

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université A. MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle
En vue de l'obtention du diplôme Master
Filière : Génie des Procédés
Option : Génie des Procédés des Matériaux

Thème

**Elaboration et Caractérisation de Biocomposites à
Base de Polylactide (PLA)/Fibres de Genêt d'Espagne**

Présenté par :
MESSAOUDI Fatima et SOLTANA Asma

Soutenu le 03/07/2023

Devant le jury composé de :

/	Nom et prénom	Grade	Université
Président	ZAIDI Lynda		Université de Bejaia
Encadrant	ZEMBOUAI Idris	MCA	Université de Bejaia
Examineur	TOUATI Naima		Université de Bejaia

Année universitaire : 2022/2023

Remerciement

Ce travail à été effectué au sein du laboratoire des Matériaux polymère avancés (LMPA) sous la direction du professeur KACI Mostapha, nous adressons nous remerciement au centre de recherche physico-chimique de Carapace.

Nous tenons à remercier notre encadrant ZEMBOUAI Idris, pour nous avoir guidé et qui nous a aidé jusqu'à la fin de ce travail.

Je voudrais adresse mes vifs remerciement aux membres du jury madame TOUATI Naima et madame ZAIDI Lynda qui ont accepté de juger notre travail. merci pour tous les membres du laboratoire pour les différents aides qu'ils m'ont prodigué notamment pour B.REMILA et A.ALANE.

Dédicaces

C'est avec une immense joie que je dédie ce mémoire de fin d'étude à mes chers parents en signe de reconnaissance pour leur soutien, que dieu leurs préserve bonne santé et longue vie.

A mes deux frères Brahim et Amine et surtout à ma chère sœur Amina qui m'ont aidé durant tout mon parcours et m'ont soutenu à réaliser le projet malgré tous les obstacles. A ma chère Asma.

A mes collègues de laboratoire Lydia, Tawas, Mira et Karim.

Fatima

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 leurs procure bonne santé et longue vie.

*A mes deux frères Brahim et Massi et ma sœur Mounia 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 Ma chère binôme Tima et toute sa famille Messaoudi.

Asma

Liste des abréviations

ATG : analyse thermogravimétrique.

DMA: Analyse dynamique mécanique.

DTG : analyse thermogravimétrique différentielle.

DRX : diffraction des rayons X.

Ic % : indice de cristallinité.

IRTF : infrarouge à transformé fourrier.

GE : genêt d'Espagne.

PHBV: poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate).

PHA: polyhydroxyalkanoate.

PHB: polyhydroxybutyrate.

PCL: poly (ϵ - caprolactone).

PLA : polyacide lactique.

VTMS : vinyltriméthoxysilane.

Z-6020 : N [3-(-Triméthoxysilyl) propyl] ethylènediamine.

Liste des Tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1. Avantages et inconvénients des matériaux	6
Tableau I.2. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PLA	11
Tableau I.3 Caractéristiques morphologique de quelques fibres végétales	18
Tableau I.4 Propriétés physico-mécaniques de fibre de genêt d'Espagne	28
Tableau I.5 Propriétés mécanique de PLA/fibre d'orie	32

Chapitre II : Matériaux et méthode expérimentales

Tableau I.1 Propriétés physico-mécaniques et thermique du PLA.....	36
Tableau I.2 produits chimique utilisée.....	37
Tableau I.3 formulation élaborées	44

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 Valeurs de l'indice de cristallinité de la fibre de GE traitée et non traitée	58
Tableau III.2 résultats des propriétés thermiques déterminées par ATG.....	61

Listes des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1. Représentation d'un matériau composite	4
Figure I.2. Classification schématique des différents types de composites	5
Figure I.3. Domaine d'application des composites	7
Figure I.4 : a) Panneau de portière aiguilleté constitué de fibres végétales et de fibres de polymère thermoplastique. b) Platine de rétroviseur injectée en polypropylène et fibres de chanvre. c) Eolienne renforcée par des fibres de lin	7
Figure I.5. Constituants d'un composite	8
Figure I.6. Différents types de matrices	9
Figure I.7. Classification des bioplastiques basés sur leurs gammes de production.....	10
Figure I.8. Structure moléculaire du polyacide lactique	10
Figure I.9. Différents application de PLA.....	12
Figure I.10. Schéma de Différent Type de renfort	12
Figure I.11. Classification des fibres végétales.....	13
Figure I.12. Schéma de la structure d'une fibre végétal.....	14
Figure I.13. Composition chimique de quelques fibres végétales.....	15
Figure I.14. Représentation de la chaîne de cellulose	16
Figure I.15. Structure moléculaire de l'hémicellulose	16
Figure I.16. Précurseurs de la biosynthèse de la lignine	17
Figure I.17. Propriétés mécaniques de quelques fibres végétales en comparaison avec celles des fibres de verre	18
Figure I.18. Exemple de défaut structural sur une fibre de lin.....	19
Figure I.19. Evolution du module d'Young des fibres de Cactus en fonction de l'épaisseur	19

Listes des figures

Figure I.20. Processus de dégradation thermique d'une fibre végétale (Thermogrammes ATG/DTG)	20
Figure I.21. Processus de dégradation thermique de fibres de Lin (Thermogrammes ATG/DTG)	21
Figure I.22. De la plante à la fibre.....	22
Figure I.23. Différente techniques de rouissage.....	23
Figure I.24: Interface fibre/matrice dans un composite	24
Figure I.25. Image de l'arbuste de Genêt d'Espagne	27
Figure I.26. La composition chimique de GE déterminée par la méthode d'extraction	28
Figure I.27. Module de traction des composites PLA/lin par rapport au pp/lin.....	29
Figure I.28. Thermogrammes ATG :(a) PLA, (b) PLA/KF (90/10), (c) PLA/KF (80/20) (D) PLA/KF (70/30), and (e) KF	30
Figure I.29. Evolution du taux d'absorption d'eau des biocomposites à base de polyester/fibres d'ortie	30
Figure I.30. Image du PLA renforcé de fibres longues avant dégradation et après 3 semaines	31

Chapitre II : matériaux et méthode expérimentales

Figure II.1. Les granulés du PLA vierge.....	35
Figure II.2 : Genêt d'Espagne	36
Figure II.3. Méthode d'extraction et de traitement des fibres de Genêt d'Espagne	38
Figure II.4. Illustration du protocole d'extraction des fibres de Genêt d'Espagne	39
Figure II.5. Les étapes du traitement avec NAOH.....	39
Figure II.6. Les étapes de traitement H ₂ O ₂ /HNO ₃	40
Figure II.7. Les étapes de traitement aux permanganates(KMnO ₄)	40

Listes des figures

Figure II.8. Les étapes de traitement d'acétylation.....	41
Figure II.9. préparation et caractérisation des composites PLA/ GE.....	42
Figure II.10. Un Plastographe brabender	43
Figure II.11. Préparation des éprouvettes à l'aide d'une presse	44
Figure II.12. Étapes pour déterminer de la densité	45
Figure II.13. L'appareil de l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	46
Figure II.14. Illustration d'un diffractomètre de type Empyrean.....	47
Figure II.15. Appareil de la thermogravimétrie (ATG)	48
Figure II.16. Appareil de choc	49
Figure II.17. Etapes Pour déterminer Taux d'absorption d'eau de la fibre Genêt d'Espagne	49
Figure II.18. Pénétreur pour le d'uromètre	50
Figure II.19. Principe de la mesure d'angle de contact	51

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1. Spectres IRTF des fibres de genêt d'Espagne traités et non traités	53
Figure III.2. Variation de la densité des fibres de genêt d'Espagne.....	55
Figure III.3. Variation du taux d'humidité des fibres de genêt d'Espagne	56
Figure III.4. Diffractogrammes RX des fibres de GE non traitées et traitées	57
Figure III.5. Thermogrammes ATG des fibres de GE traitées et non traitées.....	59
Figure III.6. Thermogrammes DTG des fibres de GE traitées et non traitées.....	60
Figure III.7. Variation de résilience des biocomposite PLA/GE traitée et non traitée	62
Figure III.8. Variations de la dureté shore D du PLA et des biocomposite.....	63
Figure III.9. Variation des valeurs du PLA et des biocomposites	64

Listes des figures

Figure III.10. Résultats de l'angle de contact de l'eau du PLA et des biocomposites PLA fibres de genêt d'Espagne traitées et non traitées	66
---	----

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Matériaux bio composites	4
I.1.2. Classification des matériaux composites	4
I.1.3. Caractéristiques d'un matériau composite	5
I.1.4. Avantages et inconvénients des composites	6
I.1.5. Domaines d'application des matériaux composites	6
I.1.6. Les composants d'un matériau composite	8
I.1.6.1. La matrice	8
I.1.6.1.1. Polyacide lactique	10
I.1.6.1.2. Propriétés du PLA	10
I.1.6.1.3. Applications	11
I.1.6.2. Le renfort	12
I.2. Les fibres végétales	13
I.2.1. Définition	13
I.2.2. Classification des fibres végétales	13
I.2.3. Structure des fibres végétales	14
I.2.4. Composition chimique des fibres végétales	14
I.2.4.a. Cellulose	15

Sommaire

I.2.4.b. Hémicellulose	16
I.2.4.c. La Lignine	16
I.2.4.d. Protéines et les extractibles	17
I.2.4.e. Inorganiques	17
I.2.5. Propriétés des fibres végétales	17
I.2.5.1 Propriétés physiques des fibres végétales	17
I.2.5.2. Propriétés mécaniques des fibres végétales	18
I.2.5.3. Propriétés thermiques des fibres végétales	19
I.2.5.4 Biodégradation des fibres végétales.....	21
I.2.5.5.Hygroscopie	21
I.2.6. De la plante à la fibre : influence des procédés d'extraction	21
I.2.6.1. Prétraitement	22
I.2.6.2. Rouissage	22
I.2.6.2.1. Rouissage biologique	23
I.2.6.2.2.Rouissage chimique	23
I.2.6.2.3. Rouissage mécanique.....	23
I.2.7.Modification chimique des fibres végétales.....	24
I.2.7.a. Traitement alcalin.....	24
I.2.7.b.Traitement au permanganate.....	25
I.2.7.c.Traitement au silane	26
I.2.7.d. Traitement L'acétylation.....	26
I.3.Fibres de Genêt d'Espagne	27
I.3.1.Composition et structure des fibres de Genêt d'Espagne	28

Sommaire

I.3.2. Propriétés physico- mécaniques des fibres de genêt d'Espagne	28
I.4. Rappels bibliographiques	28

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. Matériaux utilisés	35
II.1.1. Polyacide lactique (PLA).....	35
II.1.2. Fibres de Genêt d'Espagne :	36
II.1.3 Produits chimiques	37
II.2 Organigrammes	38
II.3. Extraction des fibres de Genêt d'Espagne	39
II.4. Traitements des fibres de genêt d'Espagne	39
II.4.1. Traitement alcalin	39
II.4.2. Traitement par H ₂ O ₂ /HNO ₃	40
II.4.3. Traitement aux permanganates (KMnO ₄)	40
II.4.4. Traitement d'acétylation.....	40
II.5. Mise en œuvre des bio composites PLA/ fibres de genêt d'Espagne	42
II.5.1. Mise en œuvre de PLA et des biocomposites PLA/fibres de GE	43
II.5.2. presse hydraulique.....	44
II.6. Techniques de caractérisation.....	45
II.6.1. Détermination le taux d'humidité.....	45
II.6.2. Détermination la densité de la fibre.....	45
II.6.3. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	46
II.6.4. Diffraction des rayons X (DRX)	46

Sommaire

II.6.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	47
II.6.6. Essai de choc (Izod).....	48
II.6.7. Taux absorption d'eau	49
II.6.8. Mesure de la dureté (Shore D).....	50
II.6.9. Angle contact.....	50

Chapitre III : résultats et discussions

III.1. Caractérisation des fibres de genêt d'Espagne	53
III.1. Analyse par IR-TF.....	53
III.2 Densité des fibres de genêt d'Espagne	55
III.3 Taux d'humidité	56
III.4. Analyse des fibres de Genêt d'Espagne par la diffraction des rayons X (DRX) ..	57
III.5 Analyses thermogravimétriques ATG.....	58
III.2. Caractérisation des biocomposites PLA et fibres de genêt d'Espagne	62
III.2.1. Résistance aux chocs	62
III.2.2. Test de dureté	63
III.2.3. Taux d'absorption d'eau.....	64
III.2.4. Angle de contact.....	65
Conclusion.....	68
Référence bibliographique	70

Introduction

Introduction

Les biocomposites à fibres végétales sont actuellement en forte expansion en raison notamment de l'intérêt croissant que leur accorde l'industrie automobile, construction, l'emballage et l'isolation acoustique. [1] Les fibres végétales représentent une alternative viable aux charges inorganiques telles que le verre, le carbone ou d'autres fibres synthétiques dans la fabrication des matériaux composites. [2] D'un point environnemental en raison de leur biodégradabilité, production peu coûteuse, propriétés mécaniques spécifiques élevées. Les fibres végétales sont des matières riches en cellulose, hémicellulose et en lignine. [3]

Le poly (acide lactique) (PLA) est l'un des biopolymère biodégradable les plus intéressants. Le PLA est un polyester aliphatique linéaire avec d'excellentes propriétés, lui permettant d'être compétitif par rapport à d'autres plastiques synthétiques. Il possède de bonnes propriétés mécaniques et un degré élevé de transparence et de biocompatibilité. Toutefois, certaines de ses propriétés, comme sa fragilité, la perméabilité aux gaz et la température de déformation sont trop faibles pour des applications à grande échelle. [4]

La plante de genêt d'Espagne est une bio-ressource très disponible en Algérie, et attirent plus l'attention des chercheurs mais qui de nos jours, restent peu exploitées. Les fibres de genêt d'Espagne possèdent des propriétés mécaniques spécifiques très intéressantes.

Dans la littérature, de nombreuses méthodes ont été développées pour améliorer les propriétés de PLA, telle que l'incorporation des charges. L'ajout des fibres végétales constitue un moyen utile et efficace d'obtenir de nouveaux matériaux avec des propriétés améliorées. Toutefois, l'amélioration de la qualité de l'adhésion à l'interface fibres végétales / matrice polymère est un enjeu de taille car elle constitue une condition permettant de satisfaire les performances mécaniques requises. Il existe divers traitements permettant la modification de la surface des fibres végétales. Ces traitements améliorent la mouillabilité entre la fibre et la matrice et créent un lien fort à l'interface fibre-matrice.[4]

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre projet d'étude, qui vise à valoriser des fibres de genêt d'Espagne, et leur emploi comme renforts dans une matrice PLA.

Le présent manuscrit est constitué de trois chapitres, répartis comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique comportant des généralités sur les composites à matrice polymérique et renfort fibres végétales, et les aspects théoriques nécessaires à la bonne compréhension de ces matériaux biocomposites.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les matériaux utilisés, ainsi que les

Introduction

différentes méthodes expérimentales utilisées.

Le dernier chapitre présente les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et leurs discussions.

Chapitre I
Etude bibliographique

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1. Matériaux bio composites

Un matériau composite est la conjonction de plusieurs matériaux élémentaires non miscibles de natures différentes, se complétant. Pour obtenir un nouveau matériau ayant des propriétés supérieures à celui des composants pris séparément [1]. Chaque composite est composé d'une matrice et d'un renfort.

Un biocomposite est un composite qui possède soit une matrice bio-sourcé, soit des renforts naturels, soit les deux. Il est soit appelé "biocomposite vert" si la matrice ou le renfort est d'origine bio-sourcé, soit "biocomposite vert-vert" si les deux matériaux sont biosourcés.

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 [2].

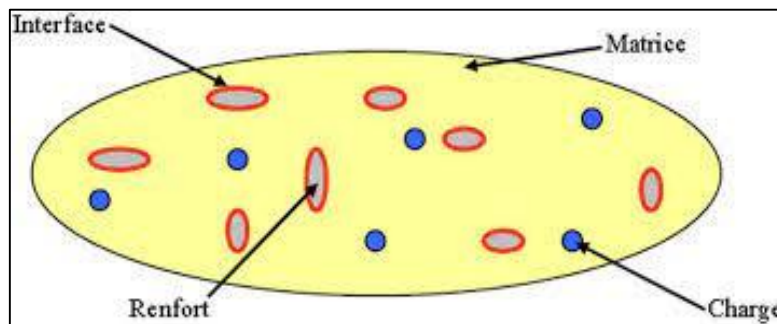


Figure I.1. Représentation d'un matériau composite [1].

I.1.2. Classification des matériaux composites

La classification des composites peut être effectuée selon deux façons. Une manière consiste à les classer selon la nature de la matrice et un autre selon les formes des renforts.

- **Classification suivant la nature des constituants**

Selon la nature des constituants (nature de la matrice), les composés peuvent être divisés en trois grandes classes, considérées ici par ordre croissant de tenue en température :

- Composites à matrice organique (pour une utilisation $T < 300^{\circ}\text{C}$)
- Composites à matrice métallique (pour une utilisation à $T < 600^{\circ}\text{C}$)
- Composites à matrice céramique (pour une utilisation à $T < 1000^{\circ}\text{C}$).

Chapitre I

- **Composites à matrice organiques (CMO)**

Les composites à matrice organique sont les plus courants à l'échelle industrielle, se constitués d'une résine polymère renforcée par des fibres (fibre de verre, de carbone, de d'aramide etc...). Ils sont caractérisés par une faible densité, une résistance mécanique relativement faible, et une grande déformation à rupture. Ce type de composites a été développé surtout pour les applications aéronautiques où la réduction de poids est essentielle [3].

- **Classification suivant la forme des constituants**

En fonction de la géométrie des constituants (géométrie des renforts), nous pouvons diviser les matériaux composites en deux grandes classes : les matériaux composites à fibres et les matériaux composites à particules.

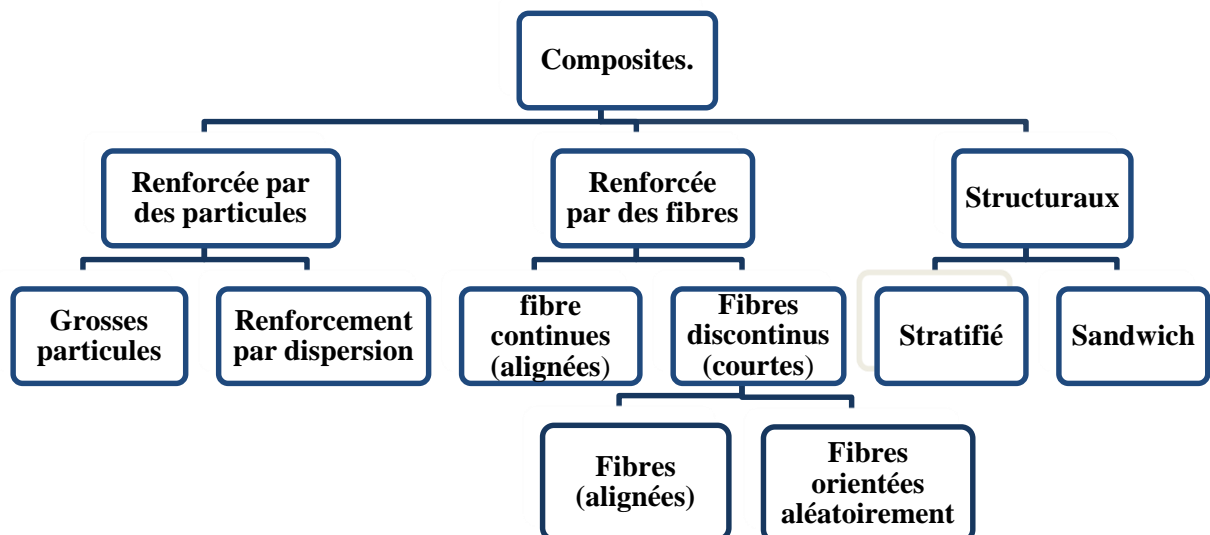


Figure I.2. Classification schématique des différents types de composites [3].

I.1.3. Caractéristiques d'un matériau composite

Les propriétés des matériaux composites dépendent de beaucoup de facteurs et sont différentes selon les divers types de matériau composites. Ces propriétés résultent :

- Des propriétés, de la nature et de la qualité des matériaux constitutifs.
- Des constituants, de la géométrie et de la distribution du renfort.[4]

Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ces excellentes caractéristiques. Ils disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels ils apportent de nombreuses avantages fonctionnels [5]

Chapitre I

I.1.4. Avantages et inconvénients des composites

Les matériaux composites présentent de nombreux avantages et quelques inconvénients, sont résumés dans le (**Tableau I.1**) ci-dessous.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none">➤ Intégration de fonctions des composants élémentaires (propriétés améliorées)➤ Longue durée de la vie➤ L'adaptabilité➤ Absence de corrosion➤ Tenue aux agents chimiques➤ Résiste au feu➤ Gain de masse (la réduction du poids)➤ Grande résistance à la fatigue➤ Très bonne légèreté et souplesse➤ La possibilité de fabriquer des grandes ainsi que des petites pièces sous différentes formes (formes complexes)	<ul style="list-style-type: none">➤ Les couts des matières premières et des procédés de fabrication➤ Sensibilité aux agents atmosphériques (eau, rayons UV, humidité, température...)➤ Difficulté à réparer➤ Matériaux très sensibilité à la chaleur

Tableau I.1. Avantages et inconvénients des matériaux composites [6, 7].

I.1.5. Domaines d'application des matériaux composites

Les composites trouvent leurs principales applications dans le transport aérien (civil et militaire), maritime et ferroviaire, le bâtiment, l'aérospatial ainsi que les sports et loisirs, notamment grâce à leur bonne tenue mécanique comparable aux matériaux homogènes comme l'acier et leur faible masse volumique.

Et aussi dans des différents domaines (cosmétique, automobile, horticulture, électroménager, mobilier urbain, outillage...)

- En automobile: Les principales applications sont les suivantes: garnissage des coffres, revêtement pour passage de roue, habillage de sièges, panneaux de portes.
- poches, des couvercles de pneus de rechange, etc.

Chapitre I

- coques de bateaux, planches de ski et de snowboard, cadres de bicyclette, raquette de tennis, coques de piscines, toboggans, carrosserie voitures de sport, club de golf, canne à pêche, perche de saut.
- Autres applications: bancs, table de pique-nique, modules de jeux, ordures de jardin, ponts et pièces de bateaux. La (Figure I.3) montre l'utilisation potentielle des matériaux composites.



Figure I.3. Domaine d'application des composites.

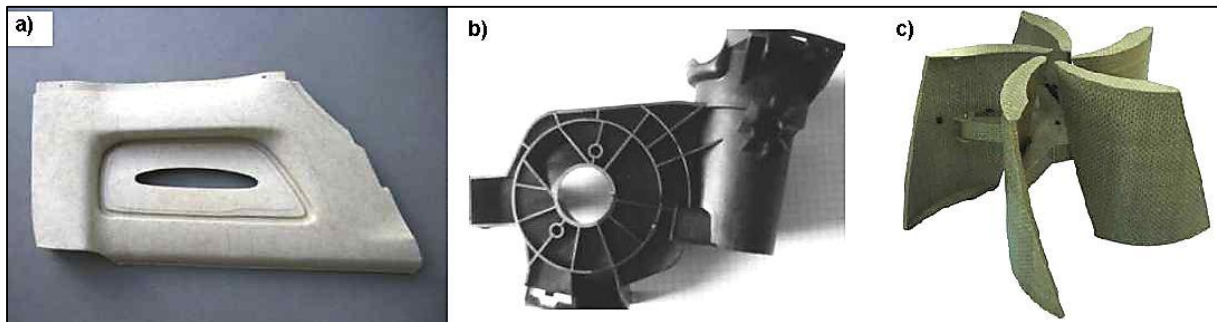


Figure I.4 : a) Panneau de portière aiguilleté constitué de fibres végétales et de fibres de polymère thermoplastique. b) Platine de rétroviseur injectée en polypropylène et fibres de chanvre. c) Eolienne renforcée par des fibres de lin.

I.1.6. Les composants d'un matériau composite

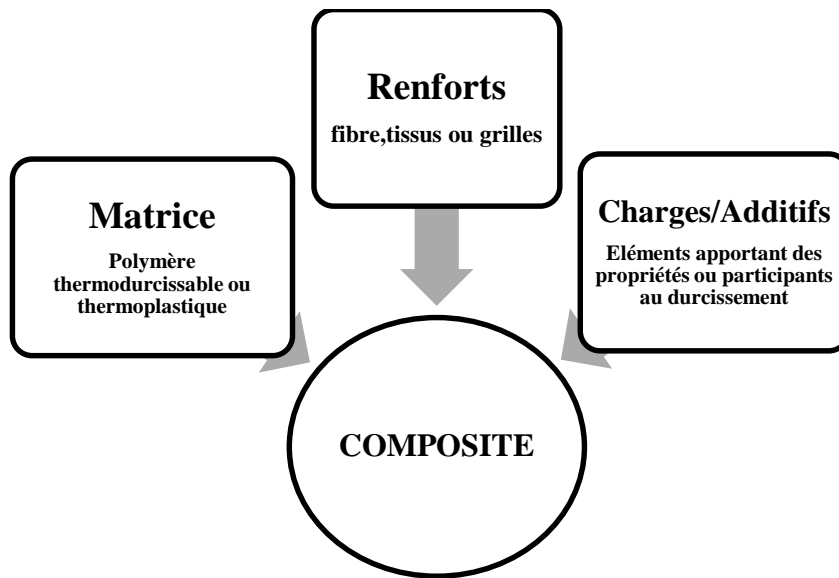


Figure I.5. Constituants d'un composite [8]

Un matériau composite consiste dans le cas le plus générale d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue. La phase continue appelle matrice et la phase discontinue appelle renfort ou matériau renforçant. [8]

I.1.6.1. La matrice

Cette phase est indispensable à la liaison des divers éléments constitutifs, est composée d'une résine (polyester, époxyde, etc....) et d'une charge (carbonate de calcium, graphite, etc.). Leur rôle est de lier les renforts, de répartir les charges (contraintes, résistance à la traction et rigidité) et d'assurer la protection chimique contre les agents agressifs extérieurs tels que (acides, humidité, corrosion...) et donne la forme au produit réalisé; pour les composites plastiques, elle est par définition un polymère ou une résine organique. Le choix de la matrice dépend de l'utilisation à laquelle est destinée le matériau composite. [8]

La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée par l'organigramme suivant (**Figure I.6**).

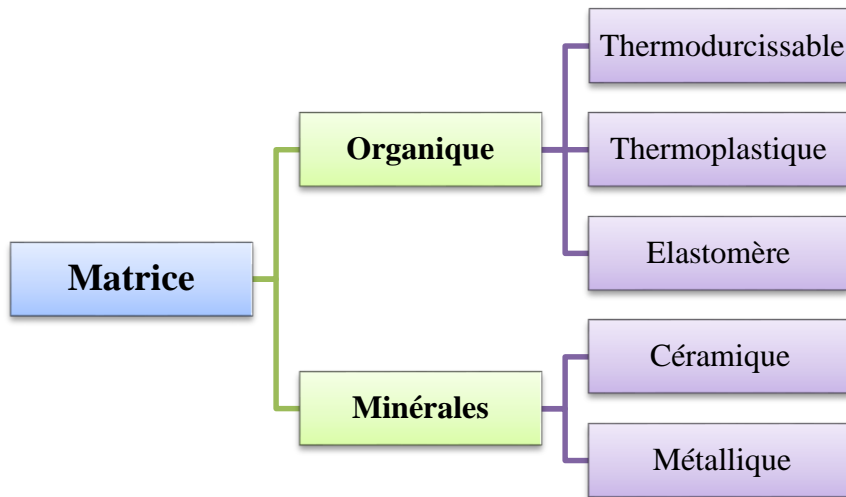


Figure I.6. Différents types de matrices [8].

➤ **Le biopolymère :**

Un polymère biodégradable, comme tout polymère, est formé par un ensemble de macromoléculaire, constituées par l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition appelés monomères [9,10]. Les biopolymères peuvent être regroupés en deux familles, en fonction de l'origine des matières premières et des voies de synthèse : les biopolymères issus de ressources renouvelables et les biopolymères issus de l'industrie pétrochimique [11].

- **Bio polymères issue de ressources renouvelables :**

Sont synthétisés naturellement à partir de sources végétales (plante), et grâce aux animaux, ou entièrement synthétisés de ressources renouvelables. Cette classe comprend l'amidon, la cellulose, les protéines, la lignine, le polyacide lactique (PLA), PHA, PHB. [12].

- **Bio polymères issue de ressources pétrochimiques :**

Sont synthétisés à partir des ressources pétrolières. Mais ont la particularité d'être biodégradables à la fin de leur fonctionnalité. Parmi ces polymères, on peut citer la polycaprolactone (PCL), PBAT. [12]

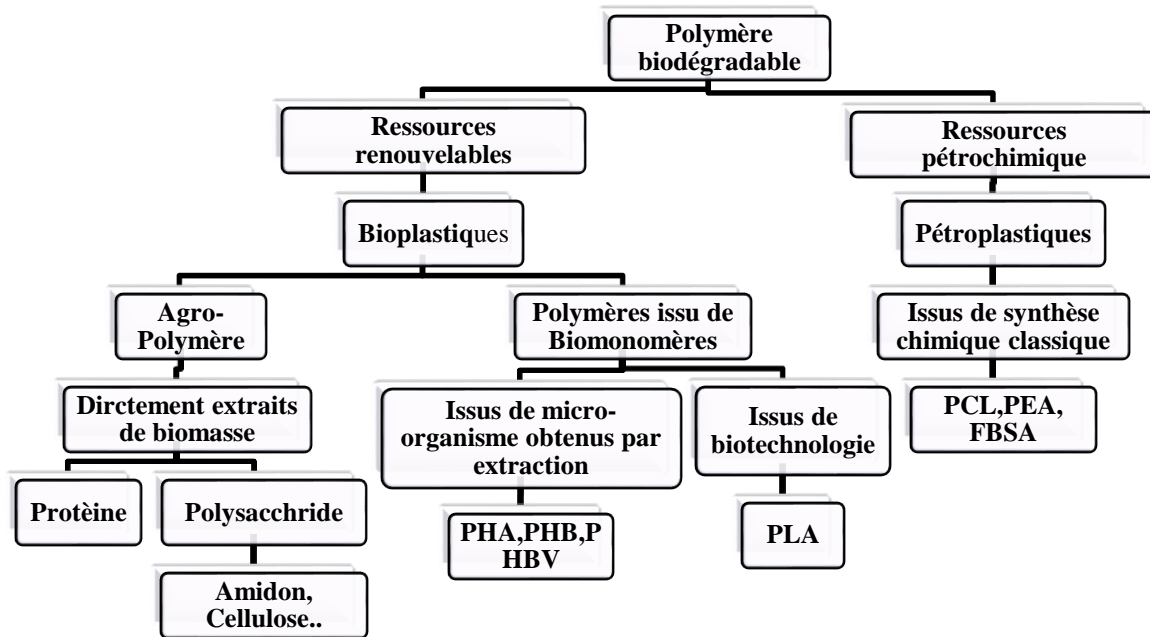


Figure I.7. Classification des bioplastiques basés sur leurs gammes de production [12].

I.1.6.1.1. Polyacide lactique

Le PLA, est un polyester thermoplastique aliphatique dont la structure moléculaire est présentée schématiquement dans la (**Figure I.8**) ci-dessous :

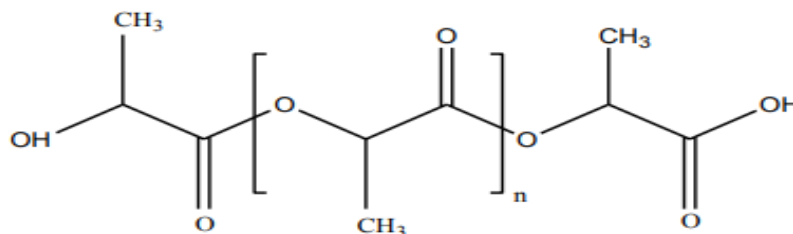


Figure I.8. Structure chimique du polyacide lactique [12].

I.1.6.1.2. Propriétés du PLA

Le PLA présente les propriétés suivantes

- Une rigidité importante.
- Une très bonne propriété optique en termes de transparence et de brillance.
- De bonnes propriétés barrières aux graisses, aux huiles et aux arômes.
- Des propriétés barrières aux gaz (O₂, CO₂), ce qui lui permet d'être intermédiaire aux différents polymères de grande diffusion.
- Une faible tension superficielle permettant une impression facile.
- Soluble dans la majorité des solvants organiques communs comme le THF, l'acétone. .

Chapitre I

- Le PLA est sensible à la conjugaison de l'humidité, et de la température. Il est recommandé de sécher le polymère avant utilisation [13].

Tableau I.2. Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PLA [13]

Propriétés	
Densité	1.25
Température de fusion (c°)	170-180
Température de transition vitreuse(c°)	58
Cristallinité(%)	36-46
Module d'Young (MPa)	2050
Elongation à la rupture (%)	9
Biodégradabilité à 60 jours en compost (minéralisation en %)	100

I.1.6.1.3. Applications

Les poly (acide-lactiques) sont aujourd'hui présents dans de nombreux domaines, mais ils ont tout d'abord été utilisés dans le milieu biomédical. En effet le caractère biocompatible, biodégradable et bio-assimilable des PLA et PLGA se sont rapidement révélés intéressants pour la fabrication de prothèses, d'agrafes, de fils de suture ou tout simplement pour une utilisation en tant qu'excipients pharmaceutiques [14]. Le développement de la production d'acide lactique issu de ressources renouvelables, associé aux préoccupations environnementales, a ensuite favorisé l'utilisation de PLA dans d'autres domaines dont voici quelques exemples [15] :

- Gobelets jetables.
- Emballages alimentaires.
- Fenêtres transparentes d'emballage.
- Emballage films divers.
- Applications médicales.
- Applications électriques/électroniques.
- Fibres.



Figure I.9. Différents applications de PLA

I.1.6.2. Le renfort

Le renfort définit comme la phase discontinue d'un matériau composite, il contribue à améliorer la résistance mécanique de ce dernier et peut se présenter sous forme de particules ou de fibres. Telle que les fibres de carbone, de verre, ainsi que les fibres végétales (lin, coton, farine de bois, jute, chanvre, grignon d'olive, luffa... etc.) [17].

Le but des renforts dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté, etc.) et d'améliorer des propriétés physiques, tels les comportements au feu et à l'abrasion, la tenue en température ou les propriétés électriques. Les caractéristiques recherchées dans les renforts sont une masse volumique faible, une compatibilité avec les matrices et une facilité de mise en œuvre.

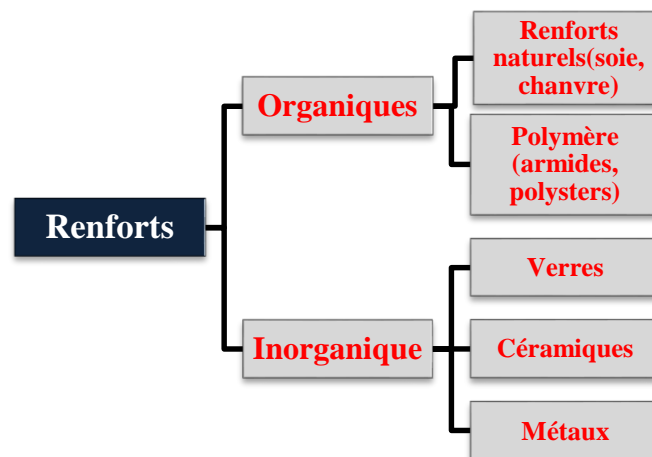


Figure I.10. Schéma de Différent Type de renfort [17].

I.2. Les fibres végétales

I.2.1. Définition

Les fibres végétales sont des parois cellulaires ayant une structure fibrillaire, constituées essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine en plus de composés en faibles proportions à savoir les cires, les lipides, les matières minérales et les composés solubles dans l'eau [18], les proportions de ces constituants dépendent énormément de l'espèce, de l'âge des organes de la plante [19].

I.2.2. Classification des fibres végétales

Il existe plusieurs critères de différenciation des fibres :

✓ Suivant l'organe de la plante dont elles sont issues, les fibres végétales peuvent être classées en fibres de tiges (Kéna, jute, lin, ramie), et de feuilles (Sisal, abaca, paille de graminée) [20].

✓ Suivant leur teneur en (cellulose et hémicellulose) et en lignine, on peut distinguer les fibres ligneuses (dures et rigide provenant de matériels ligneux tels que le bois d'œuvre, les résidus de l'industrie du bois et les fibres non ligneuses (douces, souples, issues de végétaux non ligneux souvent annuels relativement moins riches en lignine tels que le kéna, le chanvre, le sisal, le jute et le lin) [21].

✓ Suivant leur longueur, les fibres végétales peuvent être groupées en deux catégories : fibres longues, dites libérienne, provenant des tiges et d'écorce de tiges de plantes annuelles. Elles sont douces, tandis que les fibres longues issues de feuilles ou de troncs d'arbre sont plus dures et plus rigides à cause de leur richesse en lignine [22].

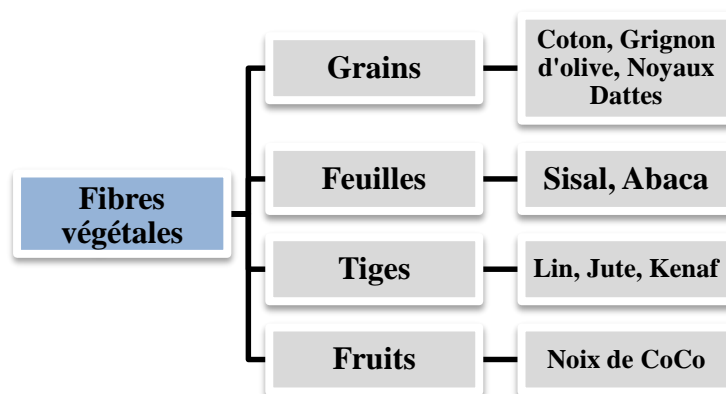


Figure I.11. Classification des fibres végétales [20].

I.2.3. Structure des fibres végétales

Une fibre végétale est un assemblage de plis composites renforcés par des fibrilles de cellulose. Elle possède d'une structure multicouche. La couche extérieure est composée d'une paroi primaire (0.1-0.5 μm) et d'une paroi secondaire qui constituée de trois couches repérées des microfibrilles S1 (0.5 -2 μm), S2 (5-10 μm) et S3 (0.5- 1 μm).Au centre il existe une cavité appelle lumen. La couche S2 constitue la partie la plus volumineuse de la paroi (environ 80% de la section) et détermine le comportement mécanique (plus l'angle des micros fibrilles augmente, plus sa rigidité diminue, tandis que l'extensibilité des parois augmente) [23,24].

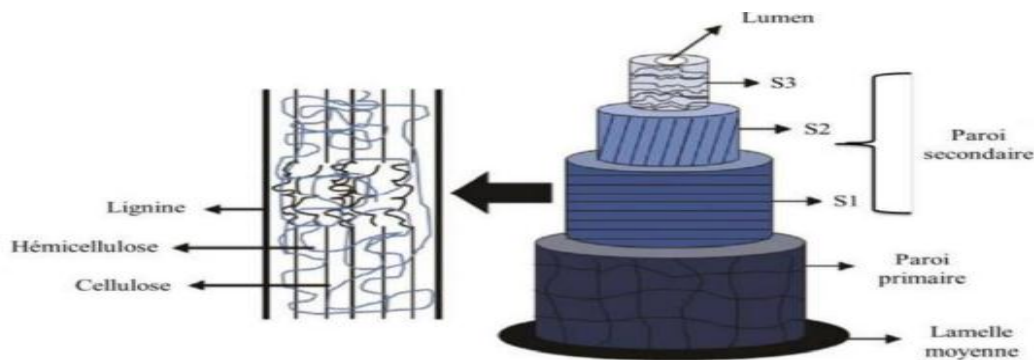


Figure I.12. Schéma de la structure d'une fibre végétal [24].

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 [25,26]. 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 [27].

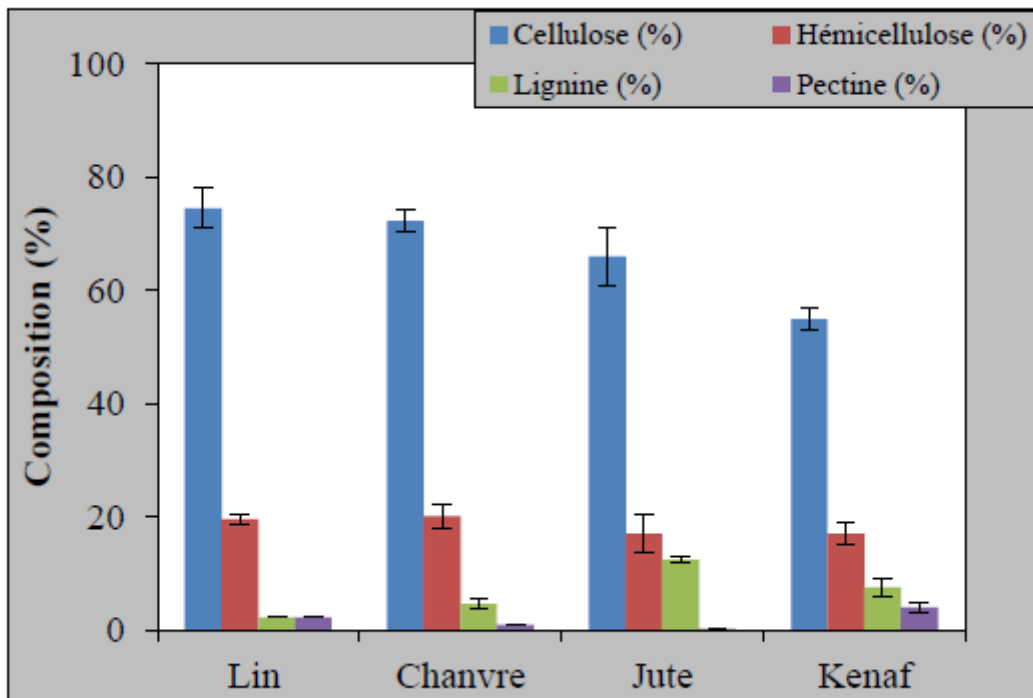


Figure I.13. Composition chimique de quelques fibres végétales.

I.2.4.a. Cellulose

La cellulose est la molécule organique la plus abondante sur la terre. Ce homopolymère naturel est le constituant principal de la paroi cellulaire de nombreux végétaux, notamment les plantes et les arbres. La teneur en cellulose est de 15 % à 99 %. C'est une source de matière première utile à la production de biomatériaux [28].

La cellulose est un des composants polysaccharidiques des parois des cellulaires végétales de formule empirique $(C_6H_{10}O_5)_n$. La cellulose est le constituant principal des fibres naturelles. On le trouve abondamment dans le bois, le coton et d'autres matériaux fibreux, ce qui en fait le matériau organique le plus abondant sur terre représentant 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.14**) d'où son autre appellation poly (β -1,4-glucoopyranosyl). 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 [29].

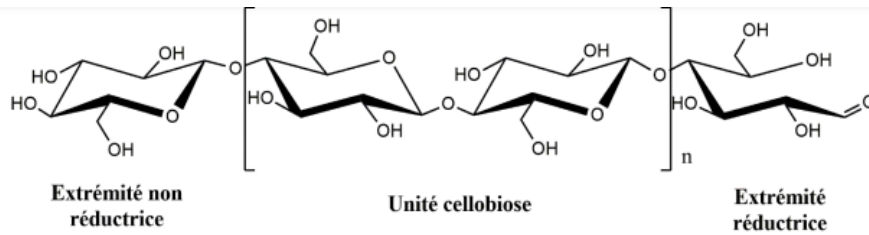


Figure I.14. Représentation de la chaîne de cellulose [29].

I.2.4.b. Hémicellulose

L'hémicellulose n'est pas une forme de cellulose, comme son nom l'indique. Ce sont des polysaccharides composés d'une combinaison de 5 et 6 cycles carbonés. L'hémicellulose forme la matrice porteuse des microfibrilles de cellulose, il diffère de la cellulose par trois aspects : d'abord, elle est constituée de sucres neutres : xylose, arabinose, galactose, glucose, mannose, et d'acides uroniques alors que la cellulose ne contient que des unités 1,4- β -D-glucopyranose. Deuxièmement, elle présente un degré significatif de ramification latérale en raison de sa nature non cristalline. Enfin à l'état naturel, elle a un degré de polymérisation compris entre 50 et 300, tandis que celui de la cellulose native est 10- 100 fois plus élevé. Elles sont hydrophiles et ont tendance à gonfler au contact de l'eau, ce qui les rend responsables de l'instabilité dimensionnelles [30].

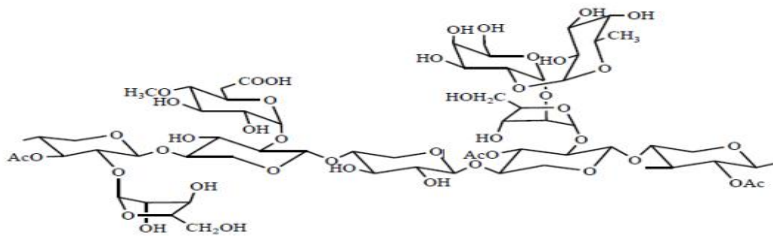


Figure I.15. Structure moléculaire de l'hémicellulose [30].

I.2.4.c. La Lignine

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable et la plus abondante à la surface terrestre. La lignine originelle ou (proto-lignine) constitue la plus importante fraction non saccharique des fibres végétales. C'est la matière (incrustante) de la cellulose. La lignine est constituée de polymères phénoliques tridimensionnels, amorphes possédant trois unités différentes de type pénylopropane : les alcools p-coumarylique, coniférylique et sinapylique [31]. Parce qu'il est impossible d'isoler la lignine native du bois sans la dégrader, sa masse moléculaire reste encore inconnue. Nous pouvons trouver des masses moléculaires approximatives dont les valeurs moyennes sont de 5000 à 10000 g/mol pour les bois durs (des

Chapitre I

feuillus), et de 20000 g/mol pour les bois tendres (des résineux). La (Figure I.16) présente les motifs élémentaires de la lignine [32].

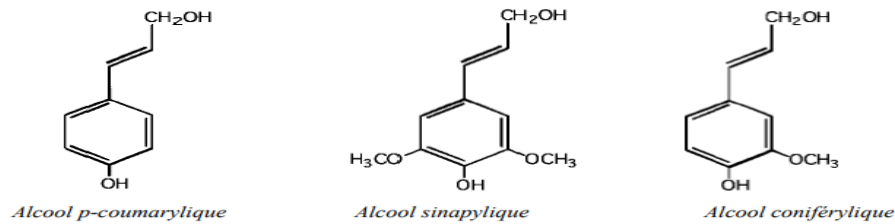


Figure I.16. Précurseurs de la biosynthèse de la lignine [32].

I.2.4.d. Protéines et les extractibles

Les protéines sont des polymères d'acides aminés y compris des enzymes et les toxines. Souvent, la quantité des protéines est considérée comme étant une partie du contenu de la lignine puisque les deux sont séparées par la même procédure. Les extractibles représentés en général entre 0,3 et 3% de la masse des fibres naturelles. Ils constituent les membranes cellulaires telles que les graisses, les acides gras, les alcools gras, les terpènes, les stéroïdes, les résines et les cires. Ils peuvent être des monomères, des dimères et polymères [32].

I.2.4.e. Inorganiques

La quantité de matière inorganique peut être 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. Dans les plantes qui contiennent beaucoup de silice, leur teneur est généralement élevée [33]. Les fibres de lin, kéf, coton et sisal sont pauvres en inorganiques (entre 0,8 et 5 % en masse), tandis que la teneur en minéraux des différentes variétés de miscanthus est comprise entre 2 et 6 % [34].

I.2.5. 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 de Young des fibres croît avec l'augmentation de la teneur en cellulose.

I.2.5.1 Propriétés physiques des fibres végétales

En général les fibres végétales sont caractérisées physiquement par leur longueur, leur diamètre, et leur densité. Le (Tableau I.3) 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

Chapitre I

chimique, à savoir par l'influence d'une multitude de facteurs sur son développement agricole mais aussi sur sa transformation industrielle. Par comparaison avec d'autres fibres végétales (**Tableau I.3**), les fibres de lin sont parmi les plus fines et les plus longues [35].

Tableau I.3. Caractéristiques morphologiques de quelques fibres végétales [35].

Fibre	Longueur (mm)		Diamètre (μm)		L/d
Lin	4-80	33	5-76	19	1500
Chanvre	5-55	25	10-51	25	1000
Ramie	40-250	120	16-126	50	2400
Coton	15-56	18	12-25	20	900
Jute	0.8-6	3	15-25	20	150
Noix de coco	0,3-1	0,7	12-24	20	350
Genêt d'Espagne	50-120	/	5-10	/	/

I.2.5.2. Propriétés mécaniques des fibres végétales

Plusieurs travaux portant sur la caractérisation des fibres végétales ont montré que celles-ci possèdent des propriétés mécaniques proches de celles des fibres de verre, notamment les fibres libériennes issues de la tige des plantes.

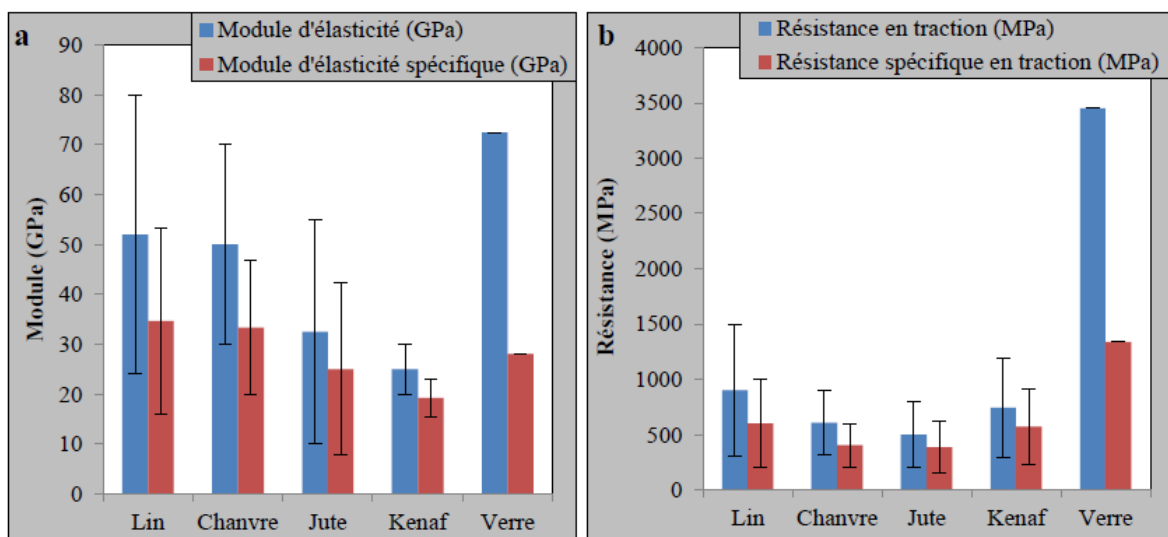


Figure I.17. Propriétés mécaniques de quelques fibres végétales en comparaison avec celles des fibres de verre

Il est très difficile de présenter toutes les propriétés des fibres lignocellulosiques. La grande variabilité constitutive et anatomique de la fibre végétale implique une variabilité de leurs propriétés mécaniques. La faiblesse de la masse volumique des fibres végétales (1,2 à 1,5 g/cm³) confère à ces matériaux des propriétés mécaniques spécifiques intéressantes. Les fibres

longues ont des contraintes en traction plus faibles que les fibres courtes, du fait que les premières ont de plus grandes probabilités de contenir des défauts de formation. La cellulose cristalline est l'un des polymères ayant un module d'élasticité relativement plus élevé (90-137 GPa), comparé à celui de la fibre de verre qui est de 75 GPa. Les fréquents défauts structuraux (**Figure. I. 18**) observés de la surface des fibres sont des conséquences de la grande variabilité de morphologie, de composition chimique, de structure et de comportement mécanique spécifique de ces fibres.

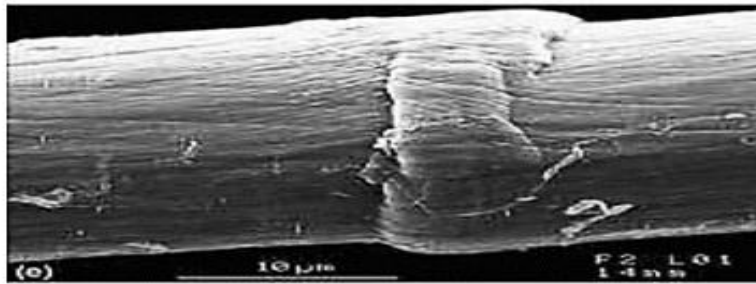


Figure I.18. Exemple de défaut structural sur une fibre de lin.

Faten Mannaia et al. [36] ont rapporté une étude sur les propriétés mécaniques des fibres de Cactus (**figure I.19**). 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.

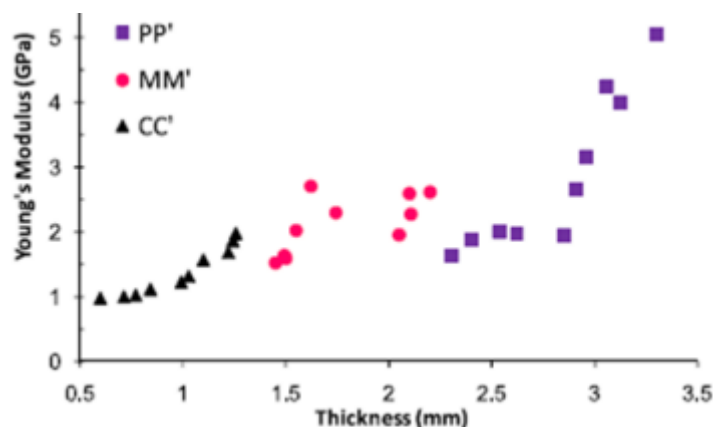


Figure I.19. Evolution du module d'Young des fibres de Cactus en fonction de l'épaisseur [36]

I.2.5.3. Propriétés 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

Chapitre I

thermique. La fibre végétale commence à se dégrader à environ 240 °C. La dégradation thermique des fibres naturelles est un processus en trois étapes (**figure I.20**)

- 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 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 cellulosiques peut modifier leur stabilité thermique.

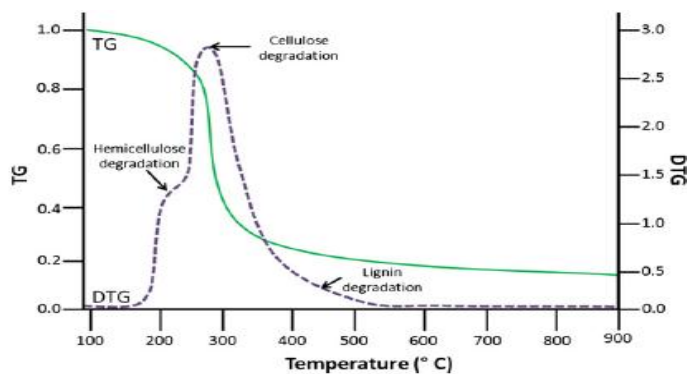


Figure I.20. Processus de dégradation thermique d'une fibre végétale (Thermogrammes ATG/DTG).

Bourmaud et al. [37] 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.21**) 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 cellulosiques, 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 cellulosiques peut modifier leur stabilité thermique.

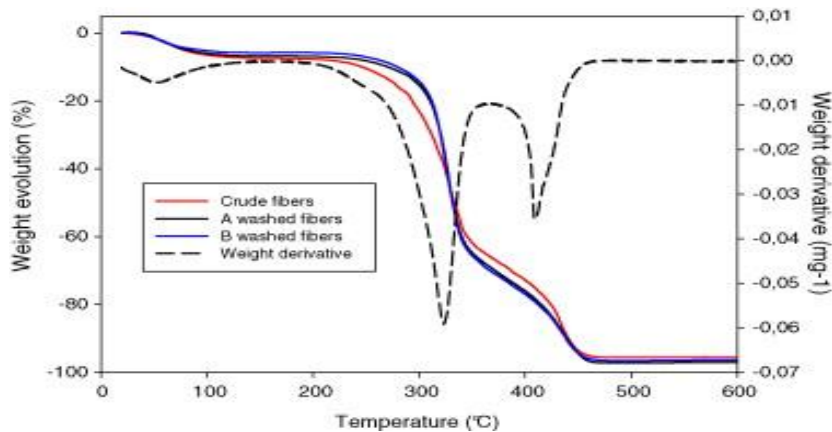


Figure I.21. Processus de dégradation thermique de fibres de Lin (Thermogrammes ATG/DTG) [37].

I.2.5.4 Biodégradation des fibres végétales

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 [38]

I.2.5.5. 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 micro fibrilles, augmentant ainsi la disponibilité des groupements OH. Bien que la cellulose soit riche en OH, la présence de liaisons inter et intramoléculaires à l'intérieur des micros fibrilles empêche l'absorption de l'humidité dans les zones cristallines de la cellulose. Quant à la lignine, elle a un caractère hydrophobe [39].

I.2.6. De la plante à la fibre : influence des procédés d'extraction

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 [40].

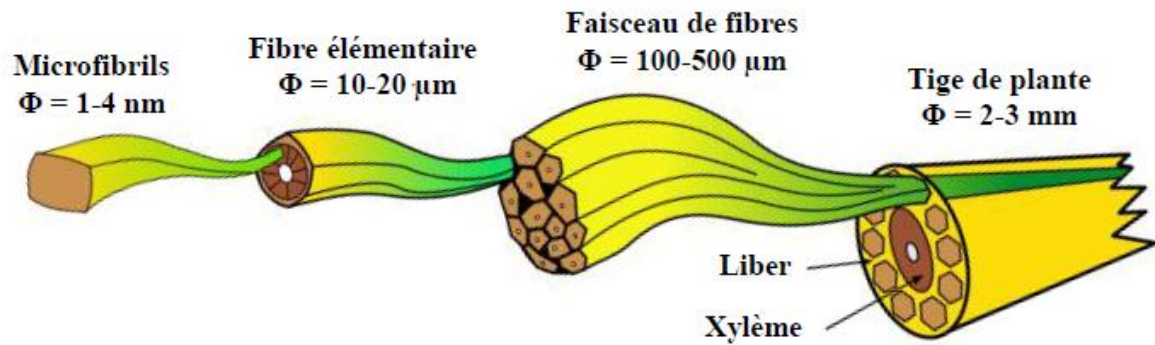


Figure I.22. De la plante à la fibre, positionnement des fibres à l'intérieur de la tige de plante

Selon la nature et le domaine d'utilisation des fibres, de différents types de traitements sont proposés : mécaniques, chimiques et biologiques.

I.2.6.1. Prétraitement

Il est indispensable d'extraire les fibres végétales de la plante afin de les exploiter comme renfort pour les matériaux composites. Avant de commencer l'extraction des fibres, un travail préliminaire s'impose afin de mieux préparer les tiges 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), les tiges contiennent 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 [41].

I.2.6.2. 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 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) [42].

Les différentes techniques d'extraction des fibres sont : le rouissage biologique, chimique et mécanique (**Figure I.23**)

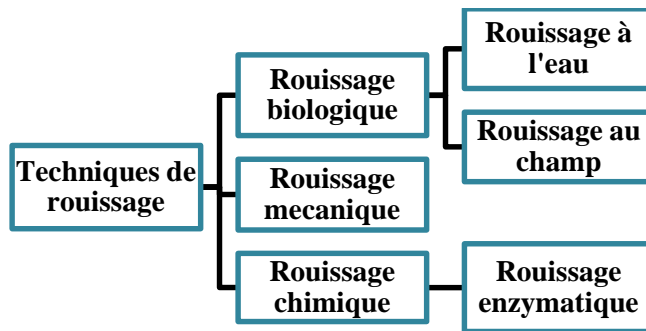


Figure I.23. Différente techniques de rouissage.

I.2.6.2.1. Rouissage biologique

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 [43,44]. On distingue deux types de rouissage biologique: rouissage au champ et rouissage à l'eau.

I.2.6.2.2. Rouissage chimique

Des solutions alcalines ou acides doux sont souvent utilisées pour le rouissage. L'introduction des enzymes accélère le processus de libération de la fibre. L'alcali le plus utilisé est la soude caustique. Les acides doux comme l'acide sulfurique et l'acide oxalique en combinaison avec un détergent sont aussi utilisés pour l'extraction des fibres. On note que la proportion des constituants de la solution de traitement détermine la qualité des fibres extraites. A titre d'exemple, le procédé Kraft (angl. Kraft pulping ou sulfate process) est utilisé pour délignifier de la matière cellulosique comme le bois. C'est une cuisson chimique de 2 heures dans une solution aqueuse (NaOH) et de sulfure de sodium (Na₂S) à la température de 170°C à 175°C [45]. Les anions d'hydroxyde (OH⁻) sulfuryl (SH⁻) dégradent la lignine, l'hémicellulose et les pectines par dissolution.

➤ **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 [46].

I.2.6.2.3. Rouissage mécanique

L'extraction mécanique consiste à passer la matière fibreuse à travers une ou plusieurs machines permettant de détruire les matières non cellulosiques et de dégrader les fibres. La

Chapitre I

matière première utilisée au cours de ce procédé, doit être sèche. Parmi les machines utilisées, on distingue les « raspadors » appelés aussi les décortiqueuses. Il s'agit de machines employées surtout dans l'extraction des fibres d'agave par une simple action de battage et de grattage. Cette technique est adoptée pour plusieurs fibres végétales telles que : les fibres d'alfa, les fibres d'agave, les fibres de bambou et les fibres de sisal [47].

I.2.7. Modification chimique des fibres végétales

L'adhésion entre les fibres et la matrice polymère est parmi les grands inconvénients des composites à fibres végétales. En effet, il y a un certain nombre de difficultés associées à l'intégration de ces fibres dans les matrices polymères, en particulier l'incompatibilité fibre/matrice. L'adhésion fibre/matrice peut être améliorée par la modification de la topologie de la surface de la fibre. De divers traitements chimiques permettent la modification de la surface des fibres. Ces traitements améliorent la mouillabilité de la fibre avec la matrice et créent un lien fort à l'interface fibre/matrice. Une bonne adhérence à l'interface contribue à son tour, à l'amélioration du transfert de charges entre les fibres et la matrice et, par conséquence, des meilleures propriétés mécaniques.

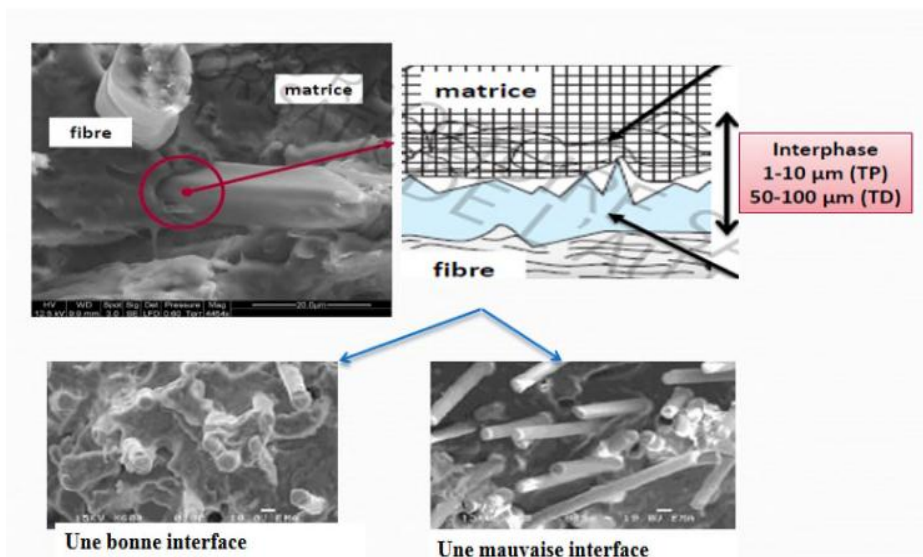


Figure I.24. Interface fibre/matrice dans un composite.

I.2.7.a. Traitement alcalin

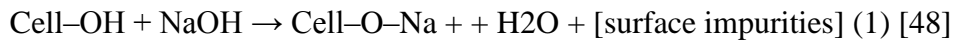
Le traitement alcalin ou mercerisations est l'un des traitements chimiques les plus utilisés pour les fibres naturelles. Il a pour effet de réduire les groupes hydrophiles (OH) et d'augmenter la rugosité de la surface de la fibre. Rugosité de la surface de la fibre. Ce traitement élimine une certaine quantité de lignine, de cire et d'huiles recouvrant la surface externe de la paroi cellulaire de la fibre.

Chapitre I

Surface externe de la paroi cellulaire de la fibre, dépolymérise la cellulose et expose les cristallites de courte longueur(1). En conséquence, davantage de molécules de cellulose sont exposées, ce qui améliore l'adhérence entre la fibre et la matrice.

L'efficacité du traitement alcalin dépend du type et de la concentration de la solution alcaline, ainsi que de la qualité de l'eau et la durée et de la température du traitement.

Le traitement alcalin Modifie la structure fine de la cellulose I native en cellulose II.



Différents traitements sont proposés dans la bibliographie.

Y. Nouar et al(2018) La farine de genêt d'Espagne a été traitée avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (NaOH) (2 % en poids) pendant 8, 24, et 48 h à température ambiante (22 °C), respectivement. Ensuite, elle a été lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'hydroxyde de sodium soit éliminé. Jusqu'à ce que l'hydroxyde de sodium soit éliminé et que le pH de l'eau de lavage soit neutre. La farine a ensuite été séchée à 60 °C jusqu'à obtention d'un poids constant. [49]

M.el hadi bourahli (2014) Les fibres de Diss sont coupées d'une longueur de 5 cm et sont mis dans une enceinte à 65% ± 2% d'humidité relative et à la température de 21 ± 1°C pendant 24 h (ASTM D1776-04). Dans un récipient de 5 litres, les fibres de Diss sont agitées mécaniquement dans une solution de soude caustique (NaOH 5%). Les durées de traitement sont 2h, 4h, 6h, 8h, 12h et 24h sous une pression atmosphérique et à une température ambiante. Ensuite les fibres de Diss sont filtrées puis lavée deux fois par de la soude 1% pour éliminer les lignines solubilisées. Puis elles sont neutralisées par une solution d'acide sulfurique puis lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à une transparence proche de l'eau de rinçage. Enfin les fibres sont séchées à la température ambiante pendant 24 h [50].

I.2.7.b.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 [51] 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 [52].

Mohammed et al. [53] ont mené une étude pour évaluer l'impact du traitement de surface des fibres de palmier à sucre sur les propriétés des composites à base de polyuréthane. La fibre a été traitée par le KMnO_4 à différentes concentrations (0,033 ; 0,066 et 0,125%) après un prétraitement par une solution de NaOH à une concentration de 6%. Les résultats ont montré que la concentration 0,125% de KMnO_4 a donné le meilleur résultat pour l'essai de traction.

I.2.7.c. Traitement au silane

La modification des fibres végétales par les silanes est une technique qui a été largement étudiée [54]. Les silanes sont des composés chimiques de formule $\text{SiH}_2\text{n}+2$, comme les alcoxydes de silicium. Ils sont de nature hydrophile avec différents groupements associés au 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.

Nakkaa S et al(2013) Le vinyltriméthoxysilane (VTMS) a été dissous dans une solution 60/40 v/v d'éthanol et d'eau, 5wt% de VTMS a été utilisé. Le pH de la solution a été ajusté à 4 avec de l'acide acétique et agité en continu pendant 15 minutes. Ensuite, les farines ont été trempées dans la solution pendant 30 minutes à température ambiante.

La farine a ensuite été séchée à 60 °C pendant 12 heures pour initier la réaction chimique entre la farine (GE) et le couplage silane. La farine (GE) a ensuite été rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée. Enfin, la farine a été séchée au four à 60 °C pendant 24 heures. [55]

I.2.7.d. Traitement L'acétylation

Est une technique d'estérification des fibres naturelles. Les fibres sont acétylées avec l'acide acétique ou l'anhydride acétique en présence ou non d'un catalyseur acide pour greffer des groupements acétyles sur la cellulose. Le groupement acétyle (CH_3CO) remplace le groupement hydroxyle (OH) hydrophile de la fibre. Ainsi, la nature hydrophile de la fibre diminue.

Abdul Khalil et Ismail [56] ont présenté un travail concernant l'effet du traitement par acétylation et par silanisation sur la dégradation biologique des composites polyester renforcés par des fibres naturelles (l'huile de palme), à un taux de 45 (% m) de fibres. Les mats de fibres ont été modifiés par acétylation ou traités avec 5 (% m) de 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane dans une solution de méthanol. Les tests ont été effectués pendant 3, 6 et 12 mois d'exposition souterraine pour évaluer l'effet des micro-organismes sur les propriétés des composites. Selon les tests effectués, la variation des

propriétés en traction dépend du traitement de la fibre. Avec les fibres non traitées, une diminution des propriétés en traction a été observée. Les composites avec les fibres ayant subi acétylation n'ont pas présenté de pertes des propriétés durant ces tests. Le traitement par le silane montre aussi une protection efficace des composites.

I.3.Fibres de Genêt d'Espagne

Le Genêt d'Espagne est originaire d'Europe, d'Afrique du Nord et d'Asie occidentale, il appartient à la famille légumineuse papilionacée. Dans cette famille, la corolle est plus nettement irrégulière; les deux pétales inférieurs sont soudés en une pièce unique dite carène qui enveloppe les étamines et le pistil. Cette carène est en partie recouverte par les pétales latéraux appelés ailes, eux-mêmes surmontés par le pétale supérieur beaucoup plus grand que les autres. L'ensemble de cette corolle présente souvent un aspect rappelant un peu celui du papillon; d'où le nom de papilionacée. Les étamines sont au nombre de dix et sont soudés par leurs filets en une bandelette qui entoure l'ovaire. L'arbuste atteint trois mètres de haut et les feuilles n'apparaissent qu'en avril au moment de la floraison. Elles disparaissent en été de telle sorte que les tiges dénudées rappellent celles des joncs [57]. Cet arbrisseau nommé par les anglophones 'Spanish broom', et est connu en Algérie sous le nom de 'Tertak'. [58]



Figure I.25. Image de la plante de Genêt d'Espagne [57].

Le Genêt d'Espagne était une plante marginale récoltée par les paysans pour leurs propres besoins en toile domestique; ils emploient ses rameaux en grise de liens et d'osier, ils en tressent des corbeilles et même des chaussures ; écorcés ils en font des cabas à presser les olives [57].

Les fibres qu'ils contiennent servaient, dans l'antiquité et servent encore aujourd'hui dans diverses régions côtières, à fabriquer des filets, des cordages à remplacer le crin dans les matelas et coussins à tisser, etc [58]. De nouvelles perspectives se sont ouvertes devant l'industrie du Genêt d'Espagne [58].

I.3.1. Composition et structure des fibres de Genêt d'Espagne

S. Bouhank [59] ont étudié la composition chimique des fibres de genêt d'Espagne. Les auteurs ont rapportés que les fibres de genêt d'Espagne sont constituées de 41% de cellulose et 34% d'hémicellulose. Les teneurs en lignine, en cires et en pectine sont d'ordre de 2,45%, 8,28 et 15%, respectivement.

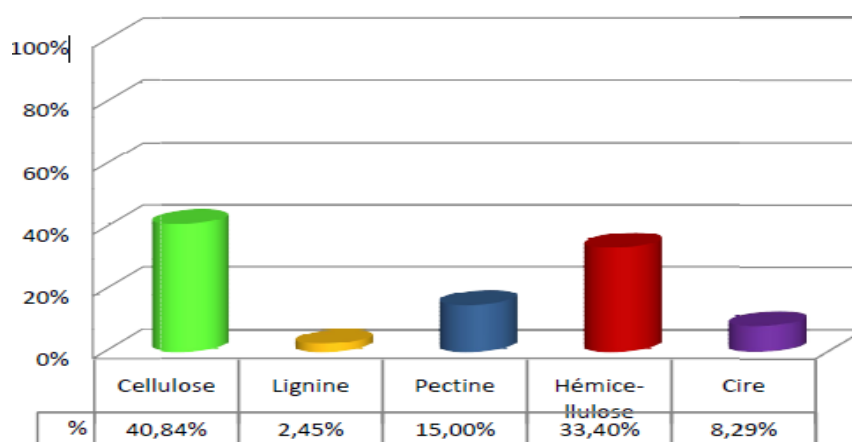


Figure I.26. Composition chimique des fibres de genêt d'Espagne [59].

I.3.2. Propriétés physico- mécaniques des fibres de genêt d'Espagne

Les propriétés physicomécaniques des fibres de genêt d'Espagne sont regroupées dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.4. Propriétés physico-mécaniques de fibres de genêt d'Espagne

Densité (g/cm ³)	Diamètre (µm)	Contrainte à la rupture	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (MPa)
1.55	45- 65	986.5	6.03	17.86

I.4. Rappels bibliographiques

Cette section résume quelques travaux antérieurs sur des matériaux composites à matrice polymères renforcés par des fibres végétales. Essentiellement, les travaux ayant utilisés le PLA et les fibres de Genêt d'Espagne.

Dans la littérature scientifique, plusieurs fibres végétales ont été étudiées pour renforcer le PLA, comme par exemple le lin, le chanvre, le coton, le bois, kénaf, le sisal, le coco, etc.

Chapitre I

Oksman et al. (2003) [60] ont étudié l'effet de l'ajout des fibres de lin dans le PP et le PLA. Une extrudeuse baxis a été utilisée pour disperser les mélanges contenant jusqu'au 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 PP et PLA a augmenté avec l'ajout de 30 (%m) de fibres de lin.

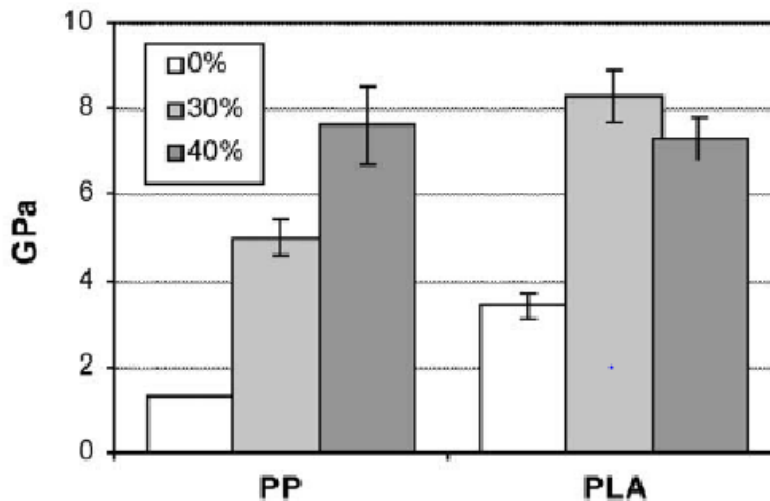


Figure I.27. Module de traction des composites PLA/lin par rapport au pp/lin.

Pan et al. [61] ont étudié l'effet de l'ajout des fibres courtes de kénaf à des teneurs de 0, 10, 20, et 30% en masse à une matrice PLLA. Les propriétés thermiques des biocomposites ont été examinées par différents techniques (DSC, ATG et microscopie optique à lumière polarisée). L'étude de la cristallisation isotherme en DSC a démontré 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. Le taux de cristallisation est supérieur à celui de la matrice pure. Pour la cinétique de cristallisation isotherme, les auteurs ont montré que le temps de demi-cristallisation diminue significativement en présence des fibres de kénaf. 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 augmente. Par contre, la quantité de résidu augmente avec l'augmentation de la teneur en fibres.

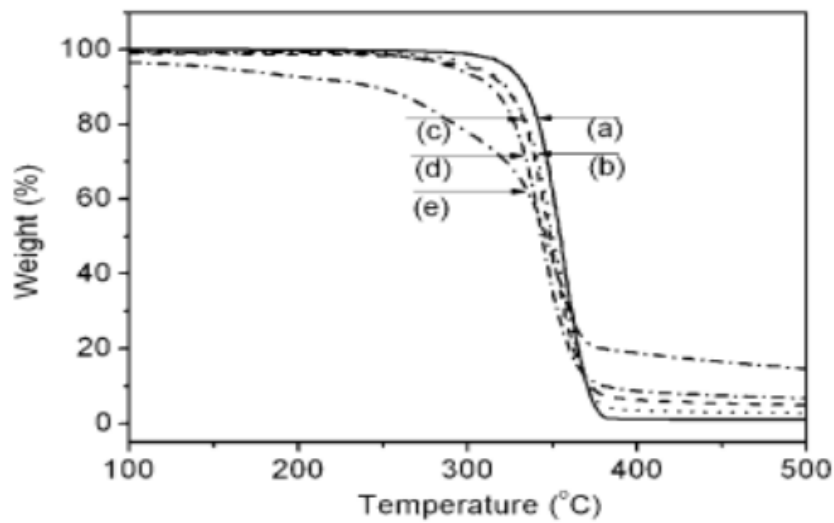


Figure I.28. Thermogrammes ATG :(a) PLLA, (b) PLLA/KF (90/10), (c) PLLA/KF (80/20) (D) PLLA/KF (70/30), and (e) KF.

Pokhriyal et al. [62] ont rapporté une étude sur les propriétés des biocomposites Polyester/fibres Ortie en fonction de taux de charges (0, 5, 10,15 et 20%). La Figure ci-dessous montre l'évolution du taux d'absorption d'eau des matériaux élaborés jusqu'à la saturation en fonction du temps. Les résultats montrent que le taux d'absorption d'eau des composites augmente avec l'augmentation du taux de fibres. Le taux de fibre accroît la cinétique ainsi que la prise de masse à saturation. L'augmentation du taux d'absorption des biocomposites est très majoritairement liée au caractère hydrophile des fibres d'ortie.

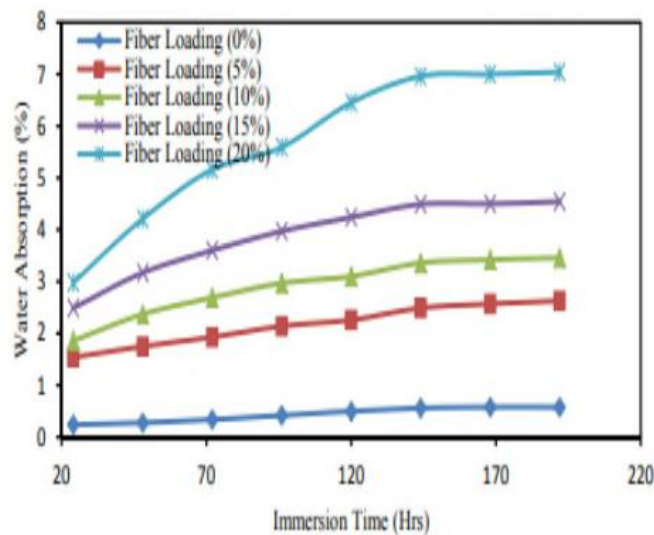


Figure I.29. Evolution du taux d'absorption d'eau des biocomposites à base de polyester/fibres d'ortie

Chapitre I

Bayerl et al. [64] ont étudié l'effet de l'ajout des fibres de lin sur la biodégradabilité des composites PLA/fibres de lin. Les résultats de ce travail ont montré que, l'ajout des fibres de lin conduit à une augmentation de la biodégradation des composites par rapport à celui de la matrice seule, où les fibres jouent le rôle des canaux qui distribuent l'eau et les microorganismes dans les composites. Le processus de la décomposition est attribué à la décomposition de la fibre par les microorganismes comme les bactéries et la dégradation par hydrolyse du PLA qui conduit à une augmentation des taux de dégradation pour les composites avec un taux de fibres élevé.

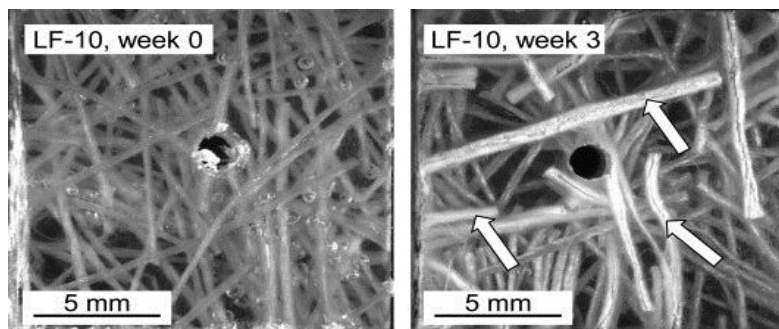


Figure I.30. Image du PLA renforcé de fibres longues avant dégradation et après 3 semaines. La matrice devient blanche (indiquée par des flèches) autour des fibres dans les échantillons compostés [66].

Navdeep Kumar et al. [64] ont étudié les propriétés des bio composites à base de PLA/fibres d'Ortie en fonction du taux de charges (0, 10, 25, et 50% en masse). D'après les auteurs, le module de Young, le module de flexion et la résistance au choc des bio composites PLA/fibres d'ortie augmentent en fonction du taux de charges présent dans les bio composites en passant de 0 à 50 % m (Tableau II.5). L'ajout de 50% en poids de fibres d'ortie au PLA a engendré une amélioration remarquable du module de Young de 2,21 à 3,34 GPa. D'autre part, la force d'impact de PLA passe de 1,95 à 28.76 KJ/m² en présence de 50 % en masse de fibres. Ceci suggère que l'addition de fibres d'ortie a provoqué une nette amélioration de la rigidité des bio composites.

Chapitre I

Tableau I.5. Propriétés mécanique de PLA/fibre d'ortie [64].

Pourcentage en poids de fibre d'ortie/PLA	Densité (Kg/m ³)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Module d'Young (%)	Résistance à la traction (MPa)	Résistance aux chocs (KJ/m ²)
0 /100	1066.84±1.03	0.83±0.21	0.83±0.21	2.21±1.89	10.51±1.89	1.95±0.02
10/90	1046±17.23	15.54±0.45	1.42±0.06	2.37±0.05	30.42±1.7	4.54±0.16
25/75	1036.7±19.21	36.7±1.3	1.8±0.08	3.11±0.05	34.7±0.93	16.54±0.42
50/50	825.59±12.79	50.82±0.82	2.45±0.1	3.34±0.04	36.89±0.98	28.76±0.77

Roberto Scaffaro et al [65] ont rapporté une étude sur des systèmes biocomposites à base de PLA et farine de Cactus. Les auteurs ont remarqué une nette amélioration des propriétés mécaniques des biocomposites PLA/OFI élaborés par rapport au PLA vierge. La rigidité du biocomposite PLA/charge a augmenté jusqu'à 135% par rapport au PLA.

On trouve dans la littérature quelques références sur les composites à matrice polymère et fibres de genêt d'Espagne

S. Nekkaa [66] ont étudié les propriétés thermiques des composites à base de PP renforcés de fibres de génie d'Espagne. Les auteurs ont rapporté que l'enthalpie de fusion augmente significativement avec l'ajout des fibres de Génie d'Espagne. Les interactions matrice/fibre pourraient provoquer un léger retard à la fois pour le phénomène de fusion ou pour la cristallisation. En outre, les auteurs ont montré que le taux de cristallinité des composites augmente par rapport au PP, et cette augmentation est proportionnelle au taux de charge.

S. Bouhank [59] a étudié des composites à base de PVC/fibres de Genêt d'Espagne. L'étude des propriétés mécaniques a montré que la résistance au choc, la contrainte et la déformation à la rupture diminuent avec l'augmentation du taux de fibres (GE), alors que le module d'élasticité croît progressivement. Par ailleurs, une certaine amélioration des propriétés mécaniques des composites après la modification des fibres a été observée. Ceci confirme une amélioration de l'adhésion entre la matrice polymérique et les fibres GE avec le traitement.

Chapitre I

D'après nos recherches bibliographiques, le potentiel de PLA comme matrice et la fibre de genêt d'Espagne comme renfort dans le domaine des composites restent encore non dévoilé.

Chapitre II
Matériaux et méthodes
expérimentales

Chapitre II

Chapitre II

Matériaux et méthodes expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de travaux de ce mémoire ainsi que la description des procédures et techniques expérimentales. Dans un premier temps, nous présentons les données techniques concernant les matériaux utilisés, le protocole d'extraction et de traitement des fibres de genêt d'Espagne, ainsi que les procédures utilisées dans l'élaboration des biocomposites. Les techniques expérimentales de caractérisation qui ont permis d'analyser les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux obtenus vont être aussi présentées.

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. Polyacide lactique (PLA)

Dans notre travail, nous avons choisi le polyacide lactique comme matrice. Le PLA utilisé est fourni sous la forme de granulés et produite par nature Work LLC sous l'appellation commerciale PLA7001D. Le polymère possède une masse molaire moyenne en poids $M=113000\text{g/mol}$ dont la structure chimique est schématisée en **(figure II.1)**



Figure II.1 : Les granulés du PLA vierge.

Chapitre II

Le (Tableau II.1) ci-dessous présente les principales caractéristiques du PLA telles qu'elles ont été données par la fiche technique fournie avec le polymère. [67]

Tableau II.1 : Propriétés physico-mécaniques et thermiques du PLA.

Propriétés	Unité
Gravité spécifique	1.24
Indice de fluidité (210°C ,2.16kg)	6g/10min
Température de transition vitreuse	50-60°C
Température de fusion	160°C
Clarté	Transparent

II.1.2. Fibres de Genêt d'Espagne :

La récolte pour la production de fibres s'effectue entre le début et la fin de fleuraison afin d'obtenir la meilleure qualité de fibre. La récolte a été faite au niveau de la région de Bejaia.

Le genêt d'Espagne c'est un arbuste atteignant environ de 3m de haut, à rameaux dressés, flexibles, cylindriques et striés, petites feuilles simples, fleurs mesurant jusqu'à 3cm de long.



Figure II.2 : Genêt d'Espagne

Chapitre II

II.1.3 Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés dans notre étude sont présentés dans le **Tableau II.2**

Tableau II.2. Produits chimiques utilisée

Produis	Formule	Pureté (%)	Densité	Masse molaire (g/mol)	Société
<u>Acide :</u>					
-Acide acétique	C ₂ H ₄ O ₂	99.7	1.05	60.05	HONYWELL
-Acide nitrique	HNO ₃	65	1.4-1.48	63.01	/
-Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	96	1.840	98.08	HONYWELL
- Acide acétique glacial	CHCOOH	99.7	1.049	60.05	LOBA CHIMIE
-Anhydride acétique	C ₄ H ₆ O ₃	98	1.081	102.08	/
<u>Basse :</u>					
-Hydroxyde de sodium	NaOH	98	2.13	40	HONYWELL
<u>Solvant :</u>					
-L'éthanol	C ₂ H ₆ O	96	46.07	/	BIOCHIMIE
-L'acétone	C ₃ H ₆ O	99.5	/	58.08	/
<u>Oxyde :</u>					
- permanganate de potassium	KMnO ₄	100.4	2.71	158.034	Prolabo chemicals
-Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	35	1.13	34	SIGMA ALDRICH

Chapitre II

II.2 Organigrammes

Partie A : Préparation et traitement des fibres GE et leur caractérisation :

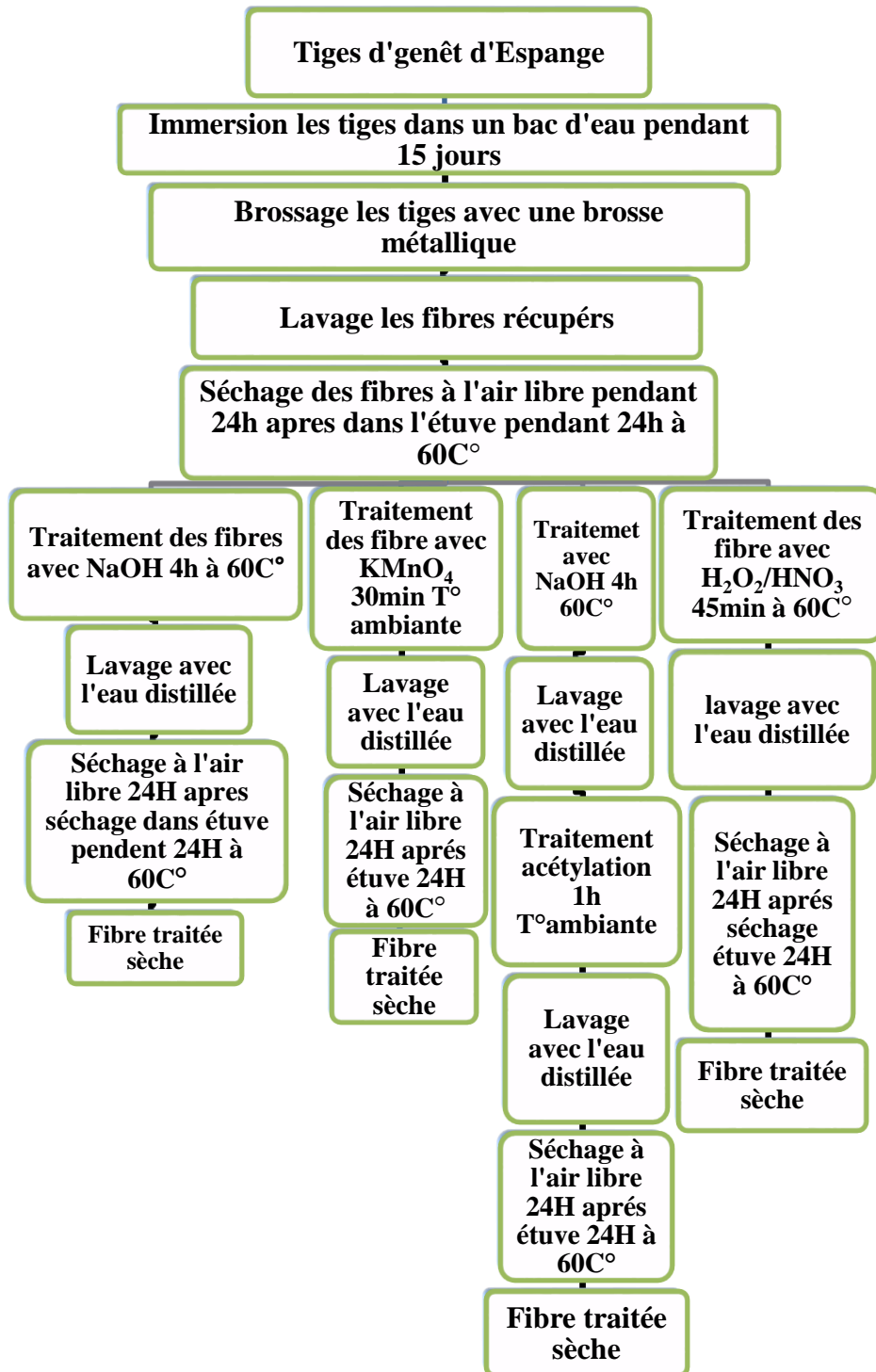


Figure II.3. Méthodes d'extraction et de traitement des fibres de Genêt d'Espagne.

Chapitre II

II.3. Extraction des fibres de Genêt d'Espagne

Les tiges de GE ont été immergées dans un bac d'eau pendant 15 jours, après le rouissage dans l'eau on brosse les tiges avec une brosse métallique, puis lavée les fibres récupérées. Enfin les fibres sont séchées à l'air libre pendant 24H et après dans l'étuve pendant aussi 24H à 60°C



Figure II.4. Illustration du protocole d'extraction des fibres de Genêt d'Espagne

II.4. Traitements des fibres de genêt d'Espagne

II.4.1. Traitement alcalin

Dans cette partie, nous avons préparé l'eau distillée dans un bécher et on le met sur la plaque chauffante et on attend que la température atteigne 60°C. La fibre obtenue a été immergée dans une solution de NaOH à une concentration de 5 (% m) pendant 4H à 60°C. Après le traitement, un lavage de la fibre par l'eau de robinet a été effectué plusieurs fois. Les traces de NaOH sont neutralisées par quelques gouttes de la solution aqueuse à 2% d'acide acétique glacial, ensuite la fibre est rincée plusieurs fois par l'eau distillée jusqu'à attendre un pH neutre (pH=7). Enfin, la fibre a été séchée à l'air libre pendant 48 heures, puis dans une étuve à 60°C pendant 24 H.



Chapitre II

Figure II.5. Les étapes du traitement avec NaOH.

II.4.2. Traitement par H_2O_2/HNO_3

Une partie des fibres obtenues par prétraitement a été immergée dans une solution H_2O_2/HNO_3 contenant 300ml de H_2O_2 et 150ml de HNO_3 , ensuite la solution est agitée pendant 30 à 60°C. Puis un lavage des fibres par l'eau distillée a été effectué plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. Après un séchage à l'air libre pendant 24h, les fibres traitées sont étuvées à 60°C pendant 24h.

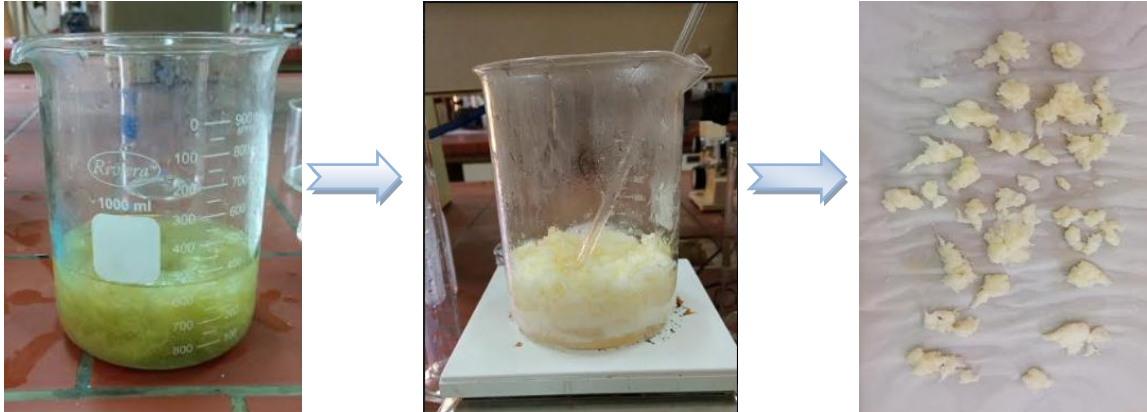


Figure II.6. Les étapes de traitement H_2O_2/HNO_3 .

II.4.3. Traitement aux permanganates ($KMnO_4$)

Dans ce troisième traitement, nous allons faire dissoudre 0.5 (% m) de permanganate de potassium dans une solution de 400ml d'acétone à la température ambiante pendant 30 min. Après la filtration, les fibres traitées sont lavées avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à un pH=7. Enfin, les fibres séchées à l'air libre puis dans l'étuve pendant 24h à 60°C.



Figure II.7. Etapes de traitement aux permanganates ($KMnO_4$)

II.4.4. Traitement d'acétylation

Dans un premier lieu les fibres traitées avec NaOH sont immergées dans une solution contenant 400 ml d'acide acétique pendant 1h à la température ambiante. Ensuite, les fibres

Chapitre II

sont plongées pendant 1h30 à $T= 50^{\circ}\text{C}$ dans une deuxième solution contenant d'anhydride acétique (300ml) (en présence de quelques goûtes d'acide sulfurique). Les fibres récupérées sont plongés directement dans l'acétone pour stopper la réaction. Plusieurs lavages avec l'eau distillait sont effectués jusqu'à avoir un $\text{PH}=7$. Après un séchage à l'air libre pendant 24h, les fibres traitées sont étuvées à 60°C pendant 24h.



Figure II.8. Etapes de traitement d'acétylation.

Chapitre II

II.5. Mise en œuvre des bio composites PLA/ fibres de genêt d'Espagne

Partie B : Préparation des biocomposites et leurs caractérisations.

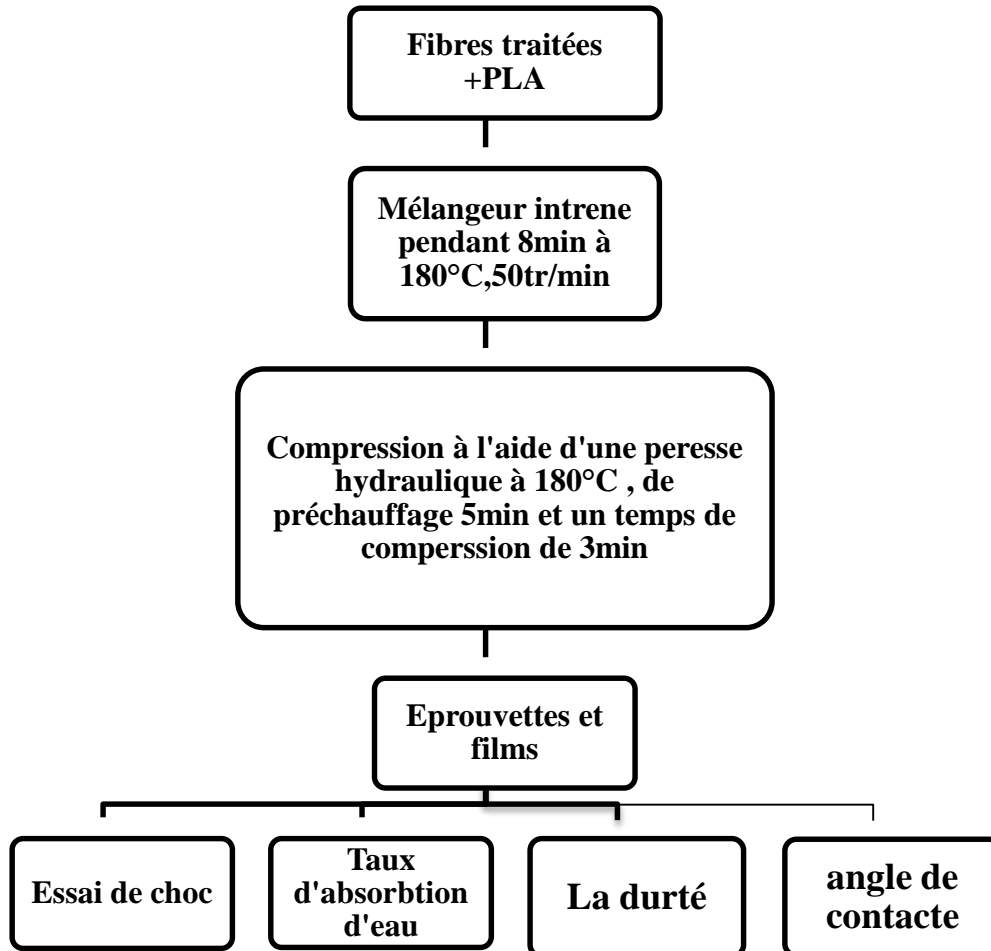


Figure II.9.préparation et caractérisation des composites PLA/ GE

Chapitre II

II.5.1. Mise en œuvre de PLA et des biocomposites PLA/fibres de GE

Les granulés de PLA et les fibres de genêt d'Espagne sont préalablement étuvés pendant 24 heures à 70°C afin de diminuer au maximum le taux d'humidité. Les fibres séchées et le PLA sont ensuite pesés préalablement selon les compositions massiques présentées en Tableau II.3 puis, mélangés manuellement avant d'être incorporés dans le mélangeur interne. La chambre et les pales du mélangeur sont mises en rotation. Une fois le mélange terminé, la chambre est ouverte et la matière est récupérée à l'état fondu à l'aide de spatules avant de la refroidir à température ambiante. Le mélange est broyé. Pour éviter toute contamination, la chambre et les rotors sont nettoyés avant de préparer de nouveaux échantillons. Les différents paramètres ajustables sont la température de la chambre, la vitesse de rotation des rotors et le temps de mélange qui sont fixés comme suit : 180°C, 50 tr/min et 8 min, respectivement. La technique de mise en forme par compression a été employée afin d'obtenir des disques, des éprouvettes, des barreaux.

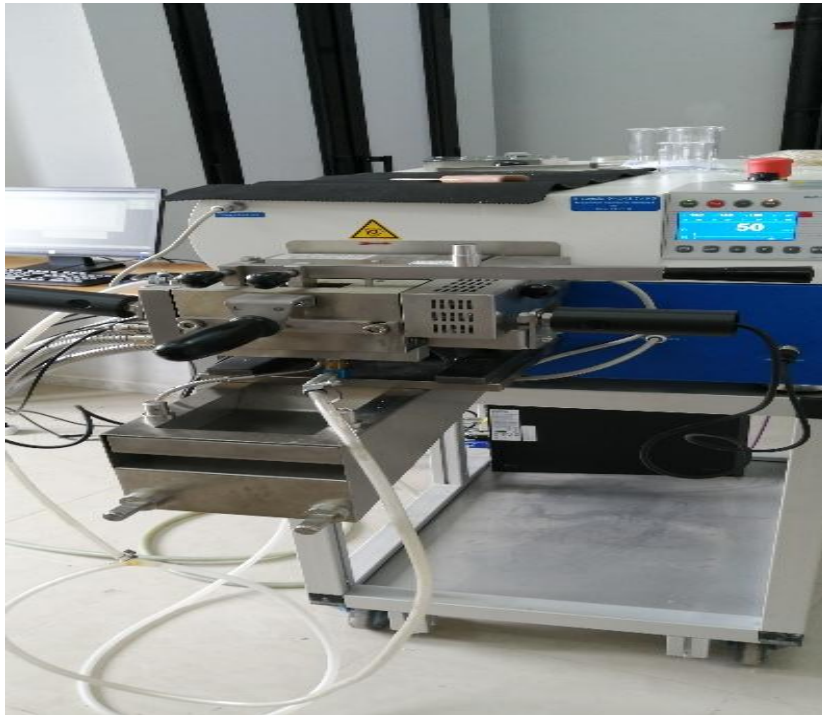


Figure II.10. Mélangeur interne de type Brabender

Chapitre II

Tableau II.3. Formulation élaborées

Formulation	Pourcentage
PLA	100
PLA/GE brute	80/20
PLA/T-NaOH	80/20
PLA/T-Hydrolyse	80/20
PLA/T-KMnO4	80/20
PLA/T-Acétylation	80/20

II.5.2. Presse hydraulique

La technique de mise en forme par compression a été employée afin d'obtenir des haltères, des barreaux et des films. La presse hydraulique utilisée est de marque « Carver-Model 3856CE » constituée d'un vérin hydraulique et de deux plateaux chauffants comme illustré en (Figure II.11).

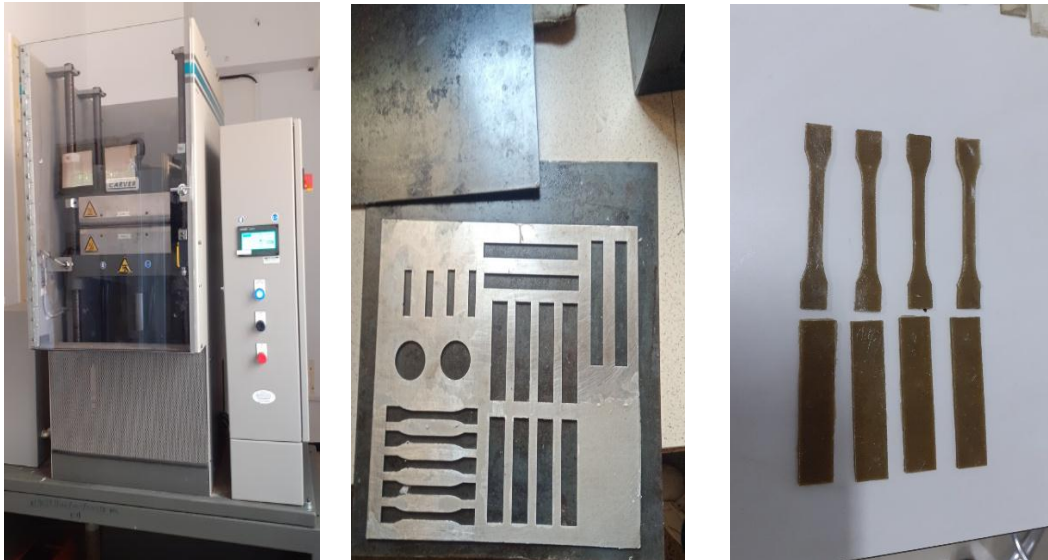


Figure II.11. Préparation des haltères à l'aide d'une presse hydraulique.

II.6. Techniques de caractérisation

II.6.1. Détermination le taux d'humidité

Le taux d'humidité des fibres végétales est une caractéristique importante à prendre en compte puisqu'il peut modifier les propriétés mécaniques et physiques de la fibre ainsi que sur l'adhésion à l'interface du composite. Et il est l'un des paramètres le plus simple à déterminer. [68].

Les fibres traitées et non traitées de (GE) dont la masse de 5g ont été laissées à l'air libre pendant 48h, après les deux jours on les met dans l'étuve à la température de 105°C jusqu'à avoir une masse constante (0% d'humidité). Enfin, les fibres ont été mises dans la balance dont le but, de déterminer le taux d'humidité selon la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{(M_{\text{humide}} - M_{\text{seche}})}{M_{\text{seche}}}$$

II.6.2. Détermination la densité de la fibre

Pour déterminer la densité, nous avons utilisé un pycnomètre 10ml et une balance analytique de 0.0001 de précision (**Figure II.12**). L'éthanol est utilisé comme un solvant. Ce dernier a une masse volumique de 0.79g/cm³.

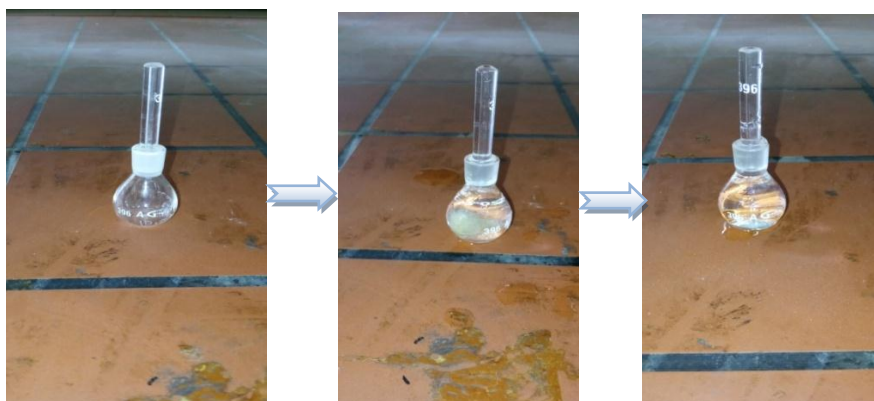


Figure II.12. Étapes pour déterminer de la densité.

Pour mesurer la densité de différentes fibres de (GE), nous avons utilisé un pycnomètre de 10ml comme solution solvant, nous avons utilisé l'éthanol selon le protocole suivant :

Chapitre II

$$\text{Avec : } d = \frac{(m_2 - m_0)}{(m_1 - m_0) - (m_3 - m_2)}$$

ρ : La masse volumique de l'éthanol qui vaut 0.79g/cm^3 .

m_0 : masse de pycnomètre de 10ml vide.

m_2 : masse de pycnomètre contenant la fibre de (GE).

m_3 : masse de pycnomètre contenant de la fibre de (GE) et rempli jusqu'au trait de jauge par éthanol.

m_1 : masse de pycnomètre rempli seulement avec éthanol jusqu'au trait de jauge.

II.6.3. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique est utilisée pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques et donc c'est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes. L'appareil utilisé est un spectromètre Thermo scientifique de type IS50-FT-IR en mode ATR. Les spectres infrarouges ont été enregistrés en mode absorbance dans un domaine de fréquences allant de 4000cm^{-1} et 400cm^{-1} par simple réflexion interne à partir de l'échantillon directement déposé et pressé sur la surface d'un cristal hémisphérique de silicium.

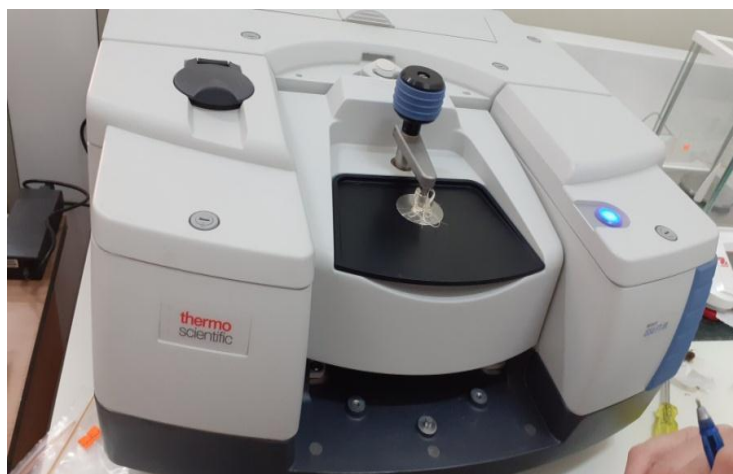


Figure II.13. Image du spectromètre IRTF utilisé.

II.6.4. Diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique d'analyse qui permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins.

Elle permet de déterminer des paramètres aussi importants que la conformation cristalline de la chaîne, le taux de cristallinité, et avoir une estimation sur la taille des particules ou des grains [69]

Chapitre II

Nos analyses de diffraction des rayons X de nos échantillons ont été effectuées sur un diffractomètre de type Empyrean (figure II.10). Le faisceau incident monochromatique est centré sur la raie $K\alpha_1$ du cuivre (longueur d'onde du rayonnement incident $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$). L'intensité présente est enregistrée en fonction de l'angle de diffraction 2θ compris entre 5° et 60° .

De nombreuses études citent la méthode de Ségal afin d'estimer l'indice de cristallinité des fibres naturelles cet indice peut être estimé à partir des valeurs des intensités de diffraction de la structure cristalline et celles de la structure amorphe, en utilisant des raies 002 (I_{002}) et 110 (I_{AM}). I_{002} représente à la fois le matériau amorphe et cristallin alors qu' I_{AM} représente seulement la partie amorphe [70]

$$\text{Avec : } I_{\text{cristallinité}} = \frac{I_{002} - I_{AM}}{I_{002}} \times 100$$

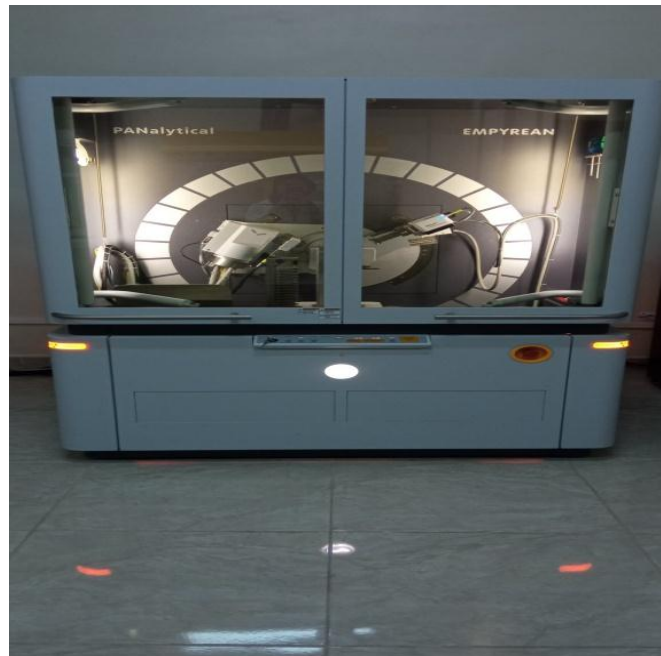


Figure II.14. Illustration d'un diffractomètre de type Empyrean.

II.6.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant de mesurer la quantité et la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle permet d'évaluer toute perte de masse ou des variations de phase lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde.

Les analyses thermogravimétriques sur nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un appareil de marque (Perkin Elmer, Waltham), pour un intervalle de température compris entre 25°C et 600°C et une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figure II.15. Appareil de la thermogravimétrie (ATG).

II.6.6.Essai de choc (Izod)

Le test a été réalisé en employant un appareil de marque JINAN TESTING EQUIPMENT comprenant essentiellement un pendule lourd qui comporte un marteau de 7.5Kg suspendu à son extrémité libre. L'appareil est également équipé d'un onglet incliné à 150° et d'un cadran qui permet d'indiquer l'énergie absorbée lors de l'impact. L'éprouvette sans entaille a été préparé selon les dimensions (63*12.7*2) mm³ et était fermement encastrée verticalement entre deux mâchoires. Elle était percuté à son extrémité opposée. La résistance aux chocs des éprouvettes était ensuite exprimée en utilisant la relation appropriée

$$a_n = (A_n / b * h) \times 100 \text{ (KJ / m}^2\text{)}$$

- **a_n** : la résilience pour éprouvette sans entaille (kJ/m²) ;
- **A_n** : l'énergie cinétique absorbée par l'éprouvette sans entaille au moment de l'impact (KJ) ;
- **b** : la largeur de l'éprouvette mesurée au centre de celle-ci en (m) ;
- **h** : l'épaisseur de l'éprouvette en (m)



Figure II.16. Appareil de choc

II.6.7. Taux absorption d'eau

La méthode utilisée consiste à suivre l'évolution de la masse des échantillons au cours de temps, mesurée à l'intervalle régulier sur une période de quelques jours. Une balance d'une précision de $\pm 0,0001\text{g}$ est utilisée pour ces mesures nécessaires au calcul de la teneur en eau. Ensuite, les éprouvettes ont été immergées dans des béciers rempli avec l'eau distillée à la température ambiante. Au moment de la mesure de la masse, les éprouvettes sont sorties du bain et légèrement essuyés à l'aide d'un papier absorbant pour éliminer la pellicule d'eau présente en surface. Les échantillons sont alors pesés (masse m_e) et à nouveau immergés. Après différentes durées d'immersion, les caractéristiques liées à l'absorption d'eau des composites sont déterminées par le pourcentage en masse d'eau absorbée défini par :

$$W_A(\%) = ((m_e - m_0) / m_0) * 100$$

W_A : Absorption d'eau (%)

m_e : masse l'échantillon à l' instant t après immersion (g)

m_0 : masse initiale de l'échantillon (g)



Chapitre II

Figure II.17 Etapes pour déterminer le taux d'absorption d'eau.

II.6.8. Mesure de la dureté (Shore D)

Chaque éprouvette a été placée sur une surface rigide, horizontale et plane. On a tenu le duromètre en position verticale, la pointe étant à au moins de 10 mm du bord de l'éprouvette. On a appliqué le pied presseur sur l'éprouvette aussi rapidement que possible, sans choc. Le pied restant parallèle à la surface de l'éprouvette. Une pression juste suffisante a été appliquée pour obtenir un contact étroit entre le pied presseur et l'éprouvette. Les mesures de dureté ont été effectuées en 10 essais différents de l'éprouvette, on calculant la valeur moyenne.



Figure II.18. Duromètre Shore D.

II.6.9. Angle contact

L'angle de contact représente l'aptitude d'un liquide à s'étaler par mouillabilité sur une surface. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide et leurs composantes polaire et apolaire, ce qui permet de déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Les angles de contact sont mesurés avec un appareil équipé d'une caméra vidéo, d'une dépose de goutte d'eau sur la surface à analyser et d'un logiciel d'exploitation. La photographie de la goutte est prise quelques secondes après son dépôt. Les mesures ont été

Chapitre II

obtenues par la répétition en plusieurs fois pour chaque couple eau/échantillon.

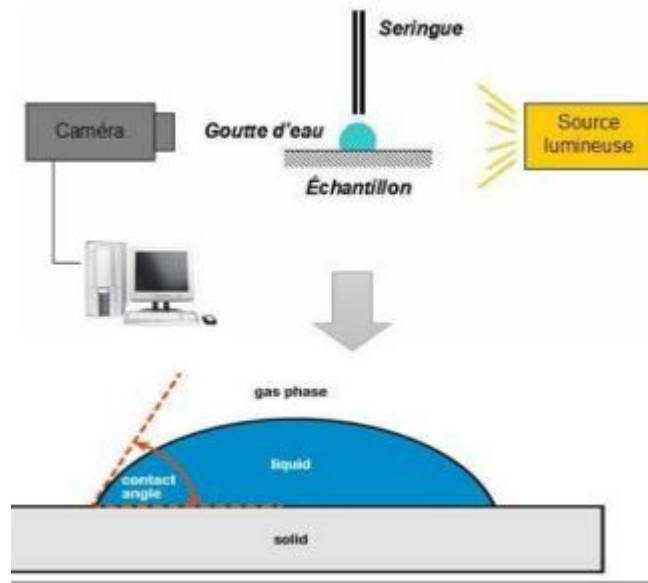


Figure II.19. Principe de la mesure d'angle de contact.

Chapitre III
Résultats et discussions

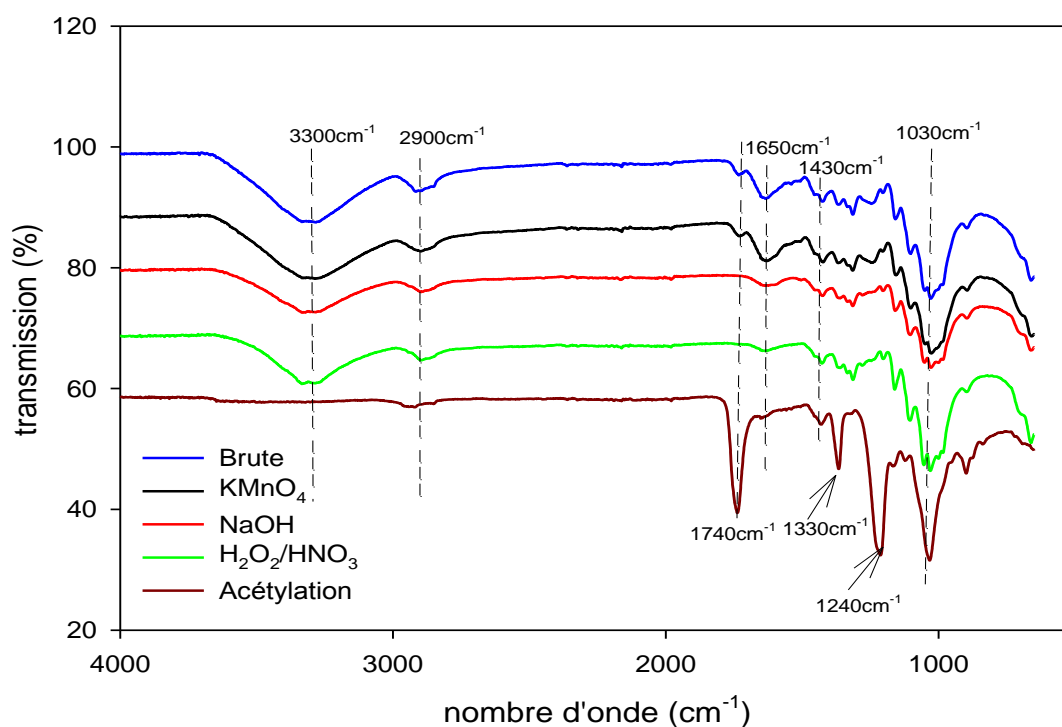
Résultats et discussions

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus lors de notre travail sur les fibres de genêt d'Espagne et les matériaux composites à base de PLA chargés à 20 % massique en fibres de GE préparés par voie fondue. Dans un premier temps nous allons procéder à la caractérisation des fibres de genêt d'Espagne et voir les effets des traitements chimiques utilisés. Ensuite, on procédera à la caractérisation du PLA et des biocomposites PLA/fibres afin d'étudier l'effet de l'ajout des fibres de genêt d'Espagne traitées et non traitées sur les propriétés physicochimiques et mécaniques du PLA.

III.1. Caractérisation des fibres de genêt d'Espagne

III.1. Analyse par IR-TF

Les analyses IRTF sont réalisées pour étudier l'effet des traitements utilisés sur la structure chimique des fibres de Genêt d'Espagne. La **Figure III.1** montre les spectres IR-TF des fibres de Genêt d'Espagne traitées et fibres de Genêt d'Espagne non traitées.



Chapitre III

Figure III.1. Spectres IRTF des fibres de genêt d'Espagne traités et non traités

L'effet des différents traitements effectués sur la fibre de genêt d'Espagne a été étudié par spectroscopie ATR-IR. En comparant leurs spectres IRTF avant et après chaque traitement. Les spectres IRTF obtenus ont montré :

- Une bande large 3300 cm^{-1} correspondant aux groupes hydroxyles (OH), pouvant être associés à la cellulose, l'hémicellulose et à l'eau absorbée sur la fibre GE.
- On a également observé une bande à 2900 cm^{-1} associée aux vibrations d'élongation des groupes (CH_2) de la cellulose et de la lignine.
- Un pic à 1740 cm^{-1} a été identifié comme étant associé à la vibration d'élongation des groupes carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) des esters ou des groupes acétyles des substances d'hémicelluloses, de pectines et des cires présentes dans la fibre de genêt d'Espagne.
- La présence d'eau absorbée a également été observée à 1650 cm^{-1} , due à la flexion du groupe H-O-H de l'eau absorbée dans la cellulose.
- Le pic à 1430 cm^{-1} traduit l'élongation symétrique des liaisons ($\text{C}=\text{C}$) du cycle aromatique présent dans la lignine.
- Ensuite le pic 1330 cm^{-1} représente la déformation dans le plan des groupes (CH_2) de polysaccharides.
- Le pic situé 1240 cm^{-1} et 1030 cm^{-1} est caractéristiques des correspond aux vibrations d'élongation des groupes ($\text{C}-\text{O}$) des groupes acétyles contenus dans la lignine. La cellulose et des alcools de la lignine et de la cire.
- Enfin le pic de 900 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation ($\text{C}-\text{H}$) de la cellulose.

Après les traitements de la surface des fibres de GE par le traitement alcalin, hydrolyse et KMnO_4 . On observe une diminution de l'intensité du pic situé à 3300 cm^{-1} , en raison de la diminution des groupes hydroxyle contenus dans la fibre, et la diminution et plus prononcée dans le cas de traitement alcalin. De même, on remarque que l'intensité du pic situé autour de 2900 cm^{-1} a été réduite, en raison de la diminution des groupes alkyle ($\text{C}-\text{H}$) de la cellulose. D'autre part, on remarque la disparition des bandes caractéristiques aux alentours de 1731 cm^{-1} et 1244 cm^{-1} avec les traitements alcalin et l'hydrolyse, ce qui prouve l'élimination partielle des composants non cellulosique, tels que : l'hémicellulose et la lignine. Ces résultats sont en

Chapitre III

accord avec celles trouvées dans la littérature [59-71]. Par ailleurs, l'acétylation entraîne un changement de la structure chimique des fibres causé par la substitution des groupements hydroxyles par des groupements, acétyles. La présence de ces nouveaux groupements a été confirmée par la FTIR. La bande de vibration O-H à les environs de 3300 cm^{-1} disparaît, ce qui prouve que les groupes hydroxyles des fibres ont été remplacés par des groupes acétyles. Cependant, nous avons également remarqué la présence de trois bandes supplémentaires typiques du groupe acétyle. Une absorption intense vers 1740 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement des liaisons des groupes esters ($\text{C}=\text{O}$). Ainsi, que deux autres bandes situées à 1330 cm^{-1} et 1240 cm^{-1} résultants de la déformation de la liaison C-H dans l'entité $-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ et l'élongation du C-O de l'acétyle. Ceci est en accord avec les travaux **Meriem El Boustani et al. [72]**.

III.2 Densité des fibres de genêt d'Espagne

L'effet du traitement de la fibre de genêt d'Espagne sur la densité est représenté dans la **Figure III.2**

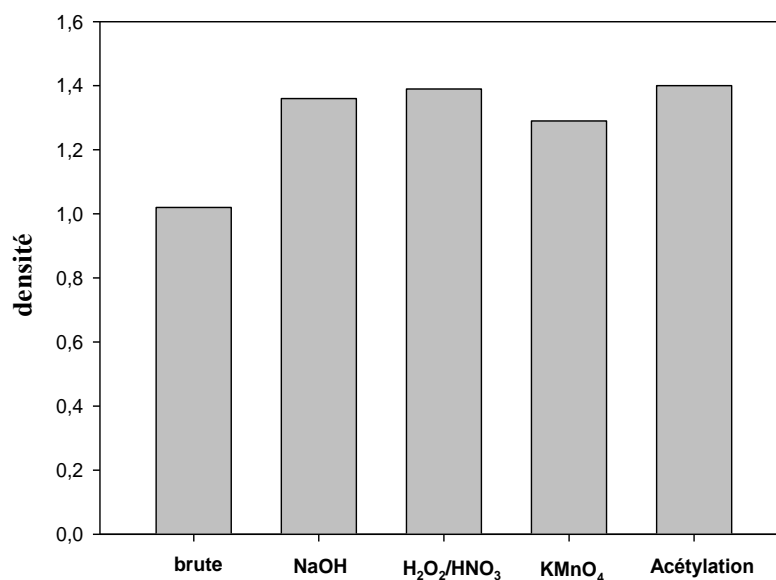


Figure III.2. Variation de la densité des fibres de genêt d'Espagne

D'après les résultats obtenus, on observe une augmentation de la densité des fibres traitées par rapport à la fibre non traitée. Ceci est dû à l'effet des traitements chimiques qui

Chapitre III

permet d'éliminer les constituants pariétaux tels que les lignines, les pectines et les substances cireuses qui recouvrent la surface externe de la paroi cellulaire de la fibre. Ceci permet un rapprochement des micros fibrilles de cellulose conduisant à une meilleure compacité et à une augmentation de la densité.

III.3 Taux d'humidité

Le taux d'humidité est un paramètre primordial pour l'élaboration des composites.

La **Figure III.3** illustre les variations du taux d'humidité de la fibre de GE traitées et non traitées.

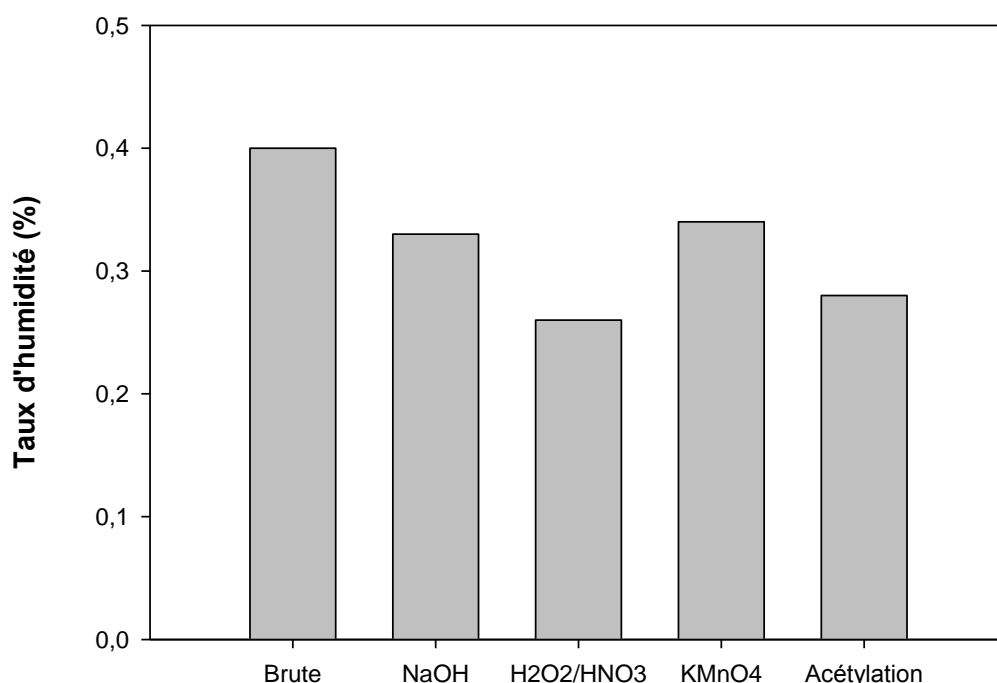


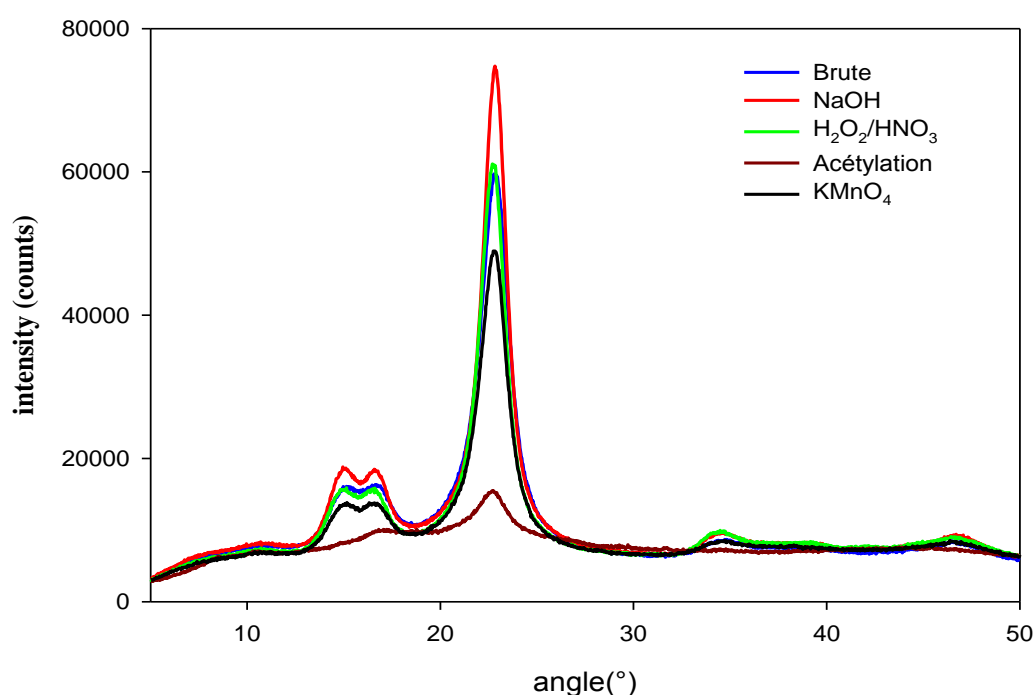
Figure III.3 : Variation du taux d'humidité des fibres de genêt d'Espagne

Le taux d'absorption d'humidité des fibres de genêt d'Espagne traitées chimiquement était inférieur par rapport aux des fibres non traitées, ceci peut être expliqué par le changement dans la composition des fibres, à savoir l'élimination partielle des hémicellulose et de lignine.

D'après les résultats obtenus, on remarque aussi que les traitements chimiques utilisés dans cette étude ont un effet sur l'hydrophilie des fibres, une diminution de l'absorption d'humidité est clairement visible après les traitements, en particulier pour les fibres traitées par H₂O₂/HNO₃ et acétylation, qui absorbent peu d'humidité par rapport aux autres fibres.

III.4. Analyse des fibres de Genêt d'Espagne par la diffraction des rayons X (DRX)

La (Figure III.4) représente les diffractogrammes de rayons X (DRX) des fibres de Genêt d'Espagne non traitées et traitées.



.Figure III.4. Diffractogrammes RX des fibres de GE non traitées et traitées.

D'après la figure III.4, les fibres de genêt d'Espagne sont identifiées par trois pics, ce qui explique que les fibres avaient une structure semi-cristalline. Les pics situés aux angles $2\theta = 18^\circ$, $2\theta = 22^\circ$ et $2\theta = 35^\circ$ correspondent aux plans cristallographiques (110), (002) et (004), respectivement, et sont attribués à la structure cristalline de la cellulose I. Après le traitement de surface des fibres. On observe, l'augmentation de l'intensité des pics, ce qui indique qu'une quantité importante de la partie amorphe recouvrant les fibres a été éliminée. Ce qui conduit à l'augmentation de l'indice de cristallinité des fibres traitées à l'alcalin et l'hydrolyse (Tableau III.1). En revanche, pour les fibres traitées par permanganate de potassium et

Chapitre III

acétylation, les résultats ont montré une diminution de taux de cristallinité. Cette diminution de cristallinité est probablement attribuée à la dégradation et la décristallisation partielle de la cellulose. En effet, ces traitements ont fortement contribué à l'élimination de matériaux non cristallins tels que l'hémicellulose et la lignine, comme observé dans les spectres IRTF également et donc de fournir une meilleure structure cristalline des fibres et de permettre une structure plus cristalline surtout avec les traitées à l'alcalin. Ces résultats s'accordent avec ceux présentés par **M. El Boustani et al.** [72].

Tableau III.1. Valeurs de l'indice de cristallinité de la fibre de GE traitée et non traitée

Traitement	I ₀₀₂	I _{am}	I _c (%)
GE-Brute	59331.1	10965.3	81.51
GE-T-NaOH	73226.1	11131.8	84.79
GE-T-H ₂ O ₂	60160.9	9740.33	83.8
GE-T-KMnO ₄	47455	9775	79.4
GE-T-Acétylation	15043.2	9490.26	36.1

III.5 Analyses thermogravimétriques ATG

L'analyse thermogravimétrique des fibres GE traitées et non traitée est illustrée sur les **Figures III.5** et **Figure III.6**. Les données correspondantes sont également présentent dans le **Tableau III.2**.

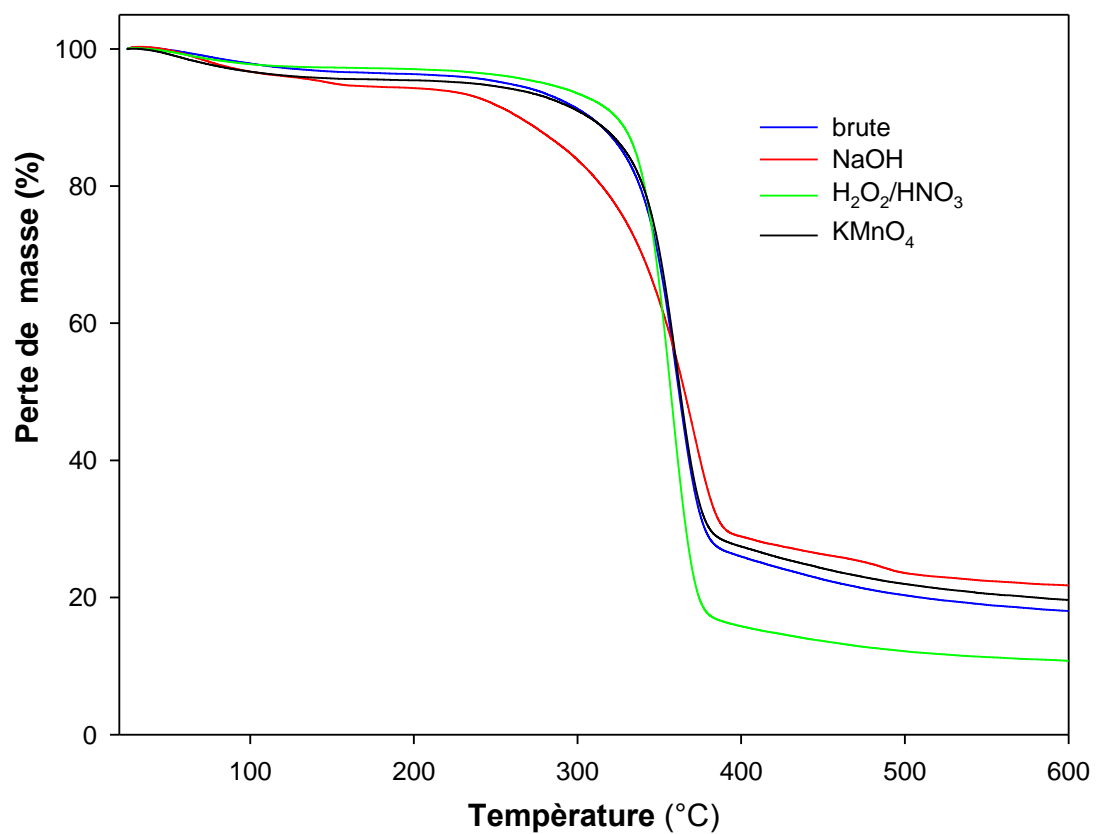


Figure III.5. Thermogrammes ATG des fibres de GE traitées et non traitées.

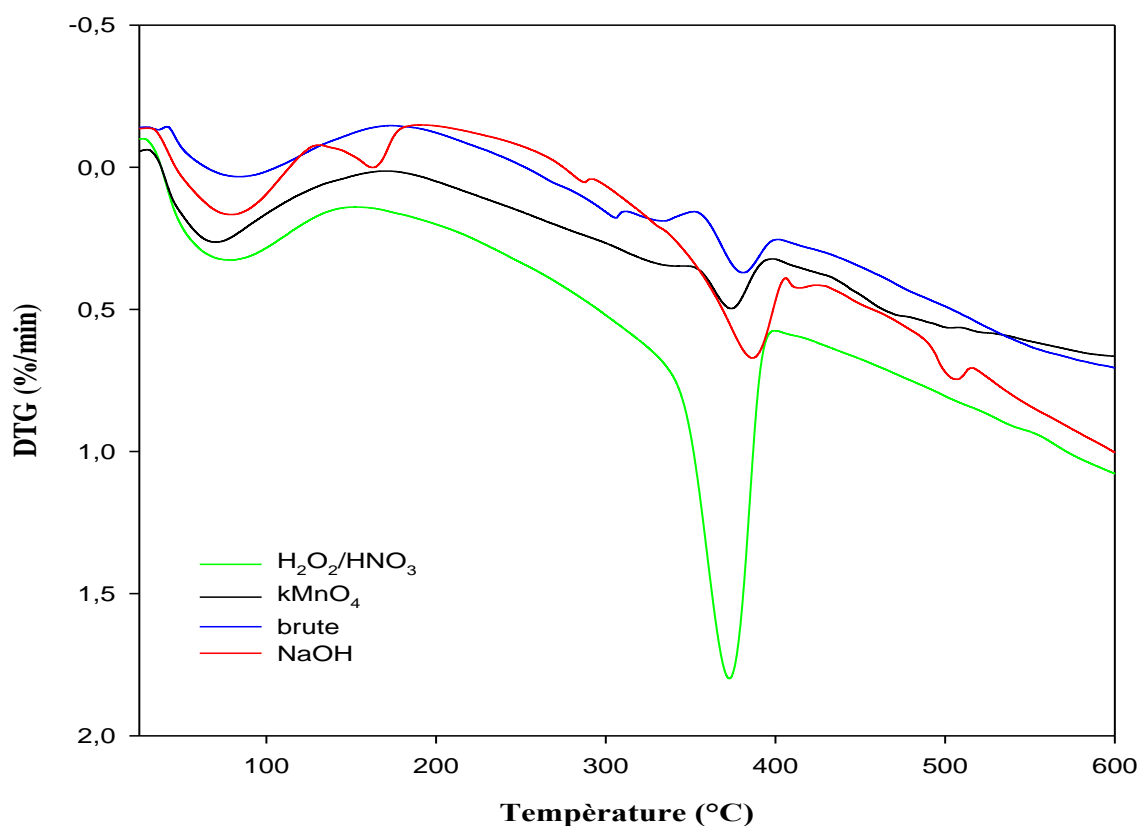


Figure III.6. Thermogrammes DTG des fibres de GE traitée et non traitée.

D'après les figures précédentes, on observe des courbes de trois stades de dégradation, le premier stade se produit entre 30 à 100°C est dû à l'évaporation de l'eau absorbée par la fibre, cette étape ne correspond pas une forte diminution de la perte de masse de l'échantillon (5%). Le deuxième stade compris entre 230°C et 375°C, correspond à la température de début de décomposition des hémicelluloses et des liaisons glycosides présentes dans la cellulose, qui correspond à la perte de masse des échantillons à 50%. Dans le troisième stade situé entre 375 et 530°C, on trouve la dégradation thermique de la lignine qui est considérée comme le constituant le plus stable thermiquement par rapport aux autres constituants des fibres végétales. Ces résultats sont en accord avec ceux présentés par **El-Sabbagh et al. [73]**.

Chapitre III

Tableau III.2 : Résultats des propriétés thermiques déterminées par ATG

Traitement	T _{dégradation 5%} (°C)	T _{dégradation 10%} (°C)	T _{dégradation 50%} (°C)	Résidu (%)
Brute	227	309	362	18
NaOH	250	265	366	21
H ₂ O ₂ /HNO ₃	280	322	356	11
KMnO ₄	235	306	362	19

D'après les valeurs du **Tableau III.2**. En comparant la stabilité thermique des fibres de genêt d'Espagne traitées et non traitées, on observe une nette tendance liée à l'amélioration de la stabilité thermique, ainsi que toutes les fibres traitées ont affiché une température de début de dégradation plus élevée que les fibres non traitées. Les fibres traitées avec NaOH qui dissous les hémicelluloses et pectines qui sont moins stable thermiquement relativement aux lignines et à la cellulose, le traitement par KMnO₄ et l'hydrolyse ont également augmenté la température de début de dégradation qui peut aussi provoquer la dissolution partielle de l'hémicelluloses, des cires et des pectines et les impuretés à la surface de la fibre, ce qui a été démontré par les résultats de l'IRTF, il s'ensuit une amélioration de la stabilité thermique. Ces résultats s'accordent avec ceux trouvés par **Lu et al. [74]**.

III.2. Caractérisation des biocomposites PLA et fibres de genêt d'Espagne

III.2.1. Résistance aux chocs

La Figure III.7 regroupe les résultats du test de choc des composites PLA et fibres de genêt d'Espagne traitées et non traitées

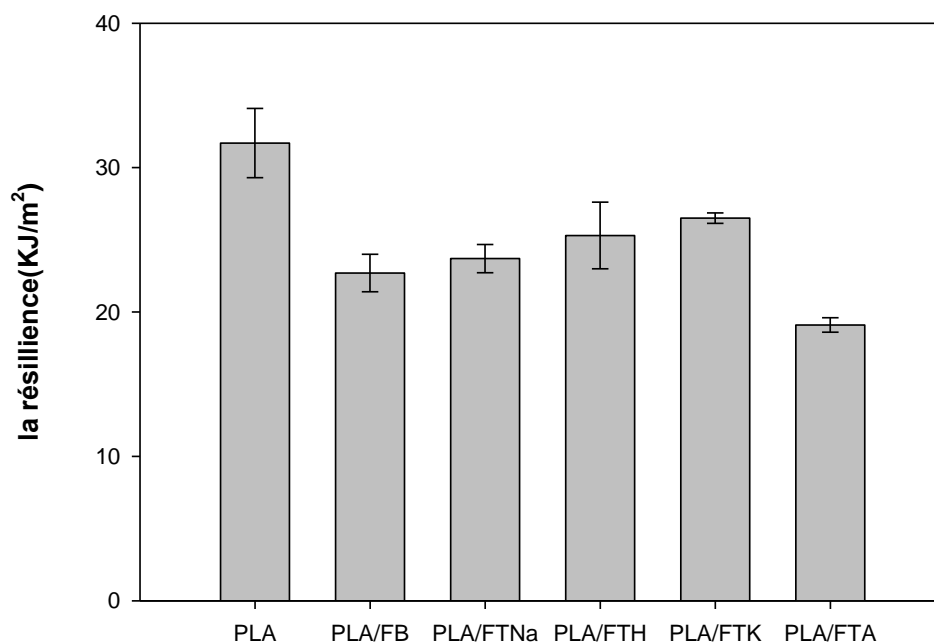


Figure III.7. Variation de la résilience des bio composite PLA/GE traitée et non traitée.

La résistance aux chocs dépend de divers facteurs comme de l'adhésion interfaciale entre les fibres et la matrice, la ténacité de la matrice et de la fibre, défauts aux interfaces fibre-matrice, morphologie cristalline, etc.

D'après les résultats présentés en figure III.7, on remarque que l'incorporation des fibres de Genêt d'Espagne traités et non traités dans la matrice PLA a conduit à une diminution de la résistance au choc des biocomposites par rapport au PLA vierge. Ce résultat peut être attribué aux fibres de GE qui ont une rigidité supérieure à celle du PLA. Ces résultats s'accordent avec ceux rapportés par **Petchwattana et al. [75]**.

En outre, le PLA vierge est beaucoup plus tenace que les composites élaborés. En présence de fibres végétales, la matrice PLA perd de sa ductilité et le matériau devient plus fragile. Cette baisse de la résistance aux chocs dans les composites à matrice PLA était

Chapitre III

prévisible en raison de l'augmentation de rigidité du système, qui facilitent la formation et la propagation des fissures, comme cela a été rapporté dans la littérature [75]. On constate aussi, que le traitement chimique des fibres a amélioré la résilience du matériau. Il faut noter que la résistance au choc est très influencée par l'interface fibre-matrice. L'interface entre la fibre traitée et la matrice peut absorber une énergie au choc importante par rapport à l'interface polymère-fibre non traitée.

III.2.2. Test de dureté

Les résultats du test de dureté Shore D pour le PLA, ainsi que pour les biocomposites PLA/fibres de Genêt d'Espagne traités et non traités, sont présentés dans la figure III.8.

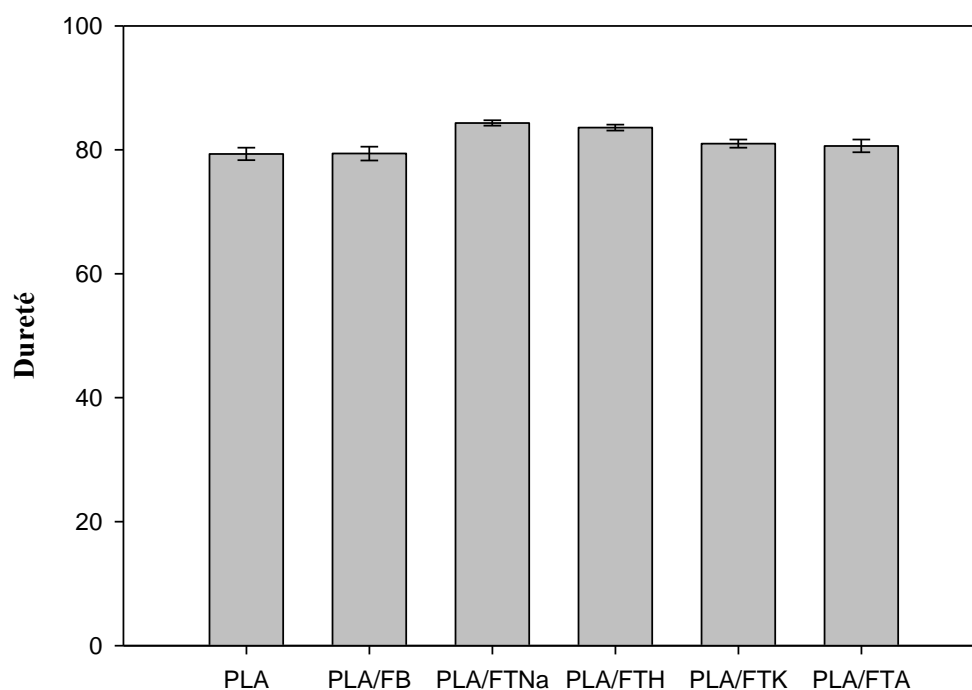


Figure III.8 : Variations de la dureté shore D du PLA et des biocomposites.

D'après la figure III.8, on remarque que l'ajout des fibres de genêt d'Espagne dans la matrice PLA entraîne une augmentation de la dureté, soit en présence des fibres traitées ou non traitées. Ce comportement de la dureté est attendu car la dureté est généralement considérée comme un attribut de surface et dépend fortement du module d'élasticité (rigidité), comme cela a été rapporté dans la littérature [76]. Une augmentation importante de la dureté

Chapitre III

est obtenue dans le cas des biocomposites renforcés par des fibres traitées, notamment PLA/FTNa et PLA/FTH. Cependant, une légère augmentation est observée dans le cas des biocomposites PLA/FB, PLA/FTK et PLA/FTA par rapport au PLA vierge. Cette amélioration s'explique par la bonne liaison entre la matrice polymère et les fibres de Genêt d'Espagne ; c'est-à-dire que ces deux derniers ont montré des interactions substantielles l'une avec l'autre (une excellente adhésion fibre/matrice). A cet égard, nous pouvons remarquer que le traitement de surface des fibres à un effet sur la dureté Shore D et donc sur la rigidité des biocomposites. Les interactions matrice/charge sont plus élevées dans le cas des biocomposites avec des fibres traitées comparativement aux fibres non traitées. L'interaction interfaciale forte entre la matrice et les fibres induit une amélioration plus marquée de la valeur de la dureté.

III.2.3. Taux d'absorption d'eau

La **figure III.9** reporte les variations du taux d'eau par le PLA et les biocomposites PLA/GE traitée et non traitée.

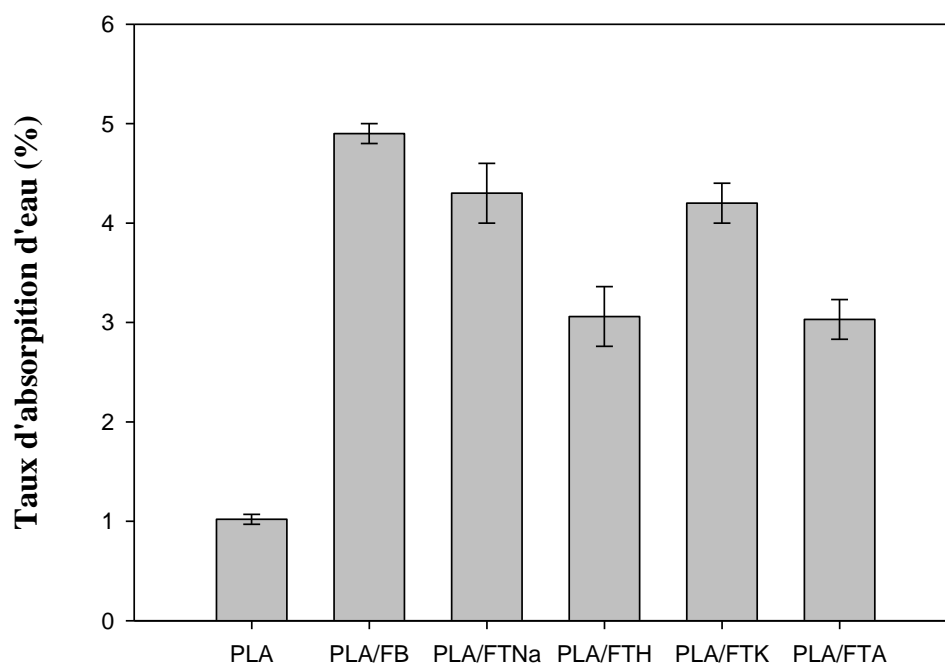


Figure III.9 : variation des valeurs du PLA et des biocomposites.

La figure III.9 présente les résultats des tests d'absorption d'eau pour PLA et PLA fibres de genêt d'Espagne. Le taux d'absorption d'eau du PLA est très faible, ce qui explique

son faible pouvoir hygroscopique. Pour les composites PLA/fibres de genêt d'Espagne non traitées, il est clairement observé une augmentation importante du taux d'absorption par rapport au PLA. Ce résultat est lié au caractère hydrophile de la fibre de Genêt d'Espagne qui est responsable de l'augmentation du taux d'absorption d'eau.

D'autre part, on remarque aussi que les biocomposites à base de PLA et fibres traitées présentent le plus faible taux d'absorption par rapport au avec des fibres non traitées. Un faible taux d'absorption est enregistré pour les biocomposites PLA/FTH et PL/FTA. Cette différence peut indiquer que le traitement utilisé agit positivement sur l'hydrophile du matériau. Cela peut être attribué à l'élimination des constituants non cellulosiques et la diminution des groupements hydroxyles. Ces résultats sont d'accord avec les résultats rapportés par **Orue et al [77]**.

III.2.4. Angle de contact

L'angle de contact entre l'eau et le matériau étudié est mesuré au moyen du dispositif décrit au paragraphe II.6.9. Quatre à cinq microgouttes d'eau sont déposées sur la surface de chaque échantillon et une moyenne est réalisée sur mesures de l'angle de contact effectuées pour chaque type de matériaux. Un soin particulier a été apporté pour éviter de modifier la surface du polymère (pas de manipulation avec les doigts).

Les résultats de l'angle de contact de l'eau du PLA et des biocomposites PLA/fibres de genêt d'Espagne traitées et non traitées à 20% en masse, sont présentés dans la figure III.10. On peut remarquer que le PLA présente une surface relativement hydrophobe, puisque l'angle θ formé avec l'eau est de $82 \pm 1,5^\circ$.

D'après la figure III.10, on peut remarquer que l'incorporation des fibres de Genêt d'Espagne non traitées dans la matrice PLA, induit une diminution des valeurs de l'angle de contact de l'eau par rapport à celui du PLA vierge. Cependant, l'ajout des fibres de Genêt d'Espagne traitées ou non traitées a diminué son hydrophobie. Ce qui est dû au caractère hydrophile des fibres de Genêt d'Espagne.

Les fibres de Genêt d'Espagne traitées induit une augmentation de l'angle de contact par rapport aux fibres de genêt d'Espagne non traitées en raison de l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice, et la diminution du caractère hydrophile de la charge généré par le traitement chimique des fibres.

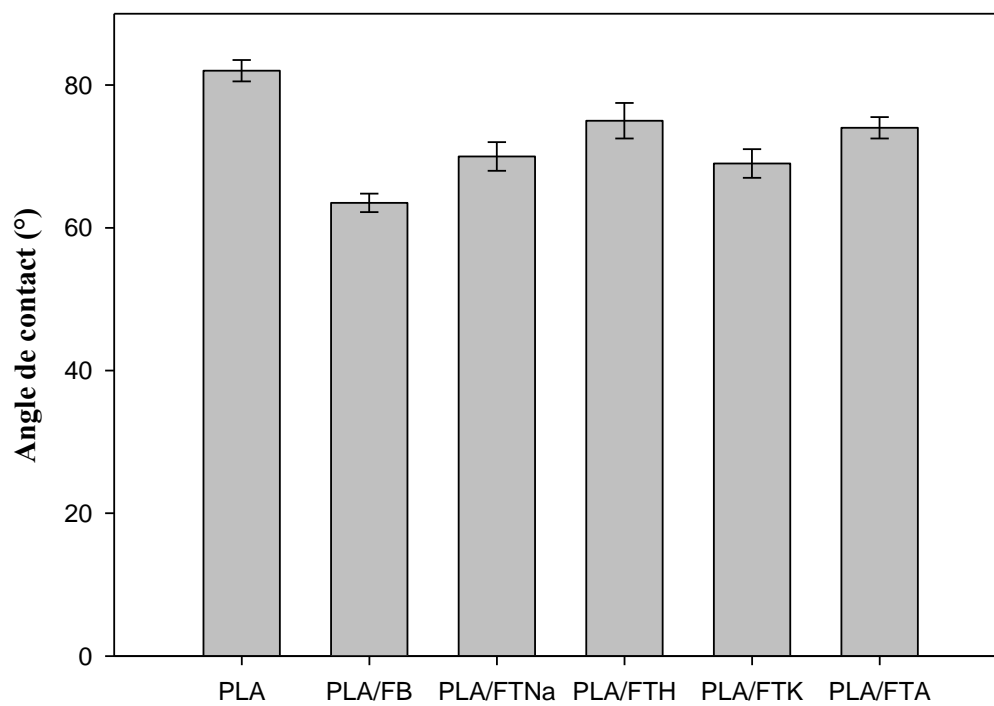


Figure III.10. Résultats de l'angle de contact de l'eau du PLA et des biocomposites PLA fibres de genêt d'Espagne traitées et non traitées.

Conclusion

Conclusion

Le travail réalisé dans cette étude avait pour objectif d'élaborer des biocomposites à base du PLA et des fibres de genêt d'Espagne par voie fondue à une teneur en charge de 20 % massique en utilisant un mélangeur interne de type Brabender. L'efficacité des traitements chimiques des fibres a été évaluée par plusieurs techniques.

Au terme de cette étude et sur la base des résultats obtenus avec les différentes techniques, nous avons pu tirer les conclusions suivantes:

Les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation des fibres de genêt d'Espagne, brutes et traitées au NaOH, H₂O₂/HNO₃, KMnO₄ et Acétylation sont complémentaires et nous ont permis de suivre le déroulement des réactions de modification des fibres et d'apporter des résultats quantitatifs et qualitatifs.

La stabilité thermique a été évaluée par ATG et les résultats obtenus révèlent que la stabilité thermique des fibres de genêt d'Espagne traitées est meilleure que celle des fibres non traitées.

Les mesures de l'angle de contact de l'eau ont affirmé l'hydrophilicité des biocomposites PLA/fibres de genêt d'Espagne non traitées. Les résultats de taux d'humidité ont montré que les fibres de Genêt d'Espagne traité ont un faible taux d'humidité par rapport aux fibres non traité, ce comportement est clairement dû à la diminution des groupements hydroxyles après la modification chimique et l'élimination des composants amorphes, comme les hémicelluloses, les cires et la lignine.

L'incorporation des fibres de genêt d'Espagne permette dans l'ensemble d'accroître la rigidité des biocomposites PLA/fibres GE élaborés.

Enfin, L'interface charge/matrice joue un rôle déterminant sur les propriétés finales des biocomposites. Les résultats révèlent que la modification des fibres de genêt d'Espagne joue un rôle efficace dans l'amélioration des propriétés des biocomposites.

Perspectives

Plusieurs autres aspects méritent d'être approfondis :

Les propriétés thermiques sont indispensable afin d'étudier la stabilité thermique des biocomposites élaborés. Il en sera de même intéressant de compléter l'étude avec les propriétés mécaniques en traction et d'étudier la morphologie par MEB.

L'utilisation d'agent de couplage est aussi une bonne démarche pour optimiser la cohésion de composite.

L'utilisation de différentes fractions de charges serait pertinente dans de futures recherches pour déterminer les limites de performances des composites.

Référence

Bibliographique

Référence bibliographique

- [1] Bahlouli, N., « Comportement mécanique en température du pli élémentaire d'un stratifié carbone/époxy », 1994, Cachan, Ecole normale supérieure.
- [2] 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.
- [3] Bledzki K.Gassan J, "Composites reinforced with cellulose based fibres". Review Article Progress in Polymer Science, 1999, 24, 2, pp. 221-274.
- [4] F. Dalmaso et J. Mézières, « Calcul des propriétés élastiques des tissus utilisés dans les matériaux composites », Institut Français du Pétrole, 1998.
- [5] Y.Djebloun, « étude de la rupture en mode I d'ouverture des matériaux composites », thèse, université Mohamed Khider Biskra, 2004.
- [6] K. L. Pickering, M. G. A. Efenfy, ET T. M. Le, « A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance », Compos. Part Appl. Sci. Manuf., vol. 83, p. 98-112, avr. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- [7] P. Thori, P. Sharma, M. Bhargava, «An approach of composite materials in industrial machinery: advantages, disadvantages and application», International Journal of Research in Engineering and Technology, Volume: 02 Issue: 12, 2013
- [8] Daniel Gay, « Matériaux Composites » 4ème Edition, Hermès 2009.
- [9] L. Belard, Thèse de Doctorat, Université de Reims, 2007.
- [10] V. Berthe, Thèse de Doctorat, Ecole doctorale n° 364 Paris Technique, 2010.
- [11]. B. Pierre Célestin, «Elaboration et caractérisation des biofilms à base d'amidon de manioc reAlsace, renforcés par des charges minérales bi et tri-dimensionnelles». Thèse, Université de Haute, 2013.
- [12] M.R. Murali, V. Singaravelu, M. Manjusri, K.B. Sujata, K.M. Amar, Progress in Polymer Science, 38,1653, 2013.
- [13] J. WERTZ, « L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché », 2011.
- [14] A.P. Gupta, V. Kumar, European Polymer Journal, 43, 4053, 2007.
- [15] L. Azouz, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, 2011
- [16]. Navdeep Kumar and Dipayan Das. Fibrous biocomposites from nettle (*Girardinia diversifolia*) and poly (lactic acid) fibers for automotive dashboard panel application. Composites Part B, 2017.
- [17] Stéphane HUGUET, « Application de classificateurs aux données d'émission acoustique: identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans

Référence bibliographique

les composites matrice polymère », Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2002

[18] 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

[19] C. Baley. «Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites ». Technique de l'ingénieur, traité génie des procédés, Vol. AM5, 2004, pp. 130.

[20] J.E.G.Van Dam et H.L. Bos, «Consultation sur l'impact environnemental des fibres naturelles dans les applications industrielles», Congrès de Food and Agriculture Organization(FAO), Rome, 2004, 263p

[21] F. Michaud, ''Rhéologie de panneaux composites bois/thermoplastiques sous chargement thermomécanique : Aptitude post formage'' thèse Phd, univ Laval, 2003.

[22] Zapata Massot Céline, « synthèse de matériaux composite par Co-broyage en voie sèche et caractérisation des propriétés physico-chimique et d'usage des matériaux », institut national polytechnique de Toulouse, décembre 2004

[23] N. Aboud, W.Allaoua. « Etude des Bio composites à base de bio polymères/fibres végétales: Fibre de diss ». Mémoire master, Université de Bejaia, 2020.

[24]: R. Harrache. « Elaboration et caractérisation à matrice polymère et à renfort végétal et nanométrique lamellaire ». Mémoire magister. Université de Sétif 1, 2015.

[25] 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.

[26] 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.

[27] 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.

[28] Klemm D., Schmauder H. P., Heinze T, Dans: Biopolymers, vol. 6. Eds. E.andamme, S. De Beats, A. Steinbüchel, Willey-VCH, Wenham. 290-292, 2002.

[29] Bledzki, A. k., and Jochen Gassan. "Composites reinforced with cellulose based fibres." Progress in polymer science 24.2: 221-274 (1999).

[30] M.saiful Islam. The influence of Fibre Processing and Treatments on Hemp Fibre/Epoxy and Hemp Fibre/ PLA Composites. PHD Thesis-University of waikato, Hamilton, New Zealand, 2008.

Référence bibliographique

- [31] Thi .S, Thiebaud, “Valorisation chimique de composés lignocellulosiques : obtention de nouveaux matériaux”, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique De Toulouse, Sciences des Agro ressources, 1995.
- [32] Dehouche N, Idres C, M Kaci, Zembouai I, S Bruzaud. Effects of various surfacetreatments on Aloe Vera fibers used as reinforcement in poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (phbhx) biocomposites *Polymer Degradation and Stability*, 175,109131, 2020.
- [33] Gaudin, Solène, et al. "Durabilité de composites bois-polymères biodégradables." 2006.
- [34]Scaffaro R, Maio A, Gulino E, Bartolomeo M, *Composites Part B*, doi.org/10.1016/j.compositesb.12.025.2018.
- [35] A. Bourmaud, C. Morvan. C. Baley. Importance of fiber preparation to optimize the surface and mechanical properties of unitary flax fiber 2010.
- [36] Sharma, H.S.S., An alternative method of flax retting during dry weather. *Ann. Appl. Biol* 109, 605–611 , 1986.
- [37] 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.
- [38] 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*, 1995.
- [39] 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.
- [40] 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
- [41] B. H.L., “The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials”, Thèse, Eindhoven, 2004.
- [42] 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.
- [43] 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.

Référence bibliographique

- [44] 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.
- [45] Chakar F.S., Ragauskas A.J., 2004, Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry, *Industrial Crops and Products*, 20, 131-141.
- [46] Sisti L, Totaro G, Vannini M, Celli A. Retting process as a pretreatment of natural fibers for the development of polymer composites. *Lingo cellulosic composite materials*,2018.
- [47] Thomas et al. « Natural fibres: structure, properties and applications. Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites. Springer », Berlin, Heidelberg, 2011.
- [48] Valadez-Gonzales A., Cervantes-Ue J.M., Olayo R., Herrera-Franco P.J. 1999, Chemical modification of henequen fibers with an organosilane coupling agent *Compos. Part B-Eng.* 30, 321-331.
- [49]Y. Nouar, S. Nekkaa, M. Fernández-García & D. López (2018)
- [50]M.EL HADI BOURAHILI, " caractérisation d'un composite verre /époxy " p50, univ setif1, 2014.
- [51] J. S. Han and J. S. Rowell, —Chemical Composition of Fibers,l in *Paper and composite from agro-based resources*, vol. 283, 2008, pp. 83–134
- [52] 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.
- [53] M.A.Abbas, D.Bachtiar, M.R.M. Rejab, et al. "effect of potassium permanganate on tensile properties of sugar plam fibre reinforces thermoplastic polyurethane". India. 2017.
- [54] Vink E.T.H., Rabago K.R., Glassner D.A., Gruber P.R. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA).2003; 80: 403-419.
- [55]Nakkaa S cuessoum G., benamara R., haddaoui N.(2013). Influence of surface flour treatment on the thermal, structural and morphological proprtie of polypropilen/spartium junceun flour composite. *Polymer-plastics thchnology and engineering*, 52,175-181.
- [56] H.P.S.Abdul Khalil et H.Ismail, *polym. Test*. Vol 20,65, (2000).
- [57] P. Ozenda " Flore du Sahara ", 2éme Edition du Centre National de la Recherche Scientifique, 15-quai Anatole France 75700 Paris (1983).
- [58]Spartium-junceum.Disponible sur:«<https://lapassiondesjardins.files.wordpress.com/2014/03/spartium-junceum.pdf>», Consulté le : 22/06/2016.

Référence bibliographique

- [59] S. Bouhank. « élaboration de matériaux composites PVC/fibres de genêt d'Espagne : formulations et caractérisation ». Univ Stif. 2017
- [60] Oksman, Kristiina, Mikael Skrifvars, and J-F. Selin. "Natural fibre as reinforcement in PLA composite" *composites science and technology* (2003).
- [61] P. Pan, B. Zhu, S. Serzawa Crystallization behavior and mechanical properties of bio-based green composites based on poly (L-lactide) and Kénaf fiber (2007)
- [62] Pokhriyal M, Prasad L, Rakesh P. K, Raturi H.P. *Materials Today: Proceedings* 5 16973–16982, 2018.
- [63] Bayerl et al. Influence de l'architecture des fibres sur la biodégradabilité des composites FLAX/PLA
- [64]. Navdeep Kumar and Dipayan Das. Fibrous biocomposites from nettle (*Girardinia diversifolia*) and poly (lactic acid) fibers for automotive dashboard panel application. *Composites Part B*, 2017.
- [65] Scaffaro R, Maio A, Gulino E, Bartolomeo M, *Composites Part B*, doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.025
- [66] Nakaa « Etude des propriétés d'un nouveau matériau composite à base de polypropylène renforcé par une fibre végétale locale ». Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, Algérie, (2007), 148 p.
- [67] K. Issaadi « étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge », univ Bejaia, thèse doctorat, 2015.
- [68] A.K. Varma, P. Mondal, Physicochemical characterization and pyrolysis kinetic study of Sugarcane bagasse using thermogravimetric analysis. *Energy Resour. Technol*, 2016
- [69] S. Ikhlef. « Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale farine de Genêt d'Espagne/matrice thermoplastique », univ sétif, thèse doctorat, 2019.
- [70] L. Yahiaoui « caractérisation d'un composite à la rupture à base des fibres végétales (diss) » mémoire master, univ sétif, 2011.
- [71] B. Meriem « étude et caractérisation de nouveaux biocomposites farine genêt d'Espagne-polymer biodégradable. Thèse doctorat .université Setif. 2020.
- [72] M. El Boustani, F. Bourouillette, G. Lebrun « effet de l'acétylation et la stabilité thermique des fibres lignocellulosiques » 2016.
- [73] A. El-Sabbagh, « effect of coupling agent on natural fibre in natural fibre/pp composites on mechanical and thermal behavior. 2014

Référence bibliographique

- [74] N.Lu, S.Oza” thermal stability and thermo- mechanical properties of hemp-high density polyethylene composite”.2013.
- [75] N. Petchwattana, S.Covavisaruch “effects of rice hull particle size and content on the mechanical propertiesand visual appearance of wood plastic composite prepared PVC.2013.
- [76] E.kader, A. karim “mechanical properties of a hybrid composite material (epoxy-polysulfide rubber) reinforced by fibers”.2018
- [77] A.Orue, A.Eceiza “water upatake behavior and young modulus prediction of composite based on treated sisal fibres and poly lactique acid.2016.

Résumé

L'utilisation des fibres végétales dans une matrice polymère confère des propriétés intéressantes aux matériaux bios composites obtenus. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux fibres de la plante de genêt d'Espagne, une bio-ressource très disponible sur tout le territoire. Le travail avait pour objectif d'élaborer de nouveaux matériaux bio composites à base de Polyacides(PLA) et des fibres de genêt d'Espagne par voie fondue à une teneur en charge de 20 % massique en utilisant un mélangeur interne de type Brabender. L'efficacité des traitements chimiques des fibres de genêt d'Espagne a été évaluée par plusieurs techniques de caractérisation telles que la spectroscopie IRTF-ATR, la mesure de l'angle de contact, le taux d'absorption d'eau, les tests mécaniques, la DRX et l'ATG. Les traitements chimiques ont permis d'éliminer les constituants non cellulodiques de la fibre. L'incorporation des fibres de genêt d'Espagne permet de dans l'ensemble d'accroître la rigidité des bio composites PLA/fibres GE élaborés. L'interface charge/matrice joue un rôle déterminant sur les propriétés finales des bio composites. Les résultats révèlent que la modification des fibres de genêt d'Espagne joue un rôle efficace dans l'amélioration des propriétés des bio composites PLA/fibres de genêt d'Espagne.

Mots clés : Fibres végétales, traitements chimiques, PLA, bio composites, Propriétés.

Abstract

The use of plant fibers in a polymer matrix confers interesting properties on the biocomposite materials obtained. In this study, we focused on fibers from the Spanish broom plant, a bio-resource that is widely available throughout the country. The aim of the work was to develop new biocomposite materials based on Polylactide (PLA) and Spanish broom fibers by melt processing at a filler content of 20% by mass using a Brabender-type internal mixer. The effectiveness of the chemical treatments of the Spanish broom fibers was assessed by several characterization techniques, including FTIR-ATR spectroscopy, contact angle measurement, water absorption rate, mechanical tests, DRX and ATG. The incorporation of Spanish broom fibers increased the overall stiffness of the PLA/GE fiber biocomposite produced, while the filler/matrix interface played a decisive role in the final properties of the biocomposite. The results show that the modification of Spanish broom fibers plays an effective role in improving the properties of PLA/Spanish broom fiber biocomposite.

Key words: plant fibers, chemical treatments, PLA, biocomposite, properties

