

N° d'ordre : 16

Diplôme Supérieur de Recherche

Spécialité "Sciences Physiques"

Mémoire présenté et soutenu publiquement par

Thomas SANGO

Valorisation des sous-constituants du pseudo-tronc de bananier dans les matériaux biopolymères

Le 25 Octobre 2016 devant le jury suivant :

Mme Valérie GAUCHER	Professeur Université de Lille	Présidente
Mme Fabienne SAMYN	<i>Maitre de Conférences ENSCL</i>	Examinateur
M. Philippe ZINCK	Professeur Université de Lille	Examinateur
M. Nicolas JOLY	Professeur Université d'Artois IUT de Béthune	Directeur
M. Jean-Marc LEFEBVRE	Directeur de Recherches Emérite CNRS, Université de Lille	Directeur



N° d'ordre : 16

Diplôme Supérieur de Recherche

Spécialité "Sciences Physiques"

Mémoire présenté et soutenu publiquement par

Thomas SANGO

Valorisation des sous-constituants du pseudo-tronc de bananier dans les matériaux biopolymères

Le 25 Octobre 2016 devant le jury suivant :

Mme Valérie GAUCHER	Professeur Université de Lille	Présidente
Mme Fabienne SAMYN	<i>Maitre de Conférences ENSCL</i>	Examinateur
M. Philippe ZINCK	Professeur Université de Lille	Examinateur
M. Nicolas JOLY	Professeur Université d'Artois IUT de Béthune	Directeur
M. Jean-Marc LEFEBVRE	Directeur de Recherches Emérite CNRS, Université de Lille	Directeur

A mon Seigneur et mon Dieu Jésus-Christ de Nazareth qui m'a comblé de Ses Richesses...

qui a déversé sur moi une Grâce après une autre...

Jean 1 :16

Remercíements

Ce travail de recherche a débuté dans l'équipe Chimie Macromoléculaire (CMM) du Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée (LCIA) du Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences à l'Université de Yaoundé I (Cameroun). Il a été réalisé dans l'équipe Ingénierie des Systèmes Polymères (ISP) de l'Unité des Matériaux Et Transformations (UMET) de l'Université Lille 1 – Sciences et Technologies (France) et dans le Département de Chimie de l'IUT de Béthune (France) avec le soutien financier de la Commission Européenne *via* le Projet KITE (Knowledge, Integration and Transparency in Education) du Programme Erasmus Mundus. Pour cela, je tiens à exprimer ma gratitude à tous ceux-là sans lesquels ce mémoire n'aurait pas pu prendre forme.

A cette occasion, j'adresse mes remerciements les plus sincères aux membres du jury, Valérie GAUCHER, Professeur ; Fabienne SAMYN, Maitre de Conférences ; Philippe ZINCK, Professeur ; Nicolas JOLY, Professeur et Jean-Marc LEFEBVRE, Directeur de Recherches Emérite CNRS pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

Je remercie grandement la Commission Européenne qui, à travers le projet KITE du programme Erasmus Mundus, a soutenu financièrement ce travail de recherche. MERCI...

Je suis profondément reconnaissant envers mes encadrants, Messieurs Nicolas JOLY, Professeur, et Jean-Marc LEFEBVRE, Directeur de Recherches Emérite CNRS, et superviseurs de ce travail. Alors que vous ne m'aviez même pas encore vu physiquement vous avez cru en moi à travers ces mails. Vous avez soutenu mon dossier de demande de bourse et j'ai pu avoir un financement de l'Europe. Merci pour votre accueil et mon intégration dans chacune des équipes. Merci pour votre confiance, votre présence, votre PATIENCE, vos conseils, vos critiques et surtout la rigueur scientifique que vous avez bien voulu partager tout au long de mes travaux. MERCI INFINEMENT...

J'exprime aussi toute ma gratitude aux Docteurs Lucie DUCHATEL et Grégory STOCLET pour leurs conseils et leurs disponibilités à m'aider dans les différentes manipulations ainsi que leurs multiples critiques constructives afin que je puisse m'améliorer et bien intégrer un esprit rigoureux de recherche en équipe. J'exprime aussi toute ma gratitude à tous les membres de l'axe de recherche Mécanique des Systèmes Macromoléculaires Complexes pour leurs soutiens et leurs multiples encouragements.

Mes remerciements vont aussi à l'endroit de tous les membres de l'équipe ISP que j'ai sollicités à plusieurs reprises et qui m'ont gentiment apportés leur soutient afin que je puisse bien réaliser mes manipulations.

Je tiens aussi à remercier les membres de l'équipe de Chimie de l'IUT de Béthune pour leur aide apportée dans la réalisation de mes travaux de chimie.

Je suis aussi reconnaissant à la["] Cameroon Development Corporation["] pour les troncs de bananier qu'elle a gentiment mise à ma disposition.

Merci à toi très chère Adélina DAVID pour les moments conviviaux passés au laboratoire.

Je pense aussi à tous les membres de l'équipe Chimie Macromoléculaire de l'Université de Yaoundé 1 au Cameroun, Maurice KOR NDIKONTAR, Professeur; Arnaud Maxime CHEUMANI YONA, Chargé de cours; mes ainés Abel TAME, Morvan ABUIBOTO, Emmanuel NJUNGAB, Richard MPON, Jean-Bosco SAHA TCHINDA, David Vernon CHOKOUADEU YOUMSSI, Yves Didier MODTEGUE BAMPEL et tous les autres, pour leur soutien scientifique et moral largement apporté tout au long de ce travail.

Je remercie mes camarades de laboratoire, Désiré CHIMENI YOMENI, Alain Didier ESSAME TOMO, Paulin NKOUEATCHO PALA, et Sidonie NYONGA de MBAKOP épouse NOUOH pour les moments de convivialité et leur soutien.

A tous mes camarades de promotion à l'Université de Yaoundé 1, vous êtes tellement nombreux à m'avoir soutenu et encouragé. Je vous exprime ici toute ma gratitude.

A ma véritable FAMILLE, l'Eglise de Lille et mes Frères de l'Eglise Bonne Semence. Vous m'avez tellement aidé. MERCI BEAUCOUP...

Je suis heureux de pouvoir remercier ici mes très chers parents, Monsieur Amos Célestin BOUP et Madame Thérèse NGO SINTAT, pour leur appui spirituel, moral et matériel depuis que je suis en France. Oui, du fond de mon cœur je vous dis MERCI... J'adresse aussi mes remerciements à mes petit-frères, Ange-Michel SINTAT (et sa famille) et Jean-Claude MASSEE, ainsi qu'à ma petite sœur Mary Grace GODWIN BOUP pour leur patience à mon égard et leur soutient durant mes travaux.

Aux familles ANDOSEH, BAKOP, BELL, CHAH, EWANE, FOPA, LOBE, MAHOP, MBANG, MBEBA, NGUEMBOK, KAMGA-KAMGA, NKOUNA, NKWENTI, OBATTEBA, OYOKO, SONG, TANG, YETNA N'JOCK, etc., je dis merci pour votre amour, ainsi que l'aide que vous m'avez apportée.

A tous ceux que je n'ai mentionnés ici, mille fois MERCI pour vos encouragements.

Partenaires du projet :



Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée Equipe Chimie Macromoléculaire

Résumé

Le pseudo-tronc de bananier représente en moyenne les 75% de la masse sèche de l'herbe géante qui, de par sa composition en fibres végétales et autres constituants pariétaux, assure la tenue mécanique de la plante sur pieds. Nous avons utilisé une technique de déconstruction chimique qui nous a permis de récupérer cinq des sous-constituants du pseudo-tronc dont trois, à savoir les extractibles hydrosolubles (ExHs, 12%), les Hémicelluloses de Bas Poids Moléculaires (HBPM, 28%) et les fibres ligno-cellulosiques (FLC, 40%), ont été utilisés en mélange dans l'Acide Polylactique (PLA) en vue d'évaluer le potentiel d'amélioration des propriétés thermomécaniques de ce polymère biosourcé. L'incorporation des produits natifs par voies cast et micro-extrusion ont permis de constater qu'excepté dans le cas des ExHs, le mélange des HBPM et des FLC au PLA nécessitait une acétylation préalable qui a été caractérisée par analyse infra-rouge. Les résultats montrent que les ExHs s'ils sont peu renforçants, permettent d'améliorer la cinétique de cristallisation du PLA. La valorisation des HBPMac est, quant à elle, très délicate. Des études en DMA et des essais de traction uniaxiale réalisés en-dessous (25°C) et au-dessus (75°C) de la Tg (60°C), sur des films PLA/HBPMac indiquent un effet de rigidification dans le domaine vitreux et soulignent qu'il y a conservation d'une étirabilité significative dans le domaine caoutchoutique. La cristallisation induite par étirage intervient plus tôt lorsqu'on augmente le taux de charges, mais compte-tenu de la réduction de l'élongation à rupture la cristallisation induite est plus faible. En ce qui concerne les FLC acétylées, elles se révèlent de bons agents de renforcement, et dans le cas de systèmes hybrides PLA/FLCac/HBPMac, l'ajout de 10% d'hémicelluloses impacte l'évolution du taux de durcissement. Des analyses morphologiques et structurales sont envisagées afin de mieux appréhender les comportements observés.

Mots clés : Pseudo-tronc de bananier ; extractibles hydrosolubles, hémicellulose, Fibres ligno-cellulosiques, PDLLA, cristallisation, propriétés mécaniques.

Abstract

The banana stem represents on average 75% of the total dry mass of this annual plant. It ensures the structural stability of the plant, owing to its composition including vegetal fibers and associated cell wall components. We have used a chemical deconstruction process in order to extract the elementary constituants of the stems. Among these, three have been used in blends with the bio-based Polylactic Acid (PLA) polymer, namely water-soluble extractibles (ExHs), low molecular weight Hemicelluloses (HBPM) and ligno-cellulosic fibers (FLC) in order to check the potential improvement of the thermo-mechanical behavior in these composite materials. Incorporation of the native products by means of casting or microextrusion processes do not result in reliable compounds, except in the case of the ExHs. Blends incorporating HBPMs and/or FLCs have been achieved by introducing an acetylation step prior to blending. The results show that the ExHs significantly improve crystallization kinetics, but alter the mechanical response. Regarding the acetylated HBPMs, a reinforcing effect is observed in the glassy state and the drawability is reasonably preserved in the rubbery state. The drawing induced crivstallization occurs earlier as the HBPMac loading is increased, but the final crystallization process is limited as compared to neat PLA since the strain at break is reduced. Regarding acetylated FLCs, their role as reinforcing agent is quite satisfactory, and in the case of hybrid systems, namely PLA/FLCac/HBPMac, adding 10% HBPMac impacts the development of the strain-hardening. Morphological and X ray structural investigations are further needed in order to have a better understanding of the underlying phenomena.

Key words: Banana stem, water-soluble extractibles, hemicellulose, ligno-cellulosic fibers, PDLLA, crystallization, mechanical properties

Sommaíre

Dédicace	i
Remerciements	ii
Résumé	v
Abstract	vi
Sommaire	vii
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	XV
Liste des symboles et abréviations	xvi
Introduction générale	1

Chapitre 1 : Contexte bibliographique

1.1.Introduction	4
1.2. Valorisation des ressources végétales	5
1.2.1. Disponibilité de ces ressources	5
1.2.2. Les sous-constituants valorisables des ressources	6
1.3. Les sous-constituants de ressources ligno-cellulosiques	7
1.3.1. Les sous-constituants principaux de la paroi cellulaire végétale	8
La cellulose	8
Les hémicelluloses. 1	0
La lignine	1
1.3.2. Les sous-constituants mineurs.	3
Les extractibles	3
La matière minérale	4
1.4. Généralités sur le bananier. 1	4
1.4.1. Présentation botanique	4
1.4.2. Culture de la plante. 1	4
1.4.3. La constitution du bananier. 1	4
1.4.4. Utilisations courantes actuelles	5
1.5. Composites à base de PLA	6
1.6. Contexte et objectif du travail. 1	7
1.7. Conclusion 1	8

Chapitre 2 : Matériaux et techniques expérimentales de caractérisation

2.1. Introduction	19
2.2. Le pseudo-tronc de bananier	19
2.2.1. Présentation de la ressource végétale	19
2.2.2. Intérêt de valorisation du pseudo-tronc de bananier	20
2.2.3. Prétraitement des gaines foliaires	22
2.3. Le PLA	24

2.3.1. Présentation du biopolymère
2.3.2. Synthèse et structure
• Synthèse : de l'acide lactique au PLA
• La polymérisation directe
La polymérisation par ouverture de cycle (ROP)
2.3.3. Caractéristiques du PLA utilisé
2.4. Techniques de mise en forme des matériaux
2.4.1. Le Casting
2.4.2. La Micro-extrusion
2.4.3. La Thermocompression
2.5. Techniques de caractérisations des propriétés
2.5.1. Les propriétés thermiques
Analyse enthalpique différentielle
Analyse thermogravimétrique
2.5.2. Les propriétés mécaniques 33
Analyse mécanique dynamique
Traction uni-axiale
2.5.3. Les propriétés structurales et morphologiques
Analyse Infra-rouge à transformée de Fourrier
Diffraction des rayons X aux grands angles
Microscopie électronique à balayage et microscopie optique
2.6. Conclusion

Chapitre 3 : Déconstruction de la biomasse

3.1. Introduction)
3.2. Protocole de déconstruction de la biomasse. 40)
3.2.1. Cas des fibres courtes)
3.2.2. Cas des fibres longues	1
3.3. Résultats et discussions	7
3.3.1. Composition chimique et rendements	7
Cas des fibres courtes	7
Cas des fibres longues)
3.3.2. Analyse spectroscopique Infra-rouge)
3.3.3. Diffraction des rayons X aux grands angles	2
3.3.4. Analyse thermogravimétrique. 52	3
3.3.5. Analyses morpho-mécaniques	5
3.4. Conclusion)

Chapitre 4 : Valorisation des extractibles hydrosolubles

4.1. Introduction	61
4.1.1. Contexte de l'étude	61
4.1.2. Problématique de l'étude	61
4.1.3. Objectifs de l'étude	62

62
64
66
66
66
67
68
69
71
75

Chapitre 5 : Valorisation des hémicelluloses B

5.1. Introduction	76
5.2. Partie expérimentale	76
5.2.1. Procédé d'extraction écologique des polysaccharides	76
5.2.2. Justification de la nécessité d'acétyler les HBPM	77
5.2.3. Principe d'acétylation des HBPM	79
5.2.4. Détermination du degré de substitution DS	80
5.2.5. Mise en forme des matériaux PLA/HBPMac	81
5.3. Résultats et discussions	83
5.3.1. Acétylation des HBPM	83
Caractérisations chimiques.	83
Détermination du DS.	83
Caractérisations thermiques	84
5.3.2. Caractérisations des matériaux PLA / HBPMac	86
DSC des matériaux PLAHA	86
Comportement viscoélastique dynamique des matériaux PLAHA	87
Traction uni-axiale des matériaux PLAHA	88
5.4. Conclusion.	93

Chapitre 6 : Composites à fibres et systèmes hybrides

6.1. Introduction	94
6.2. Partie expérimentales	95
6.2.1. Matériaux	95
6.2.2. Acétylation des FLC	95
6.2.3. Mise en forme des films composites et des hybrides	97
Cas des films PLA / FLC et PLA / FLCac	97
Cas des films hybrides PLA / FLCac / HBPMac	98
6.3. Résultats et discussions	98
6.3.1. Caractérisation des FLCac	98
Acétylation des FLC	98
Degré de substitution des FLCac	99
Diffraction X des FLCac	99

DSC et ATG-DTG des FLC et FLCac.	100
6.3.2. Caractérisation thermique des composites à fibres et des systèmes hybrides	102
Cas des composites PLA / FLC écrues.	102
Cas des composites PLA / FLC acétylées	103
Cas des composites PLA / FLC acétylées / HBPMac	104
6.3.3. Caractérisation mécaniques des composites à fibres et des systèmes hybrides	105
> Déformation à $T_d = 25^{\circ}C$	105
> Déformation à $T_d = 75^{\circ}C$	107
6.4. Conclusion	110
Conclusion générale et Perspectives	111
Références bibliographiques	114

Líste des fígures

- Figure 1 : Evolution de la production mondiale de polymères biodégradables
- Figure 2 : Disponibilité en hydrocarbures (pétrole et gaz) par personne de 1980 à 2050
- Figure 3 : Ultrastructure d'une fibre végétale
- Figure 4 : Structure moléculaire de la cellulose
- Figure 5 : Ponts hydrogène intramoléculaire et intermoléculaire entre deux macromolécules adjacentes de cellulose
- Figure 6 : Alternance régions cristallines/amorphes dans les micro-fibrilles de cellulose
- Figure 7 : Monomères d'hémicelluloses
- Figure 8 : Les monomères de la lignine
- Figure 9 : Structure moléculaire de la lignine
- Figure 10 : Profil d'un bananier et ses rejetons
- Figure 11 : Gaines foliaires concentriques du pseudo-tronc de bananier
- Figure 12 : Une bananeraie de la Cameroon Development Corporation (CDC)
- Figure 13 : Pseudo-troncs de bananier récoltés
- Figure 14 : Gaines de bananier individuelles
- Figure 15 : Gaines de bananier peignées et séchées
- Figure 16 : Acide Polylactique
- Figure 17 : Structures des isomères optiques d'acide lactique
- Figure 18 : Stéréo-formes de lactides
- Figure 19 : Prévisions de l'évolution de la production mondiale de PLA (2011–2020)
- Figure 20 : Synthèse du PLA à partir des acides L et D –lactique
- Figure 21 : Etapes d'un casting
- Figure 22 : Micro-extrudeuse bi-vis corotatives
- Figure 23 : Chambre de mélange
- Figure 24 : Micro-extrudeuse (DSM)
- Figure 25 : Presse hydraulique DARRAGON
- Figure 26 : DSC Q_{20}
- Figure 27 : Thermo-gravimètre TGA Q50
- Figure 28 : RSA3
- Figure 29 : ARES
- Figure 30 : Evolution de la déformation

- Figure 31 : Spectromètre type Agilent Cary 630
- Figure 32: Banc de diffraction/diffusion X
- Figure 33 : Principe de diffraction X
- Figure 34 : Interférences constructives
- Figure 35 : Structure tridimensionnelle de la paroi cellulaire
- Figure 36 : Etapes de la préparation des échantillons
- Figure 37 : Etapes du protocole de déconstruction des fibres courtes
- Figure 38 : Protocole d'extraction des fibres longues
- Figure 39 : Fibres de bananier écrues extraites
- Figure 40 : Spectres FTIR des gaines à chaque étape de la déconstruction
- Figure 41 : Spectres FTIR de la MP et des fibres longues
- Figure 42 : WAXS des étapes successives de la déconstruction chimique des gaines ; b. identification des profils WAXS avec la nature des chaines de cellulose
- Figure 43 : WAXS de la matière première (MP) et des fibres longues (FLC)
- Figure 44 : Courbes ATG de **a.** matière première ; **b.** holocellulose ; **c.** celluloses extraite
- Figure 45 : Courbes DTG de a. matière première ; b. holocellulose ; c. celluloses extraite
- Figure 46 : Courbes ATG et DTG de **a.** matière première ; **b.** FLC
- Figure 47 : MEB des fibres longues montrant les plissements
- Figure 48 : Images montrant la pilosité des fibres
- Figure 49 : Courbe contrainte-déformation d'une fibre du pseudo-tronc de bananier ; T_d = 25°C, $\dot{\epsilon} = 0.01s^{-1}$
- Figure 50 : Etapes de l'extraction des ExHs
- Figure 51 : ATG des ExHs et du PLA
- Figure 52 : Etapes de la mise en forme de films PLA/ExHs par voie cast
- Figure 53 : Spectre d'absorption FTIR des ExHs
- Figure 54 : DSC des ExHs
- Figure 55 : WAXS des ExHs
- Figure 56 : DSC des mélanges PLA/ExHs
- Figure 57 : DMA des mélanges PLA/ExHs
- Figure 58 : Traction uni-axiale des films de mélanges PLA/ExHs
- Figure 59 : Evolution du module d'Young avec le taux de charges à $T_d = 40^{\circ}C$
- Figure 60 : Evolution de la contrainte à la rupture à $T_d = 40^{\circ}C$
- Figure 61 : Evolution de la déformation à rupture à $T_d = 40^{\circ}C$

- Figure 62 : Traction uni-axiale des films de mélanges PLA/ExHs
- Figure 63 : Protocole d'extraction des HBPM
- Figure 64 : ATG-DTG des HBPM natives
- Figure 65 : DSC des HBPM humides et HBPM séchées
- Figure 66 : Formulations PLAH à différents taux d'HBPM
- Figure 67 : Principe d'acétylation des HBPM
- Figure 68 : Protocole de mise en forme Cast-Extrusion-Thermoformage
- Figure 69 : FTIR des HBPM et des HBPMac
- Figure 70 : DSC des HBPM et des HBPMac
- Figure 71 : ATG-DTG des HBPM et des HBPMac
- Figure 72 : ATG-DTG du PLA et des HBPMac
- Figure 73 : DSC des films PLAHA
- Figure 74 : DMA des films PLAHA
- Figure 75 : Matériaux étirés à 25°C, $\dot{\varepsilon} = 0.01 \text{s}^{-1}$
- Figure 76 : Evolution du module d'Young avec le taux de charges à $T_d = 25^{\circ}C$
- Figure 77 : Evolution de la résistance à la rupture avec le taux de charges à $T_d = 25^{\circ}C$
- Figure 78 : Evolution de l'étirabilité à la rupture avec le taux de charges à $T_d = 25^{\circ}C$
- Figure 79 : Matériaux étirés à 75°C, V = 10mm/min, $\dot{\varepsilon} = 0.01s^{-1}$
- Figure 80 : Evolution de la résistance à la rupture avec le taux de charges à $T_d = 75^{\circ}C$
- Figure 81 : Evolution de l'étirabilité à la rupture avec le taux de charges à $T_d = 75^{\circ}C$
- Figure 82 : Evolution de du taux de cristallinité sous déformation
- Figure 83 : WAXS des FLC broyées et non
- Figure 84 : Hypothèse d'acétylation des nano-fibres de cellulose
- Figure 85 : Principe d'acétylation des FLC
- Figure 86 : Spectrogramme d'absorption FTIR des FLC et des FLCac
- Figure 87 : WAXS des FLC et des FLCac
- Figure 88 : DSC des FLC et des FLCac
- Figure 89 : ATG-DTG des FLC et des FLCac
- Figure 90 : Thermogrammes DSC du n-PLA et des composites PLAF
- Figure 91 : Thermogrammes DSC du n-PLA et des composites PLAFA
- Figure 92 : Thermogrammes DSC du n-PLA et des hybrides PLAFHA
- Figure 93 : Courbes de contrainte-déformation des matériaux étirés à 25°C, $\dot{\varepsilon} = 0.01 \text{s}^{-1}$: **a**. cas des composites à fibres écrues ; **b**. cas des composites à fibres

acétylées ; c. cas des hybrides

- Figure 94 : Courbes de contrainte-déformation des composites à fibres écrues étirés à 75° C, $\dot{\epsilon} = 0.01$ s⁻¹
- Figure 95 : Courbes de contrainte-déformation des composites à fibres acétylées étirés à 75° C, $\dot{\mathcal{E}} = 0.01 \text{s}^{-1}$
- Figure 96 : Courbes de contrainte-déformation des hybrides étirés à 75°C, $\dot{\varepsilon} = 0.01s^{-1}$

Líste des tableaux

Tableau 1 :	Composition chimique de quelques ressources végétales				
Tableau 2 :	Evolution de la production et des superficies cultivées du bananier au				
	Cameroun				
Tableau 3 :	Composition chimique du pseudo-tronc de bananier				
Tableau 4 :	Propriétés mécaniques des fibres longues du pseudo-tronc de bananier				
Tableau 5 :	Attribution des pics d'absorption IR				
Tableau 6 :	Données thermiques obtenues en analyse DSC des mélanges PLA/ExHs				
Tableau 7 :	Formulations PLA / HBPMac (PLAHA)				
Tableau 8 :	Données DSC des matériaux PLAHA				
Tableau 9 :	Evolution de ΔH_T et χ_c post-mortem				
Tableau 10 :	Formulations des films PLA / FLC et PLA / FLCac				
Tableau 11 :	Formulations PLA / HBPMac / FLCac				
Tableau 12 :	Données DSC des matériaux PLAF				
Tableau 13 :	Données DSC des matériaux PLAFA				
Tableau 14 :	Données DSC des matériaux PLAFHA				
Tableau 15 :	Données de modules d'Young, contraintes et allongements à la rupture à				
	différents taux de charges				

Líste des symboles et abréviations

ATG	Analyse Thermogravimétrique				
ARES	Advanced Rheometric Expansion System				
BASF	Badische Anilin- & Soda-Fabrik = Fabrique d'aniline et de soude de Bade				
CARBAP	Centre Africain de Recherches sur Bananiers et Plantains				
C_p	Capacité Calorifique à pression constante				
CMM	Chimie Macromoléculaire				
CERMAV	Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales				
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique				
COP	Conference of Parties				
DMA	Dynamic Mechanical Ananlysis				
DSC	Differential Scanning Calorimetry				
DTG	Differential thermogravimetry				
DP	Degré de Polymérisation				
DS	Degré de Substitution				
DSM	Dutch State Mines				
ΔH_{cc}	Enthalpie de cristallisation froide				
ΔH_m	Enthalpie de fusion				
ΔH_m^0	Enthalpie de fusion du cristal 100% parfait				
δ	Angle de perte mécanique				
Е	Déformation nominale				
E'	Modules de conservation en mode traction dynamique				
E''	Modules de perte en mode traction dynamique				
E^*	Module complexe en mode traction dynamique				
EDS	Energy Dispersive Spectrometry				
ExHs	Extractibles Hydro-solubles				
ExOs	Extractibles Organo-solubles				
FAO	Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture				
FLC	Fibres Ligno-Cellulosiques				
FTIR-ATR	Fourrier Transform Infra-Red Attenuated Total Reflection				
G'	Modules de conservation en mode cisaillement dynamique				
G''	Modules de perte en mode cisaillement dynamique				
G^*	Module complexe en mode cisaillement dynamique				
HHPM	Hémicellulose de Haut Poids Moléculaires ou Hémicelluloses A				
IITA	International Institute of Tropical Agriculture				
ISP	Ingénierie des Systèmes Polymères				
IRAD	Institut de Recherche Agricole pour le Développement				
Iam	Intensité maximale du pic diffractant des plans (101)				
I_{C}	Indice de cristallinité				
<i>I</i> ₀₀₂	Intensité maximale du pic diffractant des plans cristallins (002)				
IUT	Institut Universitaire de Technology				
JIS	Japanese Industrial Standards				

KITE	Knowledge, Integration and Transparency in Education					
LCIA	Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée					
MEB = SEM	Microscopie Electronique à Balayage = Scanning Electron Microscopy					
MINADER	Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural					
MO	Microscopie Optique					
MP	Matière Première					
OCB	Organisation Camerounaise de la Banane					
PDLLA	Polylactic (D, L) acid					
PET	Polyéthylène Téréphtalate					
PLA	Polylactic acid					
PLAF	Matériaux à base de PLA chargés de fibres ligno-cellulosiques écrues					
PLAFA	Matériaux à base de PLA chargés de fibres ligno-cellulosiques acétylées					
PLAFHA	Matériaux à base de PLA chargés de fibres ligno-cellulosiques acétylées					
	d'hémicelluloses B acétylées					
PS	Polystyrène					
ROP	Ring Opening Polymerisation					
RSA3	Runway Safety Area					
σ	Contrainte nominale					
ТА	Thermal Analysis					
tanδ	Facteur de perte mécanique					
T _{cc}	Température de cristallisation froide					
T _d	Température de déformation					
T _m	Température de fusion					
T _{max}	Température maximale					
TGA	Thermogravimetric Analysis					
UMET	Unité Matériaux Et Transformations					
WAXS	Wide Angle X-ray Analysis					
χ_c	Taux de cristallisation massique					

Introduction Générale

Le développement durable sera l'un des grands enjeux du 21^{ème} siècle. Nous aurons à faire face simultanément à une raréfaction des ressources fossiles et aux risques écologiques, notamment l'effet de serre et ses répercussions progressives sur le dérèglement climatique. Voilà pourquoi des initiatives politiques, la COP 21 par exemple, visent un plafonnement des émissions de gaz à effet de serre dans les meilleurs délais afin de contenir le réchauffement global bien en dessous de 2°C voire 1.5°C (http://www.cop21.gouv.fr/). Actuellement, l'usage de la biomasse et surtout des co-produits de l'industrie agro-forestière, très riches en polymères biosourcés, pour la chimie verte, l'énergie et les matériaux est un des compléments voire une des alternatives de rechange pour substituer les polymères traditionnels d'origine fossiles. Classiquement, les fibres végétales sont employées comme charges et/ou renforts dans les polymères pétro-sourcés (Faruk O. et al., 2012) et leur utilisation permet de diminuer l'impact environnemental de ces derniers sans compromettre leurs propriétés intrinsèques, les améliorant même dans certains cas (Abdul Khalil et al., 2012). Par conséquent, la production mondiale de polymères biodégradables d'origines fossile et renouvelable est passée de l'échelle pilote à l'échelle industrielle depuis le début des années 90 et s'accroit de 1000 kt/an et bientôt 6000 kt/an d'ici une vingtaine d'années comme indiqué sur le graphique suivant.



Figure 1 : Evolution de la production mondiale de polymères biodégradables

Cependant, en vue de s'affranchir de ces pétro-sources, des recherches en amont sont menées de nos jours sur la valorisation de co-produits de l'agriculture afin de donner une plus-value aux sous-constituants de plantes dites «secondaires». Il s'agit de plantes qui sont cultivées pour des besoins nutritionnels et/ou industriels et dont les sous-constituants, potentiellement intéressants, sont récupérés afin d'être valorisés. Bien qu'elles soient renouvelables, très

abondantes, neutres du point de vue carbone, disposent de bonnes propriétés spécifiques, ..., l'utilisation de ces plantes est sujet à discussion considérant la variabilité de leurs propriétés induite par les conditions météorologiques, la constitution du sol, la période et les conditions de récolte et même la partie de la plante sollicitée. Toutefois, une possibilité de réduire cette variabilité est de se pencher sur les plantes dites annuelles. En effet, comparément au bois dont la période de maturation atteint 20-25 ans (Netravali and Pastore, 2015), ces végétaux ont un cycle de vie (périodes germinative, végétative et de maturation) inférieur à 12 mois ; c'est le cas du pseudo-tronc de bananier qui est au centre de notre travail (Kamdem *et al.*, 2011).

L'intérêt dans le choix de ce végétal est lié à son cycle de croissance relativement court et à la qualité de la ressource : le «faux» tronc ne produit son fruit qu'une seule fois l'an ; après quoi il est abandonné dans les espaces champêtres et considéré comme compost ou déchet. En fait, la partie comestible (la banane) du bananier constitue seulement 12% de la plante (Zuluaga *et al.*, 2007 ; Elanthikkal *et al.*, 2010). Ainsi, après récolte, seul le pseudo-tronc est récupérable en entier, les feuilles ayant généralement déjà fanées. De par son origine et sa fonction dans le végétal, ce «faux» tronc est la partie qui assure la tenue mécanique dans la plante en croissance. Ses sous-constituants (les fibres lignocellulosiques en l'occurrence) ont donc naturellement un rôle structurel dans la plante sur pieds (*Techniques de l'ingénieur, am5130 ; 2004*). Bien que très peu utilisés localement comme source de fils d'attache de fortune pour des besoins alimentaires ou comme compost, ces tonnes de faux-troncs peuvent être sagement raffinés, leurs sous-constituants récupérés et valorisés parallèlement dans la conception de nouveaux éco-matériaux (Tock *et al., 2010*).

Dans notre étude, l'attention est portée sur l'élaboration de composites à base d'Acide Polylactique (PDLLA). Le choix de ce polymère réside essentiellement dans le fait qu'il est aussi biosourcé, complètement biodégradable, ce qui permettra alors de concevoir des matériaux verts 100% agro-sourcés, aisément compostables et écophiles. Leur production industrielle pourrait trouver applications dans les produits consommables qui ne nécessitent pas des propriétés mécaniques élevées : c'est le cas de l'emballage (Netravali and Pastore, 2015).

Dans ce manuscrit, nous présentons les résultats d'études de mélanges polymères et d'agrocomposites à base de PDLLA où nous avons caractérisé l'apport des sous-constituants extraits du pseudo-tronc de bananier aux comportements thermiques, mécaniques et structuraux des matériaux conçus afin de comprendre les relations structures-propriétés dans ces derniers. Le travail est structuré en six chapitres suivis d'une conclusion générale et des perspectives qui en découlent.

- Le premier chapitre concerne le *contexte bibliographique* où seront présentées les généralités ciblées sur la valorisation de ressources naturelles ligno-cellulosiques, les stratégies d'obtention de fibres à différents échelles et l'utilisation d'autres sous-constituants pariétaux. Nous synthétiserons la littérature disponible sur le bananier et décrirons la plante. Afin de situer notre étude, nous rappellerons brièvement l'état de l'art sur la résine PLA, les mélanges et les composites à base de PLA.
- Le second chapitre décrit les matériaux et les techniques expérimentales utilisés. Dans un premier temps, il sera question de présenter notre ressource naturelle, le pseudotronc de bananier. Nous décrirons la structure et la composition de la partie de la plante qui nous intéresse et ses sous-constituants pariétaux. Nous présenterons aussi le PLA et les techniques associées dans la démarche de mise en œuvre de composite et/ou de mélanges.

Dans un second temps, nous allons décrire les techniques expérimentales d'analyses ayant servies à la caractérisation des matériaux (FTIR-ATR, DS, DMA, Traction uni-axiale, WAXS, MO et MEB).

- Les résultats de la déconstruction de la biomasse seront reportés dans le troisième chapitre.
- Le chapitre quatre présentera les résultats de la valorisation des composés libres ou extractibles. Nous décrirons le protocole de la récupération des ExHs, de préparation des systèmes PLA/ExHs, la nature et la mise au point des mélanges, les caractérisations physico-chimiques, thermiques et mécaniques ainsi que les questions en suspens.
- Les résultats de l'évaluation et l'évolution des propriétés thermiques, mécaniques, viscoélastiques morphologiques et microstructurales concernant la valorisation des hémicelluloses B en mélange dans le PDLLA sont reportés au chapitre cinq. Tandis que le chapitre six est dédié à ceux des composites à fibres et des systèmes hybrides.
- Conclusion et perspectives et les
- Références bibliographiques.

Chapítre 1 :

Contexte bíbliographique

1.1.Introduction

Le plastique est indispensable et omniprésent dans l'industrie et la consommation modernes. Il représente 11% du contenu de nos poubelles (http://www.consoglobe.com/). Actuellement, nous consommons le pétrole brut 100 mille fois plus vite que la terre peut en produire. 90% environ de cette production sert de carburant et 6-8% de ce pétrole est utilisé pour fabriquer des produits chimiques, les polymères conventionnels, etc. La figure 2 (http://www.planetoscope.com/) indique une diminution des réserves en pétrole brut, leur renchérissement progressif sur le marché et l'augmentation de la population mondiale qui, on l'estime, passera de 7 milliard à 8-10,5 milliard d'ici 2050 (Netravali and Pastore, 2015). Aussi, le secteur de l'emballage plastique, majoritairement dépendant des pétro-sources, doit trouver des bio-alternatives ; puisqu'il engendre des défis environnementaux dus à d'importants tonnages faits de polymères de grande diffusion (Rabetafika *et al.*, 2006 ; Tock *et al.*, 2010).





Bien que les agro-plastiques aient un temps de vie limité et des propriétés mécaniques inférieures à celles des polymères classiques, ils ont l'avantage de substituer efficacement ces derniers dans les applications pour articles consommables à usage rapide et/ou stérile. Aujourd'hui, les nouvelles tendances visent même des agro-plastiques 100% bio-sourcés, donc complètement compostables après service : c'est ici que les agro-matériaux à base de PLA chargés et/ou renforcés de bio-ressources végétales justifient leur intérêt.

Dans ce *contexte bibliographique*, nous ferons donc un condensé sur la valorisation des ressources végétales et particulièrement lignocellulosiques, décrivant brièvement leurs différents sous-constituants, les stratégies d'extraction et leur utilisation. Nous présenterons ce qu'est le bananier, son intérêt pour cette étude et quelques travaux réalisés sur des mélanges PLA / bio-ressources végétales.

1.2. Valorisation des ressources végétales

1.2.1. Disponibilité de ces ressources

L'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture (FAO) a estimé une augmentation de 55% des cultures du monde au cours de la période 1997/99-2030, ce qui va générer d'importants déchets (Onuaguluchi and Banthia, 2016). Les ressources végétales exploitées de nos jours sont issues de rejets de l'industrie agro-forestière.

Au Cameroun par exemple, les exploitations forestières génèrent beaucoup de déchets. Ils sont utilisés comme combustibles dans la cuisson des repas locaux, comme bois de chauffage ou laissés à l'abandon dans la nature (équipe technique du GTZ-Cameroon). Ils proviennent, soit directement de l'extraction des grumes (environ 40 % de l'arbre abattu; la partie supérieure du tronc et les branches sont abandonnées), soit des industries de première transformation (scieries) et de deuxième transformation (menuiseries, fabriques de meubles, de parquets, de charpentes,...) du bois qui produisent des dosses et délignures, des écorces, des chutes, des sciures, des copeaux et des poussières de ponçage. En 2006, cette activité a généré 2,45.10⁸ m³ de résidus de bois, soit environ 1,20 Mt (équipe technique du GTZ-Cameroon). Ainsi pour une entrée en usine de 2,50.10⁶ m³, on a seulement 7,48.10⁵ m³ de bois produit soit un rendement en matière de 30% donc 70% de déchets produits (Saha Tchinda, 2015).

Les autres ressources végétales non-forestières sont issues de deux classes de plantes (*Faruk et al. 2012*) :

- Les *plantes primaires* : elles sont cultivées pour la qualité et surtout la quantité élevée en fibres lignocellulosiques. Le Jute, le Lin, le Kenaf et le Sisal en sont des exemples.
- Les *plantes secondaires* : ce sont des plantes où les fibres lignocellulosiques sont des co-produits d'une activité agricole principale. Des exemples de plantes secondaires sont les feuilles d'ananas, les déchets de noix de palme, …

Il existe encore une classe particulière de *plantes secondaires* dites *"annuelles"*. Selon Cordeiro *et al*, (2004), ce serait une nouvelle source de fibres lignocellulosiques pour les matériaux et surtout l'industrie papetière. Elles sont caractérisées par un cycle de vie (périodes germinative, végétative et de maturation) inférieur à 12 mois ; c'est le cas de la bagasse de canne à sucre, de la tige de maïs et surtout du pseudo-tronc de bananier qui est au centre de notre travail (Kamdem *et al*, 2011).

1.2.2. Les sous-constituants valorisables de ces ressources

Les ressources végétales, qu'elles soient agricoles ou forestières, sont toutes sous-constituées de substances chimiques qu'on retrouve dans les parois de leurs cellules végétales. Leur valorisation dans un secteur industriel quelconque dépend des quantités récupérables de ces substances chimiques. Par exemple, en étudiant la composition chimique du pseudo-tronc de bananier, Cordeiro (Cordeiro *et al.*, 2004) justifie que le végétal peut être valorisé parce que sa teneur polysaccharidique (Pectines, Hémicellulose et Cellulose) est suffisante (60-70%). Le tableau 1 montre la composition chimique de quelques ressources végétales ; et certaines, comme le chanvre, sont exploitées par Airbus, Mercedes, etc (Koronis *et al.*, 2013 ; Netravali and Pastore, 2015 ; Onuaguluchi and Banthia, 2016).

Classes	Fibres	Cellulose	Hémicellulose	Lignine	Extractibles	Cendres
Fibres Libériennes	Jute	33,40	22,70	28,0		
	Ibiscus	28,0	25,0	22,70		
	Pseudo-tronc de bananier	31 - 48	14,98	15,07	4,46	8,65
	Banane	60 - 65	6 – 8	5 - 10		4,70
Tiges	Sorgho	27,0	25,0	11,0		
	Bagasse extérieure	32 - 48	19 – 24	23 - 32		1,5 – 5,0
	Bagasse intérieure	41,70	28,0	21,80	4,0	3,50
Paille	Blé	33 - 48	26 - 32	17 - 19		6,80
	Riz	28 - 36	23 - 28	12 - 14		14 - 20
	Orge	31 - 45	27 – 38	14 - 19		2 - 7
Feuilles	Sisal	38,20	26,0	26,0		
	Sisal	73,11	13,33	11,0	1,33	0,33
	Feuilles de bananier	25,65	17,04	24,84	9,84	7,02
	Feuilles d'ananas	70 - 82	18,0	5 - 12		0,7 – 0,9
	Tige de maïs	38 - 40	28,0	7 - 21		3,6-7,0
Graines	Le tapis de coco	36 - 43	0,15 - 0,25	41 - 45		2,7 – 10,2
	Le tapis de coco	33,20	31,10	20,50		
	Le tapis de coco	21,46	12,36	46,48	8,77	1,05
	Tissue de noix de coco	31,05	19,22	29,70	1,74	8,39
	Linter de coton	82,70	5,70		1,0	0,60
Bois	Eucalyptus	41,57	32,56	25,40	8,20	0,22

Tableau 1 : Composition chimique de quelques ressources végétales

Au regard de ce tableau, on comprend que les exploitations agro-forestières génèrent un tonnage important de co-produits qui généralement sont incinérés ou laissés à l'abandon dans la nature. Dans les pays industrialisés, ces déchets sont déjà valorisés dans la mise au point de

nouveaux produits 100% écophiles tels que les bio-carburants, les panneaux de particules, les agro-composites et représentent un réel potentiel économique et d'emplois divers. Dans les pays du Sud, ces résidus proviennent en majorité de plantes secondaires annuelles (tige de maïs, pseudo-tronc de bananier, etc.) de l'activité agricole (Faruck *et al.*, 2012; Onuaguluchi and Banthia, 2016). Comme mentionné en introduction, ils résultent aussi, soit directement de l'extraction des grumes, soit des industries de première transformation et de deuxième transformation du bois (Saha Tchinda., 2015; Netravali and Pastore, 2015).

Dans la suite du manuscrit, nous nous concentrerons sur des ressources végétales qui ont un cycle de croissance très court et dont les plantes ne produisent leurs fruits qu'une seule fois, les co-produits étant abandonnés après récolte.

1.3.Les sous-constituants de ressources ligno-cellulosiques

Une fibre ligno-cellulosique est sous-constituée de matières organiques, de substances minérales et d'eau. La figure 3 illustre l'ultrastructure d'une fibre végétale.



Figure 3 : Ultrastructure d'une fibre végétale (Hill, 2006)

Cette composition chimique varie en fonction de la situation géographique de la plante, de l'espèce, la partie de la plante étudiée et surtout de la technique d'extraction des différents sous-constituants pariétaux (Reguant et Rinaudo, CNRS/CERMAV, 1999). Sa paroi cellulaire est composée d'un nombre discernable de couches. On distingue entre autre:

- la lamelle moyenne ;
- la paroi primaire S_1 ;
- la paroi secondaire S_2 ;
- la paroi tertiaire S_3 et
- le lumen ou couche verruqueuse.

C'est la déconstruction de cet édifice végétal qui permet d'obtenir les différentes substances pariétales constituantes de sa composition chimique.

1.3.1. Les sous-constituants principaux de la paroi cellulaire végétale

La biomasse végétale est constituée de plusieurs macromolécules étroitement liées entre elles au sein de la paroi végétale. Essentiellement, on distingue quatre composés: la cellulose, les hémicelluloses, les pectines et la lignine.

➤ La cellulose

La cellulose est le constituant structural principal des parois cellulaires végétales dont la découverte, en 1838, est attribuée au Français Anselme Payen (Zugenmaier, 2008). Il s'agit d'un homopolysaccharide linéaire d'origine naturelle dont le motif de répétition est le cellobiose, un dimère du glucose. Ces deux unités de D-glucose ont une conformation chaise et sont reliées l'une à l'autre par une liaison covalente β -(1 \rightarrow 4)-glucosidique. La cellulose peut être nommée systématiquement comme le poly[β -(1 \rightarrow 4)-anhydro-D-glucopyranose] avec une composition centésimale correspondante à ($C_{12}H_{20}O_{10}$)_n où *n* est le degré de polymérisation (DP) en glucose qui souvent est de l'ordre de 14 000 dans la cellulose native. Mais il est réduit à 2 500 dans les procédés de déconstruction et de traitement parfois conduisant à la cellulose régénérée (Bledki and Gassan, 1999 ; Hans-Georg, 2007). La production mondiale annuelle de cellulose est de 75 Gt (Abdul Khalil *et al.*, 2014). Toutefois, sa structure chimique reste la même et correspond à la macromolécule représentée sur la figure 4 ci-dessous :



Extrémité non réductrice

Extrémité réductrice

Figure 4 : Structure moléculaire de la cellulose

Dans la cellule végétale, les chaînes de cellulose sont tenues entre elles par des liaisons hydrogènes intra et intermoléculaire (figure 5) formant alors un tout appelé microfibrille ayant un diamètre compris entre 10 et 30 nm (Sjöström, 1981 ; Henriksson *et al.*, 2008). Chaque microfibrille est constituée de fibrilles élémentaires appelées micelles de 3,5 à 5 nm de diamètre constituées d'environ 50 à 100 molécules de cellulose (Techniques de l'ingénieur, am5130 ; 2004)



Figure 5 : Ponts hydrogène intramoléculaire et intermoléculaire entre deux macromolécules adjacentes de cellulose (Lin and Dufresne, 2014)

Ces microfibrilles présentent dans leur structure des zones cristallines dues à un agencement supramoléculaire hélicoïdal très ordonné, renforcé par le réseau complexe et dense de liaisons hydrogènes responsables de la rigidité de la fibre cellulosique lui permettant de se comparer, pour certaines applications, aux fibres à hautes performances mécaniques. Elles possèdent aussi des zones amorphes qui seraient dues au fait que la macromolécule contiendrait quelques unités de sucres autres que le glucose qui sont principalement le xylose et l'arabinose à raison d'un motif pour 600 unités de glucose. La figure 6 illustre un modèle.



Figure 6 : Alternance régions cristallines/amorphes dans les micro-fibrilles de cellulose

Chaque unité de glucose de la chaine cellulosique comporte trois (03) groupements hydroxyles (HO-) en positions C_2 , C_3 et C_6 . Ces derniers sont responsables des propriétés physique (instabilité dimensionnelle) et chimique (réactivité) de la cellulose. La littérature rapporte que l'accessibilité à ces sites réactifs est d'autant plus aisée que la surface spécifique de celle-ci est importante. En fait, c'est l'amorphe inter-cristallin qui constituerait le point de faiblesse et au niveau duquel la cellulose est facilement accessible.

Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des substances apparentées aux polysaccharides présents dans les parois cellulaires. Ce sont des hétéropolyosides ramifiés complexes dont la chaine principale est constituée en grande partie d'un enchainement d'unités de glucopyranose portant des chaines latérales composées d'autres sucres tels : les pentoses (D-mannose, D-glucose), les hexoses (D-arabinose, D-ribose, le xylose) associés à des acides uroniques comme l'acide glucoronique ou méthylglucoronique ayant polymérisés ensembles.

- Les *Xylanes*: sucres majoritaires de la chaîne principale D-Xyl, ils sont à leur tour divisés en sous-groupes définis par la nature du sucre secondaire, nous distinguons les Arabinoxylanes, les Glucuronoarabinoxylanes et les Glucoxylanes. Ce sont des hémicelluloses majeures de la paroi primaire des monocotylédones.
- Les Mannanes et les Glucomannanes: contenus dans la paroi secondaire, ils représentent le sucre principal de la chaîne principale D-Man, elles se divisent en : Glucomananes et Galactoglucomanases.
- Les Galactanes : composés exclusivement de monomère de galactose. Ils peuvent être linéaires ou bien ramifiés. Les galactanes sont utilisés dans l'industrie alimentaire comme additif alimentaire pour épaissir ou stabiliser les aliments. L'agar-agar est un galactane contenu dans la paroi cellulaire de certaines espèces d'algues rouges.
- Les *Glucanes* : abondants dans la paroi primaire des dicotylédones (20 à 30 % des hémicelluloses) et sucres majoritaires de la chaîne principale D-Glc, ils se divisent en deux sous-groupes : les Xyloglycanes (XylG) et les β-Glucanes (monocotylédones graminées).



Figure 7 : Monomères d'hémicelluloses

Les hémicelluloses établissent des liaisons hydrogène avec les microfibrilles de cellulose (cette association est favorisée par la similarité structurale entre la cellulose et les hémicelluloses) mais relient également les autres composants assurant ainsi la cohésion de la paroi. Elles sont probablement engagées dans les liaisons covalentes avec les pectines et les extensines. Enfin, elles trouvent aussi des applications comme des additifs alimentaires (l'hydrolyse des hémicelluloses conduit à des sucres, principalement des pentoses), des plastiques (films et revêtements), des cosmétiques et des produits pharmaceutiques. Elles sont solubles dans l'eau et dans les solutions alcalines diluées ; leur teneur et leur composition varient d'une plante à l'autre.

• La lignine

La lignine est un polymère phénolique complexe formé à partir d'unités phénylpropane (C9) avec comme «monomères» principaux les alcools p-coumarilique, coniférylique et synapilique représentées sur la figure 8 :



Ces unités phénylpropane sont connectées entre elles par des liaisons aryl-alkyl-éther conduisant à un réseau tridimensionnel. La lignine est un composé pariétal de nature non glucidique dont la structure est complexe et variable selon les essences. Elle a une composition très hétérogène et se présente essentiellement sous forme de liqueurs noires ou brunes selon que le procédé de mise en pâte est basique ou acide respectivement.

Sa structure moléculaire est complexe et ne peut être représentée que par des modèles «possibles» (figure 9). Cette structure est variable d'une espèce végétale à l'autre.



Figure 9 : Structure moléculaire de la lignine (Netravali and Pastore, 2015)

Dans la plante, la lignine joue (avec les hémicelluloses) le rôle de matrice liante pour les micro-fibrilles et constitue aussi une barrière protectrice naturelle à la pénétration et la progression d'agents pathologiques tels que les micro-organismes (insectes, champignons, termites) responsables de la biodégradation.

1.3.2. Les sous-constituants mineurs

> Les extractibles

Encore appelés composés libres, les substances extractibles aux solvants neutres sont localisées dans le lumen des cellules, les canaux résinifères et la lamelle moyenne. Elles sont présentes dans le bois à une proportion en poids comprise entre 0,5 et 20%. Elles sont solubles dans les solvants organiques (l'Ether, le Dichlorométhane, le Chloroforme, le mélange Ethanol-Toluène, etc.) et l'eau (froide ou chaude). Elles sont extraites des sciures du bois de deux manières : l'extraction au Soxhlet et l'extraction au Soxtec (décoction).

Les extractibles sont constitués des substances chimiques issues de la nutrition de la plante dans son processus de croissance. Ils comprennent les tannins, les phlobaphènes, les huiles essentielles, certains principes colorants, les gommes, les résines, etc., généralement classés en trois groupes en fonction de leur propriété chimique et de leur structure. Ce sont :

- les composés phénoliques tels que les tannins condensés et hydrolysables; les flavonoïdes, les tropolones, les stilbènes, les quinones;
- les terpènes et terpènoïdes : ce sont les monoterpènes, les sesquiterpènes et les polyterpènes et ;
- d'autres composés en faibles proportions comme les sucres, les acides gras, les alcaloïdes, les stéroïdes, les cires et les gommes.

Les extractibles participent aux propriétés des plantes comme la couleur, l'odeur, la durabilité naturelle, les propriétés mécaniques, acoustiques et esthétiques. Leur composition et leur teneur varient avec l'espèce, en fonction du site géographique, en fonction de la saison, en fonction de l'âge et de la partie du bois ; raisons pour lesquelles dans les essences à aubier et duramen différenciés, le passage du phloème vers le bois de cœur s'accompagne d'une augmentation de leur concentration ce qui explique, par exemple, la couleur généralement foncée du bois parfait (Stevanovic, Université Laval, 2007 ; Saha *et al*, 2014).

La matière minérale

Elle est présente dans les fibres végétales à un pourcentage généralement inférieur à 5 - 6%. On détermine leur proportion après carbonisation de l'échantillon de bois sec et calcul du taux de cendres. Cette matière minérale provient de sels minéraux tels les carbonates, les silicates, les oxalates et les phosphates ; et de certains éléments métalliques dont les plus abondants sont le calcium, le potassium et le magnésium que le végétal a tiré directement du sol.

1.4.Généralités sur le bananier1.4.1. Présentation botanique

Les bananiers sont des plantes annuelles, monocotylédones et vivaces. Ils sont originaires des jungles tropicales et subtropicales chaudes et humides du sud-est asiatique (Walali Loudyi *et al.*, 2003). Le bananier n'est pas un arbre mais plutôt une plante herbacée géante dont la taille du faux-tronc varie de 1 à 4 mètres. Il appartient à l'ordre des *zingibérales*, à la famille des *Musaceae*, au genre *Musa* qui contient 25-80 espèces. Il est utile, non seulement pour son fruit mais aussi pour fabriquer vêtements, outils et couverts (Lassois *et al.*, 2009, Tock *et al.*, 2010).

1.4.2. Culture de la plante

La culture du bananier est restreinte aux régions tropicales et semi-tropicales. Elle est favorable dans les régions comprises entre 30° Latitude Nord et 30° Latitude Sud. Dans cette bande le climat et le cycle des précipitations sont propices à cette activité qui exige une pluviométrie moyenne de 10cm/mois, une température moyenne de 80° F (26,67°C) sans que la saison sèche n'aille au-delà de 3 mois. Généralement, la banane nécessite 10-12 mois de maturation de la plantation à la récolte. La banane commerciale est plantée de façon alternée avec un espacement de 2.5 x 2.5 m² ou 3 x 3 m² soit 1600 ou 1100 plants/ha respectivement.

1.4.3. La constitution du bananier

Le bananier (figure 10) est une herbe géante constituée à la base d'une tige, le bulbe ou rhizome, enfouie dans le sol et qui y prolonge ses racines afin de tirer les substances nutritives pour sa croissance. C'est la partie pérenne de la plante puisqu'elle produit aussi les drageons qui remplaceront le pseudo-tronc parent mature. Le rhizome est surmonté d'un pseudo-tronc qui est la structure portante de la plante. Ce "faux-tronc" cylindrique est constitué de gaines foliaires concentriques qui se chevauchent fortement les unes sur les autres. A l'extrémité
supérieure, on retrouve les feuilles et l'inflorescence dont le développement donnera, après maturation de la plante, le régime de bananes (Tock *et al.*, 2010).



Figure 10 : Profil d'un bananier et ses rejetons

1.4.4. Utilisations courantes actuelles

Le bananier n'offre pas seulement des usages culinaires. D'autres parties de la plante, telles les feuilles, sont utilisées comme toitures pour la construction d'abris et comme emballages de cuisson d'aliments (Padam *et al*, 2012). Le pseudo-tronc, quant à lui, est utilisé pour produire la pâte à papier, des biocarburants et pour concevoir des fibres à vocation textile, comme charges, renforts de structures dans les composites (Joseph *et al.*, 2002 ; Pothan *et al.*, 2003 ; Cordeiro *et al.*, 2004 ; Bilba *et al.*, 2007 ; Annie Paul *et al.*, 2008 ; Cherian *et al.*; 2008 ; Tock *et al.*, 2010). Il est aussi possible de produire des micro-fibrilles de cellulose à partir du rachis d'un régime de bananes (Ganan *et al.*, 2004 ; Zuluaga *et al.*, 2007 ; Mueller *et al.*, 2014).

Tock *et al.* (2010) ont proposé que les faux-troncs de bananier auraient une utilité plus rentable s'ils étaient convertis en bioénergies. Ils ont montré que les résidus tels les fruits de bananes pourries, le pseudo-tronc et les feuilles pouvaient être transformés en biocarburants par combustion, gazéification dans l'eau supercritique ou par digestion. Les résultats de leurs travaux montrent que les résidus de l'industrie bananière sont une source probable d'énergie dans les zones tropicales.

Les sous-constituants majeurs (Hémicelluloses et fibres ligno-cellulosiques) traités ou non, du pseudo-tronc ont été utilisés en mélange dans les polymères classiques (Joseph *et al.*, 2002 ; Annie Paul *et al.*, 2008 ; Zainudin *et al.*, 2009 ; Ndikontar *et al.*, 2012). Dans toutes ces études, on note une diminution de l'étirabilité du polymère et une augmentation du Module d'Young avec le taux de charges (Iwatake *et al.*, 2008 ; Liu *et al.*, 2008 ; Nyambo *et al.*, 2010) puisque ces dernières augmentent la rigidité du matériau composite résultant. Quant à la résistance à la rupture, elle dépend de la taille, la nature des particules végétales, des traitements physico-chimiques (plasmachimiques, fonctionalisations, ...) et la technique de mise en forme utilisée (Merlini *et al.*, 2011 ; Ku *et al.*, 2011 ; Koronis *et al.*, 2013). Dans certains cas, elle chute progressivement, à température constante, avec l'augmentation du taux de charges en raison de l'agrégation de ces dernières issue à leur mauvaise dispersion dans la résine matricielle (Netravali and Pastore, 2015) ce qui provoque alors des concentrations de contraintes quand le matériau est sollicité. Toutefois, il est possible de corriger ce problème en fonctionnalisant les fibres.

1.5.Composites à bases de PLA

Les acides polylactiques (PLAs) sont des polyesters aliphatiques biocompostables et biocompatibles issus de ressources renouvelables. Utilisés d'abord comme biomatériaux médicaux, les PLAs sont actuellement produits à l'échelle industrielle et sont utilisés comme solutions de rechange de matières plastiques pétro-soucées. Même si les PLAs présentent de bonnes propriétés thermomécaniques comparables à celles de polymères classiques comme le poly(éthylène téréphtalate) (PET) ou le polystyrène (PS), beaucoup d'efforts sont investies actuellement afin d'apporter de nouvelles performances au PLA. D'ailleurs, l'un des principaux inconvénients du PLA qui doit être surmonté est sa cinétique de cristallisation lente. Aussi, de nombreux travaux consacrés à l'amélioration de la cinétique de cristallisation du PLA, notamment par l'ajout d'agents nucléants tels les hémicelluloses (Fundator *et al.*, 2013_b), les dihydrazures aliphatiques (Qi *et al.*, 2015), les aluminosilicates (Ouchiar *et al.*, 2016), les nanotubes de carbone (Barrau *et al.*, 2011). Une grande variété de charges ont été

testées dans le cas de composites à base de PLA afin d'apporter de meilleures propriétés mécaniques. C'est le cas de la cellulose nanocristalline (Lin *et al.*, 2011; Pickering *et al.*, 2016); de microfibrilles (Tingaut *et al.*, 2010) et de macrofibres (Dong *et al.*, 2014). D'autres travaux ont permis d'élaborer et caractériser des composites à base de PLA combinant à la fois la nucléation et des propriétés mécaniques et barrières améliorées (nano-cristaux de cellulose modifiés (Pei *et al.*, 2010), aluminosilicates (Battegazzore *et al.*, 2011)).

De plus en plus, il devient évident que le PLA est l'un des biopolymères d'avenir. Il est biosourcé et compostable. Cependant, il demeure encore très couteux (Netravali and Pastore, 2015) et sa production est limitée à une poignée d'entreprises (NatureWorks, Biotec/Sphere, BASF, ...), raison pour laquelle les nouvelles tendances s'intéressent à concevoir des matériaux à base de PLA où une fraction de ce dernier sera remplacée par des produits agrosourcés.

1.6.Contexte et objectif du travail

Ce projet s'inscrit dans un contexte de développement durable et de protection de la nature. Il vise à proposer au grand public de nouveaux films polymères 100% biosourcés surtout pour l'emballage alimentaire. Notre stratégie consiste à déconstruire sagement le pseudo-tronc de bananier, récupérer ses différents sous-constituants possibles et les utiliser en mélange comme charges dans le PLA via des procédés simples de mise en forme (Casting, Micro-extrusion et Thermoformage).

Ainsi, les objectifs principaux de ce travail sont de :

- récupérer d'abord tous les différents sous-constituants qui peuvent l'être via notre procédé de déconstruction et les caractériser ;
- réaliser ensuite les mélanges à blanc avec le PLA, en utilisant différentes méthodes de mise en forme, tout en faisant varier les taux de charges pour chacun des sous constituants;
- étudier enfin les relations structure-propriétés des systèmes à base de PLA afin de ressortir l'influence de chaque phase chargée sur les performances de cette matrice.

1.7.Conclusion

La consommation effrénée du pétrole, environ 100 000 fois plus vite que le réapprovisionnement naturel, et les possibilités de destruction, incinération et mise en décharge des co-produits pétroliers d'où viennent les polymères, principaux constituants des plastiques classiques, font actuellement l'objet de nouvelles réglementations environnementales très strictes. D'après le journal française *Libération*, "l'intérêt économique lié au développement des produits et matériaux bio-sourcés, ainsi que l'émergence de méthodes alternatives utilisant des ressources renouvelables, font de la biomasse une ressource de plus en plus sollicitée" (http://www.liberation.fr/). L'usage d'agro-plastiques, en lieu et place des plastiques pétro-sourcés, permet non seulement une gestion plus aisée des déchets en fin de service mais surtout une diminution d'impacts environnementaux néfastes.

Les nouvelles tendances de conception de biomatériaux à base de polymères utilisent les coproduits de l'industrie agro-forestière, précisément les sous-constituants des plantes secondaires annuelles comme le pseudo-tronc de bananier. Dans l'industrie de l'emballage, la conception de produits 100% agro-sourcés pour des articles empaquetés à usage unique ou consommables, nécessite la valorisation de ces sous-constituants qui sont la cellulose, les hémicelluloses, la lignine les pectines et les extractibles organo et hydro-solubles. Il convient donc de les récupérer au moyen de techniques de déconstruction des structures végétales et de les quantifier afin de justifier leur valorisation.

Les biopolymères actuellement utilisés dans la conception d'emballages sont très couteux, ce qui freine leur exploitation. C'est le cas du PLA que nous utilisons. Il est donc intéressant de regarder des mélanges de ce bio-polymère avec ces agro-molécules afin de réduire les couts de production. Seulement, les propriétés des biomatériaux résultants de ces mélanges sont médiocres en raison de leurs natures chimiques souvent différentes. Toutefois, il est important de caractériser les produits de mélanges natifs afin de justifier l'utilité d'une modification de certains paramètres (fonctionnalisation des molécules végétales, utilisation d'agents tensioactifs ou changement de conditions de mise en forme, etc.).

Notre travail vise à proposer de nouveaux biomatériaux totalement agro-sourcés à base de PDLLA et des sous-constituants récupérables du pseudo-tronc de bananier. Il faudra donc les concevoir et les caractériser à l'aide de certaines méthodes et techniques que nous présentons dans le chapitre suivant.

Chapítre 2 :

Matéríaux et techníques

expérímentales de

caractérísatíon

2.1. Introduction

L'«alternative végétale» s'intègre petit à petit dans les réflexions, visant une harmonie entre l'homme, l'économie et l'environnement en vue d'apporter une valorisation non-alimentaire de la biomasse végétale. Orienter l'industrie vers l'utilisation des matières premières végétales renouvelables constitue un enjeu majeur. Les ressources renouvelables offrent de nouvelles stratégies énergétiques, apportent des solutions originales face aux risques écologiques en permettant de diminuer l'effet de serre et la pollution. Elles laissent envisager de nouvelles débouchées pour la filière agricole en développant les biomatériaux par exemple, qui constituent de nouvelles voies d'utilisation non-alimentaire de la production agricole.

La composition, la quantité et la qualité des sous-constituants de ressources végétales sont toutes dépendantes des conditions environnementales de culture et surtout de la technique d'extraction de ces sous-constituants. Lorsqu'elles sont biens récupérés, ces agro-molécules doivent être caractérisées avant toutes autres utilisations dans le but de prévoir leur exploitation.

Ce chapitre sera consacré à la présentation des produits utilisés dans ce travail et leurs caractéristiques et aux techniques d'analyse utilisées pour la caractérisation des matériaux polyphasés préparés.

2.2. Le pseudo-tronc de bananier

2.2.1. Présentation de la ressource végétale

Le pseudo-tronc de bananier (figure 11) est constitué de gaines foliaires concentriques emboitées les unes sur les autres. Ces gaines sont faites de fibres de cellulose orientées dans le sens longitudinal et assurant la tenue mécanique de la plante sur pieds. Les fibres sont liées les unes aux autres par une matrice amorphe composée de lignine et d'hémicelluloses qui joue le rôle de matrice liante. Ces trois éléments (cellulose, hémicelluloses et lignine) sont les principaux constituants de la paroi cellulaire auxquels s'ajoutent d'autres substances pariétales que sont les extractibles et la matière minérale fournies à la plante par les sels minéraux issus du sol et dont le bananier a besoin pour croitre.



Figure 11 : Gaines foliaires concentriques du pseudo-tronc de bananier

2.2.2. Intérêt de valorisation du pseudo-tronc de bananier

L'exploitation de surfaces champêtres à des fins autres que celle de la production de denrées alimentaires est un thème qui fait couler beaucoup d'encre. En fait, l'une des difficultés posées par l'exploitation de la biomasse dans l'industrie est la compétitivité avec une utilisation, souvent jugée plus rentable pour l'Homme. Par exemple, les déchets de la culture des noix de palme et même de la canne à sucre sont brulés pour générer de l'énergie électrique dans les centrales de production d'huile de palme ou de sucre respectivement. La paille de blé est utilisée comme fourrage pour les animaux. Solliciter ces ressources végétales pour l'industrie des matériaux pose des difficultés.

Le constat est tout à fait différent avec le pseudo-tronc de bananier qui ne produit son fruit qu'une seule fois l'an après quoi il est abandonné dans les espaces champêtres et considéré comme déchet. Certes, bien que certains agriculteurs l'utilise comme engrais organique naturel ou compost, ils ne manquent pas de recourir à d'autres engrais naturels voir même chimiques. De plus, la partie comestible (la banane) du bananier constitue seulement 12% de la plante (Thieuleux, 2006 ; Elanthikkal *et al*, 2010). Le pseudo-tronc est la plus grande masse (70% environ) de la plante récupérable en entier, les feuilles ayant généralement déjà fané.

Bien plus, le «faux» tronc est la partie qui assure la tenue mécanique du bananier en croissance. Il parait logique que ses sous-constituants (les fibres lignocellulosiques en l'occurrence) aient donc naturellement un rôle structurel dans la plante sur pieds (Techniques de l'ingénieur, am5130 ; 2004). Bien que très peu utilisés localement comme source de fils d'attache de fortune pour des besoins alimentaires, ces tonnes de faux-troncs peuvent être sagement

raffinés, leurs sous-constituants récupérés et valorisés parallèlement dans la conception de nouveaux éco-matériaux (Tock *et al*, 2010).

En termes de valeur brute de production, la banane occupe le 4^{bme} rang mondial des cultures vivrières après le riz, le blé et le maïs (Thieuleux, 2006). La culture de la banane a été développée au Cameroun au début des années 70 par l'Organisation Camerounaise de la Banane (OCB) et elle est en pleine expansion aujourd'hui grâce au groupe *Del Monte* installé à *Njombé* dans la région du Littoral camerounais. Ici, on retrouve d'autres organismes de recherche tels que l'IITA, l'IRAD et le CARBAP ainsi que des multiples projets qui s'intéressent aussi à la culture et à l'amélioration de la qualité de ce produit de consommation. La production de la banane occupe donc une place capitale du point de vue économique car elle constitue l'un de ses produits d'exportation. En effet, Lassois *et al.* (2009) rapportent que selon Lassoudière, dans son ouvrage *Histoire du bananier*, les exportations de la banane dessert du sous-groupe variétal *Cavendish* ont plus que triplé au Cameroun depuis 1990. De nos jours, l'intérêt pour ce produit ne cesse de croitre d'où l'extension des aires agricoles pour la croissance de la culture bananière. Le tableau 2 donne l'évolution de la production et de la superficie cultivée des bananiers- plantains et bananiers de dessert au Cameroun entre 2001 et 2012 (http://faostat.fao.org/) :

	Banane douce.		Banane-plantain.	
Années	Production	Aires cultivées	Production	Aires cultivées
	(tonnes)	(hectares)	(tonnes)	(hectares)
2001	645 746	75 145	1 199 820	225 712
2002	692 886	77 399	1 237 014	232 483
2003	743 466	79 721	1 275 362	239 458
2004	797 739	82 113	1 314 898	246 642
2005	929 950	96 612	2 012 548	252 453
2006	969 967	98 336	2 175 434	272 406
2007	1 024 004	60 236	2 338 036	193 836
2008	1 078 041	63 414	2 500 639	208 387
2009	1 223 233	71 896	2 758 953	230 545
2010	1 333 851	77 120	3 182 184	260 301
2011	1 394 675	84 591	3 425 757	274 342
2012	1 400 000	85 000	3 450 000	277 000

Tableau 2 : Evolution de la production et des superficies cultivées du bananier au Cameroun

Ce tableau montre qu'au Cameroun, la culture de la banane ne cesse de croitre sur l'ensemble du territoire national et les statistiques font état d'une nette augmentation de la production au fil des années avec une moyenne supérieure à 1Mt de bananes douces et 2Mt de banane-plantains (ou banane à cuire) sur des superficies moyennes supérieures à 80.10³ha (pour la banane douce) et 2,6.10³ha (pour la banane-plantain). D'après Kamdem *et al.* (2011), les activités champêtres traditionnelles et l'industrie agro-industrielle rejettent de nombreux déchets de troncs de bananier avec un rapport (en poids) production/déchets de 1/2. Il est donc évident que chaque année, des tonnages importants de pseudo-troncs sont générés et abandonnés dans les espaces agricoles après récolte du régime de bananes. Le pourrissement de ces pseudo-troncs dans l'espace champêtre accroît la prolifération des maladies et parasites, d'où la nécessité de les valoriser hors de la plantation.

2.2.3. Prétraitement des gaines foliaires

Afin de se placer dans les conditions optimales d'une application industrielle future probable, nous avons choisi une plante mère mature et séparée de son régime de fruits donc considérée comme déchet agricole. Les échantillons de bananier (*Musa acuminata*) de la variété grande naine du groupe Cavendish ont été fraichement récoltés dans une plantation (figure 12) du domaine de la Cameroon Development Corporation (CDC) à Tiko dans la région du Sud-Ouest Cameroun.



Figure 12 : Une bananeraie de la Cameroon Development Corporation (CDC)

Les pseudo-troncs (figure 13) ont été coupés à 80cm de la base de la plante mère afin de permettre un bon transfert des nutriments de croissance vers le rejet latéral qui la remplacera.



Figure 13 : Pseudo-troncs de bananier récoltés

Ces troncs, encore humides, ont été directement écorcés et les gaines individuelles (figure 14) ont été nettoyées, peignées (figure 15) à l'état humide puis séchées au soleil pendant une durée d'environ trois semaines.



Figure 14 : Gaines de bananier individuelles



Figure 15 : Gaines de bananier peignées et séchées

Après cette étape, les échantillons secs ont été rassemblés en botte d'environs 80 g, emballés et conservés pour le raffinage chimique. Ce processus sera abordé en détail au chapitre 3.

2.3. Le PLA

2.3.1. Présentation du biopolymère

L'acide Polylactique (PLA) est un polyester aliphatique linéaire (figure 16) constitué d'un agencement covalent de motifs répétitifs d'acide lactique (de nom systématique Acide 2-hydroxy-propanoïque).



Figure 16 : Acide Polylactique (Gaudin, 2008)

Il s'agit d'un polymère thermoplastique biodégradable et compostable issu des ressources renouvelables, comme le maïs ou le sucre (Gupta *et al.*, 2007). Ses propriétés, telles la biocompatibilité et la biorésorbabilité lui permettent d'accéder à des marchés à forte valeur ajoutée comme le biomédical (vis, clous et implants orthopédiques pour stabiliser les fractures osseuses, peau artificielle, fils de sutures bio-résorbables ou systèmes à libération contrôlée de médicaments), l'emballage alimentaire, etc. (Kimura and Masutani, 2014 ; Dong *et al.*, 2014).

2.3.2. Synthèse et structure

• Synthèse : de l'acide lactique au PLA

L'acide lactique est une molécule possédant un carbone asymétrique, sans plan de symétrie, rendant la molécule chirale donc optiquement active. Cette molécule peut être synthétisée par voie chimique via l'hydrolyse du lactonitrile sous l'action d'acides forts. Seulement, cette technique conduit à un mélange de produits puisqu'il donne un racémate. C'est ici que la voie biologique est intéressante. Car non seulement elle est peu couteuse et écophile, elle conduit au produit stéréospécifique de pureté optique désirée (acide L(+)- ou bien D(-)-lactique) par fermentation de sucres ou d'oligosaccharides sous l'action de micro-organismes, le Lactobacilli salivarius par exemple (Madhavan Nampoothiri *et al.*, 2010). L'acide lactique présente donc deux formes énantiomères illustrées sur la figure 17 (Gupta *et al.*, 2007) :

- la *forme lévo-lactique L(+)* ou Acide (L)-lactique (L-LA) dont la dimérisation donne le Llactide et
- la *forme dextro-lactique D(-)* ou Acide (D)-lactique (D-LA) qui est très rare dans la nature.
 Sa dimérisation conduit au D-lactide.



Figure 17 : Structures des isomères optiques d'acide lactique (Rasal et al., 2010)

Il est aussi possible de synthétiser le mésolactide (figure 18). Ce dernier est obtenu par dimérisation du L-LA et du D-LA. La polymérisation du mésolactide donne le PDLLA. La composition du mélange en différents lactides conditionne les propriétés finales du polymère (Rasal *et al.*, 2010).



Figure 18 : Stéréo-formes de lactides

La première synthèse du PLA, par polycondensation de l'acide lactique, fut réalisée par le chimiste français Théophile-Jules Pelouze en 1845. Les premières synthèses de PLAs à hautes masses molaires n'apparaîtront qu'en 1932 (Carothers). Sa production mondiale est en permanente croissance et comme le montre la figure 19, les estimations pour les quatre années à venir indiquent une augmentation de celle-ci (Murariu and Dubois, 2016).



Figure 19 : Prévisions de l'évolution de la production mondiale de PLA (2011-2020)

L'acide polylactique peut être synthétisé par deux méthodes principales: la polycondensation directe de l'acide lactique et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de lactides (Lim *et al.*, 2008 ; Madhavan Nampoothiri *et al.*, 2010).

• La polymérisation directe

L'acide polylactique peut être obtenu par polycondensation directe d'acide lactique en présence d'un catalyseur et sous pression réduite. Cependant, cette réaction nécessite des temps réactionnels relativement longs et fournit des polymères à stéréorégularité noncontrôlée, de masse molaire faible et surtout produit des molécules d'eau durant l'étape de propagation qu'il faut éliminer du mélange réactionnel visqueux. Différentes méthodes peuvent être utilisées pour remédier à ce problème, comme l'utilisation d'un agent couplant dont le rôle est de réagir avec le groupement hydroxyle (OH) ou le groupe carboxylique du PLA en fin de chaine. Ceci permet d'accroitre la longueur des chaînes du polymère, mais au dépend d'une augmentation du coût et de la complexité du procédé. L'eau peut être également éliminée par distillation azéotropique à l'aide d'un solvant organique (le diphényléther, par exemple) à 130°C et pendant un temps relativement long (30–40 heures). Mais l'inconvénient de ce procédé est la toxicité provenant des catalyseurs résiduels ainsi que la dégradation et l'hydrolyse du PLA par ses résidus (Madhavan Nampoothiri *et al.*, 2010).

La polymérisation par ouverture de cycle (ROP)

C'est la voie la plus utilisée industriellement qui permet d'accéder directement à des masses molaires élevées ($Mw \ge 100\ 000g/mol$). La figure 20 illustre les mécanismes de synthèse.



Figure 20 : Synthèse du PLA à partir des acides L – et D –lactique

Elle peut être effectuée en solution, en masse, à l'état fondu ou en suspension en fonction du type de catalyseur utilisé. Les mécanismes de polymérisation impliqués peuvent être ioniques (anionique ou cationique) ou de coordination-insertion. La ROP consiste, dans un premier temps, en la transformation de l'acide lactique en lactide cyclique (3,6-diméthyl 1,4-dioxane 2,5-dione) par condensation de deux molécules d'acide lactique (dépolymérisation) (Lim *et al.*, 2008). La dépolymérisation est habituellement effectuée en augmentant la température de polycondensation et en abaissant la pression. Un mélange de L-lactide, D-lactide et méso-lactide est obtenu puisque l'acide lactique est une molécule chirale (forme stéréo-isomère).

2.3.3. Caractéristiques du PLA utilisé

L'acide Polylactique utilisé dans cette étude est un PLA de grade commercial 4042D fourni par Natureworks, de densité $1,25g/cm^3$. Il contient 4,3mol% du stéréo-isomère D(-) d'acide Lactique. Il a un indice de polydispersité $I_p = 1,62$ correspondant à des masses molaires moyennes en nombre et en poids qui sont Mn = 116kDa; Mw = 188kDa, respectivement.

2.4. Techniques de mise en forme des matériaux

Dans ce travail nous avons eu recourt à trois techniques classiques de mise en forme des matériaux. Il s'agit du *casting* en solution dans un solvant organique, la *micro-extrusion* et la *thermocompression*. Pour certains matériaux, les techniques ont été combinées pour obtenir le produit final.

2.4.1. Le Casting

Le casting est une technique permettant d'obtenir aisément des films de matériaux à base de polymère préalablement dissout dans un solvant adéquat, suivi de l'évaporation de ce dernier. Excepté le PLA vierge (neat PLA) qui constitue le matériau de référence, les autres matériaux étaient des mélanges ternaires comprenant une fraction de ressources végétales sèches dispersées préalablement dans le chloroforme (CHCl₃) à température ambiante, le PLA anhydre étant rajouté juste après pour le dissoudre progressivement sous l'agitation mécanique d'un barreau aimanté. Lorsque le PLA est passé en solution, l'agitation est arrêtée et le mélange est laissé au repos afin de permettre la remontée des bulles d'air. La suspension est coulée par la suite dans une plaque de pétri en verre et le solvant éliminé à température ambiante par évaporation sous une hotte. Les films obtenus ont une épaisseur de 300µm environ. La figure 21 illustre un essai de casting.



Charges+ CHCl₃





Coulage; 15hrs

Figure 21 : Etapes d'un casting

2.4.2. La micro-extrusion

La micro-extrudeuse utilisée dans cette étude est un modèle *DSM Research micro 15 bi-vis* adaptée aux polymères thermoplastiques. Elle a l'avantage de conjuguer une action thermomécanique pour fondre et fluidifier ces derniers et permet l'utilisation de faible quantité de matière. C'est un mélangeur bi-vis conique comportant un canal de recirculation (figure 22). Le système fonctionne en mode fermé et à température contrôlée. Pour obtenir des taux de cisaillement importants et donc un meilleur mélangeage, la chambre, d'une capacité de 15cm^3 avec six zones de chauffes ($T_{max} = 350^\circ\text{C}$), dispose de deux rotors-vis de 20 cm tournant en mode contrarotatif à une vitesse de rotation des vis pouvant varier de 1 à 250 rpm. Elle est munie d'un système d'alimentation manuel ou par piston à l'aide d'une trémie (figure 23). Un thermocouple placé dans la chambre de mélange permet de mesurer la température de la matière lors du procédé de mélange. Le refroidissement peut se faire sous air ou via un circuit d'eau. Il est également possible de travailler sous atmosphère inerte (N₂). En sortie d'extrudeuse, on obtient un jonc de 3 mm de diamètre. Il est possible de mettre une filière plate afin d'obtenir un film de 35 mm de large et dont l'épaisseur peut varier entre 0,2-0,6 mm.





Figure 22 : Micro-extrudeuse bi-vis corotatives

Figure 23 : Chambre de mélange





Figure 24 : Micro-extrudeuse (DSM)

2.4.3. La thermocompression

La thermocompression est une technique de mise en forme qui utilise la pression et la température pour mettre en œuvre un matériau à base de polymère. Dans notre étude, le jonc provenant de la micro-extrusion a été placé dans un moule et inséré entre les plateaux d'une presse hydraulique DARRAGON (figure 25) préalablement portée à la température désirée (180°C) et compressé pendant 5 min.



Figure 25 : Presse hydraulique DARRAGON

2.5. Techniques de caractérisations des propriétés

2.5.1. Les propriétés thermiques

> Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle ou *Différential Scanning Calorimetry* (DSC) est une technique permettant d'identifier et quantifier les transitions physique et/ou chimique mettant en jeu les effets thermiques des matériaux. Cette technique d'analyse en balayage de température, à la chauffe comme au refroidissement, permet de couvrir une large gamme de températures.

Dispositif expérimental :

Le calorimètre différentiel utilisé ici est un produit Q20 de TA Instruments® constituée d'un four lui-même muni de deux surfaces chauffantes sur lesquelles sont déposées séparément les

capsules d'aluminium contenant l'échantillon (E) et la référence (R) (figure 26). L'appareil est calibré à l'aide d'un échantillon d'indium de haute pureté selon les procédures standard.



Figure 26 : DSC Q_{20}

Son principe consiste à assurer, en fonction du temps, la montée linéaire de la température moyenne dans les nacelles contenant l'échantillon (*E*) et la référence (*R*) inerte à l'aide d'un programmateur de température. Une boucle de programmation différentielle ajuste à chaque instant la puissance $\frac{\Delta Q}{\Delta T}$ de chauffe de l'échantillon analysé en compensant les effets exo ou endothermiques produits dans ce dernier de telle sorte que $T_E = T_R$ à tout instant; ceci permet de mesurer la différence du flux de chaleur, flux de chaleur qui est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré.

Dans la pratique, une masse d'environ 10mg d'échantillon a été porté à une vitesse de chauffe de 10°C/min sur une plage de température allant de 0°C à 200°C sous balayage d'azote afin de prévenir l'oxydation. On peut donc déterminer des paramètres tels que :

- La température de transition vitreuse (T_g) qui se manifeste par une brusque variation endothermique de la capacité calorifique $(\varDelta C_p)$. La T_g est par convention habituellement prise à mi-hauteur du saut de C_p .
- La cristallisation qui est un phénomène exothermique caractérisé par une enthalpie de cristallisation (ΔH_c) et une température (T_c). Pour une température supérieure à la température de transition vitreuse, le système gagne en énergie entrainant alors une mobilité coopérative globale des macromolécules du polymère permettant, pour certains polymères, la création de domaines ordonnés. Cette création d'ordre va libérer de la chaleur et le système de chauffage de la cellule où se trouve l'échantillon aura

besoin de fournir moins d'énergie. Cette diminution de la quantité de chaleur fournie à l'échantillon permet d'accéder à la température de cristallisation.

- La fusion qui est un phénomène endothermique caractérisé par une température (*T_f*) et une enthalpie de fusion (Δ*H_f*). L'énergie thermique fournie à l'échantillon vient rompre l'ordre cristallin et fondre les zones ordonnées.
- Les taux de cristallisation massique χ_c du n-PLA ou de ses composites peuvent être déterminé par la relation :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\omega \Delta H_m^0} \times 100$$

Où ΔH_m et ΔH_c sont respectivement les enthalpies fusion et de cristallisation déterminées par intégration des aires sous les pics de fusion et de cristallisation du thermogramme et $\boldsymbol{\omega}$ la fraction massique de PLA dans le mélange. ΔH_m^0 est l'enthalpie de fusion standard du cristal parfait. Dans notre étude, il a été pris $\Delta H_m^0 = 94$ J/g (Stoclet *et al.*, 2010) correspondant à l'enthalpie de fusion standard des cristaux $\boldsymbol{\alpha}$ de PLA. Lorsque $\Delta H_m = \Delta H_c$ cela signifie que la matrice PLA était totalement amorphe au départ.

Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet la mesure de la quantité et de la vitesse de variation de masse d'un échantillon en fonction de la température et du temps. Elle donne toute perte de masse lorsque le matériau se décompose, se déshydrate ou s'oxyde. L'appareil utilisé est une thermo-balance *TGA Q50* de *TA instruments*® (figure 27).



Figure 27 : Thermo-gravimètre TGA Q50

Dans notre cas, l'ATG nous a permis d'évaluer l'effet de chaque étape du procédé de déconstruction de la biomasse sur la stabilité thermique de la ressource végétale ainsi que de connaitre le domaine de dégradation thermique de nos échantillons avant toute opération de micro-extrusion ou de thermocompression. La prise d'essai utilise au moins 5 mg d'échantillon, la vitesse de chauffe est de 10°C/min sous atmosphère d'azote dans une plage de température allant de 30°C à 800°C.

2.5.2. Les propriétés mécaniques

Analyse mécanique dynamique

L'analyse mécanique dynamique ou *Dynamic Mechanical Analysis* (DMA) permet de tester la réponse viscoélastique d'un matériau à une déformation périodique lors des chauffes ou refroidissements (balayages isochrones) ce qui permet d'observer les relaxations moléculaires dans une fenêtre de température à une fréquence fixe ou vice versa.

Le principe de l'analyse consiste à solliciter une éprouvette par une déformation dynamique sinusoïdale imposée, de faible amplitude et d'enregistrer la réponse du matériau.

Les paramètres accessibles sont les modules de conservation (E', G') et de perte (E'', G'')ainsi que le rapport de ces deux grandeurs, à savoir la tangente de l'angle de perte mécanique *tan* δ . Ce paramètre, appelé aussi coefficient de frottement interne, correspond à la fraction d'énergie dissipée sous forme visqueuse.

Dans la pratique, le matériau viscoélastique est soumis à une déformation sinusoïdale en mode traction ou torsion conduisant à une réponse sinusoïdale déphasée d'un angle δ . On peut donc écrire les modules complexes dans les deux cas :

•
$$E^* = E' + iE''$$
 avec $E' = |E^*| \cos \delta$, $E'' = |E^*| \sin \delta$ et $tan\delta = \frac{E''}{E'}$
• $G^* = G' + iG''$ avec $G' = |G^*| \cos \delta$, $G'' = |G^*| \sin \delta$ et $tan\delta = \frac{G''}{G'}$

En traction, l'équipement utilisé est un viscoélasticimètre de type RSA3 de *TA Instruments*® (figure 28). Les échantillons sont découpés en éprouvettes de dimension moyenne 50x5x1 mm³ pour tous les matériaux. Tandis qu'en mode torsion angulaire, l'appareil utilisé est de type ARES de TA Instruments® (figure 29). Ici, les échantillons sont découpés en éprouvettes de dimension moyenne 20x5x2 mm³. Toutes les mesures ont été réalisées à des fréquences de

1 Hz (traction) de 6,28 rad/s (torsion) et avec une amplitude de déformation de 0,5% dans une gamme de température variant de l'ambiante (30°C) à 140°C.



Figure 28 : RSA3



Plusieurs types de phénomènes peuvent être détectés :

- la relaxation principale dite *relaxation* α correspondant à des mouvements coopératifs des chaines du polymère associée à la transition vitreuse et caractérisée par une température T_α. Elle se manifeste par une chute brutale du module de conservation, un maximum du module de perte et de *tan* δ.
- les relaxations secondaires, généralement pour $T < T_g$, associées à des mouvements localisés dans la chaine principale ou aux mouvements des chaines latérales.

> Traction uni-axiale

Le comportement mécanique des matériaux peut aussi être étudié à l'aide de tests de traction uniaxiale. Lors de la sollicitation, plusieurs zones de déformation sont généralement observées (figure 30).



Figure 30 : Evolution de la déformation

Dans un premier temps, les déformations imposées au matériau sont réversibles, il s'agit de la partie élastique de la réponse du polymère. Après cette zone réversible, le matériau entre dans une zone de déformation irréversible, nommée zone plastique, où il continue de s'étirer. Enfin, lorsque la force imposée au matériau devient supérieure à sa résistance, l'éprouvette se casse.

La machine de traction utilisée est un type *Instron 4466* équipée d'un four offrant une gamme de températures de -40°C à +250°C.

Pour cela, un échantillon de dimensions connues, de type éprouvette «haltère», est soumis à une déformation uniaxiale imposée à vitesse constante et à une température bien définie. Ces essais nous permettent d'obtenir l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale.

- La contrainte nominale : $\sigma_n = \frac{F}{S_0}$ où F est la force mesurée S_0 la section initiale de l'échantillon ;
- La déformation nominale : $\varepsilon_n = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L L_0}{L_0}$ avec L_0 la longueur initiale de l'éprouvette et *L* la longueur au cours de la déformation.

A partir de ces courbes, il possible de déterminer les paramètres principaux comme le module d'Young (E), la contrainte au seuil d'écoulement et l'allongement à la rupture.

2.5.3. Les propriétés structurales et morphologiques

Analyse Infra-rouge à transformée de Fourrier

La spectrométrie Infrarouge permet de connaître la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes. Elle permet d'avoir des informations sur la structure moléculaire d'un composé donné en détectant la présence de groupements fonctionnels dans ce composé. Nous avons obtenu des spectres infrarouge à l'aide d'un spectromètre à transformé de fourrier de type *Agilent Cary* $630 \mbox{ (figure 31) fonctionnant en mode réflexion. Il réalise 32 acquisitions entre 400 cm⁻¹ et 4000cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹.$



Figure 31 : Spectromètre type Agilent Cary 630

Dans un cas pratique, nous avons réalisé d'abord un background de l'appareil avant de déposer, sur le cristal en diamant, quelques milligrammes de notre échantillon solide préalablement séché. Ce dernier a été compressé à l'aide de la pointe afin de permettre une bonne collecte des informations.

> Diffraction des rayons X aux grands angles

Des essais de diffraction des rayons X aux grands angles ou Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) ont été réalisés sur un banc de diffraction/diffusion X muni d'une micro-source Xenocs en cuivre (figure 32).



Figure 32 : Banc de diffraction/diffusion X

Ces essais permettent d'avoir accès à des informations physiques sur la structure cristalline du matériau analysé, la taille des cristaux et leur orientation. Lorsque les RX frappent la matière analysée, ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible et interfèrent entre eux (figure 33). Si les atomes sont ordonnés, c'est-à-dire sous forme cristalline, alors les interférences vont être constructives dans certaines directions (les ondes s'additionnent). et destructives dans d'autres (les ondes s'annulent). Au contraire, lorsque les atomes constituent des zones amorphes aucune interférence n'est observée.

Les interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction. Ainsi, pour certains angles de déviation 2θ du faisceau, on observe des anneaux ou bien des pics de diffraction dont les angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline. Selon les directions dans lesquelles le signal se propage, une relation peut être déterminée entre les interférences constructives et la distance interréticulaire (*d*) entre des plans imaginaires passant par les atomes (figure 34).



Figure 33 : Principe de diffraction X

Figure 34 : Interférences constructives

La relation obtenue est appelée loi de Bragg dont l'équation est $2d \sin \theta = n\lambda$ où

- *n* est l'ordre de la diffraction ;
- λ en nanomètre (*nm*), la longueur d'onde du faisceau de rayons X;
- *d*, la distance entre deux plans réticulaires (*nm*) et
- θ , l'angle de Bragg (•).

L'indice de cristallinité (I_c) peut aussi être déterminé à partir de la relation suivante :

$$I_C = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

Où I_{002} est l'intensité maximale du pic diffractant des plans cristallins (002) qui apparait vers 22,3° et I_{am} est pris à 18,1°.

Microscopie électronique à balayage et microscopie optique

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules qui sont analysées par différents détecteurs permettant ainsi de reconstruire une image virtuelle de la surface de l'objet observé. Le microscope électronique à balayage utilisé est un équipement de marque Hitachi S4700 munit d'un canon à émission de champ (FEG) et équipé d'une microanalyse EDS.

Par ailleurs, la microscopie optique a été utilisée pour observer les sphérolites formées lors de la cristallisation du PLA.

2.6. Conclusion

Les techniques expérimentales présentées ci-dessus nous ont permis d'analyser les matériaux à base de PLA que nous avons conçus. Les résultats obtenus ont été dépouillés, interprétés et discutés. Ces résultats font l'objet des chapitres qui suivent.

Chapítre 3 :

Déconstruction de la biomasse

3.1. Introduction

La paroi d'une cellule végétale est un édifice complexe de molécules interconnectées (figure 35) difficiles à séparer les unes des autres sans altérer plus ou moins leur structure native. Cette partie de notre étude propose des voies de récupération des sous-constituants du pseudotronc de bananier. En fait, en fonction de la taille finale des particules ligno-cellulosiques qu'on cherche à obtenir à la fin du procédé de déconstruction choisi, il faut préalablement bien sélectionner la technique d'extraction. Dans cette étude, nous avons extrait les fibres ligno-cellulosiques sous forme de particules solides courtes et longues.



Figure 35 : Structure tridimensionnelle de la paroi cellulaire

En ce qui concerne les fibres courtes, le but était d'apporter une technique succincte de déconstruction du végétal, simple et peu couteuse, allant de la matière première, vers ses différents sous-constituants tout en produisant le moins de déchets possibles. Le procédé utilisé est une combinaison de techniques classiques déjà présentes dans la littérature.

Pour les fibres longues, nous avons utilisé le procédé standard japonais *JIS P 8007* (1976). Il s'agit d'une technique d'extraction de la pâte à papier. Nous avons réajusté les concentrations afin d'obtenir des particules longues.

L'objectif écologique visé ici est de palier à la pollution environnementale en récupérant (sans polluer davantage) et valorisant les co-produits de plantes annuelles secondaires (Tock *et al*, 2010, Zuluaga *et al.*, 2007 ; Faruk *et al.*, 2012). Nous participerons alors à une dépollution visuelle et une amélioration de la qualité de l'air dans les espaces champêtres (Abdul Khalil *et al*, 2014).

3.2. Protocole de déconstruction de la biomasse

Les échantillons utilisés dans cette étude sont des pseudo-troncs de bananier de la variété *Musa acuminata*. Ils ont été fraichement récoltés dans une plantation du domaine de la Cameroon Development Corporation (CDC) à Tiko dans la région du Sud-Ouest Cameroun. Nous rappelons que les conditions optimales de mise en pâte n'ont pas été étudiées. Nous avons utilisé celles proposées par Charlotte Moine (Moine, 2005).

3.2.1. Cas des fibres courtes

Le pseudo-tronc, dont la coupe transversale est repésentée ci-dessous (figure 36), a été fraichement recolté, néttoyé et ses gaines séchées pendant trois semaines au soleil. Par la suite, celles-ci ont été découpées en morceaux de 5 x 5 mm² et broyées.



Figure 36 : Etapes de la préparation des échantillons

Ce sont ces broyats qui ont été traités et les cellules végétales déconstruites suivant le protocole schématisé sur la figure 37 ci-dessous.



Dans la pratique, nous avons commencé par déterminer le taux d'humidité (T_H) initial dans nos matériaux. Le T_H a été calculé avec la relation suivante :

$$T_H = \frac{m_H - m_S}{m_S} \times 100$$

où m_{H} représente la masse humide du substrat et m_{s} sa masse sèche après 24h à l'étuve à 105°C. Le T_{H} donné est la moyenne de trois essais pour chaque manipulation. La masse anhydre (m_{ANHY}) de tout échantillon au moment de son utilisation peut alors être déterminée comme suit :

$$m_{anhy}=\frac{m_H(100-T_H)}{100}$$

Les étapes du procédé de déconstruction sont les suivantes :

<u>NB</u>: Tous les mélanges matière/solution ont été réalisés dans les proportions 3g/40mL et les réactions faites sous la hotte.

Etape 0 : Taux de cendres

Les cendres sont le résidu solide restant après calcination à 580°C pendant au minimum 10h. Parfois, il faut plus de 3h pour brûler toute la matière carbonée. D'après le mode opératoire, **5g** de broyats, préalablement lavés, séchés et placés dans un creuset en porcelaine, sont introduits dans un four porté à la température indiquée. Après pyrolyse, il reste une poudre blanche. Le creuset a été retiré du système et laissé à refroidir dans un dessiccateur puis pesé à nouveau pour déduire la masse de son contenant (m_{Ce}). Le taux de cendres (T_{Ce}) peut alors être calculé par la relation :

$$T_{Ce} = \frac{m_{Ce}}{m_{anhy}} \times 100$$

Etape 1 : Extraction des composés libres organo-solubles

L'extraction a été menée en continu par lixiviation dans un extracteur Soxhlet sur **30g** de broyats préalablement lavés, séchés et placés dans une cartouche d'extraction. Cette première étape permet, après deux extractions dans un mélange de solvants Ethanol/Toluène (400mL dans les proportions 1/2 : (v/v)) pendant 8h, porté à reflux (80°C), d'éliminer une grande partie de terpènes, terpénoïdes, cires et graisses appelées extractibles "organo-solubles". Après chaque extraction, le résidu est filtré sur verre fritté (porosité 3) et rincé à l'eau distillée. Le résidu dans la cartouche d'extraction, libre d'ExOs, a été laissé sous la hotte pendant 15h (une nuit) afin d'enlever les traces de solvants résiduels. Le taux d'extractibles organo-solubles (T_{ExOs}) peut alors être calculé par la relation :

$$T_{ExOs} = rac{m_{ExOs}}{m_{anhy}} imes 100$$
 où $m_{ExOs} = m_{anhy} - m_{rés.1}$

où m_{ExOs} représente la masse d'extractibles organo-solubles, m_s , la masse de la poudre sèche et $m_{rés.1}$ la masse du résidu ligno-cellulosique de l'étape précédente. Par la suite, il a été séché (15h) à l'étuve (105°C). Les ExOs extraits ci-dessus sont récupérables mais pas valorisables à cause de leur faible teneur dans la matière première.

Etape 2 : Extraction des composés libres hydro-solubles

Les extractibles hydro-solubles sont en majorité des tannins hydrolysables. Ils sont constitués d'esters d'acide gallique, de ses dimères (l'acide ellagique, l'acide digallique), et de monosaccarides (principalement le glucose) qui s'hydrolysent facilement. L'hydrolyse des gallotanins conduit à de l'acide gallique et celle des ellagitanins conduit à l'acide éllagique.

Le résidu ligno-cellulosique de l'étape précédente a été séché (15h) à l'étuve (105°C) et placé à l'intérieur ballon bicol à fond plat. On a rajouté de l'eau distillée dans les proportions 30g/400mL. Le mélange a été porté à reflux (90°C) dans un bain d'huile pendant 2h. La suspension a été filtrée à chaud afin de prévenir un dépôt des extractibles hydro-solubles (ExHs) sur le résidu si la séparation était faite à froid. Le résidu de fibres a été réfrigéré, lyophilisé et pesé ($m_{rés.2}$). Le taux d'extractibles hydro-solubles (T_{ExHs}) est calculé par la relation :

$$T_{ExHs} = \frac{m_{ExHs}}{m_{anhy}} \times 100 \text{ où } m_{ExHs} = m_{rés.1} - m_{rés.2}$$

Etape 3: *Extraction des pectines*

Le résidu 2 a été placé dans un ballon bicol à fond plat et une solution à 1% d'oxalate d'ammonium ($(NH_4)_2C_2O_4$), tamponnée à pH = 5; et l'ensemble a été porté à reflux (85°C) pendant 2h dans un bain d'huile. Au cours de la réaction, les chaines d'acide polygalacturonique sont oxydées et les ponts α -(1 \rightarrow 4) inter-acides galacturoniques sont rompus. Cette étape a été répétée une seconde fois afin d'optimiser l'extraction. A la fin, le résidu de fibres végétales a été lavé plusieurs fois à l'eau, lyophilisé et pesé ($m_{rés,3}$). La teneur en pectines (T_{Pec}) est calculée par la relation :

$$T_{Pec} = rac{m_{Pec}}{m_{anhy}} imes 100$$
 où $m_{Pec} = m_{rés.2} - m_{rés.3}$

Etape 4 : *Extraction de la Lignine*

Toutes les méthodes de délignification sont des réactions d'oxydation permettant d'éliminer la lignine, utilisant des agents électrophiles qui peuvent oxyder à la fois les structures phénoliques et non phénoliques de cette dernière.

La méthode utilise une solution tamponnée de chlorite de sodium (NaO_2Cl) à raison de 0,47g/g de matière sèche où on a rajouté 0,2mL d'acide acétique (CH_3CO_2H) par gramme de matière sèche. Le réacteur est porté à reflux (80°C) pendant 1h dans un bain d'huile. La réaction a été répétée une seconde fois et à la fin, le résidu a été filtré, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, jusqu'à la décoloration complète de la pâte, lyophilisé et pesé ($m_{rés.4}$). La teneur en lignine (T_{Lig}) a été calculée par la relation :

$$T_{Lig} = rac{m_{Lig}}{m_{anhy}} imes 100$$
 où $m_{Lig} = m_{rés.3} - m_{rés.4}$

Etape 5 : Séparation de la cellulose des hémicelluloses

La séparation des constituants holocellulosiques nécessite l'usage de bases fortes en forte concentration. Le résidu 4 a d'abord été traité à température ambiante par une solution de potasse (*KOH*) concentrée (4,3M) préalablement additionnée de borohydrure de sodium, agent réducteur, à la concentration de 3mg/mL. Le système, sous agitation mécanique, a été laissé pendant 16 heures sous atmosphère d'azote. Ceci a permis de rompre une partie des ponts éther inter-polysaccharidiques. Par la suite, le résidu cellulosique a été séparé du surnageant par centrifugation et le surnageant a été conservé dans un erlenmeyer, tandis que le résidu cellulosique a été traité une fois de plus pendant 2 heures dans une solution concentrée de KOH (4,3M) porté à reflux (90°C). Enfin, on a séparé la cellulose du surnageant par centrifugation et ce dernier a été rajouté au premier surnageant précédemment conservé. La cellulose a été ramenée à pH neutre par lavages repétées avec une solution très diluée d'acide acétique, puis avec de l'eau distillée jusqu'à pH = 7, lyophilisée et pesée (m_c). Le taux en cellulose (T_c) est calculé par la relation :

$$T_C = \frac{m_C}{m_{anhy}} \times 100$$

Les hémicelluloses, en solution basique, ont été conservées afin d'être traitées plus tard.

3.2.2. Cas des fibres longues

L'extraction des fibres longues à partir des gaines de bananier a été réalisée à l'aide de la méthode chimique décrite dans le Standard Japonais *JIS P 8007* (1976). Cette technique de

déconstruction n'est pas agressive car n'altère pas les fibres végétales. Par conséquent, il est possible d'obtenir des fibres longues après l'enrichissement en cellulose. La figure 38 illustre les différentes étapes de la déconstruction utilisée dans ce cas. Au cours de l'expérience proprement dite ;

Etape 1 : Extraction basique à froid

760 grammes de gaines séchées ont été digérées à température ambiante (23°C), pendant 6 jours, dans une liqueur de soude caustique à 5%. Le mélange a été effectué dans les proportions matière/solution 1/4 (g/mL), afin d'assurer l'immersion totale de la matière sèche et favoriser ainsi une délignification homogène.



Figure 38 : Protocole d'extraction des fibres longues

Etape 2 : Extraction basique à chaud

Par la suite, la pulpe a été retirée de la solution de digestion devenue noire (à cause de la présence de lignosulfonates qui y sont solubles). La pâte a été soigneusement lavée à l'eau distillée froide (7 à 10 lavages) par la suite et placée dans un réacteur batch dans lequel on ajoute une nouvelle solution de soude caustique à 5%, jusqu'à ce que celle-ci surnage. L'ensemble a alors été porté à ébullition sur une plaque chauffante pendant 1 heure, temps compté à partir du moment où le contenu du réacteur commence à bouillir.

Etape 3 : Blanchiment ou chlorination

Ensuite, la pâte a été essorée à l'aide d'un Büchner, lavée à nouveau (7 à 10 fois) avec de l'eau distillée chaude et trempée dans une solution d'hypochlorite de sodium (*NaOCl*) à 0,5% de chlore actif où on a laissé digérer à froid pendant 1 heure. Ceci est suivi par une nouvelle filtration sous vide, un lavage soigné à l'eau distillé et un rinçage à l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 3%. La pâte issue de cette étape a été nettoyée et traitée à chaud avec une solution de sulfite de sodium (*Na*₂*SO*₃) à 2% pendant 1 heure. Enfin, le résidu a été lavé à l'eau chaude puis à l'eau froide.

Généralement, il arrive qu'après toutes ces étapes, la pulpe soit encore colorée. Il est donc conseillé de reprendre plusieurs fois (2 à 3 fois) le traitement, à partir de la chlorination par la solution de *NaOCl* jusqu'au rinçage à H_2SO_4 à 3% et par la solution à 2% de *Na*₂*SO*₃.

Lorsque la pâte est devenue claire, le résidu a été traité à froid avec une solution à 0,1% de permanganate de potassium (*KMnO*₄) pendant environ 20 à 30 min environ. Ensuite, elle a été essorée et lavée avec une solution d'acide sulfurique diluée à 3%, neutralisée pendant 1 heure avec l'eau distillée chaude et enfin, essorée à nouveau et rincée avec de l'éthanol commercial.



Figure 39 : Fibres de bananier écrues extraites

La pulpe obtenue a été étirée manuellement et les fibres sont séparées mécaniquement les unes des autres et séchées au soleil pendant 24 heures environ. A la fin, nos échantillons ont été pesés et conservés dans des sachets en plastique. La figure 39 montre les fibres longues de bananier qui ont été extraites. Le rendement de l'extraction (R_{EX}) peut alors être calculé par la relation suivante :

$$R_{EX}=\frac{m_f}{m_c}\times 100$$

où m_f est la masse des fibres après extraction et m_{G_i} la masse sèche des gaines de bananier.

3.3. Résultats et discussions

3.3.1. Composition chimique et rendements

> Cas des fibres courtes

La quantification en pourcentage des sous-constituants du pseudo-tronc de bananier est donnée dans le tableau 3 et représentée sur l'histogramme. Les calculs ont été faits par rapport à la masse anhydre des broyats.

La première remarque est que notre technique de déconstruction ne permet pas de quantifier, dans la suite, la teneur en cendres. Toutefois, Cordeiro *et al.*, (2004) disent que 50% de ces dernières peuvent être éliminées par lavage à l'eau distillée (rouissage) avant de commencer la déconstruction ; ce que nous avons pris la peine de faire. Les valeurs présentées ici sont donc liées à la technique de déconstruction utilisée.

En fait, la plus grande masse du bananier sur pieds est l'eau qu'il tire du sol à partir de ses racines. Cette eau est très riche en sels minéraux nécessaires à la croissance et à la résistance de la plante. Leur teneur (en masse) est donc considérable car plus ou moins proche de 10%. C'est le cas dans les études de Cordeiro *et al.*, (2004) et Bilba *et al.*, (2007) qui ont travaillé sur la même variété (*Musa acuminata*) et ont obtenu respectivement 14,6% et 8,65% ; d'où la nécessité d'éliminer ces minéraux. Toutefois, nous avons déterminé le taux de cendres de nos gaines sur trois essais. Nous avons obtenu ($6,0 \pm 0,2$)%. Cette variabilité en taux de cendres entre pseudo-troncs de la même variété serait due aux paramètres environnementaux comme la composition du sol, la pluviométrie, les engrais utilisés, etc. qui tous sont très riches en sels minéraux.

Tableau 3 : Composition chimique du pseudo-tronc de bananier



La seconde remarque est la teneur en lignine qui est quasi-similaire à celles obtenues par Cordeiro et al., (2004) et Ndikontar et al, (2012), 12,7% et 13,7% respectivement. D'après Cordeiro, ce taux est plutôt faible par comparaison à ceux d'autres ressources végétales annuelles comme la bagasse de la canne à sucre (22,7%) et les coquilles de noix de coco (27%) (Netravali and Pastore, 2015) ou aux bois (dans la gamme 20 - 50% dépendant de la partie de l'arbre considérée) faisant du pseudo-tronc une source de pâte à papier à coût de production relativement peu onéreuse. En fait, l'extraction de la lignine est l'étape de la mise en pâte qui consomme beaucoup d'énergie et pollue la plus (utilisation d'agents délignifiants chlorés) raison pour laquelle de nouvelles éco-techniques de blanchiment utilisent l'eau oxygénée (H_2O_2) pour éliminer la lignine (Netravali and Pastore, 2015). La teneur en lignine dans l'acuminata serait donc indépendante du lieu de récolte. Toutefois, cette teneur est inférieure à celle obtenue par Annie Paul et al., (2008) (19%) et très supérieure à celles de Deepa et al., (2011) et Zainudin et al., (2009) (5%). Ces auteurs ont tous travaillé sur des pseudo-troncs provenant de l'Inde. Par contre, les variétés n'ont pas été précisées, et l'on peut donc envisager la possibilité que ces teneurs viennent d'une variété différente de l'acuminata.

La teneur en extractibles organo et hydro-solubles obtenue (13,4%) correspond principalement aux extractibles polaires (95 - 96% des extractibles totaux). Cette valeur est similaire à celle obtenue par Cordeiro et ses collaborateurs (13,5%) qui ont travaillé sur la même variété de bananier. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces pseudo-troncs, quoique provenant de régions très éloignées les unes des autres, sont toutes situées dans les zones tropicales. Notre taux d'extractibles est très supérieur à celui du Kenaf (4%) (Jonoobi et al., 2009), mais inférieur à celui de la paille de blé (18,3%) (Nordmann, 2013) et des bois tropicaux (16,6 - 17,7%) (Saha Tchinda, 2015). Ceci confirme l'assertion selon laquelle le taux
d'extractible varie très sensiblement en fonction de l'espèce végétale utilisée. Bilbal *et al.*, (2007) ont déterminé le T_{ex} dans les feuilles (9,84%) et le pseudo-tronc (4,46%) de l'*acuminata*, prouvant qu'il diffère en fonction de la partie de la plante étudiée.

La teneur en matières polysaccharidiques (Cellulose, Hémicelluloses et Pectines) est supérieure à 70%, tandis que le taux d'holocellulose est compris entre 65 et 70%. C'est cette information qui justifie l'intérêt de la ressource à être utilisée comme source de pâte à papier (*Cordeiro et al., 2004*). Les taux de cellulose et d'hémicellulose sont inférieurs à ceux de Bilba. Ceci serait dû à la technique utilisée pour leur détermination.

Cas des fibres longues

Dans le cas des fibres longues, la déconstruction ne consistait pas à déterminer la composition chimique des gaines, mais à obtenir des faisceaux de fibres longues. Ainsi, partant de 760g d'une masse sèche (m_G) de gaines de bananier, nous avons obtenu 433g de fibres (m_f) après extraction ; soit un rendement en masse de 60% environ.

3.3.2. Analyse spectroscopique Infra-rouge

La spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourrier (FTIR) est une technique appropriée pour établir les modifications de la structure chimique introduites par les différentes étapes de déconstruction des gaines. Les spectrogrammes IR à chaque étape de la déconstruction sont donnés sur la figure 40.

Ces spectres montrent l'évolution de la structure chimique des fibres au cours de la déconstruction des gaines. Au cours du processus, il y a destruction de l'édifice lignocellulosique, rupture des ponts éthers liants les hémicelluloses à la lignine et simultanément hydrolyse de certains liens β -(1 \rightarrow 4) dans les hémicelluloses et dans les domaines amorphes de la cellulose ainsi que la dépolymérisation de la lignine conduisant aux polysaccharides de faibles degrés de polymérisation.



Figure 40 : Spectres FTIR des gaines à chaque étape de la déconstruction

Tous les profils spectraux sont quasi-similaires à l'exception de deux pics qui évoluent d'un spectre à l'autre. Ils révèlent une extinction progressive des bandes aux fréquences de vibration localisées à 1730 cm⁻¹ et 1612 cm⁻¹. Le pic centré à 1730 cm⁻¹ est caractéristique des fonctions carbonyles (-C = O) correspondants aux fréquences de vibration d'élongation de groupes acétyles ou esters uroniques présents dans les hémicelluloses ou encore aux ponts esters des groupes carboxyliques d'acides p-coumerique et ferrulique de la lignine et/ou des hémicelluloses) et celui à 1612 cm⁻¹ caractéristique des fréquences d'élongation des doubles liaisons (-C = C) des cycles aromatiques de la lignine. L'absence de ces pics sur le spectre de la cellulose, dont le profil se superpose quasi parfaitement avec celui de la cellulose microcristalline commerciale, est attribuée à l'élimination complète de la lignine et des hémicelluloses lors du traitement (Zuluaga *et al.*, 2007). Le pic localisé à 1640 cm⁻¹ dans le spectre de la cellulose correspond à la fréquence en mode flexion des molécules d'eau de structure (H–O–H) adsorbées dans le cristal. Cette bande est confondue dans celles des autres spectres (*a*, *b*, *c*, *d* et *e*) centrées à 1612 cm⁻¹ (1530 – 1695 cm⁻¹) (Cherian *et al.*, 2008; Yang *et al.*,

2008 ;Elanthikkal *et al.*, 2010). Les bandes du domaine compris entre 1250 - 1056 cm⁻¹ implique les fréquences de vibration en mode élongation des liaisons covalentes (-C - O-) d'alcools aliphatiques primaire (-CH₂-OH) et secondaire présents dans la cellulose, les hémicelluloses, la lignine et les extractibles (Ganan *et al.*, 2004). La disparition progressive du pic à 1490 cm⁻¹, correspondant à la vibration en mode flexion des groupes méthylènes (-CH₂-), traduit l'élimination de la lignine (Cherian et al., 2008 ; Elanthikkal et al., 2010). Le pic pointu à 1313 cm⁻¹ indique la fréquence de déformation asymétrique dans les molécules pariétales. Les pics dans la région comprise entre 1200 - 950 cm⁻¹ sont dus à l'élongation de la liaison (-C-O-) où le pont éther -C-O-C- du cycle anhydropyranosique donne une bande de plus en plus proéminente à 1022 cm⁻¹, plus intense dans le spectre de la cellulose. La bande à 895 cm⁻¹, plus importante dans la cellulose est typique du pont glycosidique β -(1 \rightarrow 4) entre les unités anhydroglucosidiques dans la cellulose (Sun et al, 2003; Barud et al., 2008). Le pic le plus intense dans tous les spectres est celui 3600 - 3000 cm⁻¹centré en 3340 cm⁻¹. Il représente la fréquence de vibration en mode élongation de la liaison – O–H tandis que les fréquences comprises entre 2937 - 2873 cm⁻¹ représentent les vibrations symétriques et asymétriques des liaisons C – H en mode élongation.

Quant aux spectrogrammes IR des fibres lignocellulosiques longues (figure 41), on note particulièrement la présence de certains pics (1731 cm⁻¹ et 1268–1215 cm⁻¹) correspondant à la présence d'hémicelluloses et (1480 cm⁻¹ et 1340 cm⁻¹) correspondant aux traces de lignine résiduelle.



Figure 41 : Spectres FTIR de la MP et des fibres longues

3.3.3. Diffraction des rayons X aux grands angles

L'influence de l'élimination progressive des substances pariétales sur la structure du végétal a été étudiée par diffraction X aux grands angles (figure 42a). Nous observons que, excepté le diffractogramme de la cellulose, ceux de la matière première (MP) jusqu'à l'holocellulose sont identiques et les pics diffractants peu intenses. Ceci est dû au fait que tous les sous-constituants éliminés avant l'obtention de la cellulose sont amorphes et leur extraction ne peut être suivie par diffraction X aux grands angles. Les pics intenses sont associés à la diffraction par les plans équatoriaux principaux (021) et (002) de la cellulose II (figure 42b) respectivement à $20,5^{\circ}$ et $21,5^{\circ}$ (Sbiai, 2011).



Figure 42 : a. WAXS des étapes successives de la déconstruction chimique des gaines ; b. identification des profils WAXS avec la nature des chaines de cellulose

Le shift du pic de la cellulose commerciale centré à 22,5° vers un angle plus faible centré à 21,5° dans la cellulose extraite est dû à la forte mercerisation de cette dernière par une solution de potasse concentrée (4,3 M). Les polymorphes I et II sont des états cristallins différents par l'orientation de l'empilement des chaînes. Des études aux rayons X ont montré que la cellulose I est constituée d'enchaînements parallèles alors que la cellulose II consiste

en enchaînements antiparallèles des chaînes glucosidiques (Joly, 2003; Abraham *et al.*, 2011). Aussi, en utilisant une solution concentrée de KOH, les protons labiles en positions C_3 et C_6 des unités glucopyranosiques sont arrachés, les ponts hydrogènes sont rompus et le réseau cristallin monoclinique de la cellulose α évolue vers celui de la cellulose β (Cherian *et al.*, 2008). Quant aux fibres longues (FLC), l'intensification des pics localisés à $2\theta = 14 - 17^{\circ}$ et $2\theta = 22,5^{\circ}$ (figure 43) est attribuée à l'élimination, au cours de la déconstruction, de la lignine et des hémicelluloses qui enrobent les cristaux de celluloses I dans la matière première (Elanthikkal *et al*; 2010; Hu *et al.*, 2011). L'absence du shift observé dans le cas des fibres courtes est attribuée à la technique de mise en pate qui utilise des réactifs peu concentrés.



Figure 43 : WAXS de la matière première (RM) et des fibres longues (FLC)

3.3.4. Analyse thermogravimétrique

Les études de stabilité thermiques sur certains résidus ont été réalisées par ATG (Figure 44). Les courbes présentées sont celles des résidus obtenus après retrait d'au moins 10% de sousconstituants dans le résidu précédent. Or, vu que l'onset de la température de dégradation (T_d) de la matière première et de l'holocellulose sont quasi-identiques (200°C), nous avons choisi de présenter seulement ces trois courbes en jugeant que l'élimination des extractibles et des pectines ne modifie pas significativement la stabilité thermique des fibres.

Au cours de l'étape initiale de chauffe, c'est-à-dire de l'ambiante jusqu'à 120°C, on observe une légère perte de masse de 6% sur tous les thermogrammes des sous-constituants présentés, perte confirmée sur les courbes de DTG (Figure 45) par des pics. Ceci est imputée à l'évaporation des molécules d'eau faiblement liée physiquement (vapeurs d'eau logées dans les pores des fibres) ou fortement liée chimiquement (eau de structure) (Wang *et al.*, 2014). Si la désorption d'eau est beaucoup plus sensible dans l'holocellulose, ce serait dû au fait qu'elle contiendrait plus d'humidité que les autres matériaux cellulosiques.



Figure 44 : Courbes ATG de a. matière première ; b. holocellulose ; c. celluloses extraite



Figure 45 : Courbes DTG de a. matière première ; b. holocellulose ; c. celluloses extraite

Rappelons que le comportement thermique d'un matériau ligno-cellulosique représente la somme des comportements individuels de ses principaux sous-constituants (Bettaieb Ep Khiari, 2015). De ce fait, à 210°C, les extractibles, les pectines et les hémicelluloses, composés les plus instables à la chaleur, plus ou moins amorphes et de faibles poids moléculaires, commencent à se dégrader ; ceci entraine la pyrolyse précoce des domaines cristallins de la cellulose dans tous les autres matériaux. En fait, la présence d'autres substances pariétales dans la fibre, peu stables thermiquement, augmente la cinétique dégradation de la cellulose **II** qui normalement, selon la DTG, intervient à 370°C (figure 45). Dans cet intervalle de températures, la cellulose est amorphisée (rupture des liaisons hydrogènes) et dépolymérisée (rupture des liaisons glucosidiques entrainant une diminution du DP). Ces résultats montrent bien un enrichissement progressif de nos fibres en cellulose **II** dont la structure cristalline, peu ordonnée, augmente tout de même la stabilité thermique du résidu final. Entre 370°C et 700°C, les cristaux de cellulose sont complètement déstructurés et la macromolécule décomposée en monomères D-glucopyranose et par la suite en radicaux libres (Ganan *et al.*, 2004 ; Barud *et al.*, 2001, Deepa *et al.*, 2011).

Quant aux fibres longues (FLC), on constate une augmentation de leur stabilité thermique par rapport à la matière première en raison de la réduction de la teneur en composés pariétaux thermosensibles autre que la cellulose (figure 46).



Figure 46 : Courbes ATG et DTG de a. matière première ; b. FLC

3.3.5. Analyses morpho-mécaniques

Il nous a paru utile de regarder les propriétés mécaniques de nos fibres longues obtenues *via* le procédé standard japonais. Ceci avait pour but de connaitre leur potentiel de renforcement. En fait, le pouvoir renforçant des fibres ligno-cellulosiques dans un matériau composite est fortement dépendant de paramètres comme leur concentration, leur longueur utile, leur diamètre et leur orientation dans le matériau polyphasé (Merlini *et al.*, 2011). Comme nous l'avons précisé plus haut, une fibre végétale est assimilable à un empilement de plis renforcés par des fibrilles de cellulose. Lors d'un essai de traction, le comportement de la fibre est gouverné par deux, voire trois phénomènes :

- La mise sous tension des *kink bands* encore appelés défauts transversaux ou plissements. Ils proviennent du flambage de l'édifice fibrillaire au cours de la déconstruction et constituent des points de faiblesse où la rupture de la fibre est privilégiée,
- La réorientation de la fibre étirée suivant l'axe de sollicitation,
- Le glissement des fibrilles de la cellulose, les unes par rapport aux autres, suivant l'axe de traction entrainant une augmentation de la rigidité au cours de l'essai.

Il est donc évident que les essais de traction sur les faisceaux de fibres longues du pseudotronc de bananier seront influencés par le nombre de défauts transversaux qui y seront présents, ie par la longueur et le diamètre de la fibre (Techniques de l'ingénieur, am5130 ; 2004).

Des observations en microscopie électronique à balayage réalisées sur ces dernières nous ont permis de confirmer la présence des plissements (figure 47). Ces images révèlent que le protocole de mise forme japonais donne des fibres quasi-cylindriques à diamètres très variables et présentant non seulement des défauts transversaux mais aussi latéraux. De plus, elles sont très rugueuses due à l'extraction des substances pariétales (cires, gommes, hémicelluloses, lignine). Ceci nous a conduits à faire des essais sur 100 fibres en choisissant une longueur utile de 25 mm afin d'obtenir des éprouvettes de longueurs suffisantes pour les tests. Nous avons travaillé à température ambiante (25°C), avec une vitesse de traction V = 10 mm/min. Il est aussi important de noter que les fibres ont une très forte pilosité (figure 48). Celle-ci influence la mesure des diamètres raison pour laquelle nous avons sollicité les fibres les plus fines possibles, en considérant que plus il y a de pilosité, plus il y a des défauts et les propriétés résultantes moins bonnes (Tomczak *et al.*, 2007).



Figure 47 : MEB des fibres longues montrant les plissements



Figure 48 : Images montrant la pilosité des fibres (Dallel, 2012)

La figure (49) donne l'allure d'une courbe contrainte-déformation obtenue lors d'un essai sur les fibres longues du pseudotronc de bananier.

Les essais de traction ont été réalisés sur environ 150 fibres. Les résultats obtenus ont été reportés dans le tableau 4. Ils sont quasi identiques à ceux donnés par Joseph et al., (2002) ; Pothan *et al.*, (2003) ; Annie Paul *et al.*, (2008) ; Zanuidin *et al.*, (2009) et Merlini *et al.*, (2011) car les valeurs qu'ils présentent sont dans l'intervalle de celles que nous avons obtenues.



Figure 49 : Courbe contrainte-déformation d'une fibre du pseudo-tronc de bananier ; $T_d = 25^{\circ}$ C, $\dot{\epsilon} = 0.01$ s⁻¹

Tableau 4 : Propriétés mécaniques des fibres longues du pseudo-tronc de bananier

Paramètres	Diamètre (µm)	E (GPa)	σ (MPa)	£ (%)
Résultats	50 - 150	7,00 - 25,00	100 - 850	2,00 - 5,00

Dans tous nos essais, nous avons observé un état de transition où la fibre était mise sous tension et qui se manifestait par des ondulations à l'origine de la courbe contraintedéformation. Ici, il y a rupture de certaines fibrilles au niveau des *kink band*. Cet état est suivi d'un domaine élastique assuré par les fibres de la section efficace S_{eff} de S_m avec ($S_{eff} < S_m$) et enfin la rupture. Le fait de déterminer les propriétés mécaniques à partir de S_0 calculée avec le diamètre mesuré revient à les sous-estimer ; puisque cette dernière (S_m) diminue sous sollicitation.

$$\sigma_m = \frac{F}{S_m} \text{ or } S_m > S_{eff} \rightarrow \frac{F}{S_m} < \frac{F}{S_{eff}} \leftrightarrow \sigma_m < \sigma_R$$

Où σ_m est la contrainte à la rupture mesurée, σ_R est la contrainte à la rupture réelle et F la force appliquée.

Par conséquent les valeurs de contraintes à la rupture (σ_{κ}) et de modules d'Young (*E*) seraient sans doute supérieures à celles présentées ci-dessus. Il est possible de corriger cela en faisant des essais sous observation microscopique afin de déterminer le diamètre réel avant rupture. Il serait aussi important de mesurer le diamètre des fibres après rupture à l'aide d'un micromètre. Seulement, cette technique est peu précise puisque faite manuellement.

3.4. Conclusion

Les cellules végétales des gaines de pseudo-tronc de bananier ont été déconstruites suivant deux méthodes différentes en vue d'obtenir des fibres de bananier de longueurs différentes. Ce travail a permis de montrer que la teneur en matières polysaccharidiques (Cellulose, Hémicelluloses et Pectines) est supérieure 70%, justifiant l'intérêt de la matière végétale à être utilisée comme source de pâte à papier ou de bio-additifs dans l'élaboration de nouveaux matériaux.

Les profils spectraux montrant l'évolution de la structure chimique des fibres au cours de la déconstruction des gaines sont quasi-similaires à l'exception de deux pics qui évoluent d'un spectre à l'autre. Ils révèlent une extinction progressive des bandes aux fréquences de vibration localisés à 1730 cm⁻¹ et 1612 cm⁻¹. L'absence de ces pics sur le spectre de la cellulose extraite, dont le spectre se superpose quasi parfaitement avec celui de la cellulose microcristalline commerciale, est attribuée à l'extraction complète de la lignine et des hémicelluloses lors de la déconstruction.

Nous avons constaté qu'excepté le diffractogramme de la cellulose, ceux de la matière première (MP) jusqu'à l'holocellulose sont identiques et leurs pics diffractants peu intenses. Ceci viendrait du fait que tous les sous-constituants éliminés avant l'obtention de la cellulose sont amorphes et leur extraction ne peut être suivie par diffraction X aux grands angles. Les pics intenses sont associés à la diffraction par les plans équatoriaux principaux (021) et (002) de la cellulose mercerisée respectivement à 20,5° et 21,5°. Voilà pourquoi les résultats d'ATG montrent un enrichissement progressif en cellulose **II** de nos fibres dont la structure cristalline, peu ordonnée, augmente la stabilité thermique du résidu final.

Les résultats morpho-mécaniques obtenus sur les fibres longues sont quasi identiques à ceux publiés par d'autres auteurs. Ils montrent bien que les fibres peuvent être utilisées pour renforcer ou rigidifier les matériaux polymères. Par contre, les valeurs de contraintes à la rupture (σ_R) et de modules d'Young (*E*) seraient sous-estimées car, sans doute supérieures à celles mesurées. Une alternative de correction serait de réaliser des essais sous observation microscopique afin de déterminer le diamètre réel avant rupture qui sera alors utilisé pour avoir les valeurs proches de la réalité.

La solubilisation contrôlée de la cellulose obtenue et son possible filage par voie électrospining rentrent dans nos perspectives afin de concevoir de nouveaux composites renforcés fibres cellulosiques régénérées aux dimensions plus homogènes.

Dans les deux chapitres suivants, une attention particulière va être portée à l'évaluation du potentiel de valorisation des extractibles, ainsi que des hémicelluloses dans la réalisation de composites biosourcés à matrice PLA.

Chapítre 4 :

Valorísatíon des extractíbles

hydrosolubles

4.1. Introduction

4.1.1. Contexte de l'étude

Les matériaux à base de polymères sont omniprésents dans nos grandes surfaces de production et de commercialisation puisque 70 à 80% des aliments que nous consommons sont empaquetés dans des matières plastiques (Sheftel, 2000). Aujourd'hui, de plus en plus de fournitures industrielles telles que les contenants de stockage, les cytoculteurs, les filtres, ou objets de conditionnement primaire sont proposés en matières plastiques et élastomères (http://www.a3p.org/). Leur fabrication nécessite de nombreux additifs (des plastifiants, des antioxydants, des stabilisateurs, des agents émulsifiants, des pigments, des charges, etc.) liés chimiquement ou physiquement aux macromolécules (Sheftel, 2000 ; Fleischmann *et al.*, 2015).

Malheureusement la plupart des additifs utilisés en mélange dans les polymères synthétiques sont pétro-sourcés et bio-incompatibles. Leurs principaux secteurs d'applications sont le textile et l'emballage. Sous vieillissement physique ou action de rayonnements solaires, ces additifs ainsi que les monomères non polymérisés, les oligomères libres seraient libérés et pourraient donc migrer et contaminer leur environnement, causant alors des intoxications et de nombreuses maladies (cancers, allergies cutanées) chez les consommateurs (Saha *et al.*, 2014; www.sgsgroup.fr/): l'industrie biopharmaceutique, par exemple, commence à développer des procédés complets utilisant des fournitures industrielles en matières plastiques. Comme tout matériau en contact avec un produit, ces plastiques peuvent potentiellement relarguer leurs constituants dans le produit emballé ou embouteillé, et/ou interagir avec ce dernier. Ceci représente une réelle menace de qualité, et donc pour la santé du patient. Cette préoccupation des industriels est d'autant plus renforcée par une règlementation peu précise et non harmonisée. L'ensemble des deux est donc un des obstacles numéro un à l'adoption des consommables à usage unique en production biopharmaceutique (http://www.a3p.org/).

4.1.2. Problématique de l'étude

La tendance d'aujourd'hui vise à produire des consommables agro-sourcés. L'industrie recherche alors en même temps des bio-additifs afin de produire 100% naturel. L'acide polylactique, par exemple, est déjà très exploité dans l'emballage et la pharmacie ; tandis que les extraits de plantes végétales, potentiellement utilisables dans les mêmes secteurs, y sont peu valorisés. Pourtant, il est prouvé que les co-produits de l'activité agro-forestière sont un potentiel gisement naturel d'extractibles (organo et hydrosolubles) pouvant servir par exemple

comme bio-colorants ou bio-odorants. A titre d'exemple, des millions de tonne de ces derniers sont produits chaque année et utilisés pour colorer le vin, les aliments, les fibres synthétiques et végétales. De plus, ces extraits sont non-toxiques, non-allergiques et écophiles ce qui exclut les contaminations par relargage (Saha *et al.*, 2014).

Afin d'optimiser la gestion de ces résidus agro-forestiers, la valorisation des extractibles, sans toutefois nuire aux usages habituels, a été envisagée puisque l'extraction des substances extractibles est réalisée antérieurement aux procédés habituels de transformations de la biomasse végétale. Les études ont montré que les extractibles pouvaient être utilisés dans différents domaines tels que: la cosmétique, l'agroalimentaire, la pharmacie, la préservation du bois, la teinture et les adhésifs. L'un des exemples très connus est celui des tannins hydrolysables de chêne réputés pour leur pouvoir antioxydant, antiseptique, anticancéreux et de prévention de maladie cardio-vasculaire. De même l'hydroxymatairésinol, extrait des nœuds de l'épicéa de Norvège, est utilisé comme additif alimentaire et lutte contre le cancer de la prostate et le cancer du sein (Amarowicz *et al.*, 2008 ; Stevanovic *et al.*, 2009).

4.1.3. Objectifs de l'étude

C'est dans cette optique qu'est née l'idée de proposer de nouveaux bio-emballages 100% biosourcés en introduisant les extraits hydrosolubles (ExHs) des gaines du pseudo-tronc de bananier dans l'acide polylactique (PLA) afin de dupliquer l'impact de ces bio-additifs sur les produits à empaqueter. L'intérêt de l'étude est lié au fait que tous les ingrédients sont agrosourcés et à notre connaissance, aucun travail du genre ne figure dans la littérature. Notre travail, fait en amont, consiste à étudier d'abord les relations propriétés-structure de mélanges à proportions variables d'ExHs dans le PLA.

4.2. Protocole de préparation des extractible hydrosolubles

Les extractibles constituent un ensemble très variés de molécules lipophiles ou hydrophiles de faibles poids moléculaires se trouvant dans les pores du bois et sont constitués en grande partie de métabolites secondaires, c'est-à-dire des composés indispensables à la croissance de la plante végétale. Leur teneur et leur composition varient en fonction de l'essence, de la partie de l'arbre étudiée, de l'âge, du site géographique, de la saison de récolte et surtout du temps de stockage. Ils sont responsables de certaines caractéristiques des bois telles la couleur, l'odeur, la durabilité naturelle (résistance aux agents de dégradation biologique), l'hygroscopie, les propriétés acoustiques et influencent certains procédés de transformation

(collage, finition, mise en pâte) du bois par exemple. Ces substances peuvent être extraites par différentes méthodes comme le reflux au Soxhlet ou à l'aide d'un système accéléré d'extraction Dionex, la décoction, la distillation à la vapeur (Saha Tchinda, 2015).

En continuité du chapitre 3 consacré à la déconstruction, nous rappelons brièvement le protocole illustré dans la figure 50, qui présente les différentes étapes de l'extraction des ExHs.



Figure 50 : Etapes de l'extraction des ExHs

Dans la pratique, après avoir déterminé le T_H , nous avons placé une masse initiale (m_i) de nos gaines de bananier broyées libres d'extractibles organo-solubles dans un ballon monocol rodé de 2000 cm³ (étape 1). L'eau a été rajoutée dans le réacteur dans les proportions 3/40 (g/mL) et l'ensemble a été porté à reflux pendant 2 heures (étape 2). Après décoction, le filtrat est récupéré à chaud par filtration sous vide dans un fritté (étape 3) ; concentré afin d'enlever le maximum d'eau possible (étape 4) ; réfrigéré (étape 5) et lyophilisé (étape 6) pour obtenir une masse finale (m_f) de gâteaux d'ExHs. Le calcul du rendement (R_{EX}) de l'extraction a été effectué avec la relation suivante.

$$R_{EX}=\frac{m_f}{m_i}\times 100$$

Comme nous l'avons dit précédemment, les composés extractibles des ressources végétales sont divisés en trois grandes catégories en fonction de leur structure chimique (Saha Tchinda, 2015) : Les *terpènes* et *terpénoïdes*, les composés organiques aliphatiques saturés et insaturés (*cires* et *graisses*) et les *composés phénoliques* (les phénols simples, les lignanes, les stilbènes).

Les composés libres sont généralement extraits à l'aide de plusieurs solvants par ordre de polarité croissante car, un solvant à lui tout seul ne peut enlever tous les extraits. Les extraits hydrosolubles contiennent les sucres circulants ou hydrate de carbone (*Moine, 2005*), les polyphénols et des sels inorganiques (Letellier et Fleurent, 2012 ; Saha Tchinda, 2015) car les autres catégories d'extractibles sont de grosses molécules organiques que l'eau ne peut dissoudre.

4.3. Protocole de préparation des mélanges PLA / ExHs

Pour préparer les mélanges PLA / ExHs, nous avons eu recours à deux procédés de mise en œuvre à fins de comparaison :

- > Un mélange binaire (PLA / ExHs) par voie de **micro-extrusion** et
- Un mélange ternaire par voie casting dans le chloroforme (CHCl₃)

En fait, comme nous l'avons déjà dit plus haut, les ExHs sont un ensemble de molécules organiques dont on ne peut connaitre la nature qu'après analyse de sa composition chimique. La solubilité de ces dernières en même temps que le PLA dans le CHCl₃ et/ou des réactions chimiques entre molécules sont les incertitudes qui nous ont conduits à opter pour la micro-extrusion qui se limite au mélange binaire direct. Nous avons au préalable évalué la stabilité thermique des composants du mélange par analyse thermogravimétrique.

Les thermogrammes sur la figure 51 montrent qu'en micro-extrudant dans les conditions suivantes ($T_m = 180^{\circ}C$; $t_m = 3min$; flux N₂) couplé au cisaillement dans la chambre de mélange, les extractibles commencent à se dégrader ce qui entrainerait l'hydrolyse des chaines de PLA fortement mobiles à cette température. De plus, la voie extrusion nécessite de grosses quantités d'ExHs.



Figure 51 : ATG des ExHs et du PLA

Nous avons donc décidé d'abandonner la voie de micro-extrusion et de procéder par voie "cast" en faisant l'hypothèse que les interactions ExHs/CHCl₃ seraient minimes voire quasiinexistantes puisque les extraits sont hydrosolubles à la base. Au final, ce sont les résultats des matériaux obtenus *via* le mélange tertiaire qui ont été retenus. Le procédé de mise en forme est illustré sur la figure 52.



Figure 52 : Etapes de la mise en forme de films PLA/ExHs par voie cast

Les films obtenus ont été ensuite séchés à 180°C à l'étuve sous vide pendant 3min afin d'éliminer toutes traces résiduelles de solvant. Ils ont été thermo-compressé ($T_m = 180$ °C, 3 min; 100 bars) directement. On obtient des films de 200 µm d'épaisseur qui ont été caractérisés. Les résultats sont consignés dans la suite.

4.4. Résultats et discussions

4.4.1. Rendement de l'extraction des ExHs

Le rendement de cette décoction est l'un des paramètres qui a justifié l'intérêt de valorisation des ExHs. Nous avons pu récupérer (12 ± 2) % de matière anhydre *via* un procédé très écologique n'utilisant que l'eau distillée comme solvant d'extraction. Ce résultat est identique à celui des auteurs suivants Joseph *et al.*, (2002) ; Bilba *et al.*, (2007) ; Cherian *et al.*, (2008) ; Deepa *et al.*, (2011).

4.4.2. Analyse Infra-rouge des ExHs

L'analyse infra-rouge en mode réflexion des ExHs (Figure 53) montre le profil classique d'un matériau ligno-cellulosique. Le tableau 5 donne les attributions des pics d'absorption.



Figure 53 : Spectre d'absorption FTIR des ExHs

Fréquences (cm ⁻¹)	Suggestions d'attribution
3250	$\vartheta_{(O-H)}$ d'élongation –O–H
2926 - 2850	$\vartheta_{(C-H)}$ d'élongations asymétrique et symétrique des –C–H
1592	$\vartheta_{(C=C)}$ d'élongation des -C=C- de cycles aromatiques dans les ExHs
1312	$\vartheta_{(C-O)}$ et $\vartheta_{(C-H)}$ d'élongations des -C-O et -C-H liées aux cycles aromatiques
1002	$\vartheta_{(C-O-C)}$ de flexion des -C-O-C-

Ceci nous a permis d'identifier les principales fonctions chimiques probables dans les ExHs. Il est évident que nous n'avons pas de fonction acide carboxylique. Ces molécules peuvent altérer les chaines de PLA et fragiliser les matériaux.

4.4.3. DSC et diffraction aux rayons X des ExHs

Les essais d'analyse enthalpique différentielle ont été réalisés sur les ExHs. La figure 54 donne l'allure à la 1^{ère} et la 2^{ème} chauffe sous flux d'azote à une vitesse de 10°C/min. La manipulation a été effectuée au moins trois fois et le résultat présenté ci-dessus s'est avéré reproductible.



Figure 54 : DSC des ExHs

On constate que les ExHs sont en partie cristallins car à la première comme à la deuxième chauffe, on observe un endotherme centré à 136°C. Le fait que le pic de fusion soit quasi inexistant à la seconde chauffe indique que les cristaux fondus à la première chauffe n'ont pas eu le temps de recristalliser (pour une vitesse de refroidissement de 10°C/min). Bien plus, comme le montre l'ATG-DTG, l'échantillon a été déshydraté et il est probable qu'il ait été légèrement dégradé.

Les essais de diffraction X aux grands angles ont effectivement montré un pic diffractant intense à $2\theta = 28^{\circ}$ (figure 55) ainsi que d'autres signaux à faibles intensités qui seraient probablement dus aux traces de sels minéraux dans l'extrait ; mais il est difficile de conclure car le spectre est très bruité.



Figure 55 : WAXS des ExHs

Ce diffractogramme permet de confirmer que le pic de diffraction intense est associé au large endotherme observé en DSC. Les ExHs contiendraient donc des domaines ordonnés dont l'interface d'interaction avec les macromolécules du PLA pourraient servir de site de nucléation et induire une croissance cristalline dans le polymère.

4.4.4. DSC des mélanges PLA/ExHs

Les extractibles hydrosolubles dispersés dans le mélange ont une influence significative sur la cinétique de cristallisation de la matrice polymère amorphe.

Les thermogrammes de la figure 56 et les données rassemblées dans le tableau 6 montrent qu'à partir d'un taux d'ExHs de 10%, il y a une amplification très significative du phénomène de cristallisation froide et un dédoublement de l'endotherme. En particulier, la température de cristallisation froide décroit de 130°C pour le PLA de référence à 123°C quand le taux de charge est porté à 30%. L'observation de l'évolution des pics de fusion avec l'augmentation du taux de charge montre également l'intensification progressive du second endotherme indiquant la formation de cristaux de plus en plus stables que dans le cas du PLA vierge lorsque que le taux d'ExHs augmente. Ce phénomène a été aussi constaté par Ouchiar *et al.*, (2016) sur des mélanges composites PLA – Talc.



Figure 56 : DSC des mélanges PLA/ExHs

Tableau 6 : Données thermiques	obtenues	en analy	/se DSC	des mélanges	PLA/ExHs
--------------------------------	----------	----------	---------	--------------	----------

Matériaux	Tg (°C)	$\Delta C_{p} (Jg^{-1}K^{-1})$	T_{cc} (°C)	$\Delta H_{cc} (J.g^{-1})$	Tm (°C)	$\Delta H_{m} (J.g^{-1})$	χ _c (%)
n-PLA	62	0,1	130	1,3	145-160	1,4	1,5
PLAEx 2	62	0,1	129	1,4	145-160	1,4	1,6
PLAEx 10	60	0,1	129	7,5	144-160	7,7	9,0
PLAEx 20	59	0,1	127	21,4	142-160	21,8	29,0
PLAEx 30	58	0,1	123	29,0	138-160	30,4	46,2

Un regard sur l'évolution de la T_g dans le tableau 6 montre une chute de température de l'ordre de 7% qui indique une plastification du PLA. Il est probable que la fraction de l'extrait responsable du phénomène de plastification soit en faible proportion dans la masse des ExHs. Dans la suite, il serait intéressant de réaliser une étude chromatographique en phase gazeuse couplée à une spectroscopie de masse afin de déterminer les différentes molécules ou classes de molécules dans l'extrait. Ceci permettra, après les avoir isolé, de réaliser des mélanges dans le PLA, de déterminer et d'étudier plus précisément la molécule qui plastifie.

4.4.5. DMA des mélanges PLA/ExHs

Les résultats de spectrométrie mécanique (Figure 57) réalisés sur les mélanges PLA/ExHs montrent une nette augmentation de la rigidité du matériau à l'état caoutchoutique avec le taux

d'extractible au-delà de la température T_{α} , manifestation viscoélastique de la transition vitreuse. On observe aussi une diminution de l'aire du pic de tanô avec l'augmentation du taux d'extractibles et en même temps un shift de T_{α} vers les températures plus basses, en accord avec l'observation en DSC de la diminution de Tg en lien avec la plastification de la matrice. Ceci traduit une diminution de la dynamique moléculaire à proximité des charges dans la matrice amorphe. Enfin, pour les taux de 20 et 30% de charges, la remontée de module aux environs de 100°C traduit au niveau de la réponse viscoélastique le démarrage de la cristallisation froide. Cette remontée de module est peu marquée dans les formulations de plus petits taux de charge parce que, comme l'a montré la DSC, le phénomène de cristallisation est peu sensible.



Figure 57 : DMA des mélanges PLA/ExHs : a. Evolution de E' avec T(°C)



Figure 57 : DMA des mélanges PLA/ExHs : b. Evolution de tanδ avec T(°C)

A ce stade, nous ne pouvons pas expliquer exactement l'origine de l'effet plastifiant externe observée. Cela pourrait être dû à l'intercalation inter-macromoléculaire d'une ou plusieurs molécules constitutives des ExHs qui auraient été dissoutes dans le CHCL₃ en même temps que le PLA et/ou de produits de réactions chimiques dans le système. Pour mieux éclaircir cela, optimiser la voie extrusion pour le mélange binaire direct de nos matériaux natifs demeure une préoccupation importante.

4.4.6. Traction uni-axiale des films de mélanges PLA/ExHs

Des essais de traction uni-axiale en-deçà et au-delà de la T_g nous ont permis de déterminer l'évolution de la résistance et de la déformation à la rupture.

Les éprouvettes déformées ($T_d = 40^{\circ}C$; V = 10 mm/min) dans le domaine vitreux du PLA (figure 58) montrent que la rigidité (module d'Young) des mélanges augmente de 67% quand le taux d'ExHs augmente jusqu'à 30% (figure 59). On constate en outre une chute brutale de l'étirabilité (figure 61) et une légère augmentation (de 48%) de la résistance maximale des

matériaux (jusqu'à 10% d'ajout d'ExHs) suivie d'une diminution de celle-ci quand on augmente le taux de charges (figure 60).



Figure 58 : Traction uni-axiale des films de mélanges PLA/ExHs, $T_d = 40^{\circ}C$, $\dot{\epsilon} = 0.01s^{-1}$



Figure 59 : Evolution du module d'Young avec le taux de charges à $T_d = 40^{\circ}C$



Figure 60 : Evolution de la contrainte à la rupture à $T_d = 40^{\circ}C$



Figure 61 : Evolution de la déformation à rupture à $T_d = 40^{\circ}C$

On constate aussi une augmentation du module d'Young de 67% et une diminution drastique de l'allongement à la rupture quand le taux de charge croit de 30%. Ce comportement est trivial car identique pour toute étude en traction uni-axiale dans le domaine vitreux sur des composites à matrice polymère amorphe (Faruck *et al.*, 2012 ; Tawakkal *et al.*, 2014).

Cette diminution de la contrainte maximale au-dessus de 10% d'ExHs serait due à une mauvaise dispersion des charges dans la matrice PLA qui seraient agglomérées entre elles favorisant alors une concentration de contraintes à proximité des agglomérats. Puisque ces derniers sont peu compactes, ils deviennent des points de faiblesse d'où partent les fissures ce

qui fragilise le matériau sous sollicitation (Pan *et al.*, 2007). Toutefois, des observations microscopiques prévues en perspectives permettront de clarifier ces explications.

Des essais identiques ont été réalisés dans le domaine caoutchoutique ($T_d = 75^{\circ}C$; V = 10 mm/min). La figure 62 présente les courbes contrainte nominale-déformation nominale en fonction du taux de charges.

Le comportement à 2% d'ExHs est sensiblement le même que celui du PLA de référence et le phénomène de durcissement intervient au même niveau de déformation. Par contre, l'allongement à la rupture est fortement réduit. À 10% d'ExHs, le durcissement intervient plus tôt ce qui traduit à priori en WAXS par la formation d'une structure plus ordonnée qui pourrait être le passage d'un halo amorphe à un halo plus étroit en cas de phase mésomorphe ou en pic très étroit en cas de phase cristalline. Des analyses complémentaires seront nécessaires pour comprendre si ce phénomène est lié au développement d'une phase ordonnée induite par déformation qui interviendrait plus vite que dans le PLA.



Figure 62 : Traction uni-axiale des films de mélanges PLA/ExHs, $T_d = 75^{\circ}$ C, $\dot{\varepsilon} = 0.01s^{-1}$

A 20 et 30% de charges, la rupture intervient encore plus rapidement. Le niveau de contrainte plus faible est sans doute lié en partie au fait que l'écart entre la température de déformation et la Tg est plus élevé dans ces deux cas. Sur le durcissement en étirage. Dans le PLA, le

durcissement par étirage se traduit en WAXS par le passage d'un halo amorphe à un halo plus étroit en cas de phase mésomorphe ou en pic très étroit en cas de phase cristalline.

4.5. Conclusion

La valorisation des ExHs en mélanges dans le PLA nous permis de voir que la voie ''cast'' est à ce stade de l'étude la meilleure technique d'obtention des matériaux aux meilleures propriétés. Toutefois, l'optimisation de la voie extrusion demeure une préoccupation primordiale afin de s'affranchir de l'usage du CHCl₃ dont la nature des interactions avec les charges reste inconnue.

Les ExHs sont cristallisables et influent sur la cinétique de cristallisation du PLA. Ils ont pour effet d'augmenter la vitesse de cristallisation du PDLLA comme en témoigne la diminution de la température de cristallisation froide de 8% pour les films "cast" quand le taux de charge augmente jusqu'à 30%.

Les ExHs ont aussi un effet de plastification du PLA (diminution de 7% de Tg quand le taux de charge augmente jusqu'à 30%) comme démontré par les résultats de DSC et DMA.

Au plan du comportement mécanique, les résultats sont décevants ; l'ajout des ExHs conduisant à une fragilisation du matériau.

Les analyses suivantes rentrent dans nos perspectives, afin de pouvoir conclure sur l'aptitude des ExHs à être valorisés dans des formulations à base de PDLLA. Il s'agit :

- des observations en microscopie à balayage (MEB) qui permettront de préciser l'état de dispersion des ExHs dans le PLA ;
- des observations en microscopie optique (MO) en lumière polarisée, qui permettront de suivre l'évolution des tailles de sphérolites ;
- de l'étude de la cinétique de cristallisation du PLA en relation avec l'augmentation du taux de charge, ainsi que des observations en microscopie optique pour caractériser l'évolution des sphérolites quand le taux d'ExHs augmente.

Chapítre 5 :

Valorísatíon des

Hémícelluloses B

5.1. Introduction

Les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides ramifiés ayant une composition très variée et de poids moléculaires inférieurs à la cellulose. Des procédés classiques permettent de les récupérer sous deux grandes classes : les Hémicelluloses A dites de Hauts Poids Moléculaires (HHPM) et les Hémicelluloses B dites de Bas Poids Moléculaires (HBPM). Elles ont une couleur jaunâtre et leur composition est très complexe. D'après Buchanan *et al*, (2011), pour les plantes annuelles comme le bananier, elles sont constituées en majorité d'arabinoxylanes. Les hémicelluloses que nous avons utilisées ici sont les HBPM. Leur valorisation est motivée d'abord par la masse récupérable (28%).

Cette extraction a été faite pour deux types de matériaux en faisant les hypothèses suivantes :

- Puisque nous sommes dans l'optique d'une valorisation de sous-produits de l'industrie agricole et de la mise au point d'un matériau agro-sourcé totalement éco-conçus, il nous est apparu intéressant de regarder, dans un premier temps, les propriétés induites dans un mélange vert PDLLA+HBPM *via* le process Cast-Extrusion-Thermoformage.
- Il s'agit aussi de produire des matériaux qui serviront de références pour les produits dérivés après fonctionnalisation chimique de ces HBPM par acétylation.

L'objectif de cette partie de notre travail est d'étudier les relations propriétés-structures de mélanges polymères PLA/HBPM et de comparer les résultats avec ceux des mélanges PLA/HBPMac.

5.2. Partie expérimentale

5.2.1. Procédé d'extraction écologique des polysaccharides

La technique de récupération des HBPM du végétal est illustrée dans la figure 63. Le protocole est simple, facile à mettre en œuvre, génère des déchets non-toxiques pour l'environnement et nécessite des équipements peu coûteux.

Dans la pratique, l'holocellulose du protocole de déconstruction (figure 37) des fibres courtes est traitée, sous agitation mécanique et sous atmosphère azote, dans du KOH (4,3 M ; 16 h, température ambiante). La solution de potasse est préalablement additionnée de borohydrure sodium de (NaBH₄), agent réducteur, à la concentration de 3 mg/mL. Après cette étape, la suspension a été centrifugée, le surnageant a été conservé dans un récipient tandis que le culot récupéré a été traité dans la KOH (4,3 M, 1 h, à reflux, 80°C (2 fois)). Le surnageant est à

nouveau récupéré et rajouté au précédent alors que la cellulose obtenue est lavée plusieurs fois à l'eau acidifiée à l'acide acétique afin de neutraliser la base forte et lavée enfin à l'eau distillée.



Figure 63 : Protocole d'extraction des HBPM

La suspension surnageante recueillie ci-dessus est fortement basique. La base a été neutralisée par le CH_3CO_2H glacial et le mélange a été conservé pour 15 heures afin d'optimiser la précipitation des hémicelluloses A. Enfin, les HBPM ont été récupérées par précipitation dans l'éthanol à partir d'une solution neutre d'hémicellulose précédente.

5.2.2. Justification de la nécessité d'acétyler les HBPM

L'idée de base était de mettre au point des matériaux verts constitués d'acide polylactique PLA (résine matricielle) dans lequel sont dispersées des charges polysaccharidiques d'hémicelluloses de bas poids moléculaire (HBPM) non-fonctionnalisées, issues du pseudotronc de bananier. Cependant, après avoir fait un premier mélange, nous avons constaté qu'excepté les propriétés thermiques, les propriétés mécaniques ne pouvaient pas être déterminées. En fait, sans fonctionnalisation préalable, les HBPM se dispersent très mal dans la résine en s'agglomérant et en migrant vers la surface du matériau quand il est séché et stocké longtemps ce qui le rend très fragile.

La DTG des HBPM (figure 64) montre qu'elles commencent à se dégrader aux alentours de 175°C. Ceci est confirmé par la DSC (figure 65) où on voit un endotherme lors de la première chauffe du matériau anhydre apparaître à 150°C.



Figure 65 : DSC des HBPM humides et HBPM séchées

Bien que les matériaux aient été préalablement séchés sous vide à 70°C pendant 24h dans une étuve, nous avons obtenu, pour toutes les formulations PDLLA + HBPM natives, une pâte et non un jonc solide à la sortie de la micro-extrudeuse (figure 66).



PLAH 5 PLAH 10 PLAH20 Figure 66 : Formulations PLAH à différents taux d'HBPM

Cela serait dû aux conditions thermiques de mise en œuvre Cast-Extrusion-Thermoformage. Il est clair que les macromolécules de PLA aient été hydrolysées au cours du procédé. Il y a donc une nécessité d'augmenter la stabilité thermique de ces HBPM. Fundator et al., (2012) rapportent que l'estérification peut être utilisée pour accroitre la stabilité thermique des hémicelluloses. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi l'acétylation comme technique de fonctionnalisation puisqu'elle est la technique d'estérification la plus simple et la plus versatile.

5.2.3. Principe d'acétylation des HBPM

Le principe de la réaction (figure 67) consiste à acétyler complètement les HBPM tout en gardant une masse moléculaire moyenne relativement constante. Le degré de substitution doit être suffisamment élevé ($DS \ge 1,5$) afin d'avoir, en même temps que le PLA, la dissolution dans le CHCl₃ (Stepan *et al.*, 2013).



Figure 67 : Principe d'acétylation des HBPM

D'après Buchanan *et al* (2003), l'acide Méthane Sulfonique (MSA), utilisé comme catalyseur de la réaction d'acétylation, abaisse très peu, comparément à l' H_2SO_{4conc} , les masses moléculaires des hémicelluloses B. Ce procédé a été légèrement modifié sur la base des travaux de Belmokaddem *et al.*, (2011). Ce dernier a montré que l'acétylation en milieu hétérogène des xylanes réalisée dans l'acide acétique et catalysée par le MSA donne un produit fonctionnalisé aussi stable qu'un produit obtenu en milieu homogène dans le DMF.

Conditions réactionnelles :

Dans un essai pratique, 20 g d'HBPM ont été dissous dans l'eau, puis re-précipités dans l'acide acétique glacial afin de réaliser un transfert de solvant. La suspension a été décantée et filtrée. Le solide imprégné d'AcOH a été placé dans un ballon bicol à fond plat (1000 mL) puis l'acide acétique (300 mL) et l'anhydride acétique (100 mL) ont été rajoutés. Le réacteur, équipé d'un agitateur magnétique, a été placé dans un bain d'huile porté à 80°C. Par la suite, l'acide Méthane-Sulfonique ou MSA (90 mg c'est-à-dire 304 μ L) a été mélangé à un minimum d'acide acétique avant d'être ajouté progressivement à la suspension du réacteur sous agitation. Après quelques secondes d'agitation, tout le solide suspendu est passé en solution. La réaction a été poursuivie sous reflux pendant 2h. A la fin, la solution a été refroidie, précipitée dans l'éthanol 95°C et filtrée sous Buchner. Le résidu a été lavé plusieurs fois à l'éthanol afin d'enlever toute trace d'acide. On a pu vérifier qualitativement cela en utilisant un papier pH. Les HBPM acétylées (HBPMac) ont été laissées sous la hotte pendant 2h puis à l'étuve (90°C) sous vide pendant 15h.

5.2.4. Détermination du degré de substitution ou DS

Le protocole utilisé est celui proposé par Ávila Ramírez *et al.*, (2014). D'après l'auteur, la méthode permet de quantifier avec précision le taux de fonctions acétyles greffées. La détermination du degré de substitution (DS) consiste à saponifier, en milieu hétérogène, une masse exacte d'HBPMac dans un excès d'une solution de soude de concentration connue et à titrer par volumétrie (Titrage retour) cet excès de soude par une solution d'acide chlorhydrique de concentration connue.

Dans la pratique, une fine poudre de HBPMac séchée $(0,10g; 70^{\circ}C_{vide}; 72h)$ a été introduite dans un erlenmeyer de 100mL et on y a rajouté une solution éthanolique de soude à 75%. Le récipient a été placé dans un bain d'huile à 75°C et la suspension est laissée sous agitation pendant 17h. On a laissé refroidir et par titrage-retour, on a déterminé l'excès de soude (0,1N)

résiduel en mesurant les volumes d'acide (HCl; 0,1N) nécessaires pour atteindre l'équivalence. Ils sont utilisés par la suite pour calculer le DS à l'aide des relations suivantes :

$$DS = \frac{133 A cyl\%}{100 M_{acyl} - (M_{acyl} - 1) A cyl\%} \text{ où } A cyl(\%) = \frac{0.1 \times [(V_B - V_S) \times N_{HCl} \times M_{Acyl}]}{m_i}$$

 V_B et V_s sont respectivement les volumes d'acide chlorhydrique (HCl) de normalité N_{HCl} requis pour atteindre l'équivalence du blanc et de la solution d'HBPMac ; M_{acyl} est la masse moléculaire du groupe acétyle (43 g.mol⁻¹) et m_i la masse de l'échantillon utilisé.

5.2.5. Mise en forme des matériaux PLA/HBPMac

La littérature rapporte que les HBPM acétylées à un tel DS ($DS \ge 1,5$) peuvent se dissoudre facilement dans le CHCl₃. Aussi, nous avons choisi de mettre en forme nos échantillons par voie Cast-Extrusion-Thermoformage (figure 68) afin d'optimiser la dispersion des HBPMac dans le solvant. Les formulations préparées sont les suivantes :

Matériaux	Masse de PLA (g)	Masse d'HBPMac (g)
n-PLA	15,00	
PLAHA 5	14,25	0,75
PLAHA 10	13,50	1,50
PLAHA 20	12,00	3,00

Tableau 7 : Formulations PLA / HBPMac (PLAHA)

Conditions de mise en forme :

Dans un essai de formulation du blanc, la masse requise de PLA préalablement séché a été dissoute à température ambiante sous agitation magnétique dans le CHCl₃ et le mélange obtenu a été coulé dans des pétris téflonés pendant 15h. Quant à la formulation des mélanges PLA/HBPMac, la masse correspondante de HBPMac, préalablement séchée, a d'abord été dissoute à froid et sous agitation dans le CHCl₃. Le PLA a été rajouté et dissous dans le mélange précédent. Après dissolution complète du PLA, le mélange résultant a été coulé pendant 15h sous la hotte aspirante. Les films obtenus (dans le cas du blanc comme des mélanges PLA/HBPMac) ont été découpés en petits morceaux, fondus sous vide (180°C ; 5 min) dans une étuve reliée à un piège azote afin de condenser toutes traces éventuelles de CHCl₃ résiduel dans les films castés, extrudés à 180°C sous flux d'azote pendant 3min et à une vitesse de 50 trs/min. Le jonc obtenu a été thermoformé (180°C ; 3 min ; 50 bars) et refroidi sous presse. Les films résultants, d'une épaisseur d'environ 200 μ m, ont été caractérisés et les résultats obtenus ont été analysés et discutés dans les chapitres 4 ; 5 et 6.



Figure 68 : Protocole de mise en forme Cast-Extrusion-Thermoformage
5.3. Résultats et discussions

5.3.1. Acétylation des HBPM

Caractérisations chimiques

La réussite de la réaction a été confirmée par analyse infra-rouge en mode réflexion (figure 69).



Figure 69 : FTIR des HBPM et des HBPMac

Les spectres ci-contre montrent une acétylation complète des HBPM par un affaissement de la large bande à 3244 cm⁻¹ ($\vartheta_{(O-H)}$ d'élongation –O–H) et une apparition des bandes à 1740cm⁻¹ ($\vartheta_{(C=O)}$ d'élongation –C=O) et 1214 cm⁻¹ ($\vartheta_{(C-O)}$ d'élongation –C–O des esters). Ceci prouve que les fonctions hydroxyles (–O–H) ont été substituées par les fonctions acétyles (AcO–). L'absence de pics à 1800 cm⁻¹ ou 1700 cm⁻¹ prouve que le produit acétylé ne contient pas d'impuretés.

Détermination du DS

La détermination du DS nous a donné **1,44** c'est-à-dire une substitution à 75% environ prouvant que les HBPM ont été fortement acétylées. En comparant notre résultat à ceux de Buchanan et al., (2003) et Belmokaddem *et al.*, (2011), nous constatons que le DS obtenu est inférieur à celui de ces derniers qui l'ont tous eu à **2.00**. Ceci serait dû à la nature du substrat.

> Caractérisations thermiques

Le comportement thermique de nos échantillons (acétylés ou pas) a été étudié par DSC figure 70) et ATG-DTG (figure 71) dans le but de connaitre leur stabilité thermique ainsi que les probables transitions thermiques qui pourraient intervenir dans l'HBPMac quand on monte en température.



Figure 70 : DSC des HBPM et des HBPMac



Figure 71 : ATG-DTG des HBPM et des HBPMac

Les HBPMac sont stables jusqu'au-delà de 200°C. Ce résultat a été obtenu par Buchanan et al., (2003). L'onset de dégradation des matériaux passe de 150°C pour les HBPM à 230°C pour les HBPMac prouvant ainsi que la vitesse de décomposition diminue avec l'acétylation. En fait, bien que le thermogramme DSC des HBPM montre un endotherme centré à 72°C, signe de la présence de domaines ordonnés dans ce matériau, leur hétérogénéité chimique et leur masse moléculaire variable peuvent expliquer leur sensibilité thermique provenant du clivage des ponts intramoléculaires et de la dépolymérisation des chaines d'hémicelluloses plus longues (Deepa et al., 2011). De plus, tandis qu'on enregistre entre 30°C et 120°C une perte de masse de 7% environ pour le matériau natif, le thermogramme de l'acétate d'hémicellulose B reste constant dans la même plage de températures, ce qui indique que ce dernier est devenu hydrophobe. La stabilité thermique du matériau fonctionnalisé a augmenté et cela peut être confirmé par un shift de la T_{max} de la DTG de 265°C pour les HBPM à 336°C pour la HBPMac. La présence d'un second pic à 372°C sur le thermogramme des HBPMac indique que les hémicelluloses B seraient composées de deux grands types de molécules. Bien plus, on remarque qu'à 800°C on a 10% de masse résiduelle pour le matériau acétylé contrairement à 30% pour le matériau natif ; montrant par-là une résistance thermique accrue des premiers. Ainsi, il était possible de réaliser la mise en forme à 180°C par voie cast-micro extrusionthermoformage sans endommager les ingrédients comme le montre le thermogramme de la figure 72.



Figure 72 : ATG-DTG du PLA et des HBPMac

5.3.2. Caractérisations des matériaux PLA / HBPMac

DSC des matériaux PLAHA

Les analyses enthalpiques différentielles (figure 73) réalisées sur les films de mélanges PLA et HBPMac ont permis de déterminer les comportements thermiques de ces matériaux et de discriminer l'influence des charges dans la matrice. Nous avions pensé qu'il est possible de diminuer la T_g du PLA, et donc sa viscosité, en utilisant des hémicelluloses acétylées de bas poids moléculaires afin de faciliter sa mise en œuvre. Nous nous sommes intéressés particulièrement aux étapes de chauffe puisque dans toutes les formulations étudiées, on n'observe pas de cristallisation lors du refroidissement (de 200°C à 0°C).

Dans l'ensemble, l'allure du thermogramme reste la même. On observe un saut de C_p à 61°C qui est attribué à la transition vitreuse des macromolécules dans les domaines amorphes du PLA. Quand on monte en température, un exotherme dans l'intervalle thermique 125-149°C attribué à la cristallisation froide est suivie à un endotherme (149-156°C) associé à la fusion des cristaux précédemment formés.



Figure 73 : DSC des films PLAHA

Les résultats montrent que même en augmentant de 20% la fraction de HBPMac dans le PLA, aucun effet de plastification externe n'est observé puisque la température de transition vitreuse est restée constante dans tous les cas. Il semble que les HBPMac se dispersent bien dans le PLA mais leur ajout n'y crée pas du volume libre. L'acétylation aurait donc favorisé une bonne adhésion chimique des phases et donc une continuité interfaciale sans toutefois provoquer un écartement inter-chaine sensible dans le PLA. Ceci est d'autant plus vrai que tous les films préparés sont très transparents. Mais, une comparaison des observations morphologiques du n-PLA et du PLAHA-20 permettra de conclure sur le degré de dispersion et la cohérence ou non des interfaces.

La faible variation de la T_m conforterait les arguments précédents puisque tous les cristaux de PLA fondent dans la même gamme de température. Ce comportement a aussi été observé par Fundator *et al.* (Fundator *et al.*, 2013a ; Fundator *et al.*, 2013b) sur des mélanges PLLA/esters de xylane et PDLA/ esters de xylane respectivement. Ils ont suggéré que la cristallisation du PLA qui a lieu au-dessus de 120°C (confère T_c dans le tableau 8), conduit à la formation de cristaux α qui vont fondre à la même température (Pei *et al.*, 2010 ; Battegazzore *et al.*, 2011).

Tableau 8 : Données DSC des matériaux PLAHA

Matériaux	Tg(°C)	$\Delta C_{p} \left(Jg^{-1}K^{-1} \right)$	Tcc (°C)	$\Delta H_{cc} (J.g^{-1})$	Tm (°C)	$\Delta H_m (J.g^{-1})$	χ _m (%)
n-PLA	61	0,1	129	17,0	149-156	17,1	18,2
PLAHA 5	61	0,1	129	17,4	149-156	17,4	18,5
PLAHA 10	61	0,1	128	20,9	149-156	21,1	22,4
PLAHA 20	61	0,1	127	23,1	149-156	23,2	24,7

Toutefois, nous avons observé un léger effet nucléant. En fait, nous avons remarqué une très faible chute (2°C) de la température de cristallisation froide et une augmentation de l'enthalpie de fusion et du taux de cristallinité (χ_m) associé de **36%** (Tableau 8) entre le polymère pur de référence et le PLAHA 20. Seule une étude de cristallisation isotherme permettra d'expliquer en profondeur l'influence des HBPMac sur le comportement à la cristallisation du PLA.

> Comportement viscoélastique dynamique des matériaux PLAHA

Les observations précédentes sont en accord avec les résultats de DMA (figure 74) où on observe une nette augmentation du module entre la référence PLA et le PLAHA20, augmentation qui est plus marquée au voisinage de T α . De plus, la température à tan δ max est identique dans le n-PLA comme dans le PLAHA 20 confirmant qu'il n'y a aucun effet plastifiant dû aux HBPMac.



Figure 74 : DMA des films PLAHA

La remontée du module dans l'état caoutchoutique traduit l'amorce de la cristallisation froide et elle est plus marquée dans le cas du PLAHA20 en accord avec les données d'analyse thermique (Pothan *et al.*, 2006).

> Traction uni-axiale des matériaux PLAHA

Des essais de traction uni-axiale ont été réalisés en-dessous (25°C) et au-dessus de Tg (75°C), sur ces films (figures 75 et 79 respectivement).



Figure 75 : Matériaux étirés à 25°C, V = 10mm/min, $\dot{\varepsilon} = 0.01s^{-1}$



Figure 76 : Evolution du module d'Young avec le taux de charges à $T_d = 25^{\circ}C$



Figure 77 : Evolution de la résistance à la rupture avec le taux de charges à $T_d\!=\!25^\circ C$



Figure 78 : Evolution de l'étirabilité à la rupture avec le taux de charges à $T_d = 25^{\circ}C$



Figure 79 : Matériaux étirés à 75°C, V = 10mm/min, $\dot{\varepsilon} = 0.01s^{-1}$



Figure 80 : Evolution de la résistance à la rupture avec le taux de charges à $T_d = 75^{\circ}C$

On constate une fragilité accrue des matériaux PLAHA dans le domaine vitreux. Dans le domaine caoutchoutique, on observe que bien qu'il y ait conservation d'une étirabilité importante, l'allure des courbes contrainte-déformation évolue significativement avec le taux de charges comme le montre la figure 79. En particulier le phénomène de durcissement intervient beaucoup plus tôt lorsque l'on augmente le taux de charges.



Figure 81 : Evolution de l'étirabilité à la rupture avec le taux de charges à $T_d = 75^{\circ}C$



Figure 82 : Evolution de du taux de cristallinité sous déformation

De précédents travaux ont montré que le durcissement structural était lié à la formation d'une phase ordonnée (c'est-à-dire cristalline ou mésomorphe) au sein du matériau ce qui suggère que la cristallisation induite par déformation se développe plus rapidement. Cette apparition plus rapide de la phase ordonnée pourrait s'expliquer par le fait que la présence des charges favorise l'orientation macromoléculaire durant l'étirage (Stoclet *et al.*, 2010).

Matériaux	$\Delta H_T (J/g)$	χ _c (%)
n-PLA	48,1	51,1
PLAHA 5	37,2	41,7
PLAHA 10	29,1	34,4
PLAHA 20	22,6	30,1

Tableau 9 : Evolution de ΔH_T et χ_c post-mortem

L'analyse de cette cristallinité induite sur la base des résultats présentés en figure 82 fait apparaître une décroissance progressive du taux de cristallinité avec le taux de charges croissant, en parallèle à la décroissance de l'allongement à la rupture. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que, bien qu'on analyse des éprouvettes déformés jusqu'à la rupture, ces derniers ont des taux déformation différents et décroissants avec le taux de charges. Pour mieux comprendre l'évolution du taux de cristallinité sous déformation, une perspective consisterait à faire une étude comparative à même taux de déformation. A ce stade de l'étude, aucun élément ne nous permet d'expliquer l'accélération du phénomène de cristallisation induite et la raison de la rupture plus rapide. L'analyse par diffraction des rayons X d'échantillons de référence et de PLAHA20 devrait permettre d'apporter des informations complémentaires.

5.4. Conclusion

Les HBPM natives se mélangent mal avec la résine PLA. Nous avons donc eu recours à une acétylation préalable afin d'optimiser la compatibilité inter-ingrédients. La réussite de la réaction a été confirmée par analyse infra-rouge. De plus, les analyses ATG-DTG et DSC ont révélé une augmentation de la stabilité thermique des HBPMac qu'on a pu disperser à 180°C dans le PLA sans dégradé ce dernier.

L'analyse enthalpique différentielle révèle un léger effet nucléant mais montre qu'aucun effet plastifiant externe n'est observé, même lorsqu'on augmentant de 20% la fraction de HBPMac dans le PLA. L'acétylation favoriserait donc une bonne adhésion chimique inter-phases et par conséquent une cohérence interfaciale sans toutefois provoquer un écartement inter-chaine sensible dans le PLA. Toutefois, une comparaison des observations morphologiques du n-PLA et du PLAHA-20 permettra de conclure sur l'état de dispersion des charges et la qualité ou non des interfaces ; tandis qu'une étude isotherme permettra d'expliquer en profondeur l'influence des HBPMac sur le comportement à la cristallisation du PLA.

Les résultats des essais thermomécaniques (DMA et traction uni-axiale) réalisés sur des films PLA/HBPMac indiquent un effet de rigidification dans le domaine vitreux mais soulignent qu'il y a diminution de l'étirabilité dans le domaine caoutchoutique. Le phénomène de durcissement associé à la cristallisation induite par étirage dans la matrice PLA intervient plus rapidement lorsqu'on augmente le taux de charges. Cependant, la rupture intervient plus tôt, et il en résulte une inhibition partielle de la cristallisation induite comme l'indique la diminution du taux de cristallinité *post-mortem* rapportée au poids de PLA dans les formulations lorsque le taux des HBPMac augmente. A ce stade de l'étude, aucun élément ne nous permet d'expliquer l'accélération du phénomène de cristallisation induite et la raison de la rupture plus rapide. L'analyse par diffraction des rayons X d'échantillons de référence et de PLAHA20 devrait permettre d'apporter des informations complémentaires.

Chapítre 6:

Composítes à fíbres et systèmes hybrídes

Ce chapitre rassemble les premiers travaux qui portent sur la réalisation de composites à matrice PLA et macro-fibres ligno-cellulosiques (FLC) avec ou sans fonctionnalisation, et de matériaux composites hybrides avec des hémicelluloses.

6.1. Introduction

Un composite est un matériau solide souvent anisotrope constitué de renforts plus ou moins rigides noyés dans une matrice. La particularité de ce matériau réside dans le fait que les ingrédients mélangés sont préalablement choisis par le concepteur en vue d'obtenir un comportement précis dans le produit final. Généralement, l'idée est de mettre ensemble des substances possédant des caractéristiques spécifiques dont la sommation donnera des propriétés globales améliorées qu'aucun des ingrédients ne dispose à l'état individuel. Pour cela, comme l'a rappelé le Professeur Derek Hull dans la préface de son livre "*An Introduction to Composite Materials*" (Hull, 1981), il est important de connaitre d'abord les propriétés spécifiques de chaque ingrédient ainsi que l'interface entre eux, car il est démontré que les mécanismes renfort / matrice polymère sont complexes et spécifiques pour chaque mélange à effet composite, puisqu'à chaque fois, il y a une interface bien particulière qui en résulte (Bledzki *et al.*, 1996). Aussi, faut-il placer les renforts au bon endroit, bien les orienter (dans le cas des fibres longues), bien les disperser (surtout dans le cas des fibres courtes ou charges) et surtout avoir la bonne proportion de ces derniers dans la matrice.

Le contexte dans lequel nous avons réalisé cette étude est celui de la conception de produits semi-structurels (emballages, meubles, tableaux de bord, etc.) qui ne requièrent pas les propriétés mécaniques élevées que possèdent les composites avancés. Notre intérêt s'est porté sur des composites agro-sourcés dits "full green" qui peuvent être conçus à base de co-produits de l'industrie agro-forestière locale.

L'objectif de cette partie de notre travail est de mettre en œuvre un matériau hybride constitués de fibres ligno-cellulosiques (FLC) acétylées et dispersées dans une matrice de PDLLA et de HBPMac. Il nous a paru pertinent d'évaluer les propriétés de formulations obtenues en dissolvant en même temps les Hémicellulose acétylées (HBPMac) et le PDLLA dans le chloroforme, puis à micro-extruder le cast avec les FLC partiellement acétylées (FLCac). Nous avons d'abord évalué le rôle de la fonctionnalisation en comparant les propriétés thermo-mécaniques des matériaux à base de renforts fonctionnalisés et non. Par la suite, nous avons comparé les propriétés des hybrides avec les précédents afin de discriminer l'utilité des HBPMac (Satyanarayana *et al.*, 2009 ; Jawaid et Abdul Khalil, 2011).

6.2. Partie expérimentale

6.2.1. Matériaux

Les fibres ligno-cellulosiques (FLC) utilisées ici sont issues du pseudo-tronc de bananier présenté en **2.2.1.** Elles ont été extraites au Laboratoire de Mécanique et Matériaux de Structure de l'Ecole Nationale Polytechnique de Yaoundé et au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de l'Université de Yaoundé 1 au Cameroun. Le produit final qui se présente sous forme de faisceaux de fibres longues a été obtenu selon un process adapté du protocole de la *Japanese Industrial Standards* (JIS P 8007, 1976) décrit en **3.2.2**. Ces fibres ont été broyées ($\phi < 200\mu$ m) et les broyats ont été caractérisés par diffraction aux rayons X et comparés aux fibres non-broyées ce qui a permis de nous assurer que la structure initiale des cristallites a été conservée (figure 83) (John and Thomas, 2008).



Figure 83 : WAXS des FLC broyées et non

Les caractéristiques des granulés du PLA utilisé ici ont été présentées en 2.3.3.

6.2.2. Acétylation des FLC

Les FLC sont très hygroscopiques et ont une énergie de surface très élevée (Hu *et al.*, 2011). Ils ne peuvent donc pas être dispersés facilement et de manière homogène dans les résines polymères hydrophobes comme le PLA. Ceci est attribué aux groupes hydroxyles situés sur la surface de ces polysaccharides et qui sont responsables de leur caractère hydrophile et de leur instabilité dimensionnelle. Toutefois, avant de procéder à la fonctionnalisation, il faut bien choisir la stratégie d'attaque en fonction de la nature du produit qu'on veut obtenir. En effet,

l'acétylation peut fortement plastifier les polysaccharides et détruire les cristaux de cellulose par exemple comme le montre Jonoobi *et al.* (2010) dans la figure 84.



Figure 84 : Hypothèse d'acétylation des nano-fibres de cellulose

Dans notre travail, l'idée est de substituer les –O-H superficiels des FLC voire ceux des zones amorphes sans atteindre ceux de l'édifice cristallin. D'après les auteurs, la méthode est écologique, peu couteuse et a permis une acétylation superficielle effective de la cellulose bactérienne (Ávila Ramírez *et al.*, 2014). En fait, l'acétylation est reconnue comme l'une des techniques d'hydrophobation qui soit efficace et la plus pratique possible (Abdul Khalil *et al.*, 2014). Le principe de la réaction de substitution est illustré sur la figure 85.



Figure 85 : Principe d'acétylation des FLC (Ávila Ramírez et al., 2014)

Conditions réactionnelles :

Dans un essai pratique on a utilisé le protocole expérimental proposé par Ávila Ramírez et al. (2014). 16 g de FLC préalablement séchées pendant une nuit à l'étuve (90°C) sous vide ont été traités dans l'éthanol et puis dans l'acide acétique afin de réaliser un transfert de solvant. Ces fibres traitées ont été placées dans un ballon à fond plat (2000mL) et l'acide acétique (16,96mol, c'est-à-dire 960mL ou 15,23eq) a été ajouté afin d'immerger complètement les fibres. De plus, dans le but d'optimiser l'acétylation, on a réalisé ce mélange en excès (au moins 5éq de fonction acétyle pour chaque hydroxyle) puisqu'on sait qu'une réaction d'estérification impliquant un alcool et un acide est limitée. Le réacteur a été placé dans un bain d'huile porté à 120°C et équipé d'un agitateur magnétique. Par la suite, l'acide L (+) Tartrique (0,5g/g de FLC) a été mélangé à un minimum d'acide acétique avant d'être ajouté progressivement à la suspension du réacteur sous agitation. Enfin, la réaction a été maintenue sous reflux pendant 2h. A la fin, la suspension a été filtrée sous Buchner et le résidu a été lavé plusieurs fois à l'eau afin d'enlever toute trace d'acide. On a pu vérifier cela qualitativement en utilisant un papier pH. Pour faciliter le séchage, nous avons enlevé les traces d'eau en passant 100mL d'éthanol 95°. Les fibres acétylées (FLCac) ont été laissées sous la hotte aspirante pendant 2h puis à l'étuve (90°C) sous vide pendant 15h.

Le degré d'acétylation (DS) a été déterminé par dosage volumétrique selon le protocole exposé en **5.2.4.**

6.2.3. Mise en forme des films composites et des hybrides

Cas des films PLA / FLC et PLA / FLCac

Les films ont été mis en forme par voie Cast-extrusion-thermoformage afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux des matériaux PLA/HBPMac et ceux des hybrides. Les différentes formulations préparées sont reportées dans le tableau 10.

Matériaux	Masse PLA (g)	Masse FLC (g)	Matériaux	Masse PLA (g)	Masse FLCac (g)
n-PLA	15,00		n-PLA	15,00	
PLAF 5	14,25	0,75	PLAFA 5	14,25	0,75
PLAF 10	13,50	1,50	PLAFA10	13,50	1,50
PLAF 20	12,00	3,00	PLAFA 20	12,00	3,00

Tableau 10 : Formulations des films PLA / FLC et PLA / FLCac

Dans toutes ces formulations, on a préparé les blancs par voie "cast" comme reporté dans la rubrique **5.2.5.** La masse correspondant de FLC ou FLCac a été rajoutée à l'étape d'extrusion et le reste de la procédure est demeurée la même. Les films résultants, d'une épaisseur d'environ 200µm, ont été caractérisés et les résultats obtenus ont été analysés et discutés dans les rubriques suivantes.

Cas des films hybrides PLA / FLCac / HBPMac

Les films ont été mis en forme par voie Cast-extrusion-thermoformage.

Matériaux	Masse de PLA (g)	Masse FLCac (g)	Masse d'HBPMac (g)
n-PLA	15,00		
PLAFHA 85.5.10	12,75	0,75	1,50
PLAFHA 80.10.10	12,00	1,50	1,50
PLAFHA 70.10.20	10,50	3,00	1,50

Tableau 11 : Formulations PLA / HBPMac / FLCac

Dans chacune de ces formulations, on a préparé le blanc et les mélanges PLA / HBPMac par voie "cast" comme reporté dans la rubrique **5.2.5.** La masse correspondant de FLCac a été rajoutée à l'étape d'extrusion et le reste de la procédure est demeurée la même. Les films résultants, d'une épaisseur d'environ 200µm, ont été caractérisés et les résultats obtenus ont été analysés et discutés dans les rubriques suivantes.

6.3. Résultats et discussions

6.3.1. Caractérisation des FLCac

Acétylation des FLC

Les FLCac ont été analysées qualitativement par spectroscopie infra-rouge (figure 86). L'acétylation a été confirmée par l'apparition de deux bandes intenses caractéristiques des polysaccharides acétylés, bandes qui sont inexistantes sur le substrat initial. Le premier signal, la bande à 1732 cm⁻¹, est assigné à la fréquence de vibration d'élongation des interactions dans la liaison carbonyle (-C=O) de l'ester lié ; tandis que le second, la bande à 1210 cm⁻¹, est attribué à la fréquence d'élongation des interactions dans la liaison -C-O- de l'acétate lié. D'autre part, on constate que la bande large à 3390 cm⁻¹, caractéristique de la fréquence en mode élongation des groupes hydroxyles présents sur les chaines polysaccharidiques, n'a presque pas changé d'intensité. Ceci présagerait que les édifices cristallins n'ont pas été altérés.



Figure 86 : Spectrogramme d'absorption FTIR des FLC et des FLCac

Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Ávila Ramírez et ses collaborateurs sur l'acétylation superficielle de la cellulose bactérienne (Ávila Ramírez *et al.*, 2014) qui ont conclu que la fonctionnalisation concernait essentiellement les groupes hydroxyles accessibles de la surface des fibres et ceux de la fraction amorphe de la cellulose ou des hémicelluloses. L'absence d'absorption à 1700 cm⁻¹ attribuée aux groupements carboxyliques a indiqué que tout l'acide qui n'a pas réagi a été complètement enlevé.

Degré de solubilité des FLCac

Le degré de substitution (DS) a été déterminé par dosage volumétrique (colorimétrique). Il est compris entre 0,22 - 0,23. Ceci indiquerait bien une acétylation partielle des fibres dans ces conditions réactionnelles. Cette technique est donc recommandée pour estérifier des substrats polysaccharidiques dans des conditions douces. Cependant, quand la chaine aliphatique devient trop grande et/ou substituée, il est difficile de réaliser cette réaction à cause des effets stériques qui empêchent l'accessibilité aux sites réactifs (Ávila Ramírez *et al.*, 2014).

Diffraction X des FLCac

Dans le but de confirmer l'hypothèse selon laquelle le bagage cristallin des FLCac n'a pas été altéré, les FLCac ont été caractérisées par diffraction X aux grands angles. La figure 87 montre les clichés de diffraction que nous avons obtenus.



Figure 87 : WAXS des FLC et des FLCac

L'observation de cette figure révèle que l'indice de cristallinité aurait augmentée après acétylation. En fait, elle passe de 20% à 31% soit un accroissement de 55%. Ce qui prouve que la réaction aurait servie à nettoyer les parois cellulaires des fibres ce qui aurait dégagé les domaines cristallins qui peuvent maintenant diffracter intensément. Le faible taux de cristallinité vient du fait que ces fibres sont encore riches en lignine et hémicelluloses qui emballent les paquets cristallins.

DSC et ATG-DTG des FLC et FLCac

L'analyse thermique des fibres a été réalisée par DSC (figure 88) afin de s'assurer que la fonctionnalisation n'a pas affecté la stabilité thermique de la matière.



Figure 88 : DSC des FLC et des FLCac

L'observation des deux thermogrammes DSC montre un comportement thermique identique à la première comme à la deuxième chauffe. A la première montée en température, on observe un large endotherme attribué à l'évaporation des molécules d'eau de structure dans les matériaux. Le fait que cet endotherme soit un peu moins intense dans le thermogramme de FLCac serait dû à la substitution des hydroxyles de surface des FLC natives ; ce qui rendrait le matériau légèrement moins hydrophyle.

Nous avons aussi fait une analyse thermogravimétrique complémentaire afin de voir l'apport de l'acétylation au comportement à la dégradation des FLCac.



Figure 89 : ATG-DTG des FLC et des FLCac

On remarque que les allures des deux thermogrammes ATG comme DTG (figure 89) sont identiques. On observe, entre l'ambiante et 120°C, une perte de masse de 5% sur le thermogramme ATG qui correspond au pic observé sur les courbes DTG dans la même gamme de températures et qui est attribué à la désorption thermo-induite des molécules d'eau de structure observée en DSC. Le fait le plus notable est sans doute le comportement dans le domaine de dégradation (240-430°C) où le second pic DTG des FLCac est plus intense que celui des FLC natives signe du léger gain en stabilité thermique des premiers.

6.3.2. Caractérisation thermique des composites à fibres et des systèmes hybrides

Cas des composites PLA / FLC écrues

Les analyses enthalpiques différentielles (figure 90) réalisées sur les films composites PLA et FLC natives ont permis de suivre le comportement thermique de ces matériaux et de discriminer l'influence des fibres dans la matrice.



Figure 90 : Thermogrammes DSC du n-PLA et des composites PLAF

Matériaux	Tg (°C)	$\Delta C_{p} \left(Jg^{-1}K^{-1} \right)$	Tcc (°C)	$\Delta H_{cc} (J.g^{-1})$	Tm (°C)	$\Delta H_m (J.g^{-1})$	χ _m (%)
n-PLA	60	0,4	125	21,8	141-160	22,5	23,9
PLAF 5	61	0,1	124	30,0	141-162	30,0	31,9
PLAF 10	60	0,1	118	33,3	135-163	33,3	35,4
PLAF 20	60	0,1	117	33,3	134-162	33,5	35,6

Tableau 12 : Données DSC des matériaux PLAF

Les thermogrammes de la figure 90 dont les informations ont été rassemblées dans le tableau 12 montrent qu'à partir d'un taux de 10% en FLC, on a une amplification très significative du phénomène de cristallisation froide et une augmentation de la vitesse de cristallisation du PLA. En particulier, la température de cristallisation froide décroit de 125 °C pour le PLA de référence à 117°C quand le taux de charge est porté à 20%. L'observation de l'évolution des

pics de fusion avec l'augmentation du taux de charge montre également l'intensification progressive du second endotherme indiquant la formation de cristaux de plus en plus stables.

> Cas des composites PLA / FLC acétylées

Pour les mélanges renforcés de fibres acétylées, le comportement thermique est quasi identique (figure 91) à celui des mélanges à fibres écrues. Lorsqu'on utilise des fibres traitées, les températures de cristallisation et de fusion restent dans la même gamme de température que pour les matériaux renforcés de fibres non-fonctionnalisées (tableau 13).



Figure 91 : Thermogrammes DSC du n-PLA et des composites PLAFA

Il semble donc que la fonctionnalisation superficielle des macro-FLCs n'influence pas la cinétique de cristallisation du PLA.

Matériaux	Tg (°C)	$\Delta C_p \left(Jg^{-1}K^{-1} \right)$	Tcc (°C)	$\Delta H_{cc} (J.g^{-1})$	Tm (°C)	$\Delta H_m (J.g^{-1})$	χ _m (%)
n-PLA	59	0,1	125	21,8	143-162	22,5	23,9
PLAFA 5	59	0,1	122	29,3	138-160	29,3	31,2
PLAFA 10	58	0,1	119	31,5	136-160	31,5	33,5
PLAFA 20	60	0,1	117	31,4	134-160	32,5	34,6

Tableau 13 : Données DSC des matériaux PLAFA

> Cas des composites PLA / FLC acétylées / HBPMac

L'effet cumulée des FLCac et HBPMac sur le comportement thermique du PLA a été étudié par analyse enthalpique. La figure 92 montre l'évolution du comportement thermique avec la température.



Figure 92 : Thermogrammes DSC du n-PLA et des hybrides PLAFHA

Matériaux	Tg (°C)	$\Delta C_{p} \left(Jg^{-1}K^{-1} \right)$	Tcc (°C)	$\Delta H_{cc} (J.g^{-1})$	Tm (°C)	$\Delta H_m (J.g^{-1})$	χ _m (%)
n-PLA	60	0,1	125	21,8	143-162	22,5	23,9
PLAFHA 5	59	0,1	125	20,4	142-162	21,2	22,5
PLAFHA 10	60	0,1	120	27,4	137-160	27,7	29,5
PLAFHA 20	59	0,1	118	30,4	135-163	30,7	32,7

Le profil des courbes dans toutes ces formulations est identique à celui des figures 90 et 91. Les thermogrammes de la figure 73 dont les données sont rapportées dans le tableau 7 indiquent que l'ajout des hémicelluloses acétylées n'influence pas la cinétique de cristallisation du PLA puisque les phénomènes de cristallisation apparaissent dans la même fenêtre de températures. Ce constat est validé ici parce que l'effet conjugué des FLCac et des HBPMac n'apporte aucune modification sur l'évolution des propriétés thermiques.

6.3.3. Caractérisation mécaniques des composites à fibres et des systèmes hybrides

> Déformation à $T_d = 25^{\circ}C$

Les essais de traction uni-axiale ont été réalisés à température ambiante (25°C) sur des éprouvettes dont la matrice PLA est amorphe. Puisque nous travaillions en dessous de la T_g , les chaines sont figées car le PLA est à l'état vitreux.

Les courbes **a**, **b** et **c** de la figure 93 montrent que tous les matériaux ont un comportement fragile. L'allongement à la rupture est très faible et il diminue avec l'augmentation du taux de charges, quelle que soit la classe (PLAF, PLAFA et PLAFHA) de formulation considérée. Ce constat a déjà été fait par Ku *et al.*, (2011) et cela pourrait être attribué à l'état figé des macromolécules de la résine PLA. L'augmentation du taux de charge dans les matériaux sollicitées à cette température induit des concentrations locales de contraintes d'où la rupture à déformation réduite et donc la chute de l'étirabilité (Fortunati *et al.*, 2012).

Les données du tableau 13 montrent que dans toutes les classes de formulation on a une évolution non-linéaire des propriétés mécaniques. Le comportement contrainte-déformation de films composites et hybrides est clairement différent de celui du PLA vierge. Le module d'Young augmente légèrement (de 38% pour les PLAF ; 43% pour les PLAFA et 29% pour les PLAFHA calculé à partir du module d'Young du PLA vierge) mais faiblement avec le taux de charge alors que simultanément, la résistance à la rupture chute (17% pour les PLAF et les PLAFA et 43% pour les PLAFHA calculé à partir de la résistance du PLA vierge) pour rester quasi-constante dans les composites quel que soit la classe et le taux de charge. Cette rigidification progressive des matériaux, attribuée à l'effet de renforcement de ces charges, est légèrement plus importante dans le cas des FLCac, par comparaison aux FLC natives, bien qu'il semble que l'adhésion chimique, espérée par l'acétylation, à l'interface entre la matrice PLA et les charges n'ait pas été améliorée. La chute de la résistance à la rupture est, selon Lin *et al.*, (2011), due à une agrégation inter-particules à forts taux de charges (Tingaut *el al.*, 2010; Lönnberg *et al.*, 2011; Lin *et al.*, 2011).



Figure 93 : Courbes de contrainte-déformation des matériaux étirés à 25°C, $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{s}^{-1}$: **a**. cas des composites à fibres écrues ; **b**. cas des composites à fibres acétylées ; **c**. cas des hybrides

Matériaux		E (GPa)	σ (MPa)	$\epsilon_{\rm R}$
PLA	n-PLA	2,1±0,1	58±1	0,050±0.004
	PLAF 5	2,4±0,3	49±3	0,030±0,005
PLAF	PLAF 10	2,5±0,2	44±3	0.021±0,003
	PLAF 20	2,9±0,4	41±3	0,020±0,001
	PLAFA 5	2,4±0,2	47±2	0,026±0,001
PLAFA	PLAFA 10	2,6±0,1	41±3	0,018±0,003
	PLAFA 20	3,0±0,2	42±4	0,016±0,001
PLAFHA	PLAFHA 5	2,6±0,1	43±4	0,021±0,001
	PLAFHA 10	2,5±0,1	37±3	0,016±0,002
	PLAFHA 20	2,7±0,3	33±4	0,013±0,001

Tableau 15 : Données de modules d'Young, contraintes et allongements à la rupture àdifférents taux de charges

La remarque la plus importante sur le tableau 13 est que la chute de la résistance à la rupture dans les hybrides est très marquée et atteint les 43% par rapport au PLA vierge. Les observations en microscopie à balayage permettront de comprendre l'influence de l'état de dispersion des charges dans la résine et surtout la qualité de l'interface PLA/HBPMac, PLA/FLCac et FLCac/HBPMac.

> Déformation à $T_d = 75^{\circ}C$

Les figures 94, 95 et 95 rendent compte des courbes contraintes-déformations sous étirage en traction uni-axiale de films composites PLAF, PLAFA et PLAFHA respectivement en fonction de la température.



Figure 94 : Courbes de contrainte-déformation des composites à fibres écrues étirés à 75°C, $\dot{\varepsilon}$ = 0.01s⁻¹

Le PLA vierge montre un comportement caoutchoutique jusqu'à un taux de déformation de ε = 230% lorsqu'il est déformé à T_d = 75°C. Au-delà de ce taux de déformation critique, il apparait un phénomène de durcissement qui est attribué à une orientation des macromolécules dans la direction de sollicitation provoquant une cristallisation induite sous déformation (Daviaud et Filliatre, 1983 ; Stoclet *et al.*, 2012).



Figure 95 : Courbes de contrainte-déformation des composites à fibres acétylées étirés à 75° C; $\dot{\epsilon} = 0.01$ s⁻¹

A $T_d = 75^{\circ}$ C, le PLA est au-dessus de sa température de transition vitreuse. Le module d'Young initial est très faible. A faibles taux de charge, les matériaux montrent un comportement élastique non-linéaire typique des polymères amorphes étirés au-dessus de leur T_g . Lorsqu'on augmente le taux de charges dans toutes les classes de matériaux, le module initial tend à augmenter progressivement et le matériau devient même fragile à des taux de charge de 20%. Par exemple, l'augmentation de la rigidité dans les matériaux PLAF (figure 94) s'accompagne d'une chute de résistance à la rupture de 59%. De plus, toutes les formulations de cette classe ont une résistance à la rupture quasi-identique mais à des taux de déformation différents. Par contre, les courbes de traction uni-axiale des mêmes formulations sur les matériaux PLAFA à base de macro-fibres acétylées (figure 96) et les hybrides PLAFHA à base de FLCac et HBPMac montrent une chute progressive de la rigidité des FLC acétylées ou pas est bien mis en évidence mais l'acétylation de ces macro-fibres semble

apporter un bon transfert de charge matrice/renfort à cause de l'adhésion chimique apportée par la fonctionnalisation.



Figure 96 : Courbes de contrainte-déformation des hybrides étirés à 75°C, $\dot{\varepsilon} = 0.01s^{-1}$

L'introduction des HBPMac qui pourraient s'intercaler entre les FLCac et le PLA comptetenu de leur similitude chimique de surface, empêcherait un transfert correct des charges entre la matrice et les renforts fibreux. Toutefois, les niveaux de résistance à la rupture sont nettement supérieurs à ceux obtenus dans les formulations PLAF (Bendahou *et al.*, 2010 ; Cherian *et al.*, 2011).

Ces travaux exploratoires ne mettent pas en évidence un potentiel d'amélioration des propriétés mécaniques à partir des macro-fibres.

6.4. Conclusion

Les résultats obtenus jusqu'à lors dans cette partie de l'étude indiquent que les FLC écrues ne permettent pas d'envisager d'élaborer des matériaux composites à matrice PLA présentant un comportement thermomécanique satisfaisant. Les FLCac constituent de meilleurs agents de renforcement, mais la rigidité qu'ils apportent dans les mélanges est fortement diminuée lorsqu'elles sont associées aux hémicelluloses acétylées dans les systèmes hybrides. Il importe de réaliser des observations morphologiques pour vérifier l'état de dispersion des charges dans ces formulations.

Conclusion Générale

et



Les ressources pétrolières d'où viennent les polymères, principaux constituants des plastiques classiques, se raréfient. L'usage de plastiques bio-sourcés, en lieu et place des plastiques pétro-sourcés, devra permettre non seulement la gestion des déchets en fin de vie mais surtout une diminution d'impacts environnementaux néfastes. Les nouvelles tendances de conception de biomatériaux à base de polymères utilisent les co-produits de l'industrie agro-forestière, précisément les sous-constituants des plantes secondaires annuelles comme le pseudo-tronc de bananier qu'il faut récupérer afin de les valoriser.

Ce travail a pour but de comprendre les relations entre la structure et les propriétés de mélanges à base d'un polymère bio-sourcé, l'acide poly lactique (PLA), et de sousconstituants de la ressource végétale que nous souhaitons valoriser : le pseudo-tronc de bananier. Les visées principales de cette étude étaient :

- de récupérer d'abord tous les différents sous-constituants qui peuvent l'être via notre procédé de déconstruction et les caractériser ;
- de réaliser ensuite les mélanges à blanc avec le PLA, en utilisant différentes méthodes de mise en forme, tout en faisant varier les taux de charges pour chacun des sous constituants;
- d'étudier enfin les relations structure-propriétés de formulations à base de PLA afin de ressortir l'influence de chaque phase chargée sur les performances de cette matrice.

Dans un premier temps, les cellules végétales des gaines de pseudo-tronc de bananier ont été déconstruites suivant deux méthodes différentes en vue d'obtenir des fibres de bananier de longueurs différentes. Ce travail a permis de montrer que la teneur en matières polysaccharidiques (Cellulose, Hémicelluloses et Pectines) est supérieure 70%, justifiant l'intérêt de la matière végétale à être utilisée comme source de pâte à papier ou de bio-additifs dans l'élaboration de nouveaux matériaux. L'analyse infra-rouge a permis de montrer que le spectre d'absorption de la cellulose obtenue se superpose bien avec celui de la cellulose microcristalline commerciale. Par contre, le diffractogramme de la cellulose obtenue révèle que notre matériau est un allomorphe **II** car les pics intenses observés sont associés à la diffraction par les plans équatoriaux principaux (021) et (002) de la cellulose mercerisée qui apparaissent respectivement à 20,5° et 21,5°. D'autre part, les résultats morpho-mécaniques obtenus sur les fibres longues sont quasi identiques à ceux publiés par d'autres auteurs. Ils

montrent bien que les fibres peuvent être utilisées pour renforcer ou rigidifier les matériaux polymères.

La valorisation des ExHs en mélanges dans le PLA par la voie ''cast'' est, à ce stade de l'étude, la technique d'obtention des matériaux aux meilleures propriétés. Les ExHs influent sur la cinétique de cristallisation du PLA. Ils ont pour effet d'augmenter significativement la vitesse de cristallisation du PDLLA. La température de cristallisation froide est abaissée de 8% pour les films "cast" quand le taux de charge augmente jusqu'à 30%. Bien plus, les ExHs ont aussi un effet de plastification du PLA (diminution de 7% de Tg quand le taux de charge augmente jusqu'à 30%) comme démontré par les résultats de DSC et DMA. Par contre, au plan du comportement mécanique, les résultats sont décevants ; l'ajout des ExHs conduisant à une fragilisation du matériau.

La valorisation des HBPM natives est quant à elle très délicate. Elles se mélangent mal avec la résine PLA. Nous avons donc eu recours à une acétylation préalable afin d'optimiser la compatibilité inter-ingrédients. La réussite de la réaction a été confirmée par analyse infrarouge. De plus, les analyses ATG-DTG et DSC ont révélé une augmentation de la stabilité thermique des HBPMac qu'on a pu disperser à 180°C dans le PLA sans dégrader ce dernier. L'utilisation des HBPMac en mélange dans le PLA révèle, par analyse enthalpique différentielle, un léger effet nucléant sans aucun effet plastifiant externe, même lorsque le taux de charge augmente jusqu'à 20%. Les résultats des essais thermomécaniques (DMA et traction uni-axiale) réalisés sur des films PLA/HBPMac indiquent un effet de rigidification dans le domaine vitreux et font apparaitre une diminution de l'étirabilité dans le domaine caoutchoutique, même si l'allongement à la rupture demeure significatif. Le phénomène de durcissement associé à la cristallisation induite par étirage dans la matrice PLA intervient plus rapidement lorsqu'on augmente le taux de charges. Cependant, la rupture intervient plus tôt, et il en résulte une inhibition partielle de la cristallisation induite comme l'indique la diminution du taux de cristallinité post-mortem rapportée au poids de PLA dans les formulations lorsque le taux des HBPMac augmente.

L'étude des matériaux hybrides conçus à partir de fibres ligno-cellulosiques (FLC) acétylées et dispersées en même temps que les HBPMac dans la matrice de PLA nous a permis d'évaluer les propriétés des formulations et de discriminer le rôle de l'acétylation. Cette étude rassemble les premiers travaux qui portent sur la réalisation de composites à matrice PLA et macro-fibres ligno-cellulosiques (FLC) avec ou sans fonctionnalisation, et de matériaux composites hybrides avec des hémicelluloses acétylées. L'analyse DSC montrent que le comportement thermique du PLA n'est pas influencé par le mélange HBPMac et FLCac. Par contre, par comparaison aux fibres FLC écrues, les FLCac constituent de meilleurs agents de rigidification et de renforcement lorsqu'on monte en température dans le PLA amorphe. Toutefois, la rigidité que ces derniers apportent dans les hybrides est fortement diminuée en présence des HBPMac.

En perspectives à ce travail, la solubilisation contrôlée de la cellulose obtenue après raffinage chimique et son filage par voie électrospining permettrait de concevoir de nouveaux composites renforcés de fibres cellulosiques régénérées à la structure contrôlée et aux dimensions plus homogènes.

Le potentiel d'utilisation des ExHs comme agents nucléants du PLA implique que l'optimisation de la voie extrusion pour la dispersion des ExHs dans le PLA demeure une préoccupation primordiale afin de s'affranchir de l'usage du CHCl₃ dont la nature des interactions avec les charges reste inconnue. Dans cette perspective de valorisation, il est important d'envisager les analyses suivantes :

- observations en microscopie à balayage (MEB) pour préciser l'état de dispersion des ExHs dans le PLA ;
- étude de la cinétique de cristallisation du PLA en relation avec l'augmentation du taux de charge, ainsi que l'observation en microscopie optique de l'évolution des sphérolites quand le taux d'ExHs augmente.

Concernant les HBPM, leur acétylation favoriserait une bonne compatibilité inter-phases. Des observations morphologiques sur le PLAHA-20 permettra de conclure sur l'état de dispersion des charges et la cohérence ou non des interfaces ; par ailleurs, une étude de cristallisation isotherme permettra de mieux comprendre l'influence des HBPMac sur le comportement à la cristallisation du PLA. De plus, à ce stade de l'étude, aucun élément ne nous permet d'expliquer l'accélération du phénomène de cristallisation induite et la raison de la rupture plus rapide. L'analyse par diffraction des rayons X d'échantillons de référence et de PLAHA20 à taux d'étirage identique devrait aussi permettre d'apporter des informations complémentaires.

Quant aux composites à renfort fibreux, les travaux exploratoires menés à ce jour doivent être confortés par la réalisation d'observations morphologiques pour vérifier l'état de dispersion des ingrédients (HBPMac et FLCac) dans ces formulations.

Références Bíblíographíques

- Abdul Khalil H.P.S., H.P.S, Davoudpour Y., Nazrul Islam Md., Asniza Mustapha, Sudesh K., Rudi Dungani and Jawaid M., Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review, Carbohydrate Polymers, 99 (2014), 649-665.
- Abdul Khalil H.P.S., Bhat A.H. and Ireana Yusra A.F., *Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review*, **Carbohydrate Polymers**, 87 (2012), 963-979.
- Abraham E., Deepa B., Pothan L. A., Jacob M., Thomas S., Cvelbar U. and Anandjiwala R. (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach, Carbohydrate Polymers, 86: 1468 – 1475.
- Amarowicz R., Dykes G. A., Pegg R. B., (2008). Antibacterial activity of tannin constituents from Phaseolus vulgaris, Fagoypyrum esculentum, Corylus avellana and Juglans nigra. Fitoterapia. Fitoterapia, 79(3): 217 - 219.
- Annie Paul S., Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Joseph K. and Thomas S., (2008). Effect of fiber loading and chemical treatments on thermophysical properties of banana fiber/propylene commingled composite materials, Composites : Part A, 39 : 1582-1588.
- Avérous L., Le Digabel F. (2006). Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers, Carbohydrate Polymers, 66 : 480–493
- Ávila Ramírez, J. A., Suriano, C. J., P. Cerrutti, M. L. Foresti, (2014). Surface esterification of cellulose nanofibers by a simple Organocatalytic methodology. Carbohydrate Polymers, 114: 416–423.
- Baley, C., (2004), *Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites*; Article
 Techniques de l'Ingénieur, AM5130; Université et Ecole Centrale de Nantes.
- Barrau S., Vanmansart C., Moreau M., Addad A., Stoclet G., Lefebvre J.-M. and Seguela R. (2011). Crystallization Behavior of Carbon Nanotube Polylactide Nanocomposites.
 Macromolecules, 44: 6496 6502.
- Barud H. S., Adalberto M. de Araujo Junior, Santos D. B., Rosana M. N. dze Assunçao, Meireles C. S., Cerqueira D. A., Filho G. R., Ribeiro C. A., Messaddeq Y. and Ribeiro S. J. L. (2008). *Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous* acetylation of bacterial cellulose, **Thermochemica Acta**, 471: 61 – 69.
- Battegazzore D., Bocchini S. and Frache A. (2011). *Crystallization kinetics of poly(lactic acid) talc composites*, **eXPRESS Polymer Lettres**, 10: 849-858.
- Belmokaddem, F.-Z., Pinel, C., Huber, P., Petit-Conil, M., and Denilson Da Silva Perez, (2011). *Green Synthesis of xylan hemicellulose esters*. Carbohydrate Polymers, 346: 2896–2904.
- Bendahou A., Kaddami H. and Dufresne A. (2010). Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites, European Polymer Journal, 46: 609 – 620.
- Bettaieb ep khiari F. (2015). *Valorisation des déchets cellulosiques tunisiens*, Université Grenoble Alpes et Université Monastir, Thèse de Doctorat/Cotutelle.
- Bilba K., Arsene M.-A. and Ouensanga A. (2007). Study of banana and coconut fibers: Botanical composition, thermal degradation and textural observations, Bioresource Technology, 98: 58-68.
- Bledzki A. K.; Reihmane S. and Gassan J. (1996). Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites, Journal Applied and Polymer Science, 59: 1329-1336.
- Bledzki A.K., Gassan J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres, Prog. Polym. Sci. 24: 221–274.
- Bras J., hassan M. L., Bruzesse C., HassanE. A. El-Wakil N. A. and Dufresne A. (2010). Mechanical, barrier and biodegradability properties of bagasse cellulose whiskers reinforced natural rubber nanocomposites, Industrila Crops and Products, 32: 627-633.
- Buchanan C.M., Buchanan N. L., Debenham J. S., Gatenholm P., Jacobsson M., Shelton M.
 C., Watterson T. L. and Wood M. D. (2003). Preparation and characrterization of arabinoxylan esters and arabinoxylan ester/cellulose ester polymer blends, Carbohydrate Polymers, 52: 345 357.
- Cherian B. M., Pothan L. A. Nguyen-Chung T. Mennig G. Kottaisamy M. and Thomas S., (2008). A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers from banana

fibers and characterization, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 56: 5617 – 5627.

- Cherian B. M., Leao Lopes A., Ferreira de Souza, Thomas S., Pothan L. A. and Kottaisamy M. (2010). *Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion*, Carbohydrate Polymers, 81: 720 725.
- Cherian B. M., Leao Lopes A., Ferreira de Souza, Ligia Maria Manzine Costa, Gabriel Molina de Olyviera, Kottaisamy M., , Nagarajan E. R. and Thomas S. (2011). *Cellulose* nanocomposites with nanofibers isolated from pineapple leaf fibers for medical applications, Carbohydrate Polymers, 86: 1790 – 1798.
- Cordeiro N., Belgacem M. N., Torres I. C. and Moura J. C. V. P. (2004). *Chemical* composition and pulping of banana pseudo-stems, **Industrial Crops and Products**, 19: 147–154.
- Dallel M. (2012). Evaluation du potentiel textile des fibres d'Alfa (Stipa Tenacissima L.):
 Caractérisation physico-chimique de la fibre au fil, Université de Haute Alsace, Thèse de Doctorat.
- Deepa B., Abraham E., Cherian B. M., Bismarck A., Blaker J. J., Pothan L. A., Leao L. A., Ferreira de Souza S. and Kottaisamy M. (2011). *Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibersq obtained by steam explosion*, **Bioressources Technology**, 102: 1988 – 1997.
- Dong Y., Ghataura A., Takagi H., Haroosh H. J., Nakagaito A. N. and Lau K. –T. (2014). *Polylactic acid (PLA) biocomposites reinforced with coir fibres: Evaluation of mechanical performance and multifunctional properties*, **Composites: Part A**, 63: 76– 84.
- Elanthikkal, S., Gopalakrishnapanicker U., Varghese, S. and Guthrie, J. (2010). *Cellulose* microfibers produced from banana plant wastes: isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers,** 80: 852–859.
- Fang J. M., Sun R. C., Tomkinson J. and Fowler P. (2000). Acetylation of wheat hemicellulose B in a new non-aqueous swelling system, Carbohydrate Polymers, 41: 379-387.

- Faruk O., Bledzki Andrzej K., Fink Hans-Peter and Sain M. (2012). *Biocomposites reinforced* with natural fibers: 2000–2010, **Progress in Polymer Science**, 37: 1552 1596.
- Fleischmann C., Lievenbrück M. and Ritter H. (2015). *Polymers and Dyes: Developments and Applications : Review*. **Polymers** 7 : 717 746.
- Fortunati E., Peltzer M., Armentano I., Torre L., Jimenez A. and Kenny J. M., (2012). Effects of modified cellulose nanocrystals on the barrier and migration properties of PLA nanobiocomposites, Carbohydrate Polymers, 90: 948 – 956.
- Fortunati E., Armentano I., Zhou Q., Iannoni A., Saino E., Berglund L. A. and Kenny J. M., (2012). Multifunctionnal bionanocomposites films of Poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and silver nanoparticules, Carbohydrate Polymers, 87: 1596 – 1605.
- Fundator N. G. V., Enomoto-Rogers Y., Takemura A. and Iwata T. (2012). *Synthses and characterization of xylan esters*, **Polymer**, 53 : 3885 3893.
- Fundator N. G. V. Enomoto-Rogers Y., Takemura A. and Iwata T. (2013a). Xylan esters as bio-based nucleating agents for poly(L-lactic acid), Polymer Degradation and Stability, 98 : 1064 – 1071.
- Fundator N. G. V. and Iwata T., (2013b). *Enhanced crystallisation of poly(D-lactide) by xylan esters*, **Polymer Degradation and Stability**, 98 : 2482 2487.
- Ganan P., Cruz J., Garbizu S., Arbelaiz A. and Mondragon I. (2004). Stem and bunch banana fibers from cultivation wastes : effect of treatments on physico-chemical behavior, Journal of Applied Polymer Science, 94 : 1489 – 1495.
- Gaudin S. (2008). Étude de la durabilité photochimique de composites bois polymères biodégradables, Université Blaise Pascal - IFMA, Clermont-ferrand, Thèse de Doctorat.
- Gupta B., Revagad N. and Hilborn J. (2007). *Poly(lactic acid) fiber: An overview*, **Prog. Polym. Sci.**, 32 : 455 – 482.
- Hans-Georg E. (2007) <u>Macromolecules: Industrial polymers and syntheses</u>. Wiley-VCH, Weinheim/Germany, Vol. 2, pages 64-77, 148-153, 388-408.

- Henriksson M., Lars A. B., Isaksson P., Lindström T. and Nishino T. (2008). *Cellulose* nanopaper structures of high toughness, **Biomacromolecules**, **9**(6): 1579 1585.
- Hill C. A. S. (2006). <u>Wood modification: chemical, thermal and other processes</u>, Wiley-VCH, Southern Gate, Chichester/England, pages 19-33, 129 146.
- Hu W., Chen S., Xu Q. and Wang H. (2011). *Solvent-free acetylation of bacterial cellulose under moderate conditions*, **Carbohydrate Polymers**, 83: 1575 1581.
- http://www.planetoscope.com/petrole/989-production-mondiale-de-plastique.html. Consulté 12.09.2016.
- http://www.consoglobe.com/recyclage-france-croule-dechets: Consulté 11.09.2016.
- http://www.manicore.com/documentation/petrole/pic_futur_petrole.html Consulté 08.09.2016.

http://www.cop21.gouv.fr/ Consulté 13.09.2016.

- http://www.a3p.org/index.php/articles-techniques-et-scientifiques/1171-cahier-pratiqueextractibles-et-relargables-evolution-ou-retour-au-statu-quo-la-vague-36.html Consulté 15.09.2016.
- http://www.sgsgroup.fr/fr-FR/Life-Sciences/Pharmaceutical-Services/Laboratory-Services/Package-and-Container-Testing/Extractables-and-Leachables-Testing.aspx Consulté 12.09.2016.
- http://www.planetoscope.com/petrole/989-production-mondiale-de-plastique.html. Consulté 13.09.2016.
- http://www.consoglobe.com/recyclage-france-croule-dechets Consulté 12.09.2016.
- http://www.manicore.com/documentation/petrole/pic_futur_petrole.html_Consulté 12.09.2016.
- http://www.cop21.gouv.fr/ Consulté 14.09.2016.
- http://www.countryStat.org/Cmr/. Consulté le 27/05/ 2016.
- http://www.liberation.fr/futurs/2014/03/02/le-batiment-voit-l-avenir-en-vert_983972 Consulté 12.09.2016.

- Iwatake A., Nogi M. and Yano H. (2008). Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid, Composite Science and Technology, 68 : 2103 - 2106.
- Japanese Standards Association, Testing Method for Cellulose in Wood for Pulp JIS P 8007, (1976). Hohbunsha Co Ltd., Tokyo.
- Jawaid M. and Abdul Khalil H.P.S. (2011). *Cellulosic/synthetic fibre reinforced polymer hybrid composites: A review*, **Carbohydrate Polymers** 86: 1–18
- John M. J. and Thomas S. (2008). *Biofibres and biocomposites: Review*, Carbohydrate Polymers, 71: 343 364.
- Joly N. (2003). Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose réticulation, **Thèse de Doctorat**, **Université de Limoges-France**.
- John M. J., Thomas S. (2008). *Biofibres and biocomposites : Review*, Carbohydrate Polymers 71 : 343–364.
- Jonoobi M., Harun J., Mathew A. P., Hussein M. Z. B. and Oksman K. (2010). *Preparation of cellulose with hydrophobic surface characteristics*, **Cellulose**, 17: 299-307.
- Jonoobi M., Harun J., Shakeri A., Misra M. and Oksman K. (2009). *Chemical composition, crystallinity and degradation of bleached and unbleached Kenaf bast (Hibiscus cannabinus) and nanofibers*, **BioRessources**, 42(2): 626 - 639.
- Joseph S., Sreekala M. S., Oommen Z., Koshy P. and Thomas S. (2002). A comparison of mechanical properties of phenol formaldehyde composites reinforced with banana fibres and glass fibres, Composite Science and Technology, 62 : 1857 1868.
- Kamdem I., Kodjo Tomekpe et Thonart P., (2011). Production potentielle de bioéthanol, de biométhane et de pellets à partir des déchets de biomasse lignocellulosique du bananier (Musa spp.) au Cameroun, Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 15(3): 471-483.
- Koronis G., Silva A. and Fontul M. (2013). *Green composites : A review of adequate materioals for automotive applications*, **Composites : Part B**, 44 : 120 127.

- Ku H., Wang H., Pattarachaiyakoop N. and Trada M. (2011). A review on the tensile properties of natural fiber reinforced polymer composites, Composites : Part B, 42 : 856 – 873.
- Lassois L., Busogoro J.P., Jijakli H., (2009). La banane: de son origine à sa commercialisation, Journal Bio. Agro. Soc. Environ., 13(4): 575-586.
- Lima G. de M., Sierakowski M.-R., Faria-Tischer P. C. S. and Tischer C. A. (2011). *Characterization of bacterial cellulose partly acetylated by dimethylacetamide/lithium chloride*, **Materials Science and Engineering C**, 31 : 190 – 197.
- Lin N., Huang J., Chang P. R., Feng J. and Yu J. (2011). Surface acetylation of cellulose nanocrystal and its reinforcing function in poly(lactic acid), Carbohydrate Polymers, 83: 1834 – 1842.
- Lin N. and Dufresne A. (2014). *Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect*, European Polymer Journal, 59 : 302–325.
- Merlini C., Soldi V. and Barra G. M. O. (2011). *Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites*, **Polymer Testing**, 30 : 833 – 840.
- Ministère de l'Agriculture et du Développement Rural /DEPA /CES /4BD /2011.
- Moine C. (2005). Extraction, caractérisation structurale et valorisation d'une famille d'hémicelluloses du bois. Obtention de matériaux plastiques par modification des xylanes, **Thèse de Doctorat, Université de Limoges-France**.
- Mpon R., Ndikontar M. K., Ntede N. H., Noah N. J., Dufresne A., Ayina Ohandja, Njungab E. and Tame A. (2012). *Optimisation of Graft copolymerization of fibers from banana trunck*, e-journal of Chemistry, 9(11): 373 380.
- Murariu M. and Dubois P. (2016). *PLA composites: From production to properties*, Advanced Drug Delivery Reviews, xxx xxx–xxx (In-press).
- Netravali A. N. and Pastore C. M. (2015). <u>Sustainable composites : fibers, resins and applications</u>, DEStech Publications, Inc., 439 North Duke Street, Lancaster, Pennsylvania USA.

- Nordmann V. (2013). Caractérisation et impact des différentes fractions d'une biomasse ligno-cellulosique pour améliorer les prétraitements favorisant sa m'méthanisation : utilisation de la paille de bl'e comme biomasse ligno-cellulosique d'étude, Université Bordeaux 1, Thèse de Doctorat.
- Nyambo C. Mohanty A. K. and Misra M. (2010). *Polylactide-Based Renewable Green Composites from Agricultural Residues and Their Hybrids*, **Biomacromolecules**, 11: 1654–1660.
- Onuaguluchi O. and Banthia M. (2016), *Plant-based natural fibre reinforced cement composites: A review*, <u>Cement and Concrete Composites</u>, <u>68</u>: 96 108.
- Ouchiar S., Stoclet G., Cabaret C., Gloaguen V. (2016). *Influence of the filler nature on the crystalline structure of polylactide-based nanocomposites: new insights into the nucleating effect*, Macromolecules, 49 : 2782–2790.
- Ouchiar S., Stoclet G., Cabaret C., Addad A. and Gloaguen V. (2016). Effect of biaxial stretching on thermomechanical properties of polylactide based nanocomposites, Polymer, 99 : 358 – 367.
- Pan P., Zhu B., Kai W., Serizawa S., Iji M. and Inoue Y. (2007). Crystallization behavior and mechanical properties of bio-based green composites based on poly(L-lactide) and Kenaf fiber, Journal of Applied Polymer Science, 105 : 1511 – 1520.
- Pei A., Zhou Q. and Berglund L. A. (2010). Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(L-lactide) (PLLA) – Crystallization and mechanichal property effect, Composite Science and Technology, 70: 815 - 821.
- Pickering K. L., Aruan Efendy M. G. and Le T. M. (2016). A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. Composites : Part B, 83 : 98-112.
- Pothan L. A., Oommen Z. and Thomas S. (2003). *Dynamic mechanical analysisof banana fiber reinforced polyester composites*, **Composite Science and Technology**, 63 : 623 -293.

- Pothan L. A., Thomas S. and Groeninckx G. (2006). *The role of fibre/matrix interactions on the dynamic mechanical properties of chemically modified banana fibre/polyester composites*, **Composites: Part A**, 37 : 1260–1269.
- Qi Z., Yang Y., Xiong Z., Deng J., Zhang R. and Zhu J. (2015). Effect of aliphatic diacyl adipic dihydrazides on the crystallization of poly(lactic acid), Journal of Applied Polymer Science, 132 : 1489 – 1495.
- Rabetafika H. N., Paquot M. and Dubois P. (2006), Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique,
 Biotechnol. Agron. Soc. Environ., 10(3) : 185-196.
- Ragoubi M. (2010), Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles/matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne. Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy 1.
- Rasal R. M., Janorkar A.V., Hirt D.E., (2010). *Poly(lactic acid) modifications*, **Prog. Polym.** Sci., 35 : 338 – 356.
- Reguant J. et Rinaudo M., (1999). *Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale*, **CNRS/CERMAV**, 151 pages.
- Ren J. L., Sun R. C., Liu C. F., Cao Z. N. and Luo W. (2007). Acetylation of wheat hemicelluloses in ionic liquid using iodineas a catalyst, Carbohydrate Polymers, 70: 406-414.
- Saha Tchinda J. B., Pétrissans A., Molina S., Kor Ndikontar M., Mounguengui S., Dumarc S. and Gérardin P. (2014), Study of the feasibility of a natural dye on cellulosic textile supports by red padouk (Pterocarpus soyauxii) and yellow movingui (Distemonanthus benthamianus) extracts, Industrial Crops and Products, 60: 291–297.
- Saha Tchinda J.-B. (2015), Caractérisation et valorisation des substances extractibles de cinq essences camerounaises majeures de l'industrie du bois : Ayous, Moabi, Movingui, Padouk et Tali, Thèse de Doctorat en cotutelle, Université de Lorraine et Université de Yaoundé 1.

- Satyanarayana K. G., Arizaga G. G. C. and Wypych F. (2009). *Biodegradable composites* based on lignocellulosic fibers—An overview, **Progress in Polymer Science** 34 : 982–1021.
- Sbiai A. (2011). *Matériaux composites a matrice époxyde chargée par des fibres de palmier dattier : effet de l'oxydation au tempo sur les fibres*, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, Thèse de Doctorat.
- Sheftel V. O. (2000). <u>Indirect food additives and polymers migration and toxicology</u>, Lewis Publishers, Boca Raton, Washington DC.
- Sjöström E. (1981). <u>Wood chemistry Fundamentals and applications</u>, Academic Press-London, pages 49-144.
- Stepan A. M.; King A. W. T.; Kakko T.; Toriz G.; Kilpeläinen I. and Gatenholm P. (2013). Fast and highly efficient acetylation of xylans in ionic liquid systems, Cellulose. 20(6): 2813–2824.
- Stevanovic T., Diouf P. N., Garcia-Perez M. E., (2009). *Bioactive polyphenols from healthy diets and forest biomass*, Current Nutrition and Food Science. 5(4): 264-295.
- Stoclet, G., Seguela, R., Lefebvre, J. -M., Elkoun, S., and Vanmansart, C. (2010). Straininduced molecular ordering in polylactide upon uniaxial stretching. Macromolecules, 43(3): 1488 - 1498.
- Stoclet, G., Seguela, R., Vanmansart, C., Rochac C. and Lefebvre, J. -M. (2012). WAXS study of the structural reorganization of semi-crystalline polylactide under tensile drawing, Polymer, 53 : 519 - 528.
- Tawakkal I. S. M. A., Cran M. J. and Bigger S. W. (2014). Effect of kenaf fibre loading and thymol concentration on the mechanical and thermal properties of PLA/kenaf/thymol composites, Industrial Crops and Products, 61 : 74 – 83.
- Thieuleux L., (2006). Biodisponibilité de l'azote en cultures bananières sur nitrisol: application à la gestion de la fertilization azotée, Thèse de Doctorat, Université des Antilles et de Guyane.

- Tingaut P., Zimmermann T. and Lopez-Suevos F. (2010). Synthesis ans charactezation of bionanocomposites with properties from poly(lactic acid) and acetylated microfibrillated cellulose, Biomacromolecules, 11: 454 – 464.
- Tock J. Y., Lai C. L., Lee K. T., Tan K. T. and Bhatia S., (2010). Banana biomass as potential renewable energy resource: A Malaysian case study, Renewable and Sustainable Energy Reviews 14: 798–805.
- Tomczak F., Sydenstricker T. H.D. and Satyanarayana K. G. (2007). Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part II: Morphology and properties of Brazilian coconut fibers, Composites: Part A. 38: 1710–1721.
- Walali Loudyi D. El-M., Skiredj A. et Hassan E. (2003) Fiche technique : le bananier, la vigne, et les agrumes. Bulletin mensuel d'information et de liaison du PNTTA, MADER-Maroc. 109.
- Wang S., Ren J., Li W., Sun R. and Liu S. (2014). Properties of polyvinyl alcohol/xylan composite films with citric acid, **Carbohydrate Polymers**, 103: 94 99.
- Yang Z., Xu S., Ma X. and Wang S., (2008). Characterization and acetylation behaviour of bamboo pulp, Wood Science and Technology, 42: 621-632.
- Zanuidin E. S., Sapuan S. M., Abdan K. and Mohamad M. T. M. (2009). *Thermal* degradation of banana pseudo-stem filled unplasticized polyvinyl chloride (UPVC) composites, Materials and Design, 30: 557 562.
- Zugenmaier P. (2008). <u>Crystalline cellulose and cellulose derivatives: characterization and</u> <u>structures</u>. Springer-Verlag, Berlin, pages 7-20 et 207-215.
- Zuluaga, R., Putaux, J. L., Restrepo, A., Mondragon, I. and Ganan, P. (2007). Cellulose microfibrils from banana farming residues: isolation and characterization, Cellulose, 14: 585-592.