chemical modifications on the tensile properties of intimately mixed short sisal/glass hybrid fibre reinforced low density polyethylene composites, *Polymer International*, 53, 11, 1624–1638, 2004.
- [34] Xue C. H., Jia S. T, Chen H. Z., and Wang M., Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization,” *Science and Technology of Advanced Materials*, 9, 2008.
- [35] Ferrero F. Periolatto M., Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol gel, *Applied Surface Science*,275, 201–207, 2013.
- [36] Agrawal, Richa, et al. "Effect of treatment on the thermal conductivity and thermal diffusivity of oil- palm- fiber- reinforced phenolformaldehyde composites." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 38.7 (2000): 916-921.
- [37] Do Thi V.V., Matériaux composites à fibres naturelles/polymère biodégradables ou non, PhD Thesis, Université de Grenoble, 2011.

- [38] Xie Y., Hill C.A., Z. Xiao, H. Militz, C. Mai, Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* 41 , 806–819,2010.
- [39] Faruk O., Bledzki A.K., H.-P. Fink, M. Sain, Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010, *Prog. Polym. Sci.* 37 , 1552–1596,2012.
- [40] Martin N.A.M, Contribution à l'étude de paramètres influençant les propriétés mécaniques de fibres élémentaires de lin: Corrélation avec les propriétés de matériaux composites, PhD Thesis, Université de Bretagne Sud, 2014.
- [41] Yusriah L., Sapuan S.M., Zainudin E.S., Mariatti M., Underutilized malaysian agro-wastes fiber as reinforcement in polymer composites: Potential and challenges, *J. Polym. Mater.* 29 201–216, 2012.
- [42] Lau K., Hung P., M.-H. Zhu, D. Hui, Properties of natural fibre composites for structural engineering applications, *Compos. Part B Eng.* 136 , 222–233,2018.
- [43] Guedes F.T., Vers l'identification des acteurs moléculaires responsables des propriétés mécaniques du bois de tension de peuplier, PhD Thesis, Université d'Orléans, 2013.
- [44] Bourmaud A, Darshil U , Beaugrand J c, Dhakal, Property changes in plant fibres during the processing of bio-based composites, *Industrial Crops & Products* 154 , 112705,2020.
- [45] Bourmaud A, C Baley,. Effects of thermo mechanical processing on the mechanical properties of biocomposite flax fibers evaluated by nanoindentation. *Polym. Degrad. Stab.* 95. 2010.
- [46] ALMI, Kenza. Développement et caractérisation de matériaux à base du bois de palmier dattier adaptés aux applications de développement durable en Algérie. Diss. UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, 2018.
- [47] Oksman, Kristiina, Mikael Skrifvars, and J-F. Selin. "Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites." *Composites science and technology* 63.9 (2003): 1317-1324.
- [48]Bledzki, A. K., and Jochen Gassan. "Composites reinforced with cellulose based fibres." *Progress in polymer science* 24.2 (1999): 221-274.
- [49] Barkoula N.M., Garkhail S.K., Peijs T. Biodegradable composites based on flax/polyhydroxybutyrate and its copolymer with hydroxyvalerate. *Ind. Crops Prod.* 31:34–42,2010.
- [50] Mohanty A, Mubarak A, Hinrichsen G,influence of chemical surface modification on the properties of biodegradable jute fabrics—polyester amide composites *Composites Part A Applied Science and Manufacturing* 31,143-150,2000.

- [51] Pan P, Zhu B , Weihua Kai, Masatoshi Iji, Yoshio I, Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Bio-Based Green Composites Based on Poly(L-lactide) and Kenaf Fiber, *Journal of Applied Polymer Science*, 105, 1511–1520,2007.
- [53] Dehouche N, Idres C, M Kaci, Zembouai I, S Bruzard, . Effects of various surface treatments on Aloe Vera fibers used as reinforcement in poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (PHBHHx) biocomposites *Polymer Degradation and Stability*, 175,109131,2020.
- [54] Gaudin, Solène, et al. "Durabilité de composites bois–polymères biodégradables." 2006.
- [55] Scaffaro R, Maio A, Gulino E, Bartolomeo M, *Composites Part B*, doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.025

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce manuscrit est une étude bibliographique expose l'importance des biocomposites à fibres végétales. La préparation de biocomposites avec fibres naturelles constitue une voie efficace pour améliorer certaines propriétés des biopolymères.

Les polyesters bactériens (PHA) sont des biopolymères très attractifs, notamment pour des diverses applications. De par ces avantages, les PHA constituent l'un des biopolymères les plus appropriés pour développer des biocomposites avec fibres végétales.

Nous avons dévoilé dans ce mémoire l'intérêt de l'intégration des biocomposites dans le domaine des bioplastiques qui présentent une alternative intéressante aux plastiques issus de la pétrochimie. Nous avons présenté également les différents aspects physico-chimiques qui se manifestent à l'interface fibre/matrice et leur influence sur les performances des matériaux biocomposites. Nous avons vu que malgré la diversité de ces méthodes, leur objectif principal réside dans l'accroissement de l'affinité entre les composés. De plus, nous avons essayé de souligner les principaux atouts des biocomposites, notamment qui peut facilement combler leurs désavantages et les mettre en réel compétition avec les matériaux composites traditionnels.

A la lumière de ce mémoire, il est intéressant de compléter le travail avec une étude qui consiste à élaborer des systèmes biocomposites à base de PHA et fibres extraite de la plante de Cactus, afin de déterminer leurs propriétés et leurs performances.

Résumé :

Les fibres naturelles végétales sont de plus en plus étudiées et employées comme renforts des matériaux composites. Cependant, les fibres végétales doivent être modifiées pour surmonter certains inconvénients. Ce manuscrit est une recherche bibliographique qui expose l'importance des biocomposites à fibres végétales et en particulier les fibres de cactus. Nous avons présenté une synthèse de quelques résultats obtenus dans la littérature en ce qui concerne les propriétés de matériaux biocomposites à base de biopolymères et fibres végétales. L'addition des fibres végétales à une matrice biopolymère affecte significativement les diverses propriétés physiques des matériaux biocomposites. Cependant, le traitement des fibres végétales a donné de meilleurs résultats qui se sont traduits par une amélioration de la morphologie et des propriétés physiques des biocomposites. Les fibres de cactus forment un réseau fibreux de différentes architectures. Les propriétés mécaniques des fibres de cactus dépendent de leur emplacement dans la cladode. Les travaux consacrés aux matériaux biocomposites à fibres de cactus ont montré un accroissement significatif des propriétés mécaniques des biocomposites avec l'augmentation du taux de fibres.

Mots clés : Biopolymères, Fibres végétales, Biocomposites, Propriétés.